

海水可降解 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ 复合膜的制备及性能

Preparation and property on seawater-degradable
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ composite films

李梦娟^{1,2}, 韩 荣¹, 张静雅¹, 许永正¹, 黄梦媛¹, 贡浩天¹, 吴采芹¹

(1 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122;

2 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

LI Meng-juan^{1,2}, HAN Rong¹, ZHANG Jing-ya¹, XU Yong-zheng¹,

HUANG Meng-yuan¹, GONG Hao-tian¹, WU Cai-qin¹

(1 School of Textile Science & Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122,

Jiangsu, China; 2 Key Laboratory of Eco-Textiles (Ministry of Education),

Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

摘要: 以纳米四氧化三铁(Fe_3O_4) 催化剂为芯材, 水溶性聚乙烯醇(PVA) 为壳材, 制备以溶解为触发条件的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$ 微胶囊催化剂, 并将此微胶囊催化剂负载于聚乳酸-羟基乙酸(PLGA) 膜中, 制备淡水/海水可降解的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ 复合膜。采用透射电子显微镜(TEM) 和动态光散射(DLS) 粒径分布对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$ 核壳结构粒子的形态进行表征, 其壳层厚度为 2~3 nm。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、热重分析(TG)、磁滞回线测试(VSM)、电子万能材料实验等手段明确 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$ 核壳结构粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ 复合膜的结构特征、磁学及力学性能。讨论 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ 复合膜在淡水、海水、空气、黑暗和低温环境下的降解性能。结果表明: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ 复合膜在海水中 120 天的最大降解率为 97.79%, 在淡水中 120 天的最大降解率为 99.75%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ 复合膜在海水中被降解, 质均分子量由 28440 降为 1396。

关键词: 可控光降解; 海水可降解材料; 微胶囊催化剂; 聚乳酸-羟基乙酸

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.001014

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)12-0130-09

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$ microcapsule catalyst with dissolution as trigger condition was synthesized by utilizing nano Fe_3O_4 catalyst as core material and water-soluble polyvinyl alcohol as shell material. The microcapsule catalyst was loaded in poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) membrane to prepare the freshwater/seawater degradable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ composite films. Transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) particle size distribution were used to test the morphology of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$. The shell thickness of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$ core-shell particles is 2-3 nm. The structural characteristics, magnetic and mechanical properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}$ core-shell particles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ composite membrane were determined by FTIR, XPS, TG, VSM and electronic universal material tests. The degradation properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ composite films in freshwater, seawater, air, darkness and low temperature environments were discussed. The results show that the maximum degradation ratio of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ composite films is 97.79% at 120 days in seawater and 99.75% at 120 days in freshwater. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVA}/\text{PLGA}$ composite films are degraded in the seawater and the mass average molecular weight decreases from 28440 to 1396.

Key words: controllable photodegradation; seawater-degradable material; microcapsule catalyst; PLGA

塑料及其制品因不易降解的特性, 在进入环境系统后可以长期滞留在土壤、水体中, 形成“白色污染”, 严重威胁生态环境。目前解决塑料污染问题的工

作主要集中在三个方面: 一是开发塑料及其制品的替代品; 二是开发易于降解的塑料; 三是加大塑料及其制品的回收及循环利用等^[1-6]。目前研究开发的

可降解塑料

主要为生物可降解塑料,即可被生物(主要是微生物)降解的塑料,主要包括聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚- β -羟基丁酸(PHB)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、淀粉基塑料、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚己内酯(PCL)等^[7-10]。然而,微生物降解塑料需要堆肥,受到温度、湿度、微生物数量、pH 值等条件的限制,在自然界中很难被快速有效地降解。Volova 等^[11]分别研究了 3-PHB 和 3-PHB/3-PHV 薄膜及成型固体在中国南海水域中沉浸 160 天后的生物降解行为,发现其薄膜的质量损失分别为 42% 和 46%,固体质量损失分别为 38% 和 13%。Bagheri 等^[12]及 Alvarezzeferino 等^[13]研究了实验室条件下生物降解塑料的降解行为。PLA、PCL 在模拟淡水和海水中浸泡近 400 天都没有降解;PHB 在相同条件下仅降解了 10%~20%;聚乳酸-羟基乙酸(PLGA)用了近 300 天的时间才被降解。因此,研制在自然环境中可降解的新型塑料,成为未来塑料产业可持续发展亟待解决的问题。

自然环境下的降解反应主要是光催化降解,即在光照的条件下,通过光辐射和光催化剂的作用,生成具有强活性的自由基。自由基与有机物结合发生加合、取代、电子转移等反应,从而使有机物降解为 H_2O 和 CO_2 等无害的无机物小分子。其具有不添加强氧化剂、不易产生有毒害中间产物、避免产生二次污染、环境友好等优点。光催化降解所需要的光催化剂通常为二氧化钛、氧化锌、氧化锡、三氧化二铁、二氧化锆、硫化镉等半导体材料。半导体光催化剂具有低能价带和高能导带,价带和导带之间存在禁带。能量大于禁带宽度的入射光可以激发价带上的电子,使其跃迁至导带,形成光生空穴和电子,并迁移至催化剂表面。光生空穴具有很强的吸电子能力,可夺取吸附于催化剂表面物质的电子,生成具有强氧化性能的自由基,从而使有机物被氧化降解。

目前研究的光降解塑料主要可分为共聚型和添加型两大类^[14-15]。共聚型光降解塑料中含有光敏基团,可以吸收紫外光发生电子跃迁,引发断链反应;添加型光降解塑料中掺杂了光敏剂,光敏剂吸收紫外光,通过光引发和光化学作用产生自由基,促进降解反应进行。铁氧化物可作为光降解剂促进有机物在自然界中的降解,其在自然界中含量丰富。Liu 等^[16-17]研究了掺杂 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的添加型光降解 PE。紫外光照 300 h 后,纯 PE 膜的失重率为 2%,PE-($\alpha\text{-FeOOH}$)复合膜的失重率可达 16%。但是,直接掺杂光催化剂的塑料制品在使用过程中就会发生部分老化和降解,这不仅降低塑料制品的使用性能,也缩减了塑料制品的使

用寿命。因此,研发一种可控缓释的光催化剂,建立塑料制品可控的光催化反应机制是解决这一问题的最佳途径。

微胶囊技术可以将芯材在一定时间内束缚在壳体内,并通过温度、摩擦或溶解等触发条件缓慢透过壳体释放,并通过设计微胶囊膜材的种类和厚度,达到控制其芯材释放速度的目的^[18-19],是制备可控缓释光催化剂的有效方法;纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)具有比表面积大、禁带宽度窄、催化效率高、磁性易回收等特点,是作为磁性可回收光催化剂的理想材料;水溶性聚乙烯醇(PVA)具有良好的水溶性、生物相容性、对生物活性物质无刺激性^[20-21];PLGA 作为可降解的功能高分子材料,具有良好的生物相容性、无毒、良好的成囊和成膜性能^[22]。本工作选用纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)催化剂为芯材,水溶性聚乙烯醇(PVA)为膜材,制备以溶解为触发条件的 Fe_3O_4 @PVA 缓释微胶囊。并将此微胶囊负载于 PLGA 中,制备可调控型海水可降解的 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜,为制备综合性能优异的海水可降解塑料提供一种新思路。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂

纳米四氧化三铁分散液(20~30 nm,25%(质量分数,下同)水相悬浮液),上海麦克林生物化学有限公司;水溶性聚乙烯醇(PVA 1788),上海巨启化工科技有限公司;聚乳酸-羟基乙酸(PLGA,50/50),济南岱罡生工程有限公司;吐温 80,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、三氯甲烷(CHCl_3),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的制备

配置 5% 的 PVA 水溶液,加入 2 滴吐温 80。将 Fe_3O_4 纳米粒子按照质量比 $w(\text{Fe}_3\text{O}_4):w(\text{PVA})=1:5$ 的比例加入 PVA 水溶液中,900 r/min 机械搅拌 6 h。将制得的悬浮液过滤,依次用水—乙醇—水洗涂,过滤、干燥后待用。

1.3 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的制备

将 1 g PLGA 溶解于 10 mL CHCl_3 中,加入 0.01 g Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子,超声搅拌 2 h,使其分布均匀。取 200 mm×200 mm 透明玻璃板,用胶头滴管吸取上述悬浮液,均匀滴在透明玻璃板上,静置 8 h,至溶剂全部挥发,复合膜成型,裁剪成 15 mm×15 mm 的正方形,待用。

1.4 测试与表征

Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的形态及外貌特征由

透射电子显微镜 (TEM) 及动态光散射 (DLS) 粒径分布测试进行表征; 采用 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜分析 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的粒径、包覆状况、团聚状态等; 采用马尔文 Nano-ZS 型纳米粒度 ZETA 电位分析仪分析 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的平均粒径及粒径分布; Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子和 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的结构特征由傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热重分析 (TG) 等手段进行表征; 利用 NICOLET is10 型傅里叶红外变换光谱仪, 通过溴化钾压片法, 对 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子及 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜进行傅里叶红外光谱 (FTIR) 表征, 扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 选用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪对 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子及 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜进行 X 射线光电子能谱表征, 以污染碳 (电子结合能为 284.8 eV) 为内标; 选用 TA-Q500 型热重分析仪对 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子及 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜进行热重分析, 测试温度为 $50 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$; Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子和 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的磁学性能采用磁滞回线测试 (VSM) 进行表征, 选用 MPMS XL-7 型磁学测量系统进行检测, 测试条件为 300 K , $\pm 3 \text{ T}$; 选用 3385H 型电子万能材料试验机测试 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的力学性能, 预载荷为 0.5 N , 速度为 12.0 mm/min ; Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜在淡水、海水、空气、黑暗和低温环境下

的降解性能, 主要采用降解后固体分子量变化和失重率为主要指标进行评价。分子量变化采用 PL-GPC 50 型常温凝胶渗透色谱仪进行测试。复合膜降解后的失重率见式 (1)。

$$\omega = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为复合膜的失重率, %; W_0 为复合膜的原始质量, g; W_1 为复合膜在特定时间所剩余的质量, g。所有质量为干燥至恒重后的质量。

2 结果与讨论

2.1 粒径及形貌分析

图 1 为 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的 TEM 图。可知, Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的直径为 $20 \sim 40 \text{ nm}$, 壳层厚度为 $2 \sim 3 \text{ nm}$, 且粒径分布较为均匀。 0.253 nm 的晶格间距归属于 Fe_3O_4 的 (311) 晶面衍射。由于纳米 Fe_3O_4 磁性相吸的原因, 制备的 Fe_3O_4 @PVA 粒子有一定的团聚现象。采用纳米粒度 ZETA 电位分析仪分析 Fe_3O_4 粒子及 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的粒径分布, Fe_3O_4 粒子的平均粒径为 749 nm , 包覆 PVA 壳层后的 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的平均粒径为 1936 nm 。此与 TEM 图显示的粒径明显不符, 主要是因为 DLS 测试为光学系统测试, Fe_3O_4 的磁性造成的团聚现象并不能被区分开来, 因此 DLS 测试的粒径为团聚后 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子簇的尺寸。

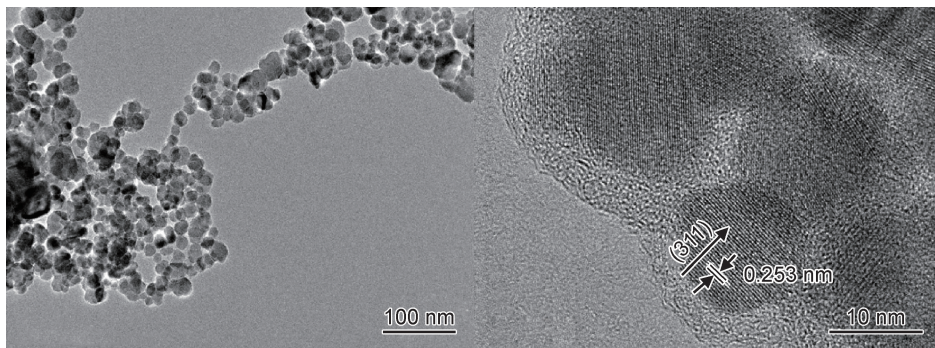


图 1 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of Fe_3O_4 @PVA core-shell particles

图 2 为 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜图。可知, 制备的 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜呈现透明的淡黄色, 黑色的 Fe_3O_4 @PVA 粒子均匀地分布其中。经过一段时间的浸泡后, Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜吸水溶胀, 对光的反射和折射发生变化, 复合膜从透明变成不透明, 并有部分片段脱落。而后, 随着浸泡时间的增加, 复合膜发生了断裂破碎。

2.2 红外光谱 (FTIR) 分析

图 3 为 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子, PVA, PLGA 和 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的红外光谱图。可知, 曲线 a, b, e 中 586.6 cm^{-1} 处为 $\text{Fe}-\text{O}$ 特征峰, 说明 Fe_3O_4 @PVA 的成功包覆。曲线 b, c, e 中 $2922.4, 2948.9, 2902.6, 2995.4, 2942.2 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰为亚甲基的伸缩吸收峰, 说明 PVA 中亚甲基的存

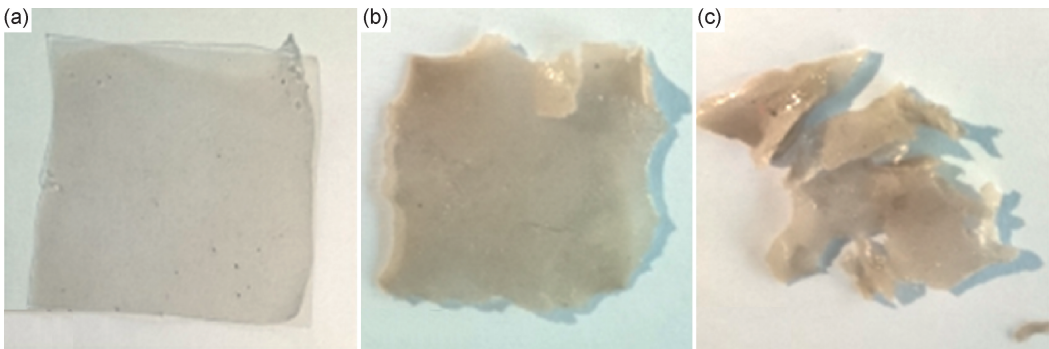


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜图
(a)原始复合膜;(b)浸泡 7 天后的复合膜;(c)破碎的复合膜

Fig. 2 Images of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ composite films

(a)original composite films;(b)composite films after 7 days soak;(c)broken composite films

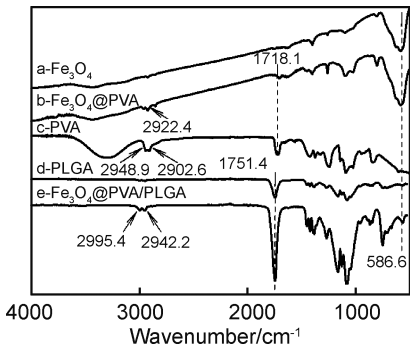


图 3 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳结构粒子, PVA, PLGA 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ core-shell particles, PVA, PLGA and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ composite films

在,即 PVA 对 Fe_3O_4 的成功包覆。曲线 d, e 中 1751.4 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,说明

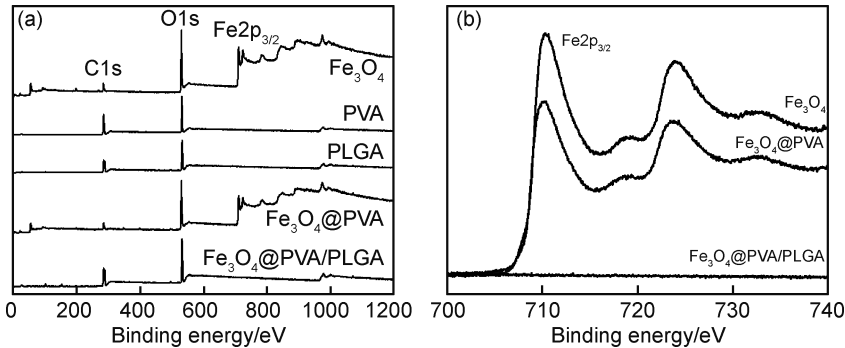


图 4 Fe_3O_4 , PVA, PLGA, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳结构粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜的 XPS 图(a), Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳结构粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜 XPS 图中 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ (b)
Fig. 4 XPS spectra of Fe_3O_4 , PVA, PLGA, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ core-shell particles and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ composite films(a), $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ in XPS spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ core-shell particles and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ composite films(b)

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜的成功制备。

2.4 热重(TG)分析

图 5 为各样品的热重曲线图。可知,PVA 的 TG

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳粒子负载于 PLGA 之上。曲线 a, b, c 中 3330 cm^{-1} 左右的峰为一OH 特征峰^[21,23-24]。

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

对 Fe_3O_4 , PVA, PLGA, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳结构粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜进行 XPS 分析,如图 4 所示。由图 4(a)可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳结构粒子曲线中 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 的峰位值为 710.18 eV ,与 Fe_3O_4 曲线中 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 的峰位值(710.45 eV)吻合,由此可以证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳粒子成功制备^[21,25]。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜中无法直接观察到 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 的峰,主要是由于复合膜中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$ 核壳粒子质量分数仅为 1%,导致复合膜中 Fe 元素质量分数远小于 1%,信号过小,在曲线中未能清晰显示。经读数分析, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA/PLGA}$ 复合膜曲线中 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 的峰位值为 713.22 eV ,Fe 元素质量分数为 0.09%,证明

曲线整体趋于平稳,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右略有下降,这是水分子和其他小分子物质挥发所造成的,曲线在 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后急剧下降,此时 PVA 开始分解成小分子物质,

500 ℃后 PVA 已经完全分解,质量损失为 95.71%; PLGA 的分解温度为 250 ℃左右,热重损失为 98.14%; Fe_3O_4 的 TG 曲线下降并不明显,其质量损失为 4.70%,主要是 Fe_3O_4 表面吸附的水分蒸发所造成的; Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的曲线趋势与 Fe_3O_4 的曲线基本一致,质量损失增加为 8.05%,可推测 PVA 对 Fe_3O_4 的包覆率为 3.35%左右; Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的 TG 曲线在 120 ℃左右有所下降,是由于所含水分挥发导致的,250 ℃后有明显下降,与 PLGA 及 PVA 的 TG 曲线趋势一致, Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的热重损失为 97.23%。

2.5 磁滞回线(VSM)分析

分别对 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @PVA 壳核粒子及 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的磁学性能进行表征分析,图 6 为 300 K 时各样品的磁滞回线。其中 Fe_3O_4 的饱和磁

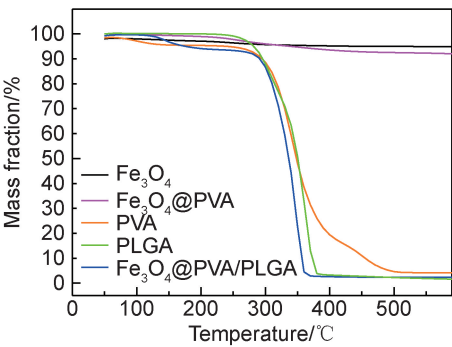


图 5 Fe_3O_4 ,PVA,PLGA, Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子及 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的热重曲线

Fig. 5 TG curves of Fe_3O_4 ,PVA,PLGA, Fe_3O_4 @PVA core-shell particles and Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films

化强度为 784.35 A/g,剩余磁化强度为 7.88 A/g,矫顽力为 281.26 A/m; Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的饱

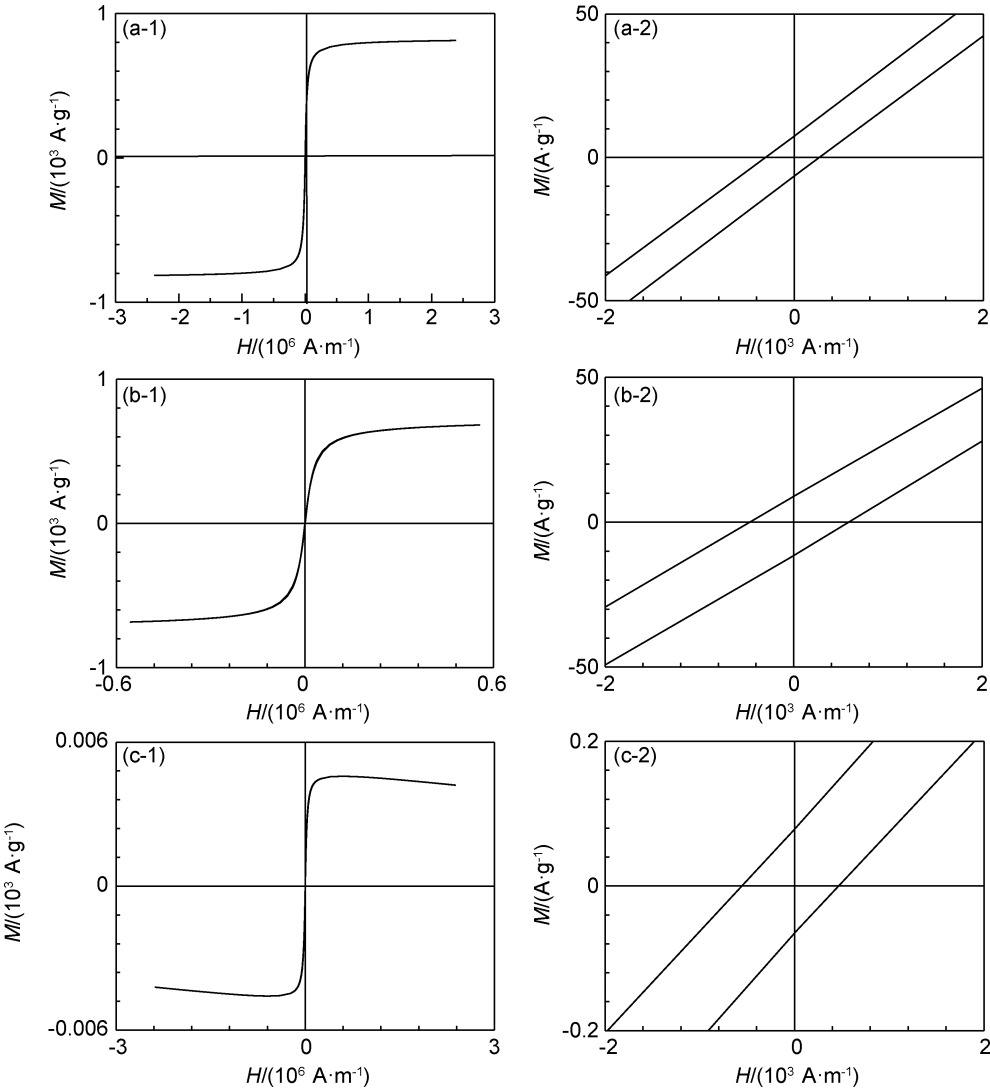


图 6 样品的磁滞回线图(1)及局部放大图(2)

(a) Fe_3O_4 ; (b) Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子; (c) Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜

Fig. 6 Hysteresis loop curves(1) and partial enlarged drawings(2) of samples

(a) Fe_3O_4 ; (b) Fe_3O_4 @PVA core-shell particles; (c) Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films

和磁化强度为 673.42 A/g, 剩余磁化强度为 9.96 A/g, 矫顽力为 623.90 A/m; Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的饱和磁化强度为 4.65 A/g, 剩余磁化强度为 0.081 A/g, 矫顽力为 461.95 A/m。与 Fe_3O_4 相比, Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的饱和磁化强度有所下降, 这主要是由于, 非磁性聚合物 PVA 的包覆在 PVA 与 Fe_3O_4 表面的 Fe 元素之间形成化学键, 产生了非线性自旋结构, 导致有效磁矩减小, 从而降低了粒子间的磁性; Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的矫顽力比 Fe_3O_4 的矫顽力有所上升, 主要是由于 PVA 壳层的表面各向异性所致^[26-27]。 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的饱和磁化强度和矫顽力都较低, 主要是由于复合膜中的 Fe_3O_4 掺杂量较低(不足 1%)所致。 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子与 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜都具有剩余磁化强度低、饱和磁感应强度高、矫顽力小的特点, 与 Fe_3O_4 的磁学性质相符。

2.6 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜力学性能

力学性能是决定复合膜使用范围和寿命的重要性能之一, 其中断裂强力及断裂伸长率是评价膜材料力学性能的重要指标。因此, 本工作研究了 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的掺入对 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复

合膜力学性能的影响, 掺加与未掺加 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的 PLGA 膜的断裂强力及断裂伸长率如表 1 所示。 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的加入在一定程度上降低了 PLGA 膜的断裂强力, 而对断裂伸长率的影响不大。

表 1 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的力学性能
Table 1 Mechanical properties of Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films

Sample	Breaking strength/cN	Breaking stretch/mm	Breaking elongation ratio/%
PLGA film	1570±102	2.47±0.02	4.95±0.03
Fe_3O_4 @PVA/PLGA film	1105±69	2.79±0.14	5.58±0.29

2.7 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解性能

Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解性能是研究的一个重点问题, 降解速率的影响因素主要包括 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜自身性质及降解的环境因素。本工作考虑了降解介质(海水、淡水、空气)、光照、温度等因素, 并选取 Fe_3O_4 /PLGA 和 Fe_3O_4 @PVA 为样品进行降解性能测试, 如表 2 所示, 以膜的失重率作为降解性能的指标进行分析。

表 2 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解实验设计
Table 2 Degradation experimental design of Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films

Number	Sample	Degradation condition		
		Temperature/°C	Solution	Illumination
1#	Fe_3O_4 @PVA/PLGA film	25	Seawater	Under light
2#	PLGA film	25	Seawater	Under light
3#	Fe_3O_4 @PVA/PLGA film	25	Pure water	Under light
4#	Fe_3O_4 @PVA/PLGA film	25	Seawater	In dark
5#	Fe_3O_4 @PVA/PLGA film	5	Seawater	Under light
6#	Fe_3O_4 @PVA/PLGA film	25	Air	Under light
7#	Fe_3O_4 /PLGA film	25	Seawater	Under light

图 7 为 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的失重率随时间变化曲线。可知, 未添加 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的 PLGA 膜在室温、海水和光照的条件下, 120 天的失重率很低, 仅为 11.70%(2# 样品); 添加 Fe_3O_4 @PVA 核壳粒子的 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜, 在相同的降解条件下, 前 60 天的失重率为 20% 左右, 此时为 PVA 壳层缓释的阶段, 60 天后, 随着 PVA 壳层的完全溶解, Fe_3O_4 催化剂完全暴露, 失重率大幅增加, 120 天后失重率达到 97.79%(1# 样品), 大幅降低了 PLGA 完全降解所需要的时间(大于 400 天)^[12]; 这种缓释效果同样出现在 3# 样品中, 此时 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的降解环境为室温、纯水、光照, 失重率在 60 天

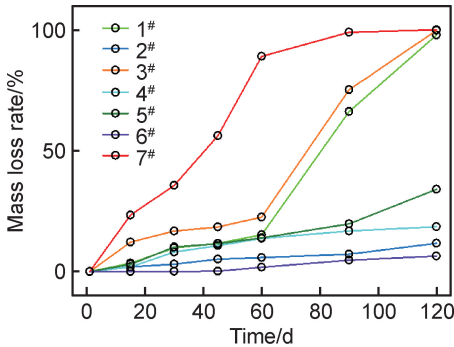


图 7 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的失重率随时间变化曲线
Fig. 7 Time dependence of mass loss rate of Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films

后剧增,120 天时达到 99.75%,略高于其在海水中的失重率;当降解发生在黑暗环境时,降解极其缓慢,120 天失重率仅为 18.54%(4# 样品);实际环境中的海水温度很低,常年平均温度为 5℃左右,此时,即便有光照的存在,120 天的失重率也只是 34.00%(5# 样品);塑料制品的耐老化性能是决定其使用寿命的因素之一,其中耐光老化性能尤为重要,因此考察了 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜在室温、空气、光照条件下的降解行为,120 天的失重率仅为 6.40%(6# 样品),说明其具备较好的耐光老化性能;作为对照组,研究了 Fe_3O_4 /PLGA 复合膜在室温、海水、光照条件下的降解行为,与 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜存在 PVA 壳层溶解,催化剂缓释的现象不同的是, Fe_3O_4 /PLGA 复合膜在前 60 天的降解速率成直线增长,失重率较高,在 120 天时可以达到 100%降解(7# 样品)。

上述结果表明,PVA 壳层的包覆及缓慢溶解,对

Fe_3O_4 催化剂起到了缓释作用,可以通过控制 PVA 壳层的溶解速率,调节 Fe_3O_4 催化剂的释放时间,进而控制 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的降解起始时间及降解速率。改变 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的降解条件,膜的失重率发生显著变化,升高温度、增加光照强度、降低海水中无机盐含量都可以有效提升 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜的降解率。

采用凝胶色谱法对原料 PVA,PLGA, Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解后液体中所含物质, Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解后所剩固体物质的分子量分布进行测试表征,结果如图 8 所示。原始 PVA 的质均分子量 M_w 为 90049,原始 PLGA 的质均分子量为 28440,经过降解后的复合膜所剩固体物质的质均分子量为 1396,而液体中所含物质的质均分子量为 6732。证明 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜在海水中被降解成了小分子物质。

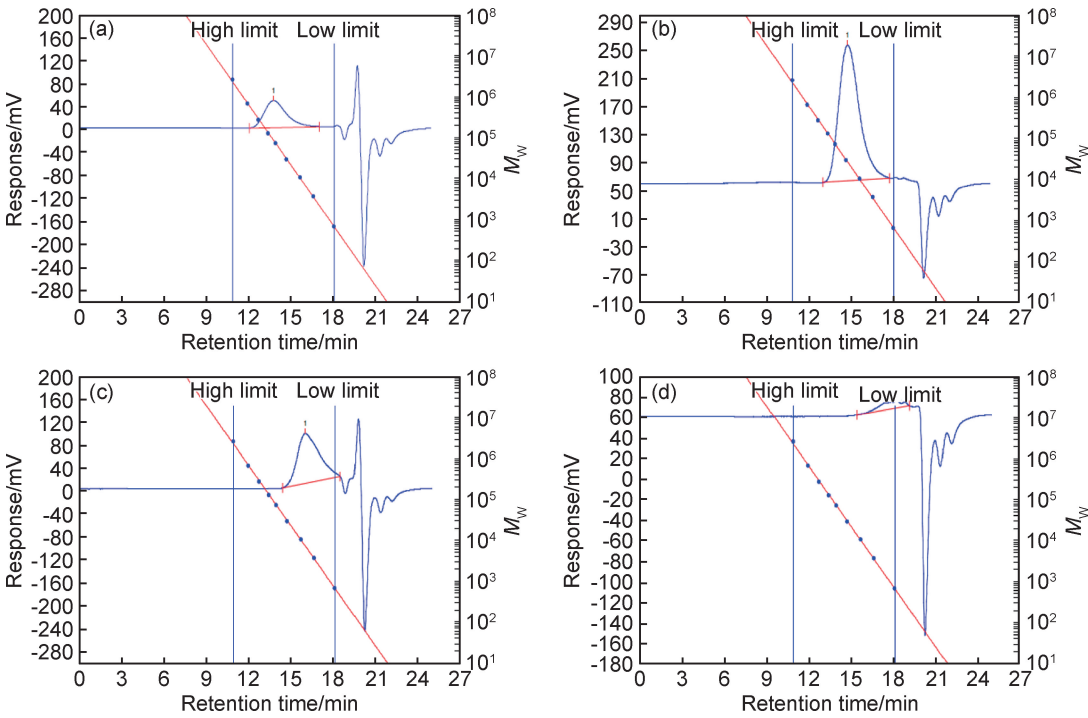


图 8 PVA(a),PLGA(b), Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解后液体中所含物质分子量(c)和 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜降解后所剩固体物质分子量(d)的凝胶色谱

Fig. 8 Gel chromatograms of PVA(a), PLGA(b), liquid after degradation of Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films(c) and remained after the degradation of Fe_3O_4 @PVA/PLGA composite films(d)

3 结论

- (1)成功制备 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子,PVA 壳层尺寸为 2~3 nm,均匀地包覆于 Fe_3O_4 粒子表面。
- (2)成功制备 Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜, Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子均匀地分布于复合膜内,

- 复合膜的断裂强力较 PLGA 膜有所下降,断裂伸长率无明显变化,制备条件有待进一步优化,改善力学性能。
- (3)浸泡 120 天后, Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜在海水中的最大降解率为 97.79%,在淡水中的最大降解率为 99.75%。 Fe_3O_4 @PVA 核壳结构粒子的加

入很大程度上减少了 PLGA 膜完全降解所需要的时间。

(4) Fe_3O_4 粒子对 PLGA 膜的降解起到了很好的催化作用,而 PVA 对 Fe_3O_4 粒子的包覆也起到了缓释的作用。

(5) Fe_3O_4 @PVA/PLGA 复合膜被降解成小分子,质均分子量由 28440 降为 1396。

参考文献

- [1] 韩杰. 纸制生物可降解塑料的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
HAN J. The research on paper-based biodegradable plastics[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2013.
- [2] 张蓉, 兰文婷, 邹倩, 等. 淀粉及纤维素基可降解塑料研究进展[J]. 塑料工业, 2017, 45(12): 1-5.
ZHANG R, LAN W T, ZOU Q, et al. Research progress on the degradable plastics based on starch and cellulose[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(12): 1-5.
- [3] SINHA V, PATEL M R, PATEL J V. PET waste management by chemical recycling: a review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(1): 8-25.
- [4] WELLE F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling-an overview[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2011, 55(11): 865-875.
- [5] AGUADO A, MARTÍNEZ L, BECERRA L, et al. Chemical depolymerisation of PET complex waste: hydrolysis vs glycolysis[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2014, 16(2): 201-210.
- [6] RUSDI S, DESTIAN R A, RAHMAN F, et al. Preparation and characterization of bio-degradable plastic from banana *kepok* peel waste[J]. Materials Science Forum, 2020, 981(3): 132-137.
- [7] 赵剑豪, 王晓青, 曾军, 等. 聚丁二酸丁二醇酯在堆肥条件下的生物降解性能研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 666-670.
ZHAO J H, WANG X Q, ZENG J, et al. Study on the biodegradation of poly(butylene succinate) under compost conditions[J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(4): 666-670.
- [8] 张世平, 宫铭, 党媛, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展[J]. 高分子通报, 2011(3): 86-93.
ZHANG S P, GONG M, DANG Y, et al. Research progress of poly(butylene succinate)[J]. Polymer Bulletin, 2011(3): 86-93.
- [9] WENG Y X, JIN Y J, MENG Q Y, et al. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions[J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 918-926.
- [10] COHN D, SALOMON A H. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers[J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2297-2305.
- [11] VOLOVA T G, BOYANDIN A N, VASIL'EV A D, et al. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in the South China Sea and identification of PHA-degrading bacteria[J]. Microbiology, 2011, 80(2): 252-260.
- [12] BAGHERI A R, LAFORSCH C, GREINER A, et al. Fate of so-called biodegradable polymers in seawater and freshwater[J]. Global Challenges, 2017, 1(4): 1700048.
- [13] ALVAREZZEFERINO J C, BELTRÁN VILLAVICENCIO M, VÁZQUEZ MORILLAS A. Degradation of plastics in seawater in laboratory[J]. Open Journal of Polymer Chemistry, 2015, 5(4): 55-62.
- [14] 韩阳阳, 朱光明, 李奔. 光降解聚合物研究进展[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 132-138.
HAN Y Y, ZHU G M, LI B. Research progress in photodegradable polymers[J]. China Plastics, 2019, 33(6): 132-138.
- [15] 杨昌军, 彭天右, 邓克俭, 等. 固相光催化降解废弃塑料[J]. 化学进展, 2011, 23(5): 874-879.
YANG C J, PENG T Y, DENG K J, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of waste plastics[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(5): 874-879.
- [16] LIU G L, ZHU D W, LIAO S J, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene-goethite composite film under UV-light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1424-1429.
- [17] LIU G L, ZHU D W, ZHOU W B, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with goethite modified by boron under UV-vis light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(8): 2546-2551.
- [18] 符辉, 张俊丰, 黄妍, 等. 粒径精确调控的微胶囊催化材料制备及应用[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11): 157-164.
FU H, ZHANG J F, HUANG Y, et al. Preparation and application of microcapsule catalytic materials with precisely regulated particle size[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(11): 157-164.
- [19] 王晓梅, 赵宝宝. 超声波辅助制备可光催化降解 TiO_2 微胶囊的研究[J]. 天津工业大学学报, 2013, 32(1): 34-37.
WANG X M, ZHAO B B. Study on preparation of photo-catalytic degradable TiO_2 microcapsules with ultrasound irradiation[J]. Journal of Tiangong University, 2013, 32(1): 34-37.
- [20] 雷春堂, 潘晓勇, 姚国红, 等. 水溶性聚乙烯醇的研究进展[J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 10-13.
LEI C T, PAN X Y, YAO G H, et al. Progress in water-soluble polyvinyl alcohol[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2): 10-13.
- [21] MAKHLUF B D, ABU-MUKH R, RUBINSTEIN S, et al. Modified PVA- Fe_3O_4 nanoparticles as protein carriers into sperm cells[J]. Small, 2008, 4(9): 1453-1458.
- [22] 周超, 闫玉华. 聚乳酸-乙醇酸共聚物合成与降解[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2006, 3(5): 50-53.
ZHOU C, YAN Y H. Synthesis and degradation of poly(lactic-co-glycolic acid)[J]. Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study, 2006, 3(5): 50-53.
- [23] 王晶, 邹琴, 罗航, 等. 反应温度和 PVA 浓度对 PVA/ Fe_3O_4 复合粒子的粒径和磁性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(1): 39-42.
WANG J, ZOU Q, LUO H, et al. Effect of reaction temperature and PVA feed concentration on particle size and magnetic property of PVA/ Fe_3O_4 composite particle[J]. Journal of Materials

Science and Engineering,2020,38(1):39-42.

[24] 西尔弗斯坦. 有机化合物的波谱解析[M]. 8 版. 上海:华东理工大学出版社,2017;32-55.

SILVERSTEIN R M. Spectrometric identification of organic compounds[M]. 8th ed. Shanghai:East China University of Science and Technology Press,2017;32-55.

[25] 崔升,沈晓冬,林本兰,等. 纳米 Fe_3O_4 表面聚合接枝的 XPS 分析[J]. 传感技术学,2006,19(5B):2322-2325.

CUI S,SHEN X D,LIN B L,et al. XPS analysis of surface grafting polymerization of Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators,2006,19(5B):2322-2325.

[26] 李永波. 铁氧体/聚吡咯和镍/硫化锌磁性复合材料的制备与表征[D]. 长沙:中南大学,2010.

LI Y B. Preparation and characterization of magnetic ferrite/polypyrrole and nickel/zinc sulfide composite materials [D]. Changsha:Central South University,2010.

[27] KÖSEOĞLU Y. Effect of surfactant coating on magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles:ESR study[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials,2006,300(1):327-330.

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51903107);中国博士后面项目(2019M661724);福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室(闽江学院)开放基金(FKLTFM1713);江南大学大学生创新训练计划(2019210Y);中国化学纤维工业协会—绿宇基金(CCFA-LVYU-2019-03)

收稿日期:2020-11-03;**修订日期:**2021-04-16

通讯作者:李梦娟(1984—),女,副教授,博士,研究方向为功能性材料、废弃聚酯资源化再利用,联系地址:江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学纺织科学与工程学院(214122),E-mail: mjn@jiangnan.edu.cn

(本文责编:王 晶)