

# MOF 基高强度荧光水凝胶的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.02.007

许月 张凡

郭建明 汤力

汤建新

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

**摘要:** 针对传统荧光水凝胶力学性能差的问题, 基于纳米增韧策略, 以琼脂 (Agar) 为第一网络, 聚丙烯酰胺 (PAAM) 为第二网络, 具有荧光特性的纳米金属有机框架— $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  为纳米增韧剂, 经过加热—冷却—光聚合的方法制备了高强度的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶。采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、动态光散射仪表征了  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的结构与粒径, 电子万能试验机测试了纳米复合荧光水凝胶的机械性能, 荧光分光光度计测试了纳米复合荧光水凝胶的荧光性能。研究表明, 该凝胶具有高力学强度 (拉伸应力为 1.0 MPa, 拉伸应变为 960%), 并在 450 nm 光激发下表现出较强的荧光性质。 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶为制备具有高力学性能的荧光水凝胶提供了新思路, 促进了荧光水凝胶的应用与发展。

**关键词:** 金属有机框架; 荧光水凝胶; 双网络; 聚丙烯酰胺

**中图分类号:** TB334

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2023)02-0050-09

**引文格式:** 许月, 张凡, 郭建明, 等. MOF 基高强度荧光水凝胶的制备及性能 [J]. 包装学报, 2023, 15(2): 50-58.

## 1 研究背景

荧光水凝胶是将荧光材料 (如有机荧光染料、上转换纳米颗粒和碳量子点等) 引入水凝胶, 荧光材料与聚合物基质建立各种复杂的相互作用 (如氢键、静电相互作用和范德华力等), 形成具有荧光特性的高分子凝胶。这类凝胶能够在目标刺激下发生荧光强度或颜色的改变<sup>[1-8]</sup>。近年来, 研究人员开发出了多种不同类型响应机制的荧光水凝胶传感探针, 并应用于各类目标分析物的检测, 它们表现出了良好的荧光稳定性与检测便捷性<sup>[9-10]</sup>。但水凝胶的三维结构网络

与荧光材料之间缺乏相互作用机制, 从而导致传统荧光水凝胶的力学性能较差; 且荧光材料较差的分散性会造成水凝胶微区受力不均匀, 在外力作用下易诱发破损断裂, 造成宏观力学性能下降, 严重限制了荧光水凝胶的实际应用。因此, 制备高强度的荧光水凝胶是目前亟待解决的问题。

金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 也被称为多孔配位聚合物, 由中心金属离子或团簇与有机配体通过自组装相互链接形成, 是一类具有稳定骨架结构、丰富孔隙度和多功能特性的多孔晶体材料<sup>[11-16]</sup>。其中, 拉瓦希尔框架 (MIL) 中

**收稿日期:** 2022-12-25

**基金项目:** 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (21C0425)

**作者简介:** 许月 (1998-), 女, 湖南常德人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为柔性驱动器,

E-mail: westbrook123666@163.com

**通信作者:** 汤力 (1988-), 男, 湖南张家界人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事软物质功能材料的开发与应用研究,

E-mail: 308926207@qq.com

的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  作为典型的发光 MOF 材料, 其在水溶液中具有较好的稳定性, 能够与水凝胶复合形成稳定的纳米复合水凝胶<sup>[17-18]</sup>。由于 MOF 的高内表面积、纳米尺寸和多官能团等特点,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  通过纳米增韧机理能够与聚合物基质建立多种复杂的相互作用(如氢键、静电相互作用和范德华力等), 显著增强了复合水凝胶的机械性能, 同时仍能保持其光致发光性能<sup>[19]</sup>。

本研究利用  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒在溶液中的荧光性质, 采用加热-冷却-光聚合的一锅法, 使其与高强度的琼脂/聚丙烯酰胺 (Agar/PAAM) 双网络水凝胶复合, 制备得到了一种高强度的纳米复合荧光水凝胶  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}/\text{Agar/PAAM}$ 。利用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、动态光散射仪、电子万能试验机、荧光分光光度计等表征了纳米颗粒和纳米复合荧光水凝胶的化学结构、力学性能以及荧光性能。 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的纳米尺寸效应一定程度上增强了 Agar/PAAM 水凝胶之间的相互作用, 提升了  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}/\text{Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶的机械性能, 拓宽了传统荧光水凝胶的应用领域。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂、设备与仪器

#### 1) 主要试剂

琼脂 (Agar, 分析纯) 购于西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 丙烯酰胺 (acrylamide, AAM)、2-羟基-4-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (代号为 I2959)、2-氨基对苯二甲酸 ( $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ )、氢氧化钠 (NaOH)、六水合氯化铝 ( $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 均为分析纯, 购于阿拉丁试剂有限公司; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (N, N'-methylene bisacrylamide, MBA), 分析纯, 购于北京百灵威科技有限公司; 实验用水均为去离子水。

#### 2) 主要设备与仪器

电子天平, FA1004 型, 力辰科技制造有限公司; 电热鼓风干燥箱, 101-0BS 型, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 数显智能控温磁力搅拌器, SZCL-3B 型, 巩义市予华仪器有限责任公司; 生化培养箱, SPX-100B-Z 型, 上海博迅实业有限公司; 数控超声波清洗器, KQ3200DE 型, 昆山市超声仪器有限公司; 电子万能试验机, AGS-X 型, 日本岛津公司;

台式高速离心机, TG16-WS 型, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; 荧光分光光度计, F7100 型, 日本日立公司; 真空干燥箱, DZ-2BCII 型, 天津泰斯特仪器有限公司; 激光粒度分析仪, Bettersize2600 型, 丹东百特仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, Tensor II 型, 德国布鲁克公司。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ 纳米颗粒的制备

$\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒的制备原理如图 1 所示。制备过程的具体步骤如下:

1) 称取 3.76 g  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$  和 0.40 g NaOH 于 50 mL 锥形瓶中, 加入 30 mL 去离子水, 超声 10 min, 得到  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$  溶液; 同时称取 5.00 g  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  于 50 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 去离子水, 搅拌溶解得到  $\text{AlCl}_3$  溶液。

2) 在转速为 500 r/min 的磁搅拌下, 将制备得到的  $\text{AlCl}_3$  溶液滴入  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$  溶液中, 室温下进一步搅拌 24 h。

3) 将搅拌后的溶液在 10 000 r/min 转速下离心 3 min, 用胶头滴管吸除上清液和表面果冻状物质, 再用去离子水离心洗涤重复 10 次后, 获得淡黄色沉淀, 于 150 °C 下真空干燥 20 h。

4) 将干燥后的固体研磨, 得到均匀淡黄色  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒, 避光保存备用。

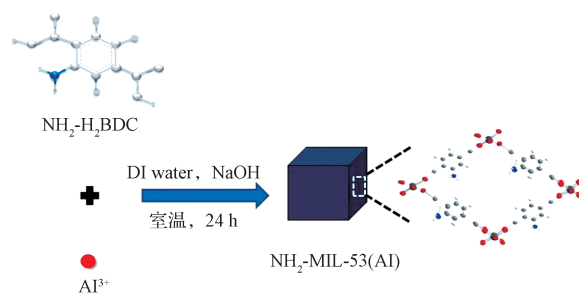


图 1  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒制备示意图

Fig. 1 Preparation of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  nanoparticles

#### 2.2.2 Agar/PAAM 双网络水凝胶的制备

在 I2959、MBA 和去离子水用量一定的条件下, 通过调整 Agar 与 AAM 的用量 (见表 1 的原料配比), 制备一系列 Agar/PAAM 双网络水凝胶。其中, I2959、MBA 的摩尔分数分别为 AAM 物质的量的 2.0% 和 0.1%。

Agar/PAAM 双网络水凝胶制备过程如图 2 所示。首先, 按上述配比分别称取原料, 在 95 °C 的油浴锅



中搅拌 10 min, 待所有反应物全部溶解, 得到微黄色澄清的预聚液。然后, 在 90 °C 下将预聚液超声 30 s, 趁热迅速注射进厚度为 1 mm 的自制玻璃模具中, 自然冷却至室温。最后, 在紫外灯下光照聚合 0.5 h 得到 Agar/PAAM 双网络水凝胶。

表 1 Agar/PAAM 双网络水凝胶的原料配比

Table 1 Raw material ratios of Agar/PAAM double network hydrogels

| H <sub>2</sub> O<br>质量/g | Agar<br>质量/g | AAM<br>质量/g | I2959 摩尔<br>分数/% | MBA 摩尔<br>分数/% |
|--------------------------|--------------|-------------|------------------|----------------|
| 2.5                      | 0.1          | 2.4         | 2.0              | 0.1            |
| 2.5                      | 0.2          | 2.3         | 2.0              | 0.1            |
| 2.5                      | 0.3          | 2.2         | 2.0              | 0.1            |
| 2.5                      | 0.4          | 2.1         | 2.0              | 0.1            |

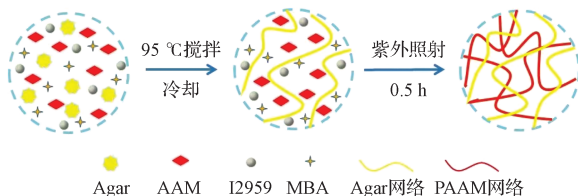


图 2 Agar/PAAM 双网络水凝胶的制备示意图

Fig. 2 Preparation of Agar/PAAM double network hydrogels

### 2.2.3 纳米复合荧光水凝胶的制备

NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶制备过程如图 3 所示。首先, 将 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒超声分散于水溶液中, 得到 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 分散液 (质量分数为 0.025%~0.100%), 再加入 0.40 g Agar、2.10 g AAM 以及 AAM 物质的量 2.0% 的 I2959 和 0.1% 的 MBA, 在 95 °C 的油浴锅中搅拌 10 min 至所有反应物全部溶解, 得到预聚液。然后, 在 90 °C 下超声 30 s, 趁热迅速注射进厚度为 1 mm 的自制玻璃模具中, 自然冷却至室温。最后, 转移至紫外灯下聚合 2 h 即可得到 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶。

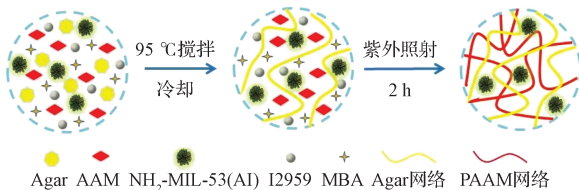


图 3 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶的制备示意图

Fig. 3 Preparation of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/Agar/PAAM nanocomposite fluorescent hydrogels

## 2.3 测试与测定

### 2.3.1 红外光谱测试

采用溴化钾 (KBr) 压片法, 将制得的 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒样品进行傅里叶红外光谱 (FT-IR) 测试, 测试范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>。

### 2.3.2 动态光散射测试

将 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒分散于水溶液中得到 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 分散液, 进行动态光散射 (DLS) 测试, 测量纳米颗粒的粒径分布。

### 2.3.3 X 射线衍射测试

将干燥后的 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒进行 X 射线衍射 (XRD) 测试, 2θ 在 5~55° 范围内对纳米颗粒样品的晶体结构进行表征。

### 2.3.4 力学性能测定

拉伸测试: 取制备好的水凝胶样品, 将样品用裁刀裁为宽度 4 mm、初始有效长度 17 mm、厚度 1 mm 的哑铃状样品。将哑铃状样品安装在电子万能试验机上, 测试时拉伸速度为 100 mm/min, 直至样品被拉断, 记录数据, 绘制应力-应变曲线。

拉伸应变 (ε) 公式为

$$\varepsilon = l/l_0, \quad (1)$$

式中:  $l_0$  为水凝胶试样的初始长度;  $l$  为水凝胶试样拉伸后的长度。

拉伸应力 (σ) 为试样单位面积上所受的拉力, 计算公式为

$$\sigma = F/A_0, \quad (2)$$

式中:  $F$  为拉力;  $A_0$  为水凝胶试样截面积。

### 2.3.5 荧光性能测定

1) NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒。将 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒在去离子水中分散, 用移液枪吸取适量水溶液于石英比色皿中, 用荧光分光光度计测试 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 水溶液的荧光性能。

2) NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶。将不同质量配比的纳米复合荧光水凝胶, 用剪刀分别裁剪成合适大小置于石英比色皿内, 用荧光分光光度计测试 450 nm 处纳米复合荧光水凝胶的发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒的表征

#### 3.1.1 XRD 分析

本研究对制备得到的 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 纳米颗粒

进行了 XRD 表征, 结果如图 4 所示。由图可知, 合成的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒在  $15^\circ$  和  $27^\circ$  两处有较高的特征峰, 这与已报道研究结论<sup>[20-21]</sup>一致, 且无明显的杂质峰存在, 表明成功合成了纯度较高的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒。

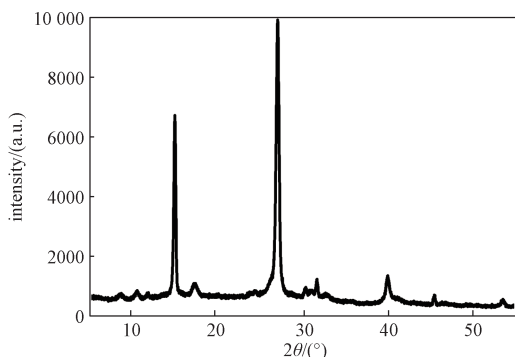


图 4  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒的 XRD 图

Fig. 4 XRD of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  nanoparticles

### 3.1.2 FT-IR 分析

为了探究  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒的结构, 本研究对其进行了 FT-IR 表征, 结果如图 5 所示。

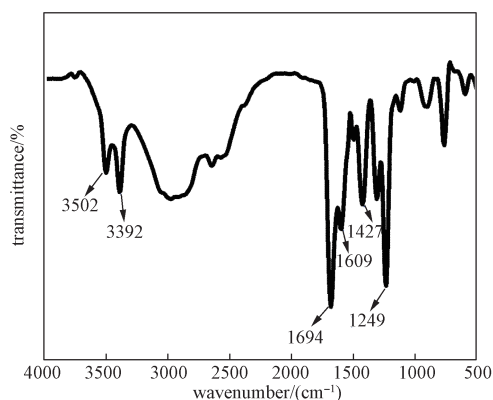


图 5  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒的 FT-IR 图

Fig. 5 FT-IR of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  nanoparticles

由图 5 可知, 谱图中  $3502\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰是由于 O—H 键表面吸附水的伸缩振动; 在  $3392\text{ cm}^{-1}$  和  $1694\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰则是由于 N—H 键表面吸附水的伸缩和振动;  $1249\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归因于 C—N 键弯曲;  $1609\text{ cm}^{-1}$  和  $1427\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归因于铝配位和游离的氨基对苯二甲酸的羧酸功能;  $1500\sim 1440\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归因于芳香环 C=C 骨架振动; 而  $1250\sim 955\text{ cm}^{-1}$  范围内的特征峰归因于芳香族碳氢化合物平面内的弯曲;  $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$  范围内的特征峰归因于芳香族碳氢键面外的弯曲。

### 3.1.3 DLS 分析

本研究对制备得到的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒进行了 DLS 表征, 粒径分布结果如图 6 所示。由图可知, 样品粒子的直径集中分布于  $100\sim 200\text{ nm}$ , 具有较窄的粒径分布和均匀的摩尔相, 能够提供更大的比表面积, 可以带来较好的吸附性能。

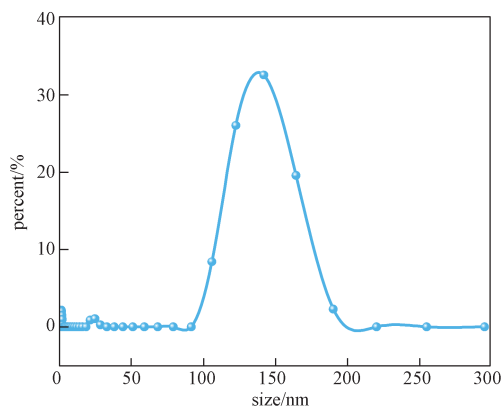
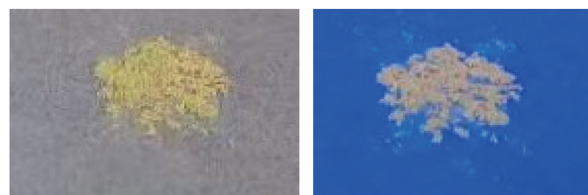


图 6  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒的粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  nanoparticles

### 3.2 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ 纳米颗粒的荧光性能

为了探究  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒的荧光性能, 本研究在可见光及紫外光照射下的纳米颗粒及其分散液进行对比分析, 结果如图 7 所示。



a)  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  颗粒在可见光下

b)  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  颗粒在紫外光下



c) 可见光下去离子水和  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散液

d) 紫外光下去离子水和  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散液

图 7  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒与分散液的荧光效果图

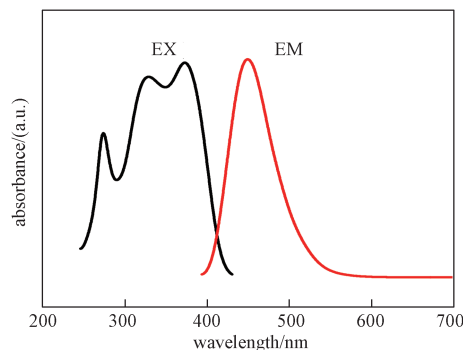
Fig. 7 Fluorescence effect of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  nanoparticles and dispersions



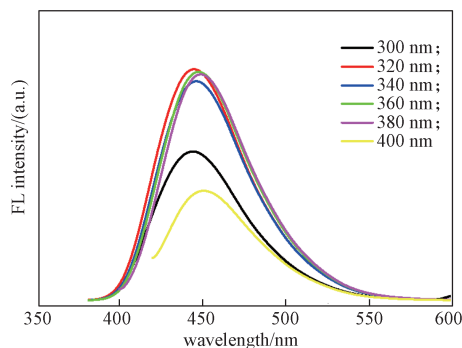
彩图

由图7可知,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒为淡黄色粉末, 固体状态在 365 nm 紫外照射下无明显荧光; 将其分散成水溶液后,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散液在 365 nm 紫外光照射下呈现出明显的蓝色荧光。这主要归因于固态  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散性差, 浓度过高导致自猝灭现象, 而在水介质中  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒能够均匀分散, 释放出荧光配体  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ , 从而产生明显的荧光信号。

本研究通过荧光光谱仪表征了  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的荧光性能, 所得的激发-发射光谱如图8所示。



a) 激发-发射光谱



b) 不同激发波长下的发射光谱

图8  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散液  
荧光光谱图

Fig. 8 Fluorescence spectrum of  
 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  dispersions



彩图

由图8a可以看出, 当激发波长 (EX) 为 300~400 nm 时,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  有一个较宽的吸收峰, 并在 320 nm 与 373 nm 有较大吸收; 荧光发射波长 (EM) 范围为 400~550 nm, 最强荧光发射波长为 450 nm。图8b为确定  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散液的最佳激发波长, 以波长间隔为 20 nm, 进一步对 300~400 nm 激发波长下  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  荧光强度进行检测,

发现当 EX 为 320 nm,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的荧光强度最大。因此, 本研究确定  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  分散液的最佳激发波长为 320 nm。

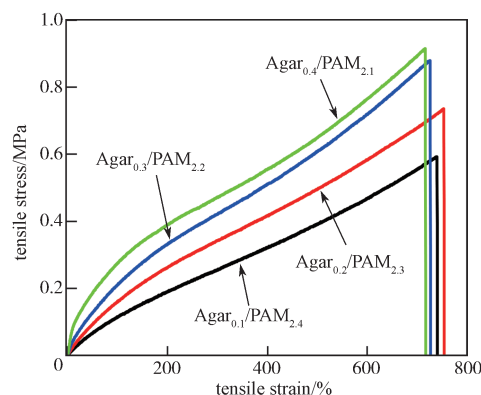
### 3.3 纳米复合荧光水凝胶的力学性能

#### 3.3.1 应力-应变分析

通过单轴拉伸测试, 研究了 Agar 与 AAM 不同质量配比得到的 Agar/PAAM 双网络水凝胶, 以及  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  含量不同的纳米复合荧光水凝胶的机械性能, 两者的应力-应变曲线如图9所示。

由图9a可知, 随着 Agar 用量由 0.10 g 增加至 0.40 g, AAM 用量由 2.40 g 减小至 2.10 g, 在拉伸应变无显著变化的情况下, 凝胶的拉伸应力由 0.6 MPa 增加至 0.9 MPa; 当 Agar 用量为 0.40 g, AAM 为 2.10 g 时, Agar/PAAM 水凝胶力学性能最好, 拉伸应力为 0.9 MPa, 拉伸应变为 720%。这可归因于第一网络单体浓度增加, 显著提升了双网络凝胶的刚性, 而第二网络由于单体浓度变化不大, 双网络水凝胶的拉伸性能变化不显著。

由图9b可知, 随着  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  质量分数由 0 增加至 0.1%,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶的应力与应变变化趋势保持一致, 呈现先增大后减小的趋势; 当  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的质量分数为 0.025% 时, 纳米复合荧光水凝胶具有最好的力学性能, 应力达到了 1.0 MPa, 应变达到了 960%。这可能是由于  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  浓度较低时, 纳米颗粒的加入能有效提高水凝胶的力学性能, 但当  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  浓度进一步增高时, 纳米颗粒会发生团聚, 不能均匀分散于 Agar/PAAM 双网络结构中, 削弱了聚合物之间的相互作用, 使原本致密的 Agar/PAAM 交联网络变得松散。



a) Agar/PAAM 双网络水凝胶



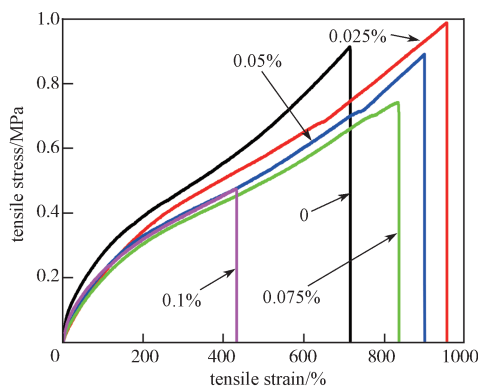
b)  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶

图 9 水凝胶拉伸应力-应变曲线

Fig. 9 Hydrogel tensile stress-strain curves

### 3.3.2 提取重物与拉伸测试分析

为了更直观展示  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶的力学性能,本研究制备了棍状纳米复合荧光水凝胶,并进行了提取重物与打结后的拉伸测试,结果如图 10~11 所示。

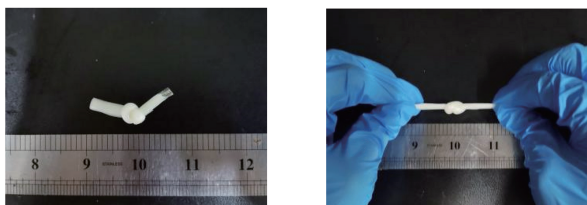
由图 10 可知,该水凝胶能够轻松提起 0.50 kg 和 1.25 kg 的反应釜,且能重复 3 次以上,不发生断裂。由此进一步证明了  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶具有优良的力学性能。

由图 11 可知,将棍状纳米复合荧光水凝胶打结,双手进行拉伸,荧光水凝胶未发生断裂,表现出良好的柔韧性,且在紫外光照射下能够发出稳定的蓝色荧光。



a) 0.50 kg 反应釜

b) 1.25 kg 反应釜

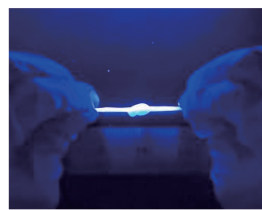
图 10  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶提取重物Fig. 10  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  nanocomposite fluorescent hydrogel for heavy substance extraction

a) 可见光下拉伸前

b) 可见光下拉伸后



c) 紫外光下拉伸前



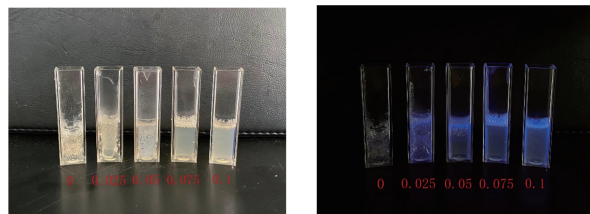
d) 紫外光下拉伸后

图 11  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶拉伸图Fig. 11  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  nanocomposite fluorescent hydrogel stretching diagram

彩图

### 3.4 纳米复合荧光水凝胶的荧光性能

以一次性比色皿为模具直接制备了添加不同含量纳米颗粒的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶,在 365 nm 紫外光下观察纳米复合荧光水凝胶的荧光性能,结果如图 12 所示,图中从左到右水凝胶的纳米颗粒质量分数依次为 0、0.025%、0.05%、0.075%、0.1%。由图可知,基于  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒所制备的荧光水凝胶在 365 nm 紫外灯下均能发出明显的蓝色荧光,且一定范围内荧光强度随着纳米颗粒浓度的增加而增加。



a) 可见光下

b) 365 nm 紫外光下

图 12  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶的荧光效果图Fig. 12 Fluorescence effect of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  nanocomposite fluorescent hydrogels

彩图

本研究在最佳激发波长 (320 nm) 下,进一步对添加不同含量纳米颗粒的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  纳米复合荧光水凝胶进行了荧光性能测试,结果如图 13 所示。

由图 13 可知,随着  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒含量的增加,纳米复合荧光水凝胶的荧光强度呈现先升高后降低的趋势;当  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的质量分数为 0.05% 时,荧光水凝胶的荧光强度最大。这可能是由于  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  作为典型 MIL 系列的 MOF 材料,具有优异的骨架结构和丰富的孔隙度,以及

均匀的摩尔相,适量的纳米颗粒,在高含水量的水凝胶内部能够很好地分散并附着于双网络水凝胶的聚合物网络结构上,并与之相互作用,从而提高了水凝胶基质的机械强度;但当纳米颗粒的质量分数超过 0.05% 时,大量的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  无法均匀分散于 Agar/PAAM 双网络水凝胶的网络结构中,降低了荧光水凝胶的透光度,同时高浓度的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  导致荧光自吸收/自发射效应增强,使得水凝胶荧光强度减弱。

此外,本研究还设计了多种不同图案的纳米复合荧光水凝胶,在可见光及 365 nm 紫外光下进行荧光性能对比,结果如图 14 所示。由图 14 可知,这些水凝胶在 365 nm 紫外光下都能够发出明显的蓝色荧光,且其荧光特性不受凝胶图案的影响,在可编程水凝胶领域展现了一定的应用潜力,进一步扩大了荧光水凝胶的应用领域。

胶的应用领域。

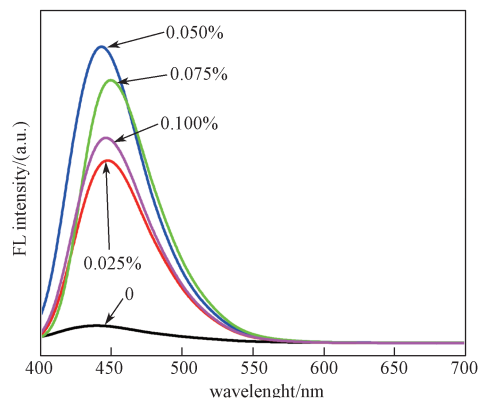


图 13  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶荧光光谱图

Fig. 13 Fluorescence spectra of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /Agar/PAAM nanocomposite fluorescent hydrogels



a) 3 种雪花图案 (可见光) b) 3 种雪花图案 (365 nm 紫外光) c) HUT 图案 (可见光) d) HUT 图案 (365 nm 紫外光)

图 14 不同图案纳米复合荧光水凝胶的荧光效果图

Fig. 14 Fluorescence effect of nanocomposite fluorescent hydrogels with different patterns



彩图

## 4 结论

本研究以 Agar/PAAM 双网络水凝胶为基础,引入具有荧光性质的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒,构建了一种高强度的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶。通过对  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒进行 XRD、FT-IR、DLS 表征,对纳米复合荧光水凝胶进行力学性能测试和荧光性能测试,得到以下结论。

1) FT-IR 和 DLS 结果表明,本研究制备的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒纯度较好,粒径集中分布在 100~200 nm。

2) 拉伸测试表明,随着  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒含量的不断增大,纳米复合荧光水凝胶的拉伸应力和拉伸应变均呈现出先增大后减小的趋势。当 Agar 用量为 0.40 g, AAM 用量为 2.10 g,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  纳米颗粒质量分数为 0.025% 时,纳米复合荧光水凝胶最大应力可达 1.0 MPa,应变可达 960%。

3) 荧光测试表明,当  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的质量分数为 0.05% 时,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶的荧光性能最强,且荧光性能稳定,不受凝胶图案编程的影响。

本研究制备的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /Agar/PAAM 纳米复合荧光水凝胶具有较高的力学性能、荧光性能稳定,为制备高强度的荧光水凝胶提供了新思路,拓展了荧光水凝胶在荧光传感领域的应用。

## 参考文献:

- [1] 黄江波. Agar/PAAM 双网络水凝胶的增强改性及其碳点荧光水凝胶的研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020. HUANG Jiangbo. Enhancing of Agar/Polyacrylamide Double Network Hydrogel and Study on Their Carbon Dots Modified Fluorescent Hydrogel[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020.

- [2] WEI S X, LI Z, LU W, et al. Multicolor Fluorescent Polymeric Hydrogels[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2021, 60(16): 8608–8624.
- [3] LE X X, SHANG H, WU S S, et al. Heterogeneous Fluorescent Organohydrogel Enables Dynamic Anti-Counterfeiting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(52): 2108365.
- [4] LIU S Q, WANG J, TANG F, et al. Aqueous Systems with Tunable Fluorescence Including White-Light Emission for Anti-Counterfeiting Fluorescent Inks and Hydrogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 55269–55277.
- [5] 王思棋. 响应性高强度水凝胶的制备、结构及性能探究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
- WANG Siqi. Preparation, Structure and Properties of Responsive High-Strength Hydrogels[D]. Changchun, Changchun University of Technology, 2021.
- [6] 范治平, 程萍, 张德蒙, 等. 天然高分子基刺激响应性智能水凝胶研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(21): 21012–21025.
- FAN Zhiping, CHENG Ping, ZHANG Demeng, et al. Progress on Stimulus Responsive Smart Hydrogels Based on Natural Polymers[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(21): 21012–21025.
- [7] JIA Y H, WANG J M, ZHAO L M, et al. A Double Responsive Fluorescent Platform for Sensing Heavy Metal Ions Based on a Dual-Emitting Fluorescent Covalent Organic Framework Hydrogel Film[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(37): 14352–14358.
- [8] 伍绍吉, 袁尘瑜, 汤建新, 等. 基于明胶的抗溶胀双网络水凝胶的制备及性能研究[J]. *湘潭大学学报(自然科学版)*, 2022, 44(1): 31–40.
- WU Shaoji, YUAN Chenyu, TANG Jianxin, et al. Preparation and Properties of Gelatin-Based Anti-Swelling Double Network Hydrogel[J]. *Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition)*, 2022, 44(1): 31–40.
- [9] 廖静文, 饶春兴, 王艳芹, 等. 双网络 Au NCs/HA/PVA 复合水凝胶的荧光示踪性能和力学性能[J]. *材料研究学报*, 2022, 36(2): 107–113.
- LIAO Jingwen, RAO Chunxing, WANG Yanqin, et al. Fluorescent Tracing Abilities and Mechanical Properties of Au NCs/HA/PVA Composite Hydrogel[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2022, 36(2): 107–113.
- [10] 王辉. Agar/pAM-AAc@碳点荧光复合水凝胶的制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2021.
- WANG Hui. Preparation and Characterization of Agar/pAM-AAc@CDs Fluorescent Composite Hydrogels[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2021.
- [11] 饶春兴, 廖静文, 张雪慧, 等. 荧光水凝胶传感器及传感响应机制研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(5): 21010130. [2022–10–22]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20220424.1904.020.html>.
- RAO Chunxing, LIAO Jinwen, ZHANG Xuehui, et al. A Review of Fluorescent Polymeric Hydrogels as Sensors and Their Sensing Mechanisms[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(5): 21010130. [2022–10–22]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20220424.1904.020.html>.
- [12] 韩魏燕. 金属有机框架复合凝胶的制备及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
- HAN Weiyan. Preparation and Properties Research of Metal-Organic Framework Composite Hydrogel[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2021.
- [13] 范艳, 侯博. 金属有机框架(MOFs)材料在染料吸附领域的研究进展[J]. *化学世界*, 2022, 63(3): 178–184.
- FAN Yan, HOU Bo. Research Progress of Metal Organic Frameworks (MOFs) in Dye Adsorption[J]. *Chemical World*, 2022, 63(3): 178–184.
- [14] 杨宇州, 李政, 黄艳凤, 等. MOF 基水凝胶材料的制备及其应用[J]. *化学进展*, 2021, 33(5): 726–739.
- YANG Yuzhou, LI Zheng, HUANG Yanfeng, et al. Preparation and Application of MOF-Based Hydrogel Materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(5): 726–739.
- [15] 吕炫汉. 仿贻贝还原氧化石墨烯/铁基 MOF 多功能水凝胶及其对皮肤修复的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- LÜ Xuanhan. Polydopamine Reduced GO/MIL-53(Fe) Based Self-Adhesive, Conductive Hydrogel for Wound Repair[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2021.
- [16] 姚佳伟, 冯瑞瑄, 牛一凡, 等. 纳米碳材料/热塑性树脂层间增韧热固性树脂基复合材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 528–543.
- YAO Jiawei, FENG Ruixuan, NIU Yifan, et al. Research Progress of the Interleaved Thermoset Composites by Carbon Nanomaterials/Thermoplastic Resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 528–543.
- [17] 谢少文. 高强韧、自修复刺激变色水凝胶的制备及包装防伪中的应用[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2020.
- XIE Shaowen. Synthesis and Anti-Counterfeiting Packaging Application of Toughness and Self-Healing Stimulus-Response Hydrogel[D]. Zhuzhou: Hunan

- University of Technology, 2020.
- [18] ZHANG L, WANG J, DU T, et al.  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  Metal-Organic Framework as the Smart Platform for Simultaneous High-Performance Detection and Removal of  $\text{Hg}^{2+}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(19): 12573–12581.
- [19] TANG L, GONG L, XU Y, et al. Mechanically Strong Metal-Organic Framework Nanoparticle-Based Double Network Hydrogels for Fluorescence Imaging[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(1): 1348–1355.
- [20] ZHAO H N, XING Z P, SU S Y, et al. Gear-Shaped Mesoporous  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/CdS}$  P-N Heterojunctions as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120106.
- [21] QIN Y Y, WANG Q Y, GE J L, et al. Microwave Ultrasound-Assisted Synthesis of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  for Fluorescence Detection of Organosulfur Compounds in Model Fuel[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 132: 108828.
- (责任编辑: 李玉华)

## Preparation and Properties of MOF-Based High Intensity Fluorescent Hydrogels

XU Yue, ZHANG Fan, GUO Jianming, TANG Li, TANG Jianxin

( College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Aiming at the problem of poor mechanical properties of traditional fluorescent hydrogels, based on the nano-toughening strategy, with Agar as the first network, polyacrylamide (PAAM) as the second network, and  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  as the nano-toughening agent with fluorescence characteristics,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  high strength nanocomposite fluorescent hydrogels were prepared by heating-cooling-photopolymerization. The structure and particle size of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and dynamic light scattering, the mechanical properties of the hydrogel were tested by a universal testing machine, and the fluorescence properties of the hydrogel were tested by a fluorescence spectrophotometer. The results show that the gel has high mechanical strength (tensile stress was 1.0 MPa, tensile strain was 960%), and exhibits strong fluorescence properties under 450 nm photoexcitation. The  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)/Agar/PAAM}$  nanocomposite fluorescent hydrogels provide a new idea for the preparation of fluorescent hydrogels with high mechanical properties and promote the application and development of fluorescent hydrogels.

**Keywords:** metallic-organic framework; fluorescent hydrogels; double network; acrylamide