http://pmse.scu.edu.cn

基于光诱导电子/能量转移-可逆加成-断裂链转移聚合的 ZIF-8@温敏聚合物的制备与性能

李鸿业, 李朋朋, 王子岸, 王利平, 李 光
(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要: 金属有机框架(MOFs)在催化、吸附分离等领域具有广阔的应用前景。然而,MOFs 的功能单一,限制了其应用范围。为拓宽其应用范围,文中提出了一种基于非均相光诱导电子/能量转移可逆加成-断裂链转移(PET-RAFT)聚合的表面改性策略。首先,通过金属离子和有机配体的自组装合成 MOFs 材料 ZIF-8-NH_2,利用 ZIF-8-NH_2 中的 NH_2 与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)中的环氧基团反应,从而将含有双键的 GMA 键合到 ZIF-8-NH_2 表面制得 ZIF-8@GMA。然后以 ZIF-8@GMA 和 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体,通过 PET-RAFT 聚合制备 ZIF-8@GMA-PNIPAM 杂化材料。结果表明,采用上述方法能成功合成 ZIF-8-NH_2 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM,并且在对 ZIF-8-NH_2 进行表面改性的过程中其晶体结构并未受到破坏。动态光散射分析进一步证实了 ZIF-8@GMA-PNIPAM 材料的温度敏感性。当温度低于低临界溶解温度(LCST)时,材料在水中分散性良好;当温度升高至 LCST 以上时,PNIPAM 链段发生卷曲塌陷,导致材料发生团聚,从而实现了对温度刺激的可逆响应。本文不仅制备了具有温敏特性的 MOFs 杂化材料,也为 MOFs 材料的表面功能化设计提供了一种温和可控的新策略。

关键词: 金属有机框架;光诱导电子/能量转移-可逆加成断裂-链转移聚合;N-异丙基丙烯酰胺;温度敏感性;甲基丙烯酸缩水甘油酯;杂化材料

中图分类号: TQ317 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)06-0016-10

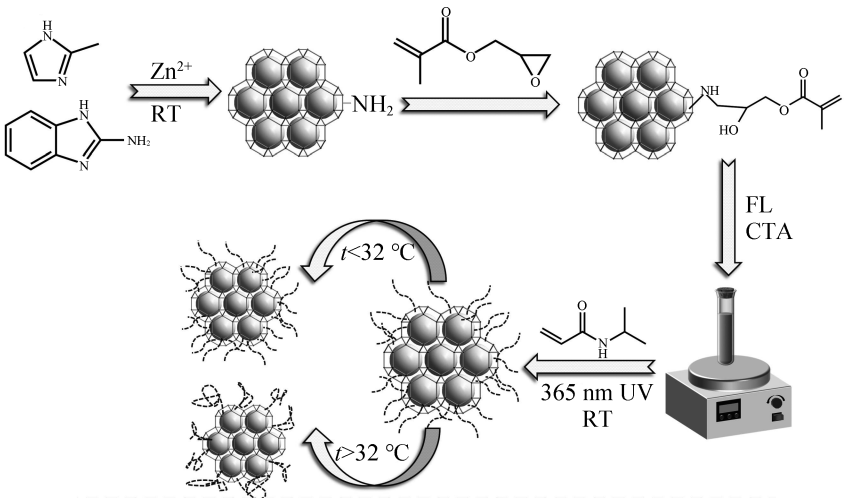
金属有机框架(MOFs)是通过配位键将中心金属离子或团簇与有机配体自组装而成的结晶多孔材料,因其高比表面积、可调孔隙结构和多样的功能化潜力,近年来在催化、吸附分离和存储等领域展现出广阔的应用前景[1~4]。其中,沸石咪唑酯骨架材料中的 ZIF-8 凭借其优异的生物相容性、抗菌性、易制备等特点成为研究的热点之一[5]。然而,ZIF-8 自身功能单一,限制了其在复杂环境中的应用范围,因此,需要对其进行表面功能化改性,以拓宽其应用范围。配体修饰和合成后修饰是 MOFs 表面功能化改性的常用方法[6],配体修饰是指在 MOFs 合成前,预先对有机配体进行化学修饰,再将修饰后的配体用于 MOFs 的组装,这种方法结构可控性高,后续无需额外反应,从而避免了 MOFs 结构的破坏,但功能化配体可能因空间位阻或配位能力差致使 MOFs 无法形成,导致功能基团的种类和功能受限。合成后修饰是在 MOFs 合成后,再通过化学反应对其框架中的配体或金属节点进行修饰,这种方法灵活性高,可引入复杂或敏感官能团,赋予 MOFs 难以获取的化学功能,如刺激响应性、化学稳定性、界面相容性等新性能[7,8]。近年来,研究者们采用了各种方法对 MOFs 进行合成后修饰,Liu 等[7]将聚乙二醇和聚

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0089
收稿日期: 2025-06-24
基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2021ME126, ZR2022ME139, ZR2021ME149); 山东省重点研发计划-科技型中小企业创新能力提升项目(2024TSGC0957); 聊城大学科研基金(318012012, 318011905)
通讯联系人: 王利平, 主要从事活性自由基聚合研究, E-mail: wangliping5@163.com;
李光, 主要从事聚合物发光材料研究, E-mail: lglzsd@126.com

(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)通过一锅无皂乳液聚合法在 MIL-101(Cr)表面生长,实现了温度敏感及水性润滑和抗炎的结合。Nagata 等[9]在 UiO-66 上包覆 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和丙烯酸的共聚物,实现了客体分子普鲁卡因酰胺的控制释放。Zhu 等[10]用氨基硅烷修饰 MIL-53(Al),通过接枝烷基链增强了 MIL-53(Al)与聚合物基质的亲和力,促进了 CO_2 的优先吸附。

可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合方法对聚合物链长度和分子量分布高度可控,广泛应用于 SiO_2[11,12]、氧化石墨烯[13]、TiO_2[14]和 Fe_3O_4[15]等无机纳米粒子的表面功能化改性[16],这为 MOFs 的合成后修饰提供了新的思路。但传统的 RAFT 自由基聚合通常需高温条件,反应条件复杂。2014 年,澳大利亚的 Boyer 等[17]发现,RAFT 过程也可以由普通的光催化剂诱导,提出了光诱导电子/能量转移(PET)与 RAFT 聚合耦合的新机制,开发出光诱导电子/能量转移可逆加成-断裂链转移(PET-RAFT)聚合技术,自此,PET-RAFT 聚合方法凭借其光控活性聚合特性,可在室温实现聚合反应的精准调控等优点,受到了研究者的广泛关注。PET-RAFT 的机理目前有 2 种,一是能量转移机制,光催化剂将能量转移到硫代羰基硫化合物,产生链增长自由基和硫代羰基硫自由基,后者快速复合形成休眠链。二是电子转移机制,在可见光照射下,光催化剂被激发,导致电子转移到硫代羰基硫基团,使其还原生成自由基,进而引发 RAFT 过程。根据 Boyer 等[18]的相关研究,荧光素(FL)和曙红 Y 可作为光催化剂引发 PET-RAFT 聚合,FL 在 365 nm 处有较强的紫外吸收,有利于紫外光照射下的能量转移。Cai 等[19]进行的光解实验结果表明,2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT)在 365 nm 处表现出弱吸收,从而可在 365 nm 紫外光照下保持长时间稳定。

本文借鉴无机纳米粒子表面改性的思路对 MOFs 材料 ZIF-8-NH_2 进行表面功能化改性。与无机纳米粒子不同的是,在对 MOFs 进行合成后修饰时,需要考虑 MOFs 基体的稳定性。ZIF-8-NH_2 是一种由低价金属离子(Zn^{2+})和咪唑配体结合成的 MOFs 材料,由于咪唑配体和质子之间有很强的亲和力,因而其在酸性条件下会发生结构塌陷[20]。对纳米粒子表面进行 RAFT 聚合改性,一般有 2 种方法可以实施,一种是在纳米粒子表面锚固引发剂或链转移剂,另一种方法是在纳米粒子表面锚固单体。在纳米粒子表面锚固引发剂或者链转移剂的方法通常会用到强酸性的酰氯,这会导致酸性的反应条件从而造成 ZIF-8-NH_2 晶体结构的塌陷。为防止 ZIF-8-NH_2 在表面改性过程中发生晶体塌陷,设计采用在纳米粒子表面锚固单体的方法,先将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)单体锚定于 ZIF-8-NH_2 基体上,再通过 PET-RAFT 聚合方法在 MOFs 表面接枝 PNIPAM,对 ZIF-8-NH_2 实行表面功能化改性(Scheme 1)。这个过程始终为中性环境,以确保在



Scheme 1　Synthetic route of ZIF-8@GMA-PNIPAM hybrid material

表面功能化过程中 ZIF-8-NH_2 晶体的结构不被破坏。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

十六烷基三甲基溴化铵:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;荧光素:指示剂级,上海阿拉丁生化科技有限公司;十二硫醇:纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技有限公司;氢氧化钠(NaOH):分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂;二硫化碳(CS_2):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2·6H_2O$):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;2-甲基咪唑、2-氨基苯并咪唑:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯:纯度≥97%,上海麦克林生化科技有限公司,过碱性氧化铝柱去除阻聚剂;N-异丙基丙烯酰胺:≥98%,上海易恩化学技术有限公司;其它试剂均为分析纯,未经提纯直接使用。

1.2 实验过程

1.2.1 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸的制备:2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT)按照文献[21]的制备方法合成。将 1.4 g(3.8 mmol)十六烷基三甲基溴化铵、19.82 mL(81 mmol)十二硫醇和 48.6 mL(0.66 mmol)丙酮加入到 500 mL 三口烧瓶,在氮气氛围、冰水浴和磁力搅拌条件下滴加 3.4 mL NaOH 溶液(质量分数 50%,5 min),随后加入 15 mL 丙酮和 CS_2 混合液(体积比 2∶1),之后依次加入 9.8 mL $CHCl_3$ 和 16 mL NaOH 水溶液。冰水浴 12 h 后,加入 120 mL 去离子水和 20 mL HCl,通氮气 30 min,抽滤,将滤出物用 200 mL 异丙醇溶解后再次抽滤,滤出液浓缩后用正己烷重结晶,室温真空干燥得到 DDMAT。

1.2.2 ZIF-8-NH_2 的合成:在 250 mL 圆底烧瓶中加入 6.57 g(80 mmol)2-甲基咪唑与 5.33 g(40 mmol)2-氨基苯并咪唑,溶于 70 mL 甲醇中,磁力搅拌下将 80 mL $Zn(NO_3)_2·6H_2O$(2.98 g, 10 mmol)的甲醇溶液加入,室温搅拌反应 1 h,静置陈化 23 h,于 10000 r/min 离心分离,下层沉淀用甲醇洗涤 3 次后 60 ℃真空干燥,得到 ZIF-8-NH_2。

1.2.3 ZIF-8@GMA 的合成:将 1 g ZIF-8-NH_2 加入到 45 mL THF 中超声分散 20 min 后,加入 5 mL GMA,于 55 ℃反应 24 h,离心分离,下层沉淀用乙醇洗涤 3 次后 60 ℃真空干燥,得到 ZIF-8@GMA。

1.2.4 PET-RAFT 合成 ZIF-8@GMA-PNIPAM 杂化材料:在石英管中加入 0.24 g ZIF-8@GMA 和 2 mL 环己酮,搅拌 20 min 使其分散均匀,随后加入 0.5 g NIPAM(4.4 mmol),2.9 mg FL(0.009 mmol)和 3.2 mg DDMAT(0.009 mmol),在氮气中于 365 nm 紫外灯照射下室温搅拌 12 h,于 10000 r/min,离心分离,离心后的上层清液于冰乙醚中沉淀,得到 PNIPAM 均聚物,用凝胶渗透色谱仪(GPC)测试 PNIPAM 均聚物的相对分子质量和分子量分布,下层沉淀用 THF 洗涤 3 次,得到 ZIF-8@GMA-PNIPAM 杂化材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱表征:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS20 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测试产物的结构。分辨率为 0.25 cm^{-1},扫描范围为 400~4000 cm^{-1}。

1.3.2 粉末 X 射线衍射分析:采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, TD-3700 型,丹东)Cu-Kα(λ = 0.15418 nm),在 40 kV 和 30 mA 下测试产物的晶体结构。扫描范围为 5°~50°。

1.3.3 扫描电镜分析:将材料分散于无水乙醇中,滴到导电胶上以制备测试试样。使用 3.0 kV 的场发射扫描电子显微镜(SEM, Merlin Compact,德国 Zeiss 公司)观察材料的形貌。

1.3.4 X 射线光电子能谱分析:在 X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250xi 型,美国 Thermo Fisher 公司)上进行。Al Kα X 射线源($h\nu$ = 1486.6 eV),测试产品中的元素组成。

1.3.5 氮气吸附-脱附等温线测试:使用 Belsorp-max(MicrotracBEL, 日本 Osaka)比表面仪测试产物的氮气吸附-脱附等温线(BET)曲线。在进行吸附测量之前,在 120 ℃的真空条件下对样品进行脱气处理。

1.3.6 热重分析:在热重分析仪(TGA, TG-DTA 8122 型,日本 Rigaku)上进行。升温速率为 15 ℃/min,氮气氛围,测试范围为室温~800 ℃。

1.3.7 凝胶渗透色谱分析:聚合物的相对分子质量和分子量分布通过凝胶渗透色谱仪(Waters 1515

型,美国 Waters 公司)测试。流速为 1 mL/min,色谱纯 THF 作为洗脱液。

1.3.8 *核磁共振分析*:产物的核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)测试在核磁共振波谱仪(AVANCE NEO 500 型,德国 Bruker 公司)进行上进行。以 $CDCl_3$ 作为溶剂,TMS 为内标。

1.3.9 *动态光散射表征*:产物的动态光散射(DLS)通过纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS 型,英国 Malvern 公司)进行。取微量产物于水中超声分散,取均匀的上清液于不同温度测试。

2　结果与讨论

2.1　FT-IR 分析

Fig.1 是 ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的红外光谱图。从 ZIF-8-NH_2 曲线中可以看出,2923 cm^{-1} 和 2874 cm^{-1} 是 C—H 伸缩振动峰,1461 cm^{-1} 和 1584 cm^{-1} 处的吸收峰为 2-氨基苯并咪唑的苯环伸缩振动峰,1621 cm^{-1} 处的吸收峰为 ZIF-8-NH_2 中 C═N 的伸缩振动峰,918 cm^{-1} 的特征峰归属于 N—H 键的摇摆振动,754 cm^{-1} 和 692 cm^{-1} 归属于 2-甲基咪唑中咪唑环的面外弯曲,421 cm^{-1} 归属于 N—Zn 键的伸缩振动,以上特征峰证明 ZIF-8-NH_2 成功制备。在 ZIF-8@GMA 曲线中,在 1717 cm^{-1} 处出现了 ZIF-8-NH_2 中没有的 C═O 伸缩振动峰,这归属于 GMA 中酯羰基的吸收峰,说明 GMA 成功引入到 ZIF-8-NH_2 基体上。对于 ZIF-8@GMA-PNIPAM,除了以上特征吸收峰外,在 1665 cm^{-1} 处出现了新的振动峰,这归属于 PNIPAM 中酰胺键的伸缩振动峰,证明 PNIPAM 接枝到了 ZIF-8@GMA 基体上。

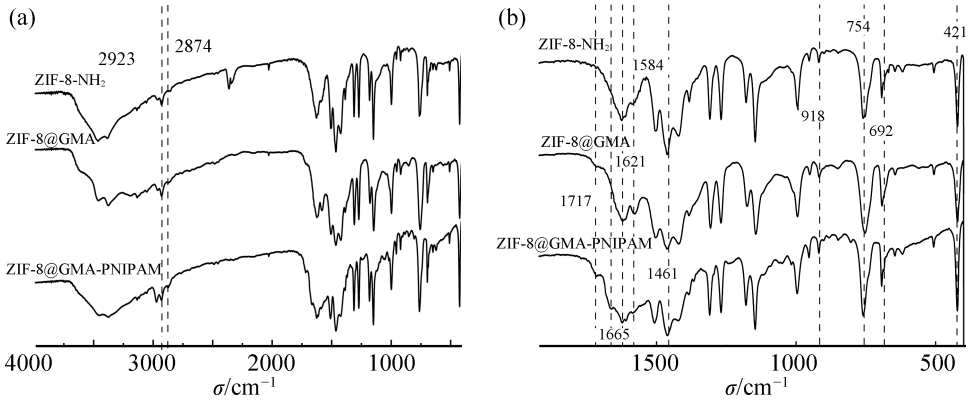


Fig. 1　FT-IR spectra of ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA and ZIF-8@GMA-PNIPAM: (a): 400 ~ 4000 cm^{-1}; (b): 400 ~ 1900 cm^{-1}

2.2　XRD 分析

为探索表面接枝改性过程中 ZIF-8-NH_2 的晶体结构变化,进行了 XRD 测试。Fig.2 为 ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的 XRD 测试结果。从 Fig.2 中可以看出,ZIF-8-NH_2 与 cif(CCDC 602542)模拟的 ZIF-8 晶体结构基本一致,对应的(110),(200),(211),(013)和(222)晶面证明 ZIF-8-NH_2 的成功合成[22]。与 ZIF-8-NH_2 相比,ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的结晶峰的强度依次降低,结晶峰的降低归因于 GMA 和 PNIPAM 聚合物对 ZIF-8-NH_2 的表面改性,但结晶峰位置没有改变,且未产生新的晶面,说明改性过程未破坏其晶体结构,ZIF-8 基体的晶体结构受到了很好的保护。

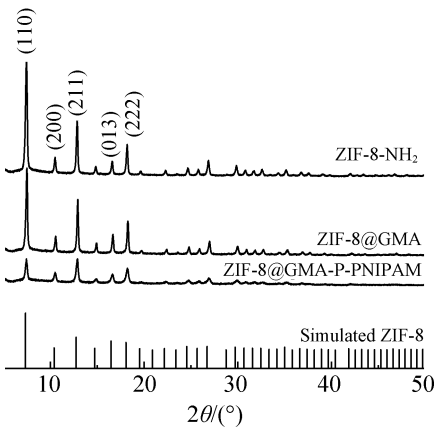


Fig. 2　XRD patterns of ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA, ZIF-8@GMA-PNIPAM and simulated ZIF-8

2.3 SEM 分析

Fig.3 为 ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的扫描电镜照片。从 Fig.3(a)可以看出,ZIF-8-NH_2 为规整的十二面体结构,用 GMA 对其进行表面改性后,其规整的十二面体结构得到很好地保留(Fig.3(b))。Fig.3(c)是 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的扫描电镜图。与 ZIF-8-NH_2 和 ZIF-8@GMA 相比,其十二面体结构仍旧清晰可见,但有逐渐转变为球形的趋势,这是由于 PNIPAM 在晶体表面生长的过程中,会填充或平滑掉高表面能的尖锐棱角,随着聚合物层厚度增加,原本尖锐的晶体被包裹得越来越厚,呈现出圆润的球形化趋势,这是PNIPAM 对 ZIF-8@GMA 表面接枝改性的结果。

2.4 XPS 分析

ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的 XPS 测试结果如 Fig.4 和 Tab.1 所示。ZIF-8-NH_2 作为由咪唑配体与 Zn^{2+} 配位构筑的典型金属有机框架材料,其理论元素组成为 C,N 和 Zn 3 种。但 XPS 检测结果显示,存在 5.17% 的 O 元素(Tab.1),这来自于材料表面在空气的暴露过程。当 ZIF-8-NH_2 经 GMA 表面功能化后,ZIF-8@GMA O 元素含量由 5.17% 增加到 6.8%,N 元素含量由 20.44% 降低到 18.59%,这归因于 GMA 在 ZIF-8-NH_2 基体上的锚固。与 ZIF-8@GMA 相比,表面接枝 PNIPAM 后,ZIF-8@GMA-PNIPAM 中的 O 元素含量从 6.8% 增加至 9.71%,而 N 元素含量从 18.59% 下降至 15.72%,Zn 元素含量降至 7.15%,O 元素含量的提高,N 和 Zn 元素含量的降低,均说明 PNIPAM 在 ZIF-8@GMA 表面的成功接枝。XPS 测试结果进一步证明,成功合成了 ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 杂化材料,这与 FT-IR 结果相一致。

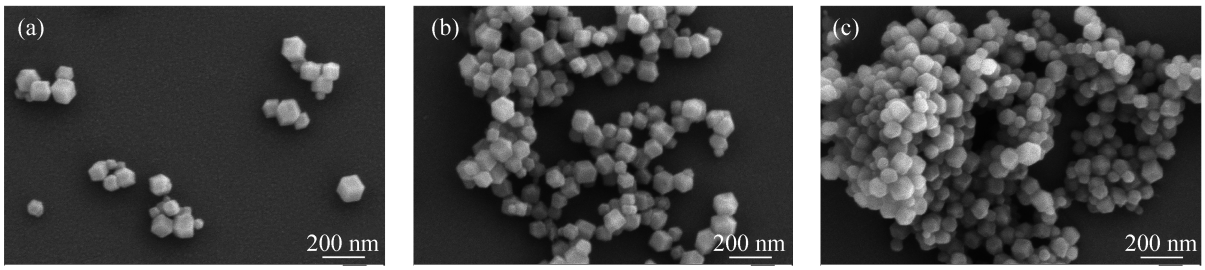


Fig. 3 SEM picture of (a) ZIF-8-NH_2, (b) ZIF-8@GMA, and (c) ZIF-8@GMA-PNIPAM

Tab. 1 Relative atomic percentage of ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA and ZIF-8@GMA-PNIPAM detected by XPS

Sample	Atomic/%			
	C	N	Zn	O
ZIF-8-NH_2	64.15	20.44	10.24	5.17
ZIF-8@GMA	63.92	18.59	10.69	6.8
ZIF-8@GMA-PNIPAM	67.42	15.72	7.15	9.71

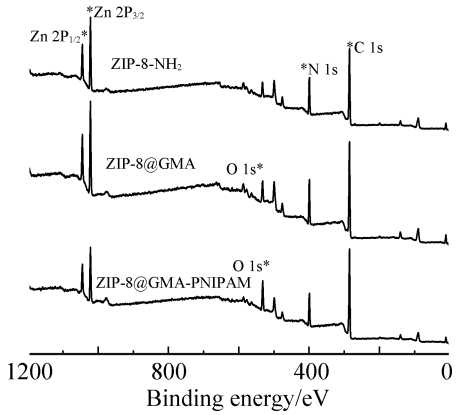


Fig. 4 XPS wide-scan spectra of ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA and ZIF-8@GMA-PNIPAM

2.5 氮气吸附-脱附等温线分析

为监测表面功能化改性前后 ZIF-8-NH_2 基体孔径的变化,采用氮气吸附-脱附技术、NLDFT & GCMC 法测试了氮气吸附-脱附曲线、比表面积和孔

径分布(Fig.5 和 Tab.2)。如 Fig.5(a)所示,ZIF-8-NH_2,ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的氮气吸附-脱附等温线均为Ⅰ型等温线,这是微孔材料的特征。ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的比表面积分别为 1174.5 m^2/g, 928.43 m^2/g 和 590.94 m^2/g,呈现逐步下降的趋势,这是因为随着表面功能化改性的进行,GMA 和 PNIPAM 聚合物覆盖了 MOFs 材料表面,导致其比表面积降低。Fig.5(b)是通过 NLDFT & GCMC 方法测试的孔径分布图。从图中可以看出,随着反应的进行,主峰位置向更小孔径偏移,ZIF-8-NH_2,ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的孔径尺寸分别为 1.64 nm, 1.64 nm 和 1.29 nm(Tab.2),总孔体积也呈下降趋势,从 1.24 cm^3/g 下降到 1.14 cm^3/g 和 0.79 cm^3/g (Tab.2),与 ZIF-8-NH_2 相比,ZIF-8@GMA 的孔径尺寸没有变化,总孔体积略有下降,说明 GMA 主要锚固在 ZIF-8-NH_2 的表面而非内部孔道;接枝 PNIPAM 后,孔径尺寸和总孔体积均有较大幅度的下降,结合前面比表面积的显著降低,说明 PNIPAM 不仅在 ZIF-8@GMA 表面发生了接枝反应,同时也堵塞了部分孔道。以上结果进一步证明,成功合成了 ZIF-8@GMA,PNIPAM 接枝到了 ZIF-8@GMA 基体上,与 FT-IR 和 XPS 结果相一致。

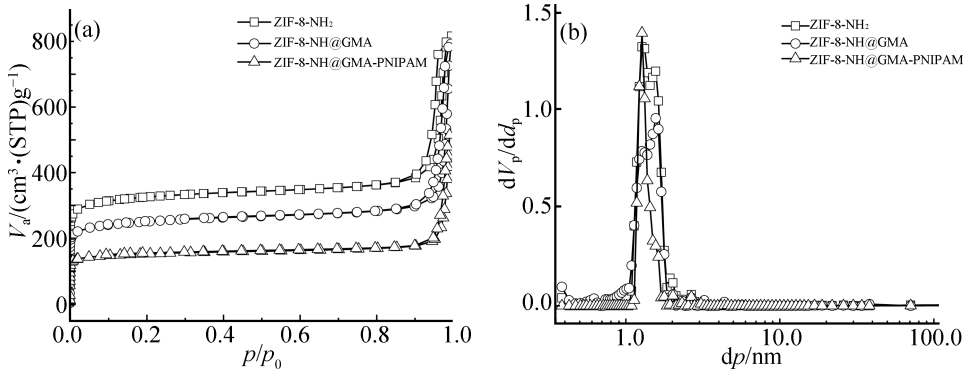


Fig. 5　(a) N_2 adsorption/desorption isotherm images and (b) pore sizes distribution by NLDFT & GCMC method for ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA and ZIF-8@GMA-PNIPAM

Tab. 2　Pore structure parameters of ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA and ZIF-8@GMA-PNIPAM

Sample	$S_{BET}/(m^2\cdot g^{-1})$	Pore radius/nm	NLDFT & GCMC $d_{p,peak}$/nm	Total pore volume/$(cm^3\cdot g^{-1})$
ZIF-8-NH_2	1174.5	4.23	1.64	1.24
ZIF-8@GMA	928.43	4.93	1.64	1.14
ZIF-8@GMA-PNIPAM	590.94	5.35	1.29	0.79

2.6　TGA 分析

ZIF-8-NH_2 表面功能化前后的热稳定性由 TGA 测试。Fig.6 是 ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA, ZIF-8@GMA-PNIPAM 和 PNIPAM 在氮气中的 TGA 曲线图。图中可划分为 3 个失重区域,其中Ⅰ区是 25~100 ℃,该部分的热失重是样品中吸附的水分和挥发性小分子的脱除,可以看到,除 PNIPAM 均聚物外,其他 3 条曲线的热失重均小于 2%,证明杂化材料的制备过程中残留溶剂去除的比较彻底。Ⅱ区为 100~450 ℃,在 450 ℃时,PNIPAM 均聚物的热失重为 95.86%,剩余的固体部分逐渐形成稳定的炭质残留物,热失重曲线的下降趋于平缓,ZIF-8-NH_2 在该区域热稳定性良好,未表现出明显的热失重,ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 在Ⅱ区出现了明显的热分解,由于 PNIPAM 在 450 ℃时已基本分解完成,而 ZIF-8-NH_2 晶体的热失重刚刚开始,因此可以推断,ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 在Ⅱ区出现的热分解分别是由 GMA 和 PNIPAM 引起的。当加

热到 450 ℃以后(Ⅲ区),ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 均保持持续的热分解,由于 PNIPAM 在 450 ℃前已分解完毕,因此可以推断,Ⅲ区的热失重为 ZIF-8-NH_2 晶体的热分解,ZIF-8-NH_2 表面功能化前后的热稳定性顺序为 ZIF-8@GMA-PNIPAM<ZIF-8@GMA<ZIF-8-NH_2,这与实验预期是一致的。由于 450 ℃时 PNIPAM 已经分解,而 ZIF-8-NH_2 骨架相对稳定,因此,可以通过 450 ℃的热失重计算接枝量,根据式(1)计算得出,GMA 在 ZIF-8-NH_2 晶体表面的接枝量为 3.91%,根据式(2)计算得出,PNIPAM 在 ZIF-8@GMA 晶体表面的接枝量为 19.32%。

$$(1-X)\times WL_{ZIF\text{-}8\text{-}NH_2}+X=WL_{ZIF\text{-}8@GMA}$$

$$X=(WL_{ZIF\text{-}8@GMA}-WL_{ZIF\text{-}8\text{-}NH_2})/(1-WL_{ZIF\text{-}8\text{-}NH_2}) \quad (1)$$

$$(1-Y)\times WL_{ZIF\text{-}8@GMA}+Y=WL_{ZIF\text{-}8@GMA\text{-}PNIPAM}$$

$$Y=(WL_{ZIF\text{-}8@GMA\text{-}PNIPAM}-WL_{ZIF\text{-}8@GMA})/(1-WL_{ZIF\text{-}8@GMA}) \quad (2)$$

式中:X——GMA 在 ZIF-8@GMA 中的占比;Y——PNIPAM 在 ZIF-8@GMA-PNIPAM 杂化材料中的占比;WL——不同材料在 450 ℃时的热失重。

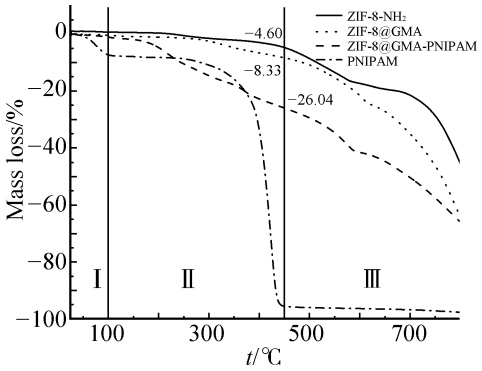


Fig. 6 TGA curves of ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA, ZIF-8@GMA-PNIPAM and PNIPAM

2.7 GPC 分析

为验证聚合反应的可控性,采用 GPC 对溶液中形成的 PNIPAM 进行了相对分子质量及分子量分布测试,结果如 Tab.3 所示。利用^{1}H-NMR 跟踪了产物的转化率(Fig.7)。从 Tab.3 和 Fig.7 中可以看出,聚合物的分子量分布(PDI)为 1.23,分子量分布较窄,符合活性聚合的特征,反应液聚合 12 h 时的单体转化率为 71%,转化率较高。

Tab. 3 Number average molecular weight ($\overline{M}_n$), weight average molecular weight ($\overline{M}_w$), molecular weight distribution (PDI) and monomer conversion (Conv.) of PNIPAM formed in solution

Entry	Reaction time/h	$\overline{M}_n$[a]×10^{-3}	$\overline{M}_w$[b]×10^{-3}	PDI[c]	Conv.[d]/%
PNIPAM	12	8.8	10.88	1.23	71

[a] M_n, [b] M_w and [c] PDI(M_w/M_n) are determined through GPC using standard polystyrene as reference; [d] Conv.: monomer conversion is evaluated via ^{1}H-NMR (Fig.7)

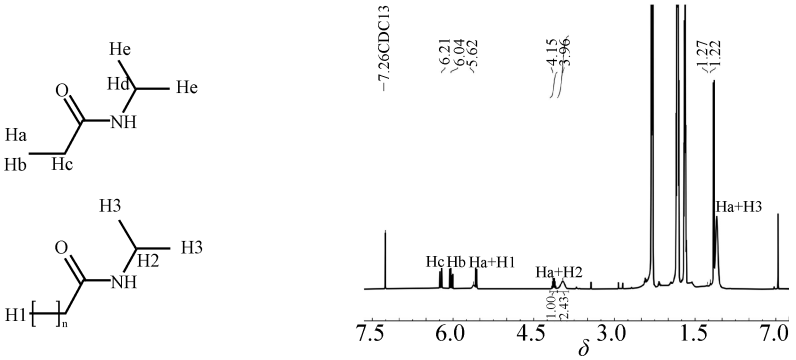


Fig. 7 ^{1}H-NMR spectrum of the supernatant after centrifugal separation

2.8　温度敏感性

PNIPAM 的低临界溶解温度(LCST)为 32 ℃[23],期望在 ZIF-8-NH_2 基体上引入 PNIAPM 可以获得具有温敏性的 MOFs 材料,为初步验证 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的温度敏感性,将 ZIF-8-NH_2 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM 分散于水中,观察其在 20 ℃和 50 ℃水中的分散性和稳定性(Fig.8)。在 20 ℃和 50 ℃时,ZIF-8-NH_2 均因其疏水性表现出聚集倾向,无法形成稳定均一的分散体系,静置后迅速沉降。经过改性的 ZIF-8@GMA-PNIPAM 在 20 ℃水中分散性和稳定性良好,当温度达到 50 ℃时,由于 PNIPAM 链上的酰胺基团和水分子形成的氢键断裂,疏水性异丙基暴露,表现出明显的疏水性,分散液的浑浊度显著升高,静置后发生聚集沉降,展现了明显的温度敏感性。

为了进一步探究 ZIF-8@GMA-PNIPAM 的温度敏感性,通过 DLS 测试了 ZIF-8@GMA-PNIPAM 在 25 ℃和 45 ℃水中的粒径以测试其在不同温度的分散和聚集状态,结果如 Fig.9 所示。从图中可以看出,ZIF-8@GMA-PNIPAM 在 25 ℃水中的粒径集中分布在 800~1200 nm 左右,这归因于 PNIPAM 链上的酰胺基团和水分子形成了氢键,分子链舒展,从而表现出较大的粒径;45 ℃水中的粒径集中分布在 100~150 nm 左右,明显小于 25 ℃水中的粒径,这是由于随着温度升高,PNIPAM 链上的酰胺基团和水分子形成的氢键断裂,疏水性的异丙基暴露并相互聚集,ZIF-8@GMA-PNIPAM 中的 PNIPAM 分子链折叠收缩,ZIF-8@GMA-PNIPAM 粒子脱水塌缩,从而使粒径显著减小。DLS 测试结果进一步证实了 ZIF-8@GMA-PNIPAM 材料的温度敏感性。

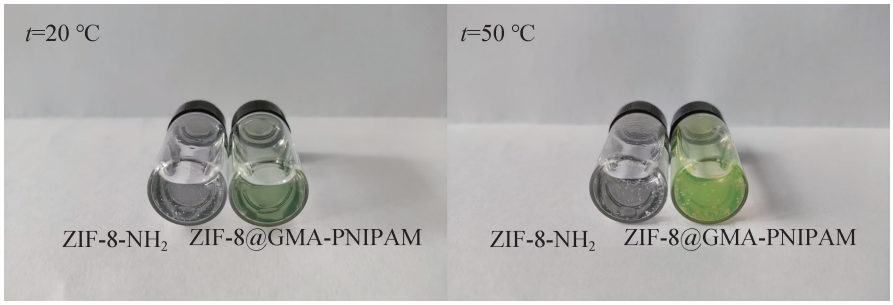


Fig. 8　Dispersion of ZIF-8@GMA-PNIPAM in water at different temperatures

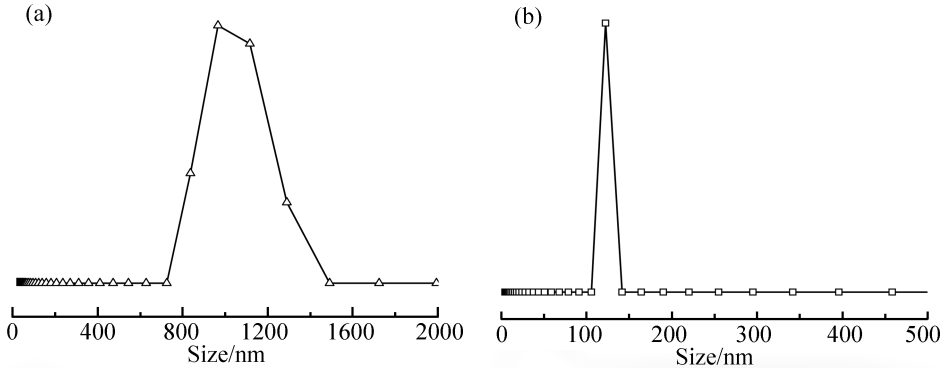


Fig. 9　Particle size distribution curve of ZIF-8@GMA-PNIPAM at (a) 25 ℃ and (b) 45 ℃

3　结论

本文提出了一种基于 PET-RAFT 聚合的 MOFs 表面功能化改性新策略,成功构建了具有显著温度响应特性的 ZIF-8@GMA-PNIPAM 杂化材料。研究结果表明,该温和的改性方法在有效实现 PNIPAM 表面接枝的同时,完整保留了 ZIF-8 基体规整的菱形十二面体形貌及其固有的晶体骨架结构,克服了传统改性易破坏 MOFs 结构的难题。FT-IR 和 XPS 测试表明,成功制备了 ZIF-8-NH_2, ZIF-8@GMA 和 ZIF-8@GMA-PNIPAM。XRD 与 SEM 结果表明,经

过化学修饰后,ZIF-8@GMA-PNIPAM 仍保持规整的菱形十二面体形貌,且其固有的晶体骨架结构未受破坏。通过^{1}H-NMR 和 GPC 测试验证聚合的可控程度,结果表明,溶液中形成的 PNIPAM 分子量分布为 1.23,分子量分布较窄,符合活性聚合特征,聚合转化率为 71%,转化率较高。通过 DLS 测试以及不同温度水中的分散性实验证实,ZIF-8@GMA-PNIPAM 具有较好的温度敏感性,在低临界溶解温度上下呈现显著的亲疏水转变特征。本文通过 PET-RAFT 聚合方法对 MOFs 进行了合成后修饰,对进一步拓展 MOFs 的合成后修饰途径,拓宽 MOFs 的应用范围具有重要意义。

参考文献:

[1] 陈彰旭, 孟凡莉, 张丽丹, 等. 磁性 ZIF-8/石墨烯气凝胶制备及油水分离性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(4): 137-146.
Chen Z X, Meng F L, Zhang L D, *et al*. Preparation of magnetic ZIF-8/graphene aerogel for oil-water separation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(4): 137-146.

[2] Xu K, Zhang S, Zhuang X, *et al*. Recent progress of MOF-functionalized nanocomposites: from structure to properties[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2024, 323: 103050.

[3] Hayat A, Rauf S, Al Alwan B, *et al*. Recent advances in MOFs and MOF-based composites: synthesis, properties, and applications[J]. Materials Today Energy, 2024, 41: 101542.

[4] 汪铮, 张琦, 王阳阳, 等. 磁性 MOFs 复合材料(Fe_3O_4@HKUST-1)的制备及其对 U(Ⅵ)的吸附研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(1): 55-62.
Wang Z, Zhang Q, Wang Y Y, *et al*. Fabrication of Fe_3O_4@HKUST-1 composite for U(Ⅵ) removal[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2019, 32(1): 55-62.

[5] Subhadarshini A, Nanda B. Zeolitic imidazolium framework (ZIF-8) and their derivative-based materials for antibacterial study: a comprehensive review[J]. Discover Materials, 2025, 5: 1-22.

[6] Figueroa Q L, Villalgordo H D, Delgado M J J, *et al*. Post-synthetic surface modification of metal-organic frameworks and their potential applications[J]. Small Methods, 2023, 7: 2201413.

[7] Wu W, Liu J, Lin X, *et al*. Dual-functional MOFs-based hybrid microgel advances aqueous lubrication and anti-inflammation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 644: 200-210.

[8] Shi M, Huang R, Qi W, *et al*. Synthesis of superhydrophobic and high stable Zr-MOFs for oil-water separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 602: 125102.

[9] Nagata S, Kokado K, Sada K. Metal-organic framework tethering pH- and thermo-responsive polymer for ON-OFF controlled release of guest molecules[J]. CrystEngComm, 2020, 22: 1106-1111.

[10] Zhu H, Wang L, Jie X, *et al*. Improved interfacial affinity and CO_2 separation performance of asymmetric mixed matrix membranes by incorporating postmodified MIL-53(Al)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 22696-22704.

[11] You J, Cao X, Wu Z, *et al*. Block copolymers as highly effective dispersant for high solid content SiO_2 with wide pH tolerability in aqueous[J]. European Polymer Journal, 2024, 208: 112893.

[12] 李德玲, 王丽红, 马俊霄. 二硫代酯对 SiO_2 表面甲基丙烯酸甲酯可逆加成-断裂链转移聚合的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(8): 38-41.
Li D L, Wang L H, Ma J X. The effect of dithioester on RAFT polymerization of methyl methacrylate grafted onto SiO_2[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(8): 38-41.

[13] Kaur R, Rana S, Mehra P, *et al*. Surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (SI-RAFT) to produce molecularly imprinted polymers on graphene oxide for electrochemical sensing of methylparathion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 49889-49901.

[14] Soleymani M, Fatoorehchi H. Propulsion of Au nanorod@TiO_2/PNIPAm copolymer Janus nanomotors under the influence of visible/NIR-light via the self-electrophoretic propulsion mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 686: 133388.

[15] Pourjavadi A, Kohestanian M, Streb C. pH and thermal dual-responsive poly (NIPAM-co-GMA)-coated magnetic nanoparticles via surface-initiated RAFT polymerization for controlled drug delivery[J]. Materials Science and Engineering: C, 2020, 108: 110418.

[16] Peng W, Cai Y, Fanslau L, *et al*. Nanoengineering with RAFT polymers: from nanocomposite design to applications[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 6198-6229.

[17] Xu J, Jung K, Atme A, *et al*. A robust and versatile photoinduced living polymerization of conjugated and unconjugated monomers and its oxygen tolerance[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136: 5508-5519.

[18] Xu J, Shanmugam S, Duong H T, *et al*. Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition-fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 5615-5624.

[19] Lu L, Yang N, Cai Y. Well-controlled reversible addition-fragmentation chain transfer radical polymerisation under ultraviolet radiation at ambient temperature[J]. Chemical

Communications, 2005, 42: 5287-5288.

[20] Yuan S, Feng L, Wang K, *et al*. Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1704303.

[21] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. Macromolecules, 2002, 35: 6754-6756.

[22] Park K S, Ni Z, Côté A P, *et al*. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103: 10186-10191.

[23] Heskins M, Guillet J E. Solution properties of poly (N-isopropylacrylamide)[J]. Journal of Macromolecular Science-Chemistry, 1968, 2: 1441-1455.

Preparation and Properties of ZIF-8@Temperature-Sensitive Polymer Based on Photoinduced Electron/Energy Transfer Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

Hongye Li, Pengpeng Li, Zi'an Wang, Liping Wang, Guang Li

(*College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China*)

ABSTRACT: Metal-organic frameworks (MOFs) have broad application prospects in the fields of catalysis, adsorption separation, *etc*. However, the single function of MOFs limits their application scope. To broaden their application scope, this paper proposed a surface modification strategy based on non-homogeneous photoinduced electron/energy transfer reversible addition-fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization. Firstly, the MOFs material ZIF-8-NH_2 was synthesized via self-assembly of metal ions and organic ligands, and then ZIF-8@GMA was obtained by the reaction of NH_2 in ZIF-8-NH_2 and the epoxy group in glycidyl methacrylate (GMA), thereby bonding GMA containing double bonds to the surface of ZIF-8-NH_2. Then, the ZIF-8@GMA-PNIPAM hybrid materials were prepared by PET-RAFT, using ZIF-8@GMA and N-isopropylacrylamide (NIPAM) as monomers. The results confirm that ZIF-8-NH_2 and ZIF-8@GMA-PNIPAM are successfully synthesized, and their crystal structures are not damaged during the surface modification of ZIF-8-NH_2. The DLS test further confirms confirms the temperature sensitivity of the ZIF-8@GMA-PNIPAM material. When the temperature is below the lower critical solution temperature (LCST), the material exhibits good dispersibility in water. Upon temperature elevation above the LCST, the PNIPAM segments undergo curling and collapse, leading to material agglomeration and thereby achieving a reversible response to thermal stimulation. This study not only prepares MOF-based hybrid materials with temperature-sensitive properties but also provides a mild, controllable new strategy for the surface functionalization design of MOF materials.

Keywords: metal-organic frameworks; non-homogeneous photoinduced electron/energy transfer reversible addition-fragmentation chain transfer; N-isopropylacrylamide; temperature sensitivity; glycidyl methacrylate; hybrid materials