

http://pmse.scu.edu.cn

可见光激发下具有增强抑菌作用的聚乙烯醇/ 石墨氮化碳复合纳米纤维膜

刘洋, 拜雪梅, 陈美娟, 栾静敏, 宋婷婷, 于建香

(北京石油化工学院 新材料与化学工程学院, 北京 102617)

摘要:将聚乙烯醇(PVA)溶液与分散在其中的石墨氮化碳($g-C_3N_4$)纳米片通过静电纺丝技术和交联反应成功地制备了具有增强抑菌性能的可生物降解复合纳米纤维膜。对PVA/ $g-C_3N_4$ (P-CN)复合纳米纤维膜的微观形貌、物理性能及抗菌性能进行了研究,分析了 $g-C_3N_4$ 含量对复合纳米纤维膜的形貌及性能的影响。扫描电镜分析结果表明,P-CN纤维直径为200~300 nm,交联后纤维直径变为1 μm 左右, $g-C_3N_4$ 质量分数小于3%时,纳米片均匀地分布在纳米纤维的表面,通过拉伸和溶胀测试发现,交联复合纳米纤维膜具有良好的力学性能和优良的抗溶胀性能。抑菌测试结果表明,复合纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果随着 $g-C_3N_4$ 含量的增加明显提高,在 4×10^4 Lux的LED光激发10 min后培养24 h的P-CN-5的最大抗菌环直径可以达到20 mm。研究结果表明,P-CN复合纳米纤维膜含少量 $g-C_3N_4$ 就具备优异的抗菌性能,未来在抗菌涂层和包装等领域有巨大的应用潜力。

关键词:聚乙烯醇;石墨相氮化碳;纳米纤维;光催化;抗菌

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)02-000

众所周知,与细菌相关的感染和污染已成为人类健康的威胁之一^[1]。尤其是超级细菌的不断增长,耐药性细菌的威胁比新型冠状病毒和流感的威胁要严重得多,这也让人们认识到开发抗菌材料的紧迫性。

抗菌材料的杀菌机制复杂多样,主要取决于抗菌剂^[2]。一种机制是抗菌剂本身可以破坏细胞膜和细胞壁,阻断营养物质的运输,抑制细菌的呼吸,诱发细菌的遗传毒性,并对其DNA、蛋白质或其他细胞成分造成不可逆的损害;另一种是抗菌剂在光、电场、磁场或微波的激发下产生活性氧($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 和 $^1\text{O}_2$)。这些基团非常活跃,特别是 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基可以迅速分解细菌的细胞膜和DNA及有机营养物质,从而有效地杀灭细菌^[3]。

长期以来,光催化抑菌材料通过利用太阳光产生活性氧(ROS)被认为是一种很有前途的微生物灭菌方法,其能带位置、几何结构和表面电荷是影响抗菌材料活性的关键因素^[4]。目前常用的光催化

抗菌材料有ZnO, MoS_2 和 TiO_2 等,研究证明它们对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有很好的杀菌效果,但也存在容易聚集、溶解性低、潜在毒性,以及可见光利用率低等问题。石墨氮化碳($g-C_3N_4$)由于不具金属特性,且易于制备、合适的能带结构(2.7 eV)、稳定性和生物相容性等特点,在光催化领域受到广泛关注^[5]。 $g-C_3N_4$ 的最早研究可以追溯到1834年,当时Berzelius和Liebig首次合成了一种聚合的氮化碳化合物,并将其命名为“瓜”^[6]。Wang等^[7]通过将氧化石墨烯(GO)和 $g-C_3N_4$ 纳米片包裹在环辛基硫化物晶体上制备了无金属异质结光催化剂,在可见光下能使细菌失去活性。Huang等^[8]发现 $g-C_3N_4$ 在可见光照射下对水中的大肠杆菌有杀菌作用。到目前为止,学者们对 $g-C_3N_4$ 在光催化化学反应^[9]、能量转换^[10]、太阳能电池^[11]和环境净化^[12]中的应用进行了大量研究。此外, $g-C_3N_4$ 纳米片与其他纳米材料(如GO, SiO_2 , Ag等)的复合,可以抑制光生电子-空穴对的快速复合,改善抗菌性。

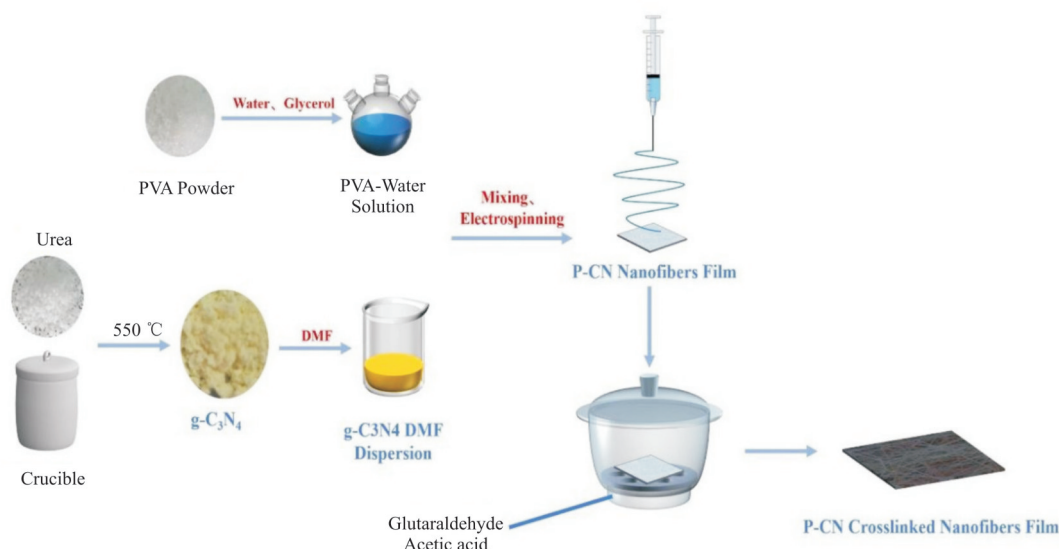


Fig.1 Schematic diagram of the preparation of PVA /g-C₃N₄ composite nanofiber membrane

尽管 g-C₃N₄ 粉末复合材料在溶液中具有杀菌活性,但基于 g-C₃N₄ 的柔性膜的制备和研究仍然是一种挑战。许多研究者将 g-C₃N₄ 与聚苯胺(PANI)、丝素蛋白(Silk)、聚乙烯醇(PVA)等进行复合。其中, PVA 因其生物相容性和可降解性受到更多研究者的关注。Ahmed 等^[13]将 g-C₃N₄ 作为二维填充剂,通过流延成膜的方式制备的 PVA/淀粉纳米复合膜具有优异的热稳定性和力学性能,He 等^[14]通过溶液浇铸法制备了 PVA/ g-C₃N₄ 纳米复合材料,发现 g-C₃N₄ 纳米片的引入提高了复合材料的玻璃化转变温度和结晶度,提高了力学性能。Thurston 等^[15]采用直接铸造技术成功制备了 g-C₃N₄/PVA 复合水凝胶,在 6.7%g-C₃N₄ 负载下,该材料在可见光照射下显著减少了铜绿假单胞菌培养中存活的浮游细胞数量和生物膜的形成。目前, g-C₃N₄ 与 PVA 的复合一般通过溶液浇铸法实现,易产生 g-C₃N₄ 纳米片分散性不均匀以及 g-C₃N₄ 被包埋在材料内部,表面光催化效率低的问题,同时,对 g-C₃N₄/PVA 复合膜的抑菌性的研究报道很少。在本文的研究中,通过静电纺丝将 g-C₃N₄ 纳米片引入到 PVA 纳米纤维膜中,通过控制 PVA 与 g-C₃N₄ 的比例来控制复合纳米纤维膜的形态,得到足够的表面活性位点,缩短电子扩散路径,提高量子效率(Fig.1)。本文还研究了可见光照射下的复合纳米纤维膜的光催化抗菌效果,在可见光激发下能抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长和繁殖,为今后治疗各种细菌感染和污染提供了一

种简单而环保的候选方法。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚乙烯醇(PVA)1799: 可乐丽株式会社; 尿素: 麦克林股份有限公司; 戊二醛溶液(50%): 雷恩公司; N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸、甘油: 分析纯,北京化工股份有限公司。

1.2 g-C₃N₄ 的制备

在马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率将尿素加热到 550 °C 保温 4 h, 然后冷却到室温, 用无水乙醇洗涤, 最后通过干燥和研磨得到黄色 g-C₃N₄ 粉末。

Tab.1 Proportioning of P-CN nanofiber membranes

Sample	w(PVA)/%	Mass fraction of CN in PVA/%	w(glycerol)/%
Pure-PVA	10	0	1
P-CN-1	10	0.5	1
P-CN-2	10	1	1
P-CN-3	10	1.5	1
P-CN-4	10	2	1
P-CN-5	10	3	1

1.3 PVA/g-C₃N₄ 复合纳米纤维膜的制备

将 g-C₃N₄ 超声分散在 DMF 中, 形成质量分数 20% 的均匀分散体, g-C₃N₄/DMF 分散体与 PVA 和质量分数 1% 的甘油水溶液混合, 在 1000 r/min 下搅拌

1 h, 得到P-CN 纺丝溶液(Tab.1)。

将P-CN 纺丝溶液装入针头直径为0.8 mm的5 mL注射器中, 并将注射器固定在电动泵上, 设定流速为1.0 mL/h, 设定纺丝电压为16 kV, 纺丝1 h, 纳米纤维沉积在接地的铝箔上, 铝箔距离注射器尖端12 cm。

1.4 膜的交联

将P-CN 纳米纤维膜从铝箔上剥离, 室温干燥, 然后用50%戊二醛溶液蒸汽在乙酸的催化下交联10 h。用乙醇清洗交联的纳米纤维膜, 于60 °C真空干燥12 h, 得到交联后的P-CN 纳米纤维膜。

1.5 测试与表征

1.5.1 形貌表征:通过扫描电子显微镜(SEM, 日本日立S-4300)观察P-CN 纳米纤维膜的形貌。P-CN 纳米纤维膜(1 cm×1 cm)用导电胶粘在样品台上做喷金处理, 测试的加速电压为20 kV。

1.5.2 结晶结构分析:通过广角X射线衍射分析仪(PW3040/60, 荷兰)记录样品的X射线衍射图

(XRD)。在40 kV电压和200 mA电流下, 使用Cu K α 辐射($\lambda=0.154$ nm), 扫描速率为5(°)/min, 2 θ 范围为10°~100°。

1.5.3 力学性能测试:膜的力学性能用GP-6220拉伸试验机进行测试。拉伸模式符合ISO 527- 3:1995标准, 室温, 拉伸速度为2 mm/min。

1.5.4 热稳定性分析:用HENGJIU HTG-1热分析仪(TGA)测试样品的热稳定性, 10 mg样品在N₂氛围中以15 °C/min的速率从25 °C升温至800 °C。将边长为10 mm×10 mm的纳米纤维膜浸入水中, 观察其溶解状态, 研究其耐水性。

1.5.5 抗菌活性分析:通过对Fan等^[6]的实验方法略加修改, 对P-CN 纳米纤维膜进行抗菌活性的评价。琼脂培养基加热至50 °C, 然后倒入培养皿中并均匀涂抹, 放置5 min, 琼脂基凝固后, 将大肠杆菌或金黄色葡萄球菌加入培养皿中, 直径为4 mm的样品放在琼脂培养基的中心, 预先用不同光强的光激发或者不激发, 然后在LED灯下37 °C培养24 h,

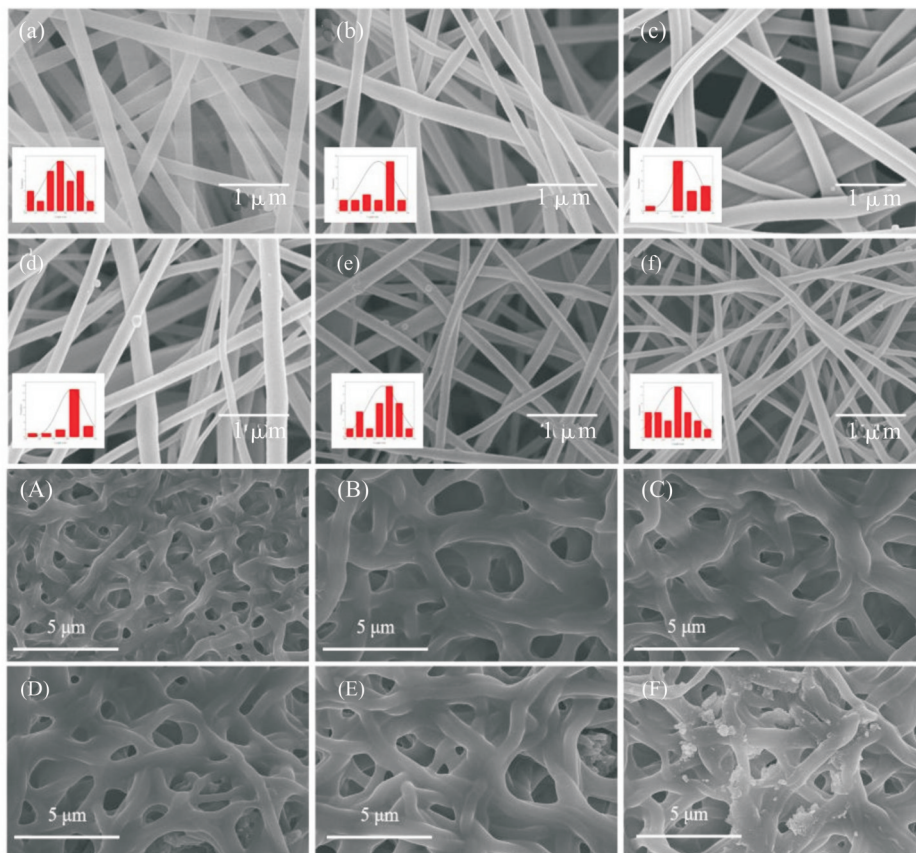


Fig.2 SEM micrographs of composite nanofiber membranes before ((a): PVA(0%); (b): P-CN-1(0.5%); (c): P-CN-2(1%); (d): P-CN-3(1.5%); (e): P-CN-4(2%); (f): P-CN-5(3%)) and after ((A): PVA(0%); (B): P-CN-1(0.5%); (C): P-CN-2(1%); (D): P-CN-3(1.5%); (E): P-CN-4(2%); (F) P-CN-5(3%)) crosslinking

观察样品周围细菌的生长情况,并测量抑制区的直径。抑制区的宽度(即靠近试样边缘的无菌区)用式(1)计算

$$H = D - d \quad (1)$$

式中: H ——抑制区宽度,mm; D ——试样和抑制区的总直径,mm; d ——试样的直半径,mm。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

Fig.2是交联前后P-CN复合纳米纤维膜的表面形貌图。Fig.2(a)是纯PVA纳米纤维膜,可以清楚地观察到PVA纳米纤维是光滑的,平均直径约为200 nm。从P-CN-1(0.5%)复合纳米纤维膜(Fig.2(b))可以看出,g-C₃N₄纳米片均匀地分散在PVA纳米纤维中,纳米纤维的平均直径约为270 nm。纤维表面的g-C₃N₄呈片状结构,随着g-C₃N₄含量的增加,纳米纤维膜中g-C₃N₄的聚集也随之增多(Fig.2(c~f))。同时,纳米纤维直径随着g-C₃N₄含量的增加而略有增加,当g-C₃N₄质量分数大于3%时,静电纺丝变得困难。Fig.2(A~F)是交联后的P-CN纳米纤维膜的微观形貌,交联的纳米纤维变得更粗更密,几根纳米纤维融合在一起形成编织结构。因

此,纳米纤维的直径从200~300 nm增加到约1 μm左右。此外,部分g-C₃N₄纳米片被包裹,纤维膜呈现出交联多孔的结构。

2.2 结构分析

利用XRD分析了g-C₃N₄和P-CN纳米纤维膜的晶体结构,结果如图Fig.3(a)所示。在g-C₃N₄的XRD光谱中观察到2个特征衍射峰,27.34°的强峰对应共轭芳香族平面(002)的叠加,晶面间距为0.323 nm。此外,在13.02°($d = 0.685$ nm)较弱的峰属于三-S-三嗪单元(100)的平面内结构填充^[17]。纯PVA中19.34°的强峰和P-CN-5(2%)中19.48°的强峰分别是PVA的101晶面。在P-CN-5的XRD图像中没有检测到g-C₃N₄的特征峰,这可能是由于g-C₃N₄的掺杂较少造成的,在Wang等^[18]的研究中,g-C₃N₄掺杂较多的PVA薄膜在27.78°可以检测到微弱的特征峰。

为了进一步测试其化学结构和表面化学成分,对纯PVA纳米纤维膜和P-CN-5复合纳米纤维膜进行了XPS分析,结果如图Fig.3(b)所示。从图中可以清楚地看出,纯PVA纳米纤维膜中碳元素和氧元素的含量分别为69.88%和30.12%,由于g-C₃N₄纳米片的掺杂,P-CN-5复合纳米纤维膜中碳元素、氧元素和氮元素的含量分别变为76.38%,22.41%和1.2%。

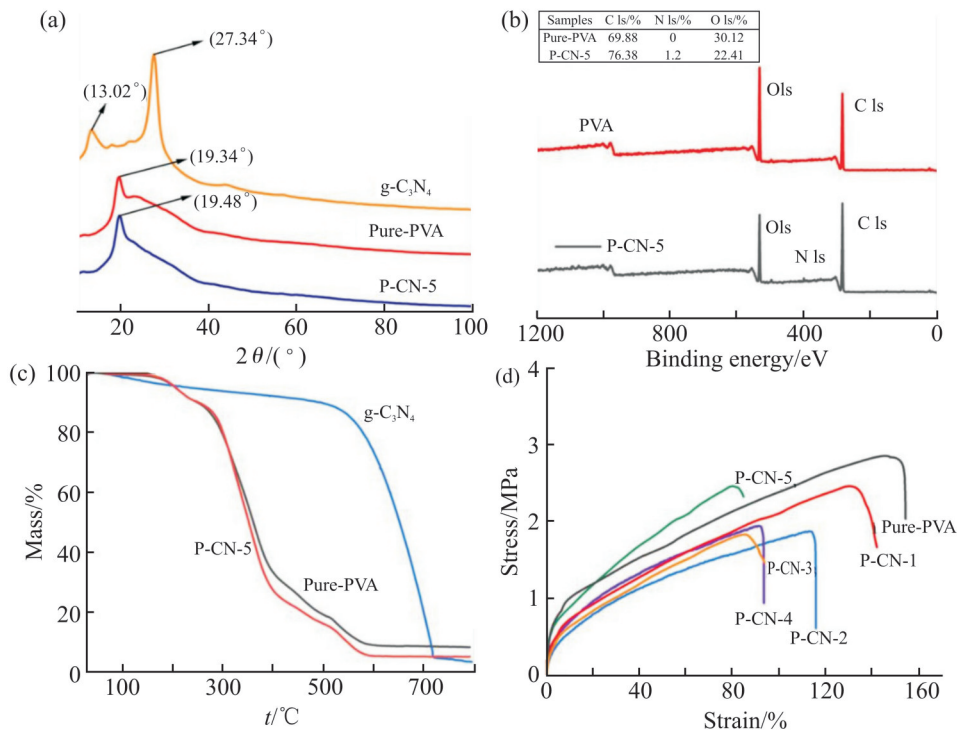


Fig.3 XRD(a), XPS(b), TGA(c) and mechanical property(d) of membranes

2.3 热稳定性分析

通过TGA研究了纳米纤维膜的热稳定性(Fig.3 (c))。g-C₃N₄ 纳米片在 550~710 °C 时失重率约为 80%，对应着三嗪环的分解，纯 PVA 纳米纤维膜和 P-CN-5 纳米纤维膜的 TGA 曲线相似，在热失重过程中可见 2 个阶段：第 1 阶段，150~230 °C，失重率约为 10%，对应聚乙烯醇侧基的分解；第二阶段，在 230~600 °C 范围内，失重率约为 80%，对应 PVA 分子骨架的降解和三嗪环的断裂。其中纯 PVA 膜的热重残留率为 10.16%，P-CN-5 的热重残留率为 7.4%，残留率相差接近 3%，与 g-C₃N₄ 在 PVA 中的掺杂值(3%) 基本相同。

2.4 力学性能分析

对 P-CN 纳米纤维膜进行了 3 个平行样品的应力-应变测试，结果如 Fig.3(d) 所示，Tab.2 列出了膜的断裂伸长率和拉伸强度。从 Fig.3(d) 可见，随着 g-C₃N₄ 含量的增加，纳米纤维膜的断裂伸长率和拉伸强度略有下降。力学性能的改变应该与 g-C₃N₄ 纳米片在 PVA 基体中的分散性有关。g-C₃N₄ 的部分团聚可能导致应力集中中心的出现，导致力学性能下降，但是分散较好的 g-C₃N₄ 也可以增加 PVA 的物理交联密度，膜的刚性会增加。制备的纳米纤维膜的拉伸强度都在 1.7 MPa 以上，证明其都具有良好的力学性能。

Tab.2 Elongation at break and tensile strength of membranes

Sample	Strain/%	Stress/MPa
Pure-PVA	148.36±0.35	2.89±0.12
P-CN-1(0.5%)	131.84±0.32	2.51±0.10
P-CN-2(1%)	112.68±0.30	1.86±0.09
P-CN-3(1.5%)	87.36±0.26	1.85±0.15
P-CN-4(2%)	90.14±0.28	1.71±0.10
P-CN-5(3%)	81.07±0.31	2.51±0.13

2.5 抗溶胀性分析

Tab.3 是纳米纤维膜在水中浸泡 1 h 前后的形态变化，其中，“√”表示膜无明显溶解，“×”表示膜明显溶解，“◆”表示膜卷曲。交联前的 PVA 纳米纤维膜在水中迅速卷曲和溶解，而交联后的 PVA 纳米纤维膜在水中没有明显的卷曲和溶解，交联可以明显提高纳米纤维膜的耐水性。P-CN 纤维膜在 20 min 内没有明显的膨胀和边缘卷曲，说明交联增加了纤维膜的溶胀。

2.6 抗菌性分析

本实验研究了 P-CN 纳米纤维膜在可见光下对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抑制能力。将带有样品膜的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在光照强度为 5×10³ Lux 的 LED 灯下连续照射 24 h 进行培养。抑

Tab.3 State of membranes in water before and after crosslinking

Sample name	1 min	5 min	20 min	40 min	60 min
Pure-PVA	◆	◆	×◆	×◆	×◆
P-CN-1	◆	◆	◆	×◆	×◆
P-CN-2	◆	◆	◆	×◆	×◆
P-CN-3	◆	◆	◆	×◆	×◆
P-CN-4	◆	◆	◆	×◆	×◆
P-CN-5	◆	◆	◆	×◆	×◆
Crosslinked Pure-PVA	√	√	√	√◆	√◆
Crosslinked P-CN-1	√	√	√	√◆	√◆
Crosslinked P-CN-2	√	√	√	√	√◆
Crosslinked P-CN-3	√	√	√	√◆	√◆
Crosslinked P-CN-4	√	√	√	√	√◆
Crosslinked P-CN-5	√	√	√	√◆	√◆

√:no obvious dissolution; ×:obvious dissolution; ◆:crimp

菌图见 Fig.4 和 Fig.5, 测量计算的抑菌带宽见 Tab.4。Fig.4(a)是空白对照, Fig.4(b)是 $g-C_3N_4$ 纳米片, Fig.4(c)是纯 PVA 纳米纤维膜。从图中可以看出, $g-C_3N_4$ 的抗菌圈非常小, 纯 PVA 几乎没有抗菌能力。Fig.4(d-h)分别是 P-CN-1(0.5%), P-CN-2(1%), P-CN-3(1.5%), P-CN-4(2%)和 P-CN-5(3%)复合纳米纤维膜。随着 $g-C_3N_4$ 含量的增加, 抗菌圈逐渐变大。根据 Tab.4 中统计的抗菌直径, 随着 $g-C_3N_4$ 含量的增加, 抗菌性逐渐增强。当质量分数为 3% 时, 纳米纤维膜对大肠杆菌的抗菌半径达到 15.0 mm。结

果表明, 复合纳米纤维膜的抗菌效果随着 $g-C_3N_4$ 含量的增加而增强。在实验条件下, $g-C_3N_4$ 和 PVA 的抗菌性很差, 但它们的纳米复合材料显示出较好的抗菌性。可能是 P-CN 的纳米纤维结构使 $g-C_3N_4$ 具有更大的表面积和更多的表面活性位点, 可以实现光的多重反射和散射, 明显提高 ROS 的产生效率, 从而达到更好的光催化抗菌效果^[9]。在光的激发下, $g-C_3N_4$ 发生电子激发, 电子与 PVA 反应, 产生 ROS, 可有效地杀灭细菌, 由此可见, PVA 能有效地帮助 $g-C_3N_4$ 产生 ROS 并捕获 ROS。

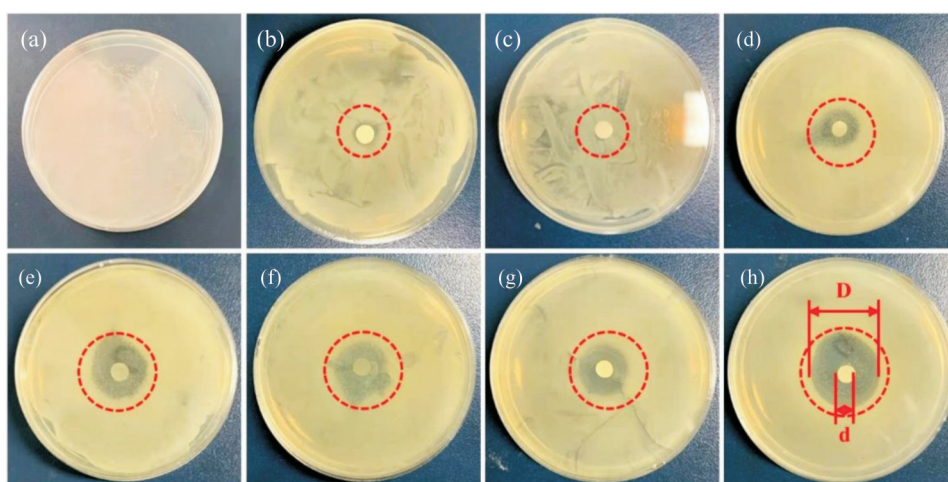


Fig.4 Antibacterial effects of nanofiber membranes against *E. coli*.

(a): blank; (b): $g-C_3N_4$; (c): PVA(0%); (d): P-CN-1(0.5%); (e): P-CN-2(1%); (f): P-CN-3(1.5%); (g): P-CN-4(2%); (h): P-CN-5(3%)

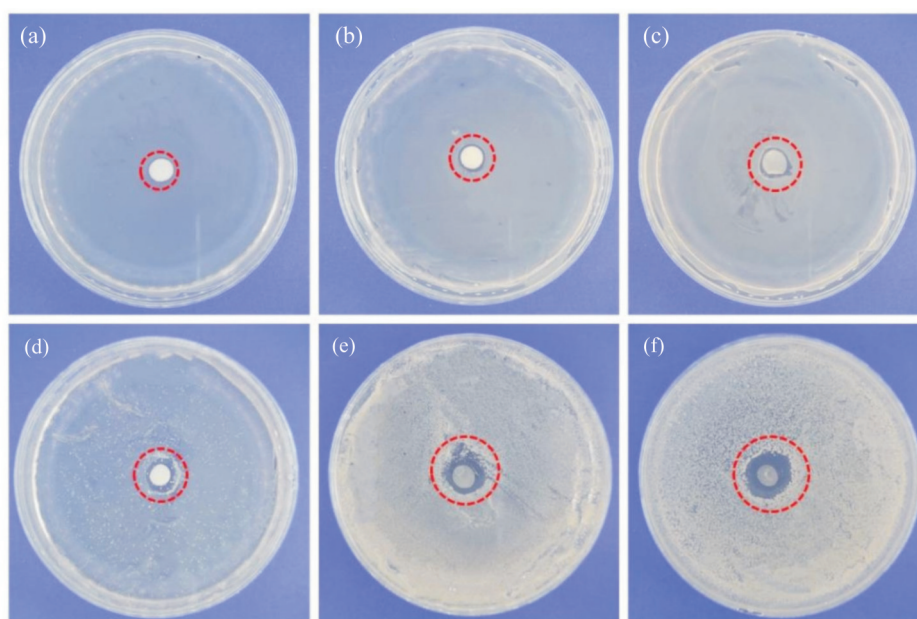


Fig.5 Antibacterial effects of nanofiber membranes against *S. aureus*.

(a): PVA(0%); (b): P-CN-1(0.5%); (c): P-CN-2(1%); (d): P-CN-3(1.5%); (e): P-CN-4(2%); (f): P-CN-5(3%)

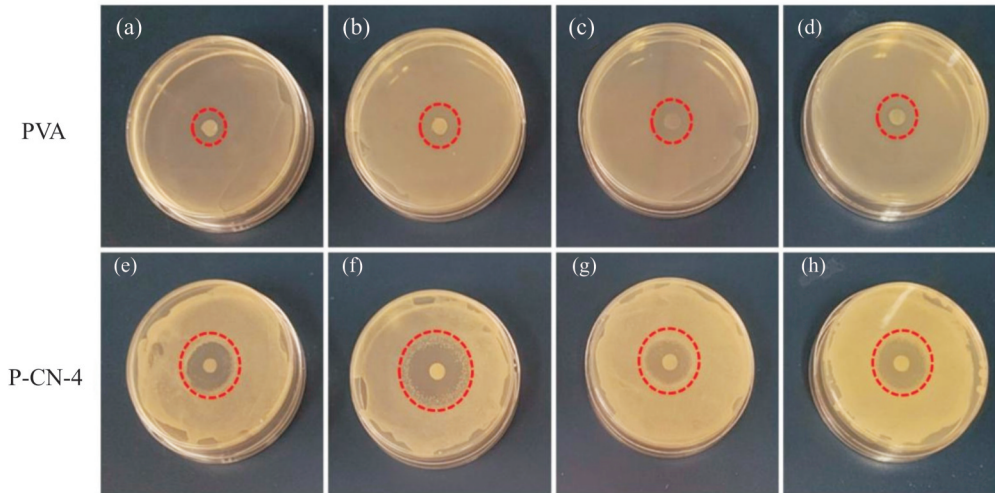


Fig.6 Diameter of the inhibition zone against *E. coli* at different light intensity

(a): PVA (2×10^4 Lux); (b): PVA (4×10^4 Lux); (c): PVA (6×10^4 Lux); (d): PVA (8×10^4 Lux); (e): P-CN-4 (2×10^4 Lux); (f): P-CN-4 (4×10^4 Lux); (g): P-CN-4 (6×10^4 Lux); (h): P-CN-4 (8×10^4 Lux)

Tab.4 Diameter of the inhibition zone against *E. coli* and *S. aureus*.

Sample name	Diameter of the inhibition zone/mm	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Pure-PVA	0.8	1
P-CN-1(0.5%)	9	3.2
P-CN-2(1%)	12.8	3.8
P-CN-3(1.5%)	13.0	5.0
P-CN-4(2%)	12.8	6.2
P-CN-5(3%)	15.0	8.2

Fig.5 是 P-CN 膜抑制金黄色葡萄球菌的图片, 抑菌直径如 Tab.4 所示。从图和表可以看出, P-CN 膜对金黄色葡萄球菌也有明显的抗菌效果。纳米纤维膜对金黄色葡萄球菌的最大抗菌半径达到 8.2 mm。在相同的试验条件下, P-CN 膜对大肠杆菌的抗菌半径要大于金黄色葡萄球菌的抗菌半径, 这可能是因为革兰氏阳性细菌细胞壁中的肽聚糖层比革兰氏阴性细菌厚得多。因此, ROS 需要更长的时间来破坏金黄色葡萄球菌细胞上较厚的肽聚糖层。

为了进一步研究光照强度对其抗菌效果的影响, 利用光强分别为 2×10^4 , 4×10^4 , 6×10^4 和 8×10^4 Lux 的模拟太阳光对样品照射 10 min, 然后培养 24 h, 结果见 Fig.6 和 Tab.5。Fig.6(a~d) 是纯 PVA 纳米纤维膜在不同照射强度下的抗菌效果, 纯 PVA 样品的抑菌环的直径在 1 mm 左右。Fig.6(e~h) 是 P-CN-4 复合纳米纤维膜在 2×10^4 , 4×10^4 , 6×10^4 和 8×10^4 Lux 照射强度下的抗菌效果, 可以看出提前光激活的 P-CN 膜

的抗菌效果加强, 所有样品的抗菌直径都超过 16 mm, 最大达到 20 mm, 比没有提前光照的膜的最大抑菌直径增加了 33%。通过比较 PVA 和 P-CN 膜在不同光照强度下的抑菌图片, 可以发现光热效应对抑菌的贡献很小。

Tab.5 Effect of light intensity on the diameter of inhibition zone against *E. coli*.

Sample name	Diameter of the inhibition zone/mm
	<i>E. coli</i>
Pure-PVA(2×10^4 Lux)	1
Pure-PVA(4×10^4 Lux)	1
Pure-PVA(6×10^4 Lux)	1
Pure-PVA(8×10^4 Lux)	1.2
P-CN-4(2%)(2×10^4 Lux)	16
P-CN-4(2%)(4×10^4 Lux)	20
P-CN-4(2%)(6×10^4 Lux)	16
P-CN-4(2%)(8×10^4 Lux)	17

Fig.7 是太阳光下, 湿度 30% 左右的情况下, 不同包装膜包装的馒头保存 10 d 的图片。结果显示, 暴露在空气中的馒头在 10 d 的测试时间内没有发霉, 暴露在空气中的馒头失水迅速, 没有条件生长霉菌, 同时馒头也失去了新鲜度。用 PE, PVA 和 P-CN-4 包装的馒头很好地保存了水分。用 PE 包装的馒头在第 5 天出现了比较明显的霉斑, 并且在接下来的几天里霉斑迅速扩大。用 PE 包装的馒头, 水分流失缓慢, 包装内湿度增加, 所以霉菌会很快生长。用 PVA 包装的馒头在第 6 天出现了微小的霉

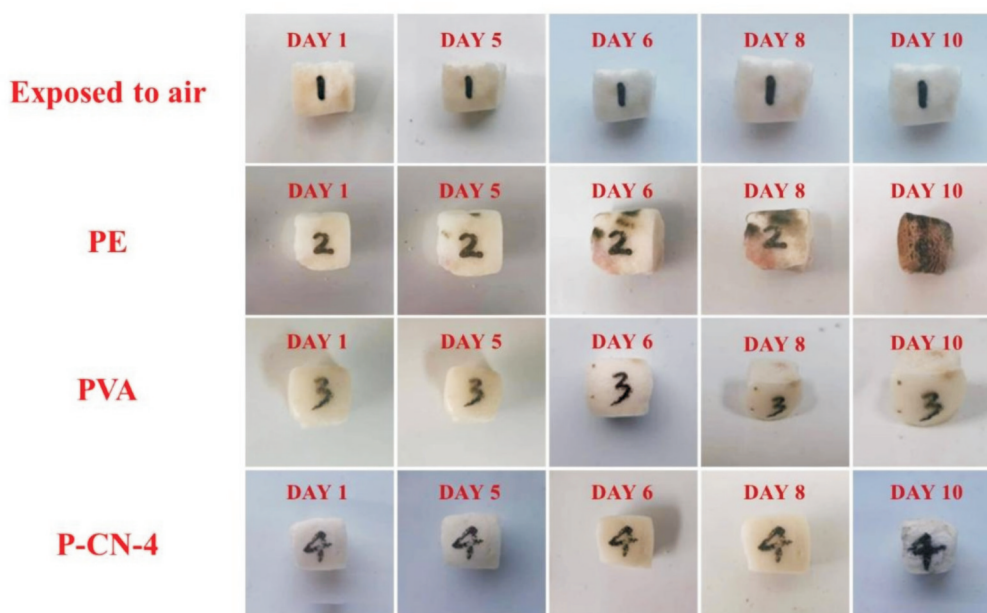


Fig.7 Mold on steamed bread packaged with different membranes

斑,在接下来的几天里霉斑慢慢扩大。PVA膜可以吸收馒头表面少量的水分保存在膜中,从而延缓霉菌在馒头表面的生长。用P-CN-4包装的馒头在第10天出现了细小的霉斑,随后几天霉斑不再扩大。证明P-CN-4膜在保鲜的同时具有良好的抑菌效果。

3 结论

本文用尿素热缩聚制备了 $g-C_3N_4$,通过静电纺丝和交联成功制备了PVA/ $g-C_3N_4$ 复合纳米纤维膜。复合纳米纤维膜具有多孔结构、纤维直径分布均匀, $g-C_3N_4$ 纳米片分散在PVA纳米纤维的表面。该纳米纤维膜不仅具有良好的热稳定性和力学性能,而且在可见光激发下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的抑制作用,其中 $g-C_3N_4$ 质量分数为2%的纳米纤维膜抑制区的最大直径达到20 mm。用P-CN作为保鲜膜,可以有效地抑制馒头上霉菌的生长。少量的 $g-C_3N_4$ (质量分数1%~3%)负载在PVA纳米纤维中就能产生良好的抗菌效果,表明其在食品包装领域具有广泛的应用潜力。

参考文献:

- [1] Kong X, Liu X, Zheng Y, *et al.* Graphitic carbon nitride-based materials for photocatalytic antibacterial application[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021, 145: 100610.
- [2] 拜雪梅, 刘洋, 于建香. 抑菌可降解包装膜的研究进展[J]. *北京石油化工学院学报*, 2021, 29(4): 8-13.
- [3] Bai X M, Liu Y, Yu J X. Research progress of bacteriostatic biodegradable packaging film[J]. *Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology*, 2021, 29(4): 8-13.
- [4] Ding X, Wang A, Tong W, *et al.* Biodegradable antibacterial polymeric nanosystems: a new hope to cope with multidrug-resistant bacteria[J]. *Small*, 2019, 15: 1900999.
- [5] Lyu C, Wu S, Jia Z, *et al.* Harnessing photocatalytic and photothermal effects of C-doped graphitic carbon nitride for efficient bacterial disinfection[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, 4: 7587-7594.
- [6] 黎小芳, 沈群, 李覃, 等. 光催化材料石墨相氮化碳研究进展[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 40(5): 441-452.
- [7] Li X F, Shen Q, Li T, *et al.* Research progress of photocatalytic graphitic carbon nitride[J]. *Journal of South-central Minzu University (Natural Science Edition)*, 2021, 40(5): 441-452.
- [8] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical reviews*, 2016, 116: 7159-7329.
- [9] Wang W, Yu J C, Xia D, *et al.* Graphene and $g-C_3N_4$ nanosheets cowrapped elemental α -sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 8724-8732.
- [10] Huang J, Ho W, Wang X. Metal-free disinfection effects induced by graphitic carbon nitride polymers under visible light illumination[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 4338-4340.
- [11] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 1596-1606.
- [12] Kuriki R, Sekizawa K, Ishitani O, *et al.* Visible-light-driven CO_2

- reduction with carbon nitride: enhancing the activity of ruthenium catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 2406-2409.
- [11] Zhang Y, Antonietti M. Photocurrent generation by polymeric carbon nitride solids: an initial step towards a novel photovoltaic system[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2010, 5: 1307-1311.
- [12] Haque E, Jun J W, Talapaneni S N, *et al.* Superior adsorption capacity of mesoporous carbon nitride with basic CN framework for phenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 10801-10803.
- [13] Ahmed A, Niazi M B K, Jahan Z, *et al.* Enhancing the thermal, mechanical and swelling properties of PVA/starch nanocomposite membranes incorporating g- C_3N_4 [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28: 100-115.
- [14] He S, Wang J, Yu M, *et al.* Structure and mechanical performance of poly (vinyl alcohol) nanocomposite by incorporating graphitic carbon nitride nanosheets[J]. *Polymers*, 2019, 11: 610.
- [15] Thurston J H, Clifford A J, Henderson B S, *et al.* Development of photoactive g- C_3N_4 /poly (vinyl alcohol) composite hydrogel films with antimicrobial and antibiofilm activity[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3: 1681-1689.
- [16] Fan L, Zhang H, Gao M, *et al.* Cellulose nanocrystals/silver nanoparticles: in-situ preparation and application in PVA films [J]. *Holzforschung*, 2020, 74: 523-528..
- [17] Lv Z, Cheng X, Liu B, *et al.* Py- COOH modified g- C_3N_4 nanosheets with enhanced visible- light photocatalytic H_2 production[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144486.
- [18] Wang J, Li M, Zhou S, *et al.* Controllable construction of polymer/inorganic interface for poly (vinyl alcohol)/graphitic carbon nitride hybrid pervaporation membranes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 181: 237-250.
- [19] 周孟娇, 王双红, 贾清秀, 等. 载银型生物基聚酰胺/聚乳酸纤维膜的抗菌性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(3): 53-59.
- Zhou M J, Wang S H, Jia Q X, *et al.* Antibacterial properties of silver- loaded bio- based polyamide/polylactic acid fiber membranes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019 35(3): 53-59.

Fabrication and Visible-Light-Activated Bacteriostasis of Polyvinyl Alcohol/g- C_3N_4 Composite Nanofiber Membranes

Yang Liu, Xuemei Bai, Meijuan Chen, Jingmin Luan, Tingting Song, Jianxiang Yu

(School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

ABSTRACT: The novel antimicrobial and biodegradable composite nanofiber membranes were successfully fabricated by electrospinning of polyvinyl alcohol (PVA) solution with dispersed graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) nanosheets followed with crosslinking reaction. The morphology, physical and antimicrobial properties of PVA/g- C_3N_4 (P-CN) composite nanofiber membranes were systematically characterized. The effects of different g- C_3N_4 concentrations on the morphology and performance of the composite nanofiber membranes were investigated. The SEM results show that the diameter of P-CN fiber is between 200~300 nm. After crosslinking, the fiber diameter becomes about 1 μm . g- C_3N_4 nanosheets are evenly distributed on the surface of the nanofibers with the content below 3%. At the same time, the tensile and swelling tests reveal that the cross-linked composite nanofiber membranes have good mechanical properties and excellent swelling resistance. The antibacterial test results show that the antibacterial effect of the composite nanofiber membranes on *E. coli* and *S. aureus* is significantly increased with the increase of g- C_3N_4 content, the maximum antibacterial radius could reach 10 mm under the visible light excitation of 4×10^4 Lux for 10 min in advance. P-CN-5 composite nanofiber membranes demonstrate excellent antimicrobial performance with a small amount of g- C_3N_4 , which should provide great potential for applications such as antimicrobial coatings and packaging.

Keywords: poly (vinyl alcohol); graphitic carbon nitride; nanofiber; photocatalytic; antibacterial

