

# 聚天冬氨酸/壳聚糖季铵盐层层组装膜负载缓释 两种正电荷药物的研究

王 茜 李亚婷 郭巧静 赵彦生\* 陈小玲\*

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

**摘 要** 以聚天冬氨酸(PASP)与壳聚糖季铵盐(HTCC)为基元,运用层层组装技术制备了可以释放双药物的层层组装聚合物膜。通过先采用浸泡的形式负载盐酸柔红霉素(DNR)并喷涂阻隔层,再将盐酸万古霉素(VAN)以复合物 PASP-VAN 的形式与 HTCC 层层组装的方法,实现了 DNR 与 VAN 在膜中的共同负载。探讨了阻隔层的周期数对 VAN 与 DNR 释放效果的影响,结果表明,阻隔层可以延缓 VAN 与 DNR 的释放速率,VAN 与 DNR 在生理盐水中的释放时间分别持续 1680min 和 2700min,累积释放量分别为 2.26mg 和 0.20mg。

**关键词** 层层组装,双药物负载,聚天冬氨酸,盐酸万古霉素,盐酸柔红霉素

## Study on preparation of PASP/HTCC layer-by-layer assembled film for two positively charged drugs delivery

Wang Qian Li Yating Guo Qiaojing Zhao Yansheng Chen Xiaoling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,  
Taiyuan 030024)

**Abstract** The multilayer films were fabricated by LbL assembly of polyaspartic acid (PASP) and chitosan quaternary ammonium (HTCC). Daunorubicin hydrochloride (DNR) molecules were firstly loaded into film by post-diffusion process. Then the capping layers were assembled on the film by using spray-coating. The second kind of molecules vancomycin hydrochloride (VAN) was loaded into films by first complexing with PASP to prepare PASP-VAN polyelectrolyte complexes, and then PASP-VAN was deposited with the oppositely charged polyelectrolyte to prepare films. At last, two kinds of drugs VAN and DNR were loaded into one multilayer films. The effect of the number of capping layers on the release time of DNR and VAN molecules were studied, the results showed that the capping layers could effectively slow down the release rate of DNR and VAN. The release experiment of dual drug delivery system indicated that DNR and VAN were released in physiological saline, VAN molecules released 1680 min and DNR molecules released last for 2700min. The cumulative release amount of VAN was 2.26mg, the accumulate release amount of DNR was 0.20 mg.

**Key words** layer-by-layer assembly, dual drug delivery, polyaspartic acid, vancomycin hydrochloride, daunorubicin hydrochloride

盐酸柔红霉素(DNR)作为非特异性抗癌药<sup>[1]</sup>,对急性骨髓白血病有显著疗效,广泛应用于恶性淋巴瘤的治疗等<sup>[2-3]</sup>。DNR 的主要活性部位是糖环上的氨基基团,是一种带正电荷的药物分子,它通过嵌入肿瘤细胞的脱氧核糖核酸(DNA)双链,来干扰阻断癌细胞 DNA 的复制过程,从而达到抗癌的效

果<sup>[4-5]</sup>。盐酸万古霉素(VAN)是第一代糖肽类抗生素,临床上主要对革兰氏阳性菌起作用,如溶血性链球菌、肺炎球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)引起的感染<sup>[6-7]</sup>等。由于药物的结构性质不同,多种药物的输送通常需要使用多种载体,为了减少过多药物载体的摄入,并让多种药物协同作用,

**基金项目:**国家自然科学基金(21304066);太原理工大学 2012 年校青年基金(2012L058)

**作者简介:**王茜(1991-),女,硕士,研究方向为层层组装膜在药物载体方面的研究。

**联系人:**陈小玲(1982-),女,博士,讲师,主要从事超分子组装体、功能性层层组装膜材料方面的研究。

赵彦生(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事功能高分子的合成及应用和聚合物的物理化学改性的研究。

近年来,关于多药物释放体系<sup>[8-9]</sup>的研究成为热点。层层组装聚合物膜<sup>[10-11]</sup>具有药物负载方式多种、负载药物种类多样、制备条件温和以及易于实现药物可控等特点,是近年来备受关注的多药物释放体系之一。聚天冬氨酸(PASP)是一种阴离子型聚合物,分子侧链中含有大量的羧基。壳聚糖季铵盐(HTCC)分子链上带有季铵盐基团,是一种水溶性很好的阳离子型聚电解质<sup>[12]</sup>。两者皆具有良好的生物相容性、可降解性、pH 敏感以及无毒等特点,因此常被用作层层组装聚合物膜的构筑基元<sup>[13-14]</sup>。

癌症病人在手术后伤口容易发生细菌感染,而引发感染的病原菌之一金黄色葡萄球菌仅有 VAN 对其起作用<sup>[15]</sup>,这就需要病人同时服用抗肿瘤药物与抗生素类药物,为制备可负载抗肿瘤药物 DNR 与抗生素类药物 VAN 的双药物释放体系<sup>[16]</sup>,本研究将带异种电荷的 PASP 与 HTCC 交替沉积制备无毒、生物可降解的 PASP/HTCC 层层组装聚合物膜,通过浸泡的方式先将 DNR 负载于膜中,再将 VAN 以复合物 PASP-VAN 的形式与 HTCC 利用静电作用层层组装后负载到膜中,由于 DNR 是小分子亲水性药物,扩散能力强,所以较短时间就能够在生理盐水中释放完全,为了延长双药物体系中 DNR 的释放时间,在浸泡负载 DNR 后的聚合物膜表面进行阻隔层 PASP/PAH 的喷涂组装。探究了阻隔层的周期数对 DNR 释放效果的影响,并研究了双药物体系在生理盐水中的释放行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

VAN、DNR,纯度均 $>97\%$ ,大连美仑生物科技有限公司;聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)、聚烯丙基胺盐酸盐(PAH,  $M_w = 56000$ ),Sigma-Aldrich 公司;PASP( $M_w = 50000 \sim 60000$ ),实验室自制;HTCC,浙江澳兴生物科技有限公司;蒸馏水、氯化钠、盐酸、氢氧化钠、异丙醇、甲苯、无水甲醇,阿拉丁化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5500PC 型),上海元析仪器有限公司;喷枪(W-101 型),日本岩田公司;pH 测定仪(HI5521 型),意大利哈纳公司;数控超声波清洗器(KQ3200DE 型),昆山市超声仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9240A 型),上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 药物标准曲线的绘制

以  $0.9\%$ (wt,质量分数,下同)的氯化钠(NaCl)溶液为参照比,配制一系列浓度 C 的 VAN 和 DNR 标准溶液( $0.9\%$ 的 NaCl 溶液为溶剂),采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5500PC 型,上海元析仪器有限公司)分别测定 VAN( $280\text{nm}$ )和 DNR( $480\text{nm}$ )特征吸收波长处的吸光度值 A,并绘制 VAN 和 DNR 的标准曲线。

#### 1.3.2 基底的处理

选用  $45\text{mm} \times 12\text{mm} \times 1\text{mm}$  的石英片作为基底,并对基底进行除杂处理,具体操作如下:先依次在异丙醇、甲苯、无水甲醇和去离子水中进行 15min 的超声清洗并  $\text{N}_2$  吹干,再将基底放入 9mL  $30\%$  的过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )和 21mL  $98.3\%$  的浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )的混合溶液中加热煮沸至无气泡产生,冷却至室温并用大量蒸馏水冲洗  $\text{N}_2$  吹干。完成除杂后的干净基底浸于  $1\text{mg/mL}$  的 PDDA 溶液中 10h,使其表面被修饰上一层正电荷。

#### 1.3.3 (PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 层层组装

将被修饰上正电荷的基底先用去离子水大量冲洗,再用  $\text{N}_2$  吹干后浸于带负电荷的 PASP 溶液( $1\text{mg/mL}$ ,  $\text{pH}=4.0$ )中 15min,取出用去离子水清洗 3 次,各 1min,再浸泡于带正电荷的 HTCC 溶液( $1\text{mg/mL}$ ,  $\text{pH}=8.0$ )中 15min,去离子水浸洗 3 次各 1min,至此完成 1 个组装周期,重复 20 次并用  $\text{N}_2$  吹干,即制得 20 周期聚合物膜(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20。

#### 1.3.4 聚合物膜的 DNR 浸泡负载

将制得的 (PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 浸泡于  $1\text{mg/mL}$  的 DNR 溶液中,在特定时间点将其取出,放于蒸馏水中浸洗 2min 后用  $\text{N}_2$  吹干,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5500PC 型,上海元析仪器有限公司)对其进行测试,直到 DNR 特征吸收峰( $480\text{nm}$ )的吸光度值不再发生变化,停止 DNR 的浸泡负载,即制得浸泡有药物 DNR 的聚合物膜 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20。

#### 1.3.5 聚合物膜聚电解质阻隔层喷涂

用喷枪将 PASP( $1\text{mg/mL}$ ,  $\text{pH}=4.0$ )与 PAH( $1\text{mg/mL}$ ,  $\text{pH}=7.4$ )溶液交替喷射在 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 表面,每层聚电解质喷涂结束后均要喷 1 次去离子水,清洗掉吸附过剩的聚电解质,其中聚电解质的喷射时间为 5s,蒸馏水的喷射时间为 1s,将制得的 1 周期阻隔层记作(PASP/

PAH)-1。按照上述操作,在两张 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 膜表面分别喷涂 10 周期和 20 周期的聚电解质阻隔层,即制得 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-10 和 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20。

### 1.3.6 聚合物膜阴离子型复合物 PASP-VAN 负载

将 2mg/mL 的 PASP 溶液在磁力搅拌条件下,逐滴加入等体积 1mg/mL 的 VAN 溶液,制备均匀的阴离子型复合物 PASP-VAN,静置稳定后称取 30mL 该复合物溶液并调节其 pH=4.0,然后称取 30mL 的 HTCC 溶液,调节 pH=8.0。再将 DNR 释放时间最长的 1 张聚合物膜浸没于复合物溶液(15min)、去离子水(1min,3 次)、HTCC 溶液(15min)、去离子水(1min,3 次)中,重复 10 次此操作,N<sub>2</sub> 吹干,即制得负载双药物的聚合物膜 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-*n*/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10(*n*=0、10、20)。

## 1.4 样品测试

### 1.4.1 DNR 释放效果测试

为了研究阻隔层对 DNR 释放效果的影响,将制得的聚合物膜分别放在盛有 6mL 生理盐水的试管中,并在 37℃ 的恒温条件下于特定时间点将缓释液取出,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5500PC 型,上海元析仪器有限公司)在 DNR 的特征吸收波长处测样品的吸光度值,同时加入新的 6mL 生理盐水继续缓释直至药物释放完全。根据药物的标准曲线计算其释放量,并绘制以释放时间(*t*)为横坐标,累积释放量(*m*)为纵坐标的药物释放曲线。

### 1.4.2 双药物的释放测试

为了研究双药物的释放动力学,对负载成功双药物的聚合物膜 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-*n*/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10(*n*=0、10、20)进行释放测试,测试方法同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DNR 浸泡负载的分析

采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5500PC 型,上海元析仪器有限公司)对 DNR 在聚合物膜 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 的负载过程进行测试和分析。DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 的 UV-Vis 谱图见图 1。从图可以看出,在 480nm 处 DNR 特征吸收峰的出现,表明 DNR 浸泡负载成

功,DNR 的浸泡负载生长曲线显示,DNR 特征峰的吸光度值随着浸泡时间的延长呈先增加后不变的趋势,因为药物的负载量与吸光度成正比,所以 DNR 在聚合物膜中的负载量也是先增加继而在 150min 趋于饱和。这是由于在浸泡初期,聚合物膜内外存在 DNR 的浓度差,并且膜中带负电基团的 PASP 为正电荷 DNR 提供了结合位点,溶液中的 DNR 通过扩散作用不断进入聚合物膜内导致其负载量增加,但随着时间的延长,结合位点和膜内外的 DNR 浓度呈逐渐减小直至消失,此时实现 DNR 的饱和和负载,说明 DNR 浸泡负载成功<sup>[17]</sup>。

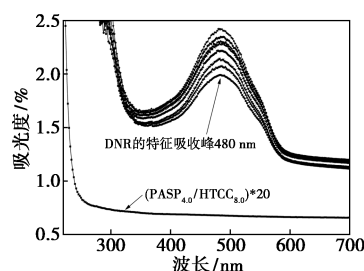


图1 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20 的 UV-Vis 谱图

### 2.2 聚电解质阻隔层对 DNR 释放效果的影响

为研究聚电解质阻隔层对 DNR 释放效果的影响,对负载有 DNR 并且聚电解质阻隔层不同周期数的聚合物膜进行释放测试和分析。

DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20 的 DNR 释放曲线见图 2。从图可以看出,DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20 的 DNR 在 37℃ 的生理盐水中得到释放,释放过程分为两个阶段,第一阶段释放较快,第二阶段释放缓慢;DNR 的释放量达到 0.20mg,时间持续较久达 2700min。研究结果表明:阻隔层可以减缓 DNR 的释放速率并延长其释放时间,这是因为 DNR 是小分子亲水性药物,扩散能力较强,并且高离子强度的生理盐水能够破换 DNR 与 PASP 之间的静电作用,导致 DNR 很快释放出来,而阻隔层的存在对 DNR 起到了保护作用,因为 DNR 必须先通过阻隔层才能利

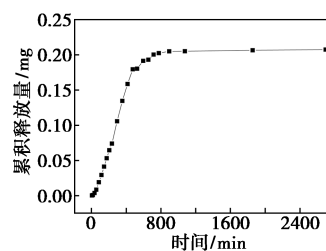


图2 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20 的 DNR 释放曲线图

用扩散原理从浓度高的膜中逐渐释放到浓度低的生理盐水中,直至浓度差消失,DNR 释放完全。

### 2.3 VAN 层层组装负载效果分析

DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10 的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20 负载 VAN 后,在 280nm 处监测出 VAN 的特征吸收峰,同时 DNR 的特征峰(480nm)依然存在,研究结果说明:在先负载有 DNR 的聚合物膜上,VAN 能以复合物 PASP-VAN 的形式通过层层组装进行后负载,并且 VAN 的负载对 DNR 未造成影响,说明 DNR 与 VAN 能够在聚合物膜上实现共同负载。从图 3 中的插图可以看出,VAN 的生长曲线表示,VAN 特征波长处的吸光度随着组装周期数的增多而增加,并在实验周期范围内呈线性增长,研究结果说明,VAN 以复合物的形式层层组装负载,其负载量随着组装周期数的增加而不断增多。

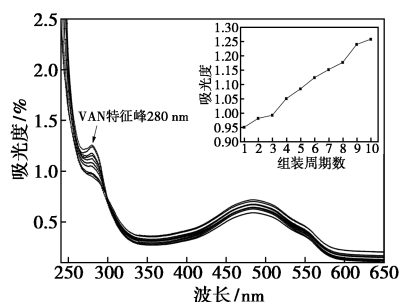


图 3 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10 的 UV-Vis 谱图

### 2.4 双药物的释放动力学分析

DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10 在 37℃ 生理盐水中,VAN 累积释放量曲线见图 4。从图可以看出,双药物 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10 体系中的 VAN 在前 900min 释放速率较大,之后呈缓慢释放态势,整个过程持续 1680min,根据 VAN 的标准曲

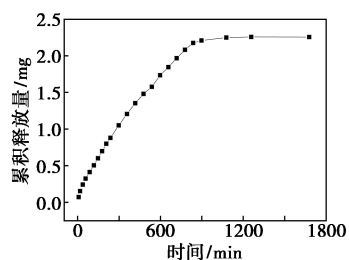


图 4 在生理盐水中双药物的 VAN 的累积释放量曲线图

线计算得 VAN 累积释放量为 2.26mg,VAN 释放的原因是生理盐水的离子强度较高,导致正电荷药物 VAN 与聚电解质阴离子 PASP 之间的静电作用力遭到破坏,VAN 逐渐被释放出来。

DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10 在 37℃ 生理盐水中,DNR 累积释放量曲线见图 5。从图可以看出,双药物 DNR-(PASP<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-20/(PASP/PAH)-20/(PASP-VAN<sub>4.0</sub>/HTCC<sub>8.0</sub>)-10 体系中 DNR 的释放总时间为 2700min,累积释放量 0.20mg,释放速率呈先快后慢态势,这是因为释放初期聚合物膜内外存在 DNR 的浓度差,DNR 便通过扩散作用从浓度高的聚合物膜内释放到生理盐水中,随着释放时间延长,浓度梯度逐渐减小直至消失,DNR 释放完全,又因为阻隔层(PASP/PAH)-20 的存在,对聚合物膜内层的 DNR 起到了保护,DNR 必须先通过阻隔层才能扩散进入生理盐水,这就导致 DNR 的整体释放时间有所延长。

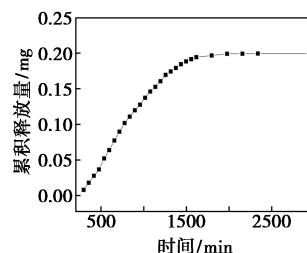


图 5 在生理盐水中双药物的 DNR 的累积释放量曲线图

## 3 结论

成功制得无毒且生物可降解的层层组装聚合物膜 PASP/HTCC,通过浸泡与层层组装两种载药方式,实现了抗肿瘤药物 DNR 与抗生素类药物 VAN 在聚合物膜的共同负载。双药物聚合物膜体系中 VAN 与 DNR 在 37℃ 生理盐水中均能够释放,VAN 释放时间为 1680min,累积释放量为 2.26mg,DNR 释放时间达 2700min,累积释放量 0.20mg。喷涂阻隔层对聚合物膜内层的 VAN 和 DNR 起到了保护作用,延缓了 VAN 和 DNR 的缓释速率。

### 参考文献

- [1] 雷巧,陶静楠. 萘环类药物相关研究进展[J]. 医学信息, 2015 (10): 340-341.
- [2] Gilbert C M, Filippich L J, Mcgeary R P, et al. Pharmacokinetics of doxorubicin in dogs[J]. Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 2006, 29(5): 109-135.
- [3] 李琴娜,杨红娟,王爱珍. 对 1 例盐酸柔红霉素外渗患者的护

- 理[J].求医问药(学术版),2011,9(10):402-402.
- [4] Leng Fenfei, Savkur Rajesh, Fokt Izabela, et al. Base specific and regioselective chemical cross-linking of daunorubicin to DNA[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(20):4731-4738.
- [5] 张其平, 王南平, 周丽芳, 等.  $\beta$ -环糊精修饰电极对柔红霉素的电化学定量测定[J]. 应用化学, 2009, 26(5):602-606.
- [6] 魏建英, 韩伟, 虞璧丹. 万古霉素对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的疗效与安全性[J]. 中华医院感染学杂志, 2011, 21(10):2077-2078.
- [7] Shukla A, Avadhany S N, Fang J C, et al. Tunable vancomycin releasing surfaces for biomedical applications[J]. Small, 2010, 6(21):2392-2404.
- [8] 韩雪, 曹蒋永荃, 周江玲, 等. 基于壳聚糖的 pH 响应双重药物释放系统研究[J]. 高分子学报, 2015(12):1471-1476.
- [9] 赵惠. 聚合物胶束/纳米纤维复合膜及其对双重药物的负载与释放[D]. 天津, 天津大学, 2015.
- [10] Yuan W, Li C M. Exponentially growing layer-by-layer assembly to fabricate pH-responsive hierarchical nanoporous polymeric film and its superior controlled release performance[J]. Chemical Communications, 2010, 46(48):9161-9163.
- [11] Zelikin A N. Drug releasing polymer thin films: new era of surface-mediated drug delivery [J]. Acs Nano, 2010, 4(5):2494-2509.
- [12] 齐炎, 夏彩芬, 胡帆, 等. 壳聚糖季铵盐对小牛胸腺 DNA 的作用研究[J]. 食品工业科技, 2016(11):33-39.
- [13] Gates S J, Shukla A. Layer-by-layer assembly of readily detachable chitosan and poly(acrylic acid) polyelectrolyte multilayer films[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2017, 55(2):127-131.
- [14] 陈小玲, 李建基, 贾智信, 等. 聚天冬氨酸/壳聚糖纳米复合膜的快速制备[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1):65-67.
- [15] 熊泽丽, 童岑. 耐甲氧西林金黄色葡萄球菌术后感染 1 例[J]. 航空航天医学杂志, 2014, 35(11):1599-1600.
- [16] 陈栋栋, 陈杰, 田华雨, 等. 差别性释放两种药物的层层组装聚合物膜[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(11):2342-2348.
- [17] Ribeiro J A, Silva F, Pereira C M. Electrochemical study of the anticancer drug daunorubicin at a water/oil interface: drug lipophilicity and quantification[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(3):1582-1590.

收稿日期:2017-02-25

(上接第 167 页)

的  $\alpha$  相球晶, 在 160℃ 和 165℃ 条件下结晶初期获得  $\alpha$  相球晶, 在结晶后期(约 60min)在  $\alpha$  相球晶的边缘出现尺寸很小的  $\gamma$  相球晶。根据偏光显微镜的观察结果获得 PVDF 薄膜的  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的结晶速率, 并计算出  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的结晶活化能分别为 -54kJ/mol、-140kJ/mol, 说明  $\alpha$  相为熔体等温结晶的热力学稳定相,  $\gamma$  相为热力学不稳定相。并用 FT-IR 证明了高温下等温结晶确实能够获得  $\gamma$  相, 并采用 DSC 一次升温研究了热转变行为, 研究结果证明 PVDF 薄膜具有较高的熔点(180℃)的  $\gamma$  相。

### 参考文献

- [1] 胡南, 刘雪宁, 杨治中. 聚合物压电智能材料研究新进展[J]. 高分子通报, 2004(5):75-81.
- [2] 武利顺, 王敬佩. 聚偏氟乙烯的晶型及其影响因素[J]. 化工新型材料, 2008, 36(3):59-61.
- [3] Gregorio R J. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4):3272-3279.
- [4] Martinsa P, Lopesa A C, Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4):683-706.
- [5] Silva M P, Sencadasa V, Botelhoc G, et al.  $\alpha$ - and  $\gamma$ -PVDF: crystallization kinetics, microstructural variations and thermal behavior[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122:87-92.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1991, 58-62.
- [7] Kobayashi M, Tashiro K, Tadokoro H. Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride) [J]. Macromolecules, 1975, 8(2):158-171.

收稿日期:2017-01-09

修稿日期:2018-04-08

(上接第 170 页)

- [5] 王茹, 徐悦华, 陈明洁, 等. 钕掺杂对玻璃表面 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10):1866-1871.
- [6] Liang C H, Hou M F, Zhou S G, et al. The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(3):471-478.
- [7] 李少妮. 钕掺杂二氧化钛膜的制备及其光催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [8] Wang X, Shi F, Gao X, et al. A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films[J]. Thin Solid Films, 2013, 548(23):34-39.
- [9] Peng J, Zhang Y, Xia H, et al. Studies on the template composition dependence of the surface morphologies of the metal sulfides-p(NIPAM-co-MAA) composite microspheres[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(4):424-429.
- [10] Hoffmann M R, Choi W, Bahnemann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1):69-96.

收稿日期:2017-03-02

修稿日期:2018-04-13