

# 金属有机骨架逐层生长法制备 PET@CuBTC 分级多孔纳米纤维的研究

田鹏,李翔,赵伟,张鑫,克力木·吐鲁干\*

(新疆大学智能制造现代产业学院先进制膜技术实验室,新疆乌鲁木齐840046)

**摘要:**以水相合成 CuBTC 的方法为基础,通过简单、低成本的逐层生长法制备 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)@CuBTC 复合纤维膜。采用静电纺丝和后处理两步成功控制 PET 纤维的表面形貌,通过调节生长周期控制 CuBTC 生长尺寸形貌,制备了纤维直径均匀、比表面积高、骨架晶体层致密牢固且尺寸适中的 PET@CuBTC 复合纤维膜。结果表明,该方案有效解决了粉末形态 MOF 应用受限的问题,并证明其在高效过滤及抑菌方面具有潜在应用价值。

**关键词:**静电纺丝;多孔结构;原位生长;CuBTC;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0132-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.025

## Preparation of PET@CuBTC hierarchical porous nanofibers by layer-by-layer strategy of metal-organic frameworks

TIAN Peng, LI Xiang, ZHAO Wei, ZHANG Xin, KELIMU Tulugan\*

(Advanced Membrane Manufacturing Technology Laboratory, College of Intelligent Manufacturing and Modern Industries, Xinjiang University, Urumqi 840046, China)

**Abstract:** Polyethylene terephthalate (PET)@CuBTC composite fiber membranes are prepared through a simple, low-cost layer-by-layer growth method based on CuBTC, which is made via aqueous phase synthesis method. Surface morphology of PET fibers produced is successfully controlled through two steps of electrospinning and post-treatment. The growth size and morphology of CuBTC is controlled through adjusting the growth cycle, and PET@CuBTC composite fiber membranes with uniform fiber diameter, high specific surface area, and dense, firm and moderate size of backbone crystal layer are prepared. Results show that this scheme effectively solves the problem that the powder form of MOF limits its application, and demonstrates the potential application value of PET@CuBTC composite fiber membranes in high efficiency filtration and bacterial inhibition.

**Key words:** electrospinning; porous structure; in situ growth; CuBTC; polyethylene terephthalate

在过去的20年里,由金属节点和有机配位体构建的金属有机骨架(MOF)作为一种新兴的多孔材料,广泛应用于过滤<sup>[1]</sup>、气体储存<sup>[2]</sup>、吸附分离<sup>[3]</sup>、抗菌<sup>[4]</sup>、储能<sup>[5]</sup>、催化<sup>[6]</sup>、蓄水<sup>[7]</sup>和药物释放<sup>[8]</sup>等领域。MOF材料由于其极高的比表面积、稳定性、可调节孔径、多样化的有机配体与微观结构,大幅促进了纳米材料和多孔材料的发展<sup>[9]</sup>。但是,之前MOFs的研究大多为粉状或颗粒状,由于粉尘污染、缺乏韧性、可回收性差等问题,极大地限制了其应用发展。为了解决上述问题急需开发MOF-聚合物复合材料<sup>[10]</sup>,以满足实际应用的需求。

电纺纳米纤维具有高比表面积、柔性、纳米尺寸、纤维形貌易调控、成本低廉等优点,被大量用于组装各种纳米材料。目前通过静电纺丝已成功制备出串珠纤维、中空纤维、多孔纤维、带状纤维和芯壳

纤维等形貌各异的功能纤维<sup>[11]</sup>。其中多孔纤维由于其制备简单、极高的比表面积,可以为后续金属骨架生长提供更多结合位点。传统的静电纺丝多孔纤维制备机理本质上是通过溶液体系控制聚合物凝固的过程<sup>[12]</sup>。该方法由于对温度及湿度等环境因素具有较高要求,不适宜推广至大规模生产应用。因此,采用溶剂诱导重结晶后处理的方法制备多孔纤维,通过调整纺丝参数与后处理溶液体系控制纤维形貌。

目前制备MOF-电纺纤维复合膜主要有2种方法:将MOF添加至纺丝前驱体溶液中共同纺丝的混纺法<sup>[13-14]</sup>和通过键合将MOF生长至纤维基材表面的原位生长法<sup>[15]</sup>。混纺法中MOF骨架通过物理作用嵌入在纤维内,存在纤维形貌差、MOF利用率低、结合不稳定等缺点。原位生长法可以有效解决上述

收稿日期:2024-01-22;修回日期:2024-08-02

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(202107120010)

作者简介:田鹏(1998-),男,硕士生,研究方向为静电纺丝纳米纤维,asd1016715897@163.com;克力木·吐鲁干(1986-),男,博士,讲师,研究方向为先进制膜技术,通讯联系人,kream0401@163.com。

问题,但在之前研究中原位生长大部分需要通过水热反应完成,成本较高,不适合大规模生产。因此需要一种成本低廉、过程简单的方法来设计和制造 MOF 复合纳米膜。

CuBTC 是应用最广泛的 MOF 材料之一,已有研究人员成功将 CuBTC 原位生长至各类纤维表面,但均需要对纤维基材进行羧甲基化处理,为骨架生长提供结合位点 CuBTC 原位生长。因此,笔者选择 PET 作为基材,在常温、常压条件下完成 CuBTC 的生长。通过控制生长周期与溶液体系的逐层生长法调整尺寸形貌,成功制备尺寸适中、生长均匀、致密的 CuBTC 晶体层。

## 1 试剂与仪器

主要试剂:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三氟乙酸(TFA)、二氯甲烷(DCM)、无水乙醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、三水合硝酸铜[ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]、均苯三甲酸(BTC)、二甲基甲酰胺(DMF)。

主要仪器:TL-BM300 静电纺丝机,深圳市通力微纳科技有限公司生产;DLAB MS-H-PRO 恒温磁力搅拌器,北京大龙仪器有限公司生产;FS-1500T 超声波分散仪,上海生析超声仪器有限公司生产;ZEF-6020 电热恒温鼓风干燥箱,北京恒诺利兴生产;JSM-7610F Plus 场发射扫描电镜,日本 JEOL 公司生产;D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪,德国 Bruker 公司生产

## 2 实验方法

### 2.1 PET 电纺纤维单因素实验

将 TFA 与 DCM 按不同质量比混合,充分搅拌后加入 PET 颗粒,随后使用磁力搅拌器在 300 r/min、35℃ 条件下搅拌 1 h 至 PET 完全溶解,配置不同溶剂比例与聚合物浓度的前驱体溶液。静电纺丝过程中控制纺丝电压和流量速度完成单因素实验,具体参数设计如表 1 所示,其余纺丝参数固定为:电压为 16 kV、滚筒转速为 350 r/min、接收距离为 15 cm、环境温度为室温、湿度为 40%,所制备纤维膜均在通风橱中干燥 24 h,以确保有机溶剂完全蒸发。

表 1 不同 ZSM-5 分子筛样品的孔结构参数

样品	溶剂体系 $m(\text{TFA}) : m(\text{DCM})$	PET 质量 分数/%	纺丝电压/ kV	流量速度/ ( $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ )
a	1:1	11	15	0.9
b	3:2	11	15	0.9

c	2:3	11	15	0.9
d	1:1	9	15	0.9
e	1:1	13	15	0.9
f	1:1	11	13	0.9
g	1:1	11	17	0.9
h	1:1	11	16	0.7
i	1:1	11	16	1.1

### 2.2 溶剂诱导重结晶实验

首先将上一步所制备的纤维膜浸入乙醇中清洗,去除空气中沉积的杂质。配置 NMP 和乙醇体积比分别为 2:3、1:1、3:2 的溶液,磁力搅拌充分混合后,将乙醇清洗过的 PET 纤维浸没在 NMP/乙醇溶液中,分别浸泡 30、45、60 min,随后取出用乙醇冲洗 2 次,在通风橱中干燥 24 h 确保溶剂完全蒸发。

### 2.3 金属骨架原位生长实验

将 DMF、去离子水、乙醇按体积比为 1:1:1 配置 48 mL 溶液,分别加入 3.6 g 三水合硝酸铜和 1.35 g BTC,随后超声分散 20 min。制得含  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 A 与 BTC 配体溶液 B。将重结晶处理前后的 PET 纤维膜裁剪为 4 cm×4 cm,随后纤维膜浸入溶液 A 中 15 min,乙醇清洗 15 s;浸入溶液 B 中 15 min,乙醇清洗 15 s,上述过程为一个循环周期,将样品分别循环 3、5、7、9 个周期后用乙醇清洗 4 次,以去除纤维表面残留的  $\text{Cu}^{2+}$  和配体。

## 3 结果与分析

### 3.1 PET 静电纺丝纤维形貌分析

静电纺丝制备的 PET 纤维膜单因素对照微观形貌如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,较优参数下纺丝制得纤维膜的直径分布较均匀,平均直径为  $(394.64 \pm 84.17)$  nm。研究人员普遍认为,TFA/DCM 是 PET 静电纺丝的较优溶剂,实验所用溶剂的理化性质如表 2 所示。由表 2 可知,TFA 具有较高的介电常数与较低的表面张力,作为 PET 的优良溶剂可以有效拉伸液滴形成稳定射流。DCM 具有较低的介电常数与较高的表面张力,作为辅助溶剂通过调节比例可以控制纤维尺寸。从图 1(b)中可以看出,当  $m(\text{TFA})/m(\text{DCM})$  为 3:2 时,较低 DCM 浓度导致溶液表面张力降低,在纺丝过程中观察到泰勒锥不稳定,纤维直径分布不均匀。从图 1(c)中可以看出,当 DCM 质量分数增大时,由于电场力无法克服溶液过高的表面张力导致纤维无法充分拉伸,

纤维中出现串珠缺陷,并且纤维分布极不均匀。从图 1(d)中可以看出,较低的 PET 浓度导致聚合物液滴在针头不能充分拉伸,液滴未经电场力完全拉伸便滴落在纤维膜上形成串珠缺陷。当进一步增大 PET 浓度时,溶液表面张力随之增大导致溶液纺丝分裂能力下降,由图 1(e)可知,纤维直径随之增大。从图 1(f)、图 1(g)中可以看出,在 13 kV 电压下由

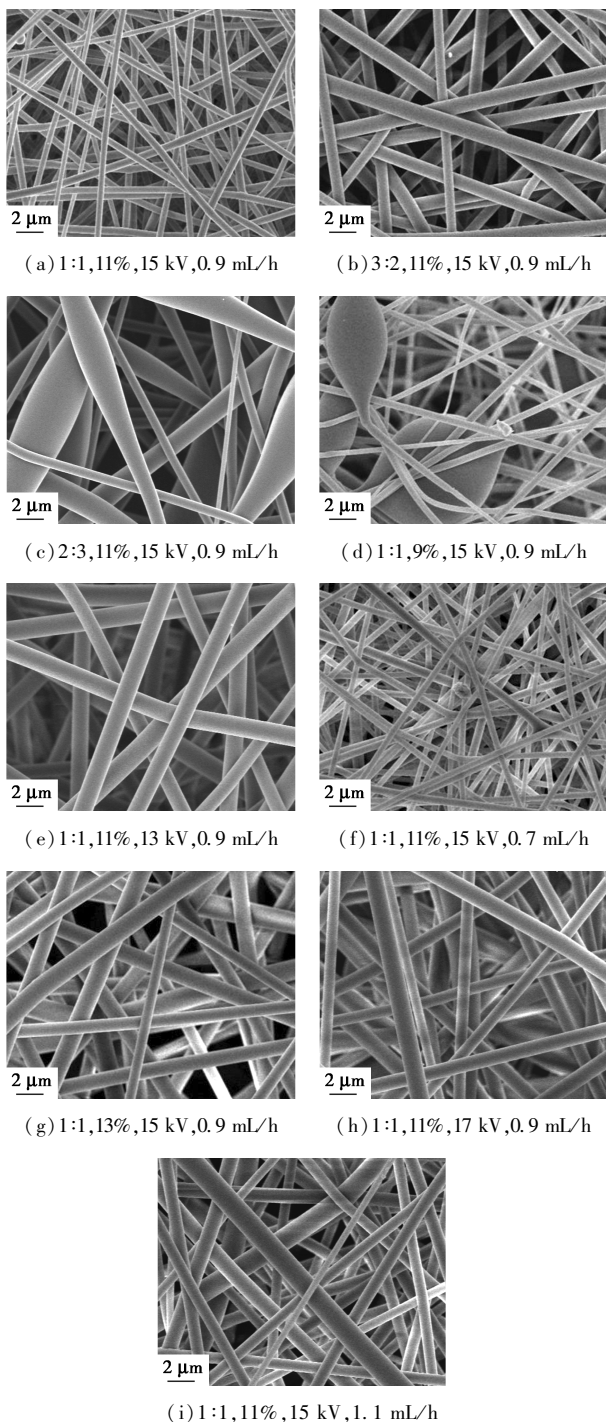


图 1 不同纺丝参数制得的 PET 纤维膜 SEM 图

注:从左至右依次为溶剂比例;PET 质量分数;纺丝电压;流量速度。

于电场力较小,纺丝射流速度不足,溶剂挥发较慢,导致纤维产生粘附聚集现象<sup>[16]</sup>。当电压进一步增大至 17 kV 时,纺丝过程中观察到泰勒锥角度变小并且出现抖动。从图 1(h)、图 1(i)中可以看出,在流量速度为 0.9 mL/h 条件下,在纺丝过程中观察到由于溶液不足泰勒锥产生中断现象;而增大至 1.1 mL/h 时针头处液滴无法及时拉伸为泰勒锥,导致液滴滴落。2 组式样与图 1(a)相比直径均较大,且分布不均匀。

### 3.2 溶剂诱导溶胀重结晶形貌分析

不同溶剂质量比和浸泡时间处理过后的纤维膜 SEM 图如图 2 所示。对于溶剂的选择主要基于希尔德布兰德溶解度参数、沸点、挥发性。希尔德布兰德溶解度参数是评估聚合物与溶剂之间溶解度广泛认可的理论模型,其数值  $\delta$  近似汉森溶解度参数中的色散(dD)、极性(dP)、氢键(dH)向量和<sup>[17]</sup>。当聚合物和溶剂的  $\delta$  值越接近越容易溶解。实验所用溶液的理化参数如表 2 所示<sup>[18]</sup>。

表 2 实验所用溶液理化性质参数

溶剂	温度/ ℃	介电 常数 $\epsilon$	表面张力/ ( $J \cdot m^{-2}$ )	黏度 $\eta$ / ( $mPa \cdot s$ )	溶解度 参数 $\delta$	蒸气压 (20℃)/ kPa
TFA	72.0	42.1	0.13	0.93	10.8	12.99
DCM	39.7	9.1	0.27	0.45	4.9	47.25
NMP	203.0	33.0	0.41	1.65	11.4	0.04
乙醇	78.3	20.6	0.02	1.20	13.2	5.93

NMP 与 PET 之间的溶解度参数较接近,且 NMP 是研究人员普遍使用的 PET 后处理溶剂,这使得 PET 浸泡在 NMP/乙醇混合溶剂中时会发生溶胀,诱导 PET 重结晶。结晶过程中的 PET 分子链运动将溶剂挤出纤维的结晶部分形成相分离。相比之下,乙醇的溶解度参数与 PET 相差很大,因此其对于 PET 分子来说是一种不良溶剂。从图 2(a)、图 2(e)、图 2(f)中可以看出,溶剂中乙醇质量分数较高时纤维溶胀程度低。随着 NMP 质量分数的上升溶液更容易渗透至纤维内部,纤维表面的变化更加剧烈,溶剂质量比在 1:1 时具有较粗糙的形貌。但当 NMP 质量分数继续加大时,由于溶解度增大,纤维出现部分溶解断裂,对纤维强度产生不利影响,因此选择 1:1 作为溶剂质量比。从图 2(a)、图 2(c)、图 2(d)可知,溶剂对 PET 纤维的渗透程度随着时间的增加而加剧,纤维粗糙程度上升,在 45 min 时具有较优的纤维形貌,随着时间进一步提升,纤维逐渐溶

解,出现塌陷、粘黏等缺陷。

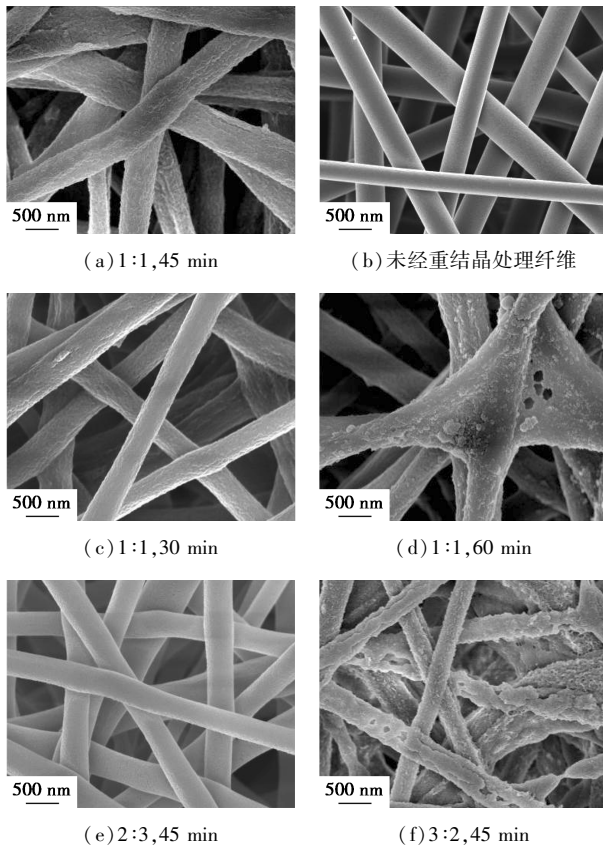


图 2 不同 NMP/乙醇质量比与浸泡时间下的 PET 纤维膜后处理 SEM 图

### 3.3 PET@ CuBTC 复合纤维膜表征

PET 纤维膜不同生长周期之下的 PET@ CuBTC 复合纤维膜的 SEM 图如图 3 所示。CuBTC 是通过  $\text{Cu}^{2+}$  与配体 BTC 上的 3 个  $-\text{COOH}$  基团相键合产生规则排列的金属有机骨架。CuBTC 在 PET 纤维表面的逐层生长过程中,  $\text{Cu}^{2+}$  先与 PET 分子链两端  $-\text{COOH}$  键合,随后在后续的循环周期中  $\text{Cu}^{2+}$  与配体逐层键合排列,骨架尺寸进一步增加。因此纤维与溶液的接触面积决定了 CuBTC 的生长密度。图 3(a) 中 CuBTC 在纤维表面生长的均匀度与图 3(b) 相比较差,这是由于经过溶胀重结晶处理的 PET 纤维分子链相对较短、表面粗糙,可以为骨架生长提供更多结合位点。从图 3(b)、图 3(d)、图 3(f)、图 3(h) 中可以看出,随着生长周期的增加,骨架尺寸逐渐增大。在 5 周期时骨架尺寸适中,与 PET 纤维尺寸较匹配,总体保持纤维形貌;当增加至 7 周期时骨架尺寸过大,骨架相互堆叠生长,纤维缝隙逐渐被骨架填满,破坏了纤维结构;当生长周期进一步增加至 9 周期时,骨架尺寸过大,且不同纤维上的骨架逐渐生长为一体,PET 与 CuBTC 之间的化

学键无法承受其自身重力与纤维之间的相对运动产生的剪切力,导致骨架脱落,部分纤维表面被暴露。通过观察图 3(a)、图 3(c)、图 3(e)、图 3(g) 可知,由于  $\text{Cu}^{2+}$  与 PET 结合不均匀,在不同生长周期下,复合纤维膜形貌均不如经过溶胀处理之后的 PET@ CuBTC 复合纤维膜。因此,溶胀重结晶可以有效提升 CuBTC 生长密度,改善 PET@ CuBTC 纤维形貌。

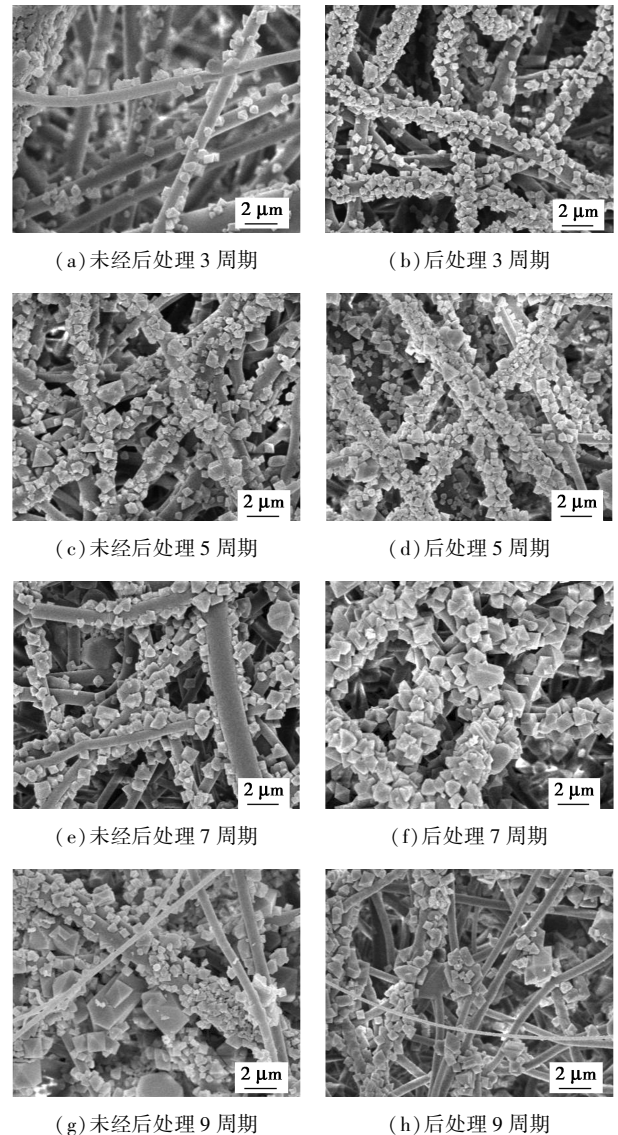
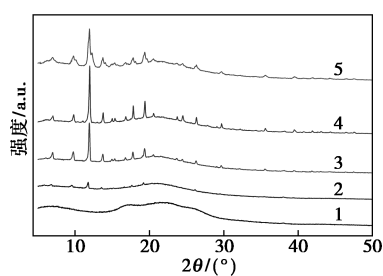


图 3 不同生长周期下的 PET@ CuBTC 复合纤维膜 SEM 图

各纤维膜试样的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,溶胀后 PET 纤维与原始 PET 纤维相比更为平滑,表明溶胀使得 PET 分子链结晶程度降低。PET@ CuBTC 复合纤维与 PET 纤维相比在  $2\theta$  为  $24.01^\circ$ 、 $25.83^\circ$ 、 $29.20^\circ$ 、 $35.13^\circ$  和  $39.09^\circ$  处表现出强烈的衍射峰,这与 CuBTC 的衍射峰相吻合<sup>[19]</sup>,初步证明 CuBTC 在 PET 表面的原位生长。对比不

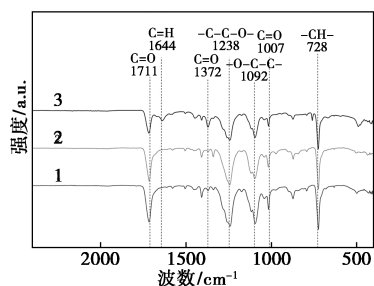
同生长周期的 XRD 图谱可以看出, CuBTC 的特征峰强度随着生长周期的增长而提高, 当生长周期达到 7 周期时 CuBTC 衍射峰呈现变宽的趋势, 结合图 3 可知, 这是由于骨架尺寸增大, 不同生长点上的骨架相互挤压, 导致 CuBTC 的微观结构与晶粒尺寸不均匀。



1—未处理 PET 纤维; 2—重结晶 PET 纤维; 3—骨架生长 3 周期;  
4—骨架生长 5 周期; 5—骨架生长 7 周期

图 4 不同纤维膜 XRD 图谱

不同处理阶段纤维膜 FT-IR 图谱如图 5 所示, 从图 5 中可以看出,  $1711\text{ cm}^{-1}$  处为对苯二甲酸脂的  $\text{C}=\text{O}$  振动;  $1238\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$  的不对称振动;  $1092\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$  的拉伸振动和  $728\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}-$  的振动<sup>[20]</sup>。通过对比后处理前后的吸收峰可以确定纤维中并没有 NMP 残留, 并且保持 PET 分子链结构。CuBTC 中配体 BTC 与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位可以通过如下峰确定:  $1644\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{COO}-$  不对称振动;  $1372\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{COO}-$  对称振动;  $728\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{CH}-$  芳香族面外振动。初步确定在 PET@CuBTC 纤维中出现了 CuBTC 的官能结构。 $\text{Cu}^{2+}$  与 PET 纤维主要通过 PET 分子链两端的羧基官能团键合, 通过观察  $1007\text{ cm}^{-1}$  处与  $1711\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动, 随着 CuBTC 的生长占据 PET 分子链两端的  $-\text{COOH}$  基团,  $\text{C}=\text{O}$  键吸收峰强度减弱, 可以确定  $\text{Cu}^{2+}$  与 PET 通过键合方式附着。



1—PET 纤维; 2—PET 溶胀后处理纤维;  
3—5 周期 PET@CuBTC 纤维

图 5 不同纤维膜的 FT-IR 图谱

## 4 结论

(1) 通过单因素对照试验在 TFA/DCM 质量比为 1:1、PET 质量分数为 11%、纺丝电压为 15 kV、注射速度为 0.9 mL/h 条件下制备出尺寸形貌较优的 PET 纤维。随后通过 SEM 表征探究了 NMP 对 PET 纤维溶胀重结晶过程, 在 NMP/乙醇体积比为 1:1、浸泡时间为 45 min 条件下, 具有较优的多孔结构。

(2) 通过逐层生长法在 PET 纤维表面原位生长一层致密均匀的八面体纳米尺寸 CuBTC 晶体, 保持了 CuBTC 的结晶度与微孔形貌, PET@CuBTC 复合纳米纤维结合多孔纳米纤维与 MOF 优点, 是一种具有高比表面积、分级微孔结构、可加工性与柔韧性的新材料。为 MOF 功能化应用提供了一个新思路, 在过滤、抑菌等方面具有潜在应用价值。

## 参考文献

- [1] Zhang K, Kirlikovali K O, Le Q V, *et al.* Extended meta-organic frameworks on diverse supports as electrode nanomaterials for electrochemical energy storage [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 3964-3990.
- [2] Xiao B, Wheatley P S, Zhao X, *et al.* High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 1203-1209.
- [3] Yao X, Cordova K E, Zhang Y. Flexible metal-organic frameworks as  $\text{CO}_2$  adsorbents En route to energy-efficient carbon capture [J]. *Small Struct*, 2022, 3: 2100209.
- [4] Lu Y, Liu C, Mei C, *et al.* Recent advances in metal organic framework and cellulose nanomaterial composites [J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 461: 214496.
- [5] Tang X, Liang M, Zhang Y, *et al.* Ultrafine ternary metal oxide particles with carbon nanotubes: A metal-organic-framework-based approach and superior lithium-storage performance [J]. *Dalt Trans*, 2019, 48: 4413-4419.
- [6] Wang H L, Yeh H, Chen Y C, *et al.* Thermal stability of metal-organic frameworks and encapsulation of CuO nanocrystals for highly active catalysis [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 9332-9341.
- [7] Hanikel N, Prevot M S, Fathieh, *et al.* Rapid cycling and exceptional yield in a metal-organic framework water harvester [J]. *ACS Cent Sci*, 2019, 5: 1699-1706.
- [8] Zhang B, Chen H, Hu Q, *et al.* CelluMOFs: Green, facile, and flexible metal-organic frameworks for versatile applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 1-11.
- [9] Liu J, Woll C. Surface-supported metal-organic framework thin films: Fabrication methods, applications, and challenges [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(19): 5730-5770.

(下转第 143 页)

性能逐步下降;在相同的  $P_2O_5$  添加质量分数下,水溶磷比共晶磷的影响更加显著。

(2)水溶氟使石膏砌块的初、终凝时间缩短,力学性能下降,且随添加质量分数的增加而增加。

(3)石膏中存在水溶磷、水溶氟时,氟的作用大于磷,表现为石膏砌块的初、终凝时间随添加质量分数的增加而缩短;添加水溶磷、水溶氟总添加质量分数小于  $0.15\%$  [ $w(P_2O_5) \leq 0.1\%$ ,  $w(F) \leq 0.05\%$ ] 时,随添加质量分数的增加,石膏砌块力学性能提高,但超过该值后,力学性能显著下降,特别是绝干抗压强度呈断崖式下降。

(4)水溶性磷、氟、共晶磷杂质同时存在时,由于水化过程中部分共晶磷转化为水溶磷,随着水溶磷、水溶氟总添加质量分数的增加,石膏砌块初、终凝时间缩短,力学性能下降。

### 参考文献

- [1] 崔荣政,白海丹,高永峰,等.磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J].无机盐工业,2022,54(4):1-4.
- [2] 周云刚,何宾宾.我国磷石膏综合利用现状与建议[J].磷肥与复肥,2023,38(5):11-16.
- [3] 庞英,杨林,杨敏,等.磷石膏中杂质的存在形态及其分布情况研究[J].贵州大学学报(自然科学版),2009,26(3):95-99.
- [4] 郑海宇.磷石膏中杂质对磷石膏基胶凝材料性能的影响研究[D].北京:北京建筑大学,2022:68-87.
- [5] 李美.磷石膏品质的影响因素及其建材资源化研究[D].重庆:重庆大学,2012:31-46.
- [6] 李美,彭家惠,张欢,等.共晶磷对石膏性能的影响及其作用机理[J].四川大学学报(工程科学版),2012,44(3):200-204.
- [7] 薛峻峰.含磷氟杂质的建筑石膏水化性能和功能性砂浆制备[D].北京:清华大学,2022:22-40.
- [8] 李国鹏.磷石膏综合利用技术难点探讨[J].硫酸工业,2019,(10):20-21,27.
- [9] 张利珍,张永兴,吴照洋,等.脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J].无机盐工业,2022,54(4):40-45.
- [10] Chen X, Gao J, Zhao Y. Investigation on the hydration of hemihydrate phosphogypsum after post treatment[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 116864-116864.
- [11] Hua H Q, Dong J T, Bao G M, et al. Influence of  $H_3PO_4$  and  $H_2PO_4^-$  on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes[J]. Construction and Building Materials, 2023, 394: 132062.
- [12] Xin X, Jing W L, Qing K M, et al. Reuse of by-product gypsum with solid wastes-derived sulfoaluminate cement modification for the preparation of self-leveling mortar and influence mechanism of  $H_3PO_4$  [J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134298.
- [13] Singh M. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster [J]. Construction and Building Materials, 2004, 19(6): 480-486.
- [14] Jian W Z, Xiao W, Biao J, et al. Effect of soluble  $P_2O_5$  form on the hydration and hardening of hemihydrate phosphogypsum [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 2022: 1212649.
- [15] Tao S, Xian G X, Gao S O, et al. Utilization of waterglass coatings to improve the carbonization resistance of excess-sulphate phosphogypsum slag plastering mortar [J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133644.
- [16] Wen X C, Wei Y, Jia H P, et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum; Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances [J]. Construction and Building Materials, 2022, 318: 126021.
- [17] Hua H Q, Bao G M, Hong B T, et al. Influence of fluoride ion on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 46: 103582.
- [18] Rui Q J, Yu F F, Qiang W, et al. Role of NaF on the performances of  $\beta$ -hemihydrate gypsum plaster [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 55: 104725. ■
- [15] Centrone A, Yang Y, Speakman S, et al. Growth of metal-organic frameworks on polymer surfaces [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 15687-15691.
- [16] Veleirinho B, Rei M F, J A. Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber [J]. Mats J Polym Sci Part B Polym Phys, 2008, 46: 460-471.
- [17] Tamizifar M, Sun G. Control of surface radical graft polymerization on polyester fibers by using Hansen solubility parameters as a measurement of the affinity of chemicals to materials [J]. RSC Adv, 2017, 7: 13299-13303.
- [18] Tamizifar M, Sun G. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers via controlled radical graft polymerization [J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135: 45990.
- [19] Wu L, Yao Z, Zhen Y, et al. In situ growth of a stable metal-organic framework (MOF) on flexible fabric via a layer-by-layer strategy for versatile applications [J]. ACS Nano, 2022, 16: 14779-14791.
- [20] Chen Z, Hay J N, Jenkins M J, FT-IR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization [J]. Eur Polym J, 2012, 48: 1586-1610. ■

(上接第 136 页)

- [10] Beg S, Rahman M, Jain A, et al. Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications [J]. Drug Discovery Today, 2017, 22(4): 625-637.
- [11] Dong Q, Tulugan K. Research on thermal conductivity of electrospun polyacrylonitrile-multi-walled carbon nanotubes composite carbon nanofiber papers [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(10): 7095-7099.
- [12] Laity P, Glover P, Hay J. Composition and phase changes observed by magnetic resonance imaging during non-solvent induced coagulation of cellulose [J]. Polymer, 2002, 43: 5827-5837.
- [13] Zhang L, Chen H, Bai X, et al. Fabrication of 2D metal-organic framework nanosheet@ fiber composites by spray technique [J]. Chem Commun, 2019, 55: 8293-8296.
- [14] Lee D T, Zhao J, Oldham C J, et al. UiO-66- $NH_2$  metal-organic framework (MOF) nucleation on  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , and  $Al_2O_3$  atomic layer deposition-treated polymer fibers; Role of metal oxide on MOF growth and catalytic hydrolysis of chemical warfare agent simulants [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 44847-44855.