

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.010

沸石咪唑酯骨架材料改性PVDF膜的制备及染料吸附性能

宋文利¹, 许宇豪², 王宏帅¹, 张天宇¹

(1. 金陵科技学院材料工程学院, 南京 211169; 2. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212100)

摘要:为高效去除废水中染料,以聚多巴胺(PDA)包覆沸石咪唑酯骨架材料-8(ZIF-8@PDA)为改性纳米粒子,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为改性基液,采用流延法对聚偏氟乙烯(PVDF)膜进行表面改性,制备了一系列改性PVDF复合膜。通过傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对复合膜进行表征,并测试了其孔隙率、纯水通量、接触角、力学性能、溶胀性能和吸附性能。结果表明,ZIF-8@PDA成功负载在PVDF膜上,粒径主要分布在140~190 nm。当ZIF-8@PDA加入量为10 mg时,PVDF膜的性能最为优异,最大拉伸应力可以达到6.29 MPa,溶胀率由纯PVDF膜的118.7%可以增加到173.4%,纯水通量从823.3 L/(m²·h)降至164.7 L/(m²·h),对浓度为10 mg/L的亚甲基蓝和吲哚菁绿的吸附量分别是4 129.2 mg/kg,9 928.1 mg/kg。改性膜对吲哚菁绿的吸附机理符合准一级动力学模型,对亚甲基蓝的吸附机理符合准二级动力学模型。ZIF-8@PDA改性PVDF膜在水处理和生物抗菌领域均有广阔前景。

关键词:改性聚偏氟乙烯膜;聚乙烯吡咯烷酮;聚多巴胺包覆沸石咪唑酯骨架材料-8;吸附性能;单线态氧

中图分类号:TQ424.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)01-0073-08

Preparation and dye adsorption performance of PVDF membrane modified by zeolitic imidazolate framework materials

SONG Wenli¹, XU Yuhao², WANG Hongshuai¹, ZHANG Tianyu¹

(1. School of Material Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China)

Abstract : Using polydopamine (PDA)-coated zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8) material (ZIF-8@PDA) as modified nanoparticles and polyvinylpyrrolidone (PVP) as modified base fluid, a series of polyvinylidene fluoride (PVDF) modified composite membranes were prepared by surface modification of PVDF membrane using casting method to efficiently remove dyes from wastewater. The composite membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscope and their porosity, pure water flux, contact angle, mechanical properties, swelling performance and adsorption capacity were tested. The results show that ZIF-8@PDA is successfully loaded onto PVDF membrane with particle sizes mainly distributed between 140–190 nm. When the amount of ZIF-8@PDA added is 10 mg, the performance of PVDF membrane is the best. The maximum tensile stress can reach 6.29 MPa, the swelling rate can increase from 118.7% to 173.4%, the pure water flux is decreased from 823.3 L/(m²·h) to 164.7 L/(m²·h), and the adsorption amounts of methylene blue and indocyanine green at a concentration of 10 mg/L are 4 129.2 mg/kg and 9 928.1 mg/kg respectively. The adsorption mechanism of modified PVDF membrane for indocyanine green follow quasi-first-order kinetics model, while that for methylene blue conform to quasi-second-order kinetics model. ZIF-8@PDA-modified PVDF membrane shows broad prospects in water treatment and biological antibacterial applications.

Keywords : modified polyvinylidene fluoride membrane ; polyvinylpyrrolidone ; polydopamine-coated zeolitic imidazolate framework-8 ; adsorption performance ; singlet oxygen

基金项目:江苏省产学研合作项目(BY20230184),江苏省生物传感材料与技术重点实验室开放基金项目(JKLB2022010),金陵科技学院高层次人才科研启动基金项目(jit-b-202027)

通信作者:宋文利,讲师,主要从事功能高分子材料制备、表征与应用研究

收稿日期:2025-10-15

引用格式:宋文利,许宇豪,王宏帅,等.沸石咪唑酯骨架材料改性PVDF膜的制备及染料吸附性能[J].工程塑料应用,2026,54(1):73–80.

SONG Wenli, XU Yuhao, WANG Hongshuai, et al. Preparation and dye adsorption performance of PVDF membrane modified by zeolitic imidazolate framework materials[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1):73–80.

聚偏氟乙烯(PVDF)具有优异的化学稳定性、成膜性能和力学性能,在废水处理领域具有重要地位。但PVDF膜本身多为疏水性,因此需要对PVDF膜改性以提高亲水性能^[1-3]。研究表明,引入亲水性纳米粒子对PVDF膜进行表面改性,可以显著提高膜的亲水性能和改善抗污染性能^[4-6]。Almaliki等^[7]制备了新型膨润土改性PVDF膜,用于海水淡化,NaCl截留率可以高达99.92%。

多巴胺纳米粒子改性PVDF膜能有效增强膜亲水性能。李菲菲等^[8]通过涂层法制备聚多巴胺(PDA)和氨基化地聚物微粒(GNs)的GNs/PDA/PVDF双功能膜,探究油水分离能力和吸附性能,改性功能膜水通量最高达到45 633 L/(m²·h·MPa),对水中50 nm聚苯乙烯微球的去除率最高达到90.07%,比原始PVDF提升了4.09倍;对十二烷油水乳液的去除率最高达到99.58%;对刚果红、甲基蓝、结晶紫和亚甲基蓝的去除率最高分别达到96.89%、96.28%、74.39%、57.34%。

张怡萱等^[9]使用浸没沉淀相转化法,制备了层状双金属氢氧化物(LDH)/PVDF改性膜和PDA涂覆LDH/PVDF改性膜,主要探究PVDF膜的污染截留率以及抗污染能力,当LDH添加质量分数为3%时,有最大的孔隙率,比纯膜增加了15.35%,平均孔径增大了8.48 nm;膜通量最高为943.22 L/(m²·h),比纯膜增加了382.95 L/(m²·h),得到了优异的改性PVDF膜材料。综上所述,多数改性膜功能相对单一,或侧重于分离,或侧重于吸附,因此开发一种兼具亲水、吸附和抗污染的多功能PVDF膜,仍然是当前领域的重大挑战。

本文通过PDA包覆沸石咪唑酯骨架材料-8(ZIF-8)材料(ZIF-8@PDA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)改性PVDF膜,构建一个稳定、均匀且功能协同的复合膜。在ZIF-8表面引入PDA,通过桥梁作用,将易流失的ZIF-8连接在膜表面,解决了纳米粒子脱落问题。引入PVP保证孔隙率的同时,进一步优化界面亲水性,与PDA共同构筑了一个动态的亲水屏障。此外,PDA富含儿茶酚和氨基基团,其邻苯二酚结构还能对细菌细胞造成氧化损伤,有望与ZIF-8的金属离子杀菌产生协同效应,为构建一种新型的、具有多层次结构的PDA基有机-无机改性PVDF膜提供可行研究基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF膜:0.22 μm,天津市津腾实验设备有限公司;

PVP:分析纯,合肥巴斯夫生物科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水醋酸锌、2-甲基咪唑、盐酸多巴胺、吡啶菁绿:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

戊二醛、亚甲基蓝:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

氢氧化钠:分析纯,上海久亿化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS10,美国尼高力仪器公司;

接触角测量仪:DSA25,德国克吕士公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU8010,日立科学仪器有限公司;

万用拉力机试验机:Instorn5953,美国尼高力仪器公司;

紫外-可见分光光度计:UV-1100,上海美谱达仪器有限公司;

马尔文纳米粒度仪:ZEN3600,英国马尔文仪器有限公司。

1.3 试样制备

向50 mL烧杯中加入无水醋酸锌(93 mg)、2-甲基咪唑(330 mg)、无水乙醇(20 mL),超声混匀后,加盐酸多巴胺(200 mg),继续搅拌溶解。将反应混合溶液以8 000 r/min离心5 min,得到的沉淀物用乙醇清洗,离心干燥后得到黑色粉末,即改性纳米粒子ZIF-8@PDA。

向50 mL烧杯中加入*N,N*-二甲基乙酰胺(20 mL)、PVP(1 g)、2.5%戊二醛溶液(5 mL),在40 °C下搅拌。分别加入5、10、15、20、25 mg ZIF-8@PDA,40 °C下超声溶解。将上述混合液分别滴加在5份NaOH预处理PVDF膜上,采用流延法,用刮刀涂覆均匀,控制厚度在100 μm以内,放入40 °C烘箱中烘干。研究改性PVDF膜的合成与性能,探究不同原料配比下的PVDF-PDA改性膜的吸附等性能差异。不同配比的PVDF-PDA膜的组成见表1。

表1 PVDF-PDA膜的组成配料表
Tab. 1 PVDF-PDA membrane ingredients list

Sample	ZIF-8@PDA	PVP	Glutaraldehyde
PVDF-PDA-0	0 mg	1 g	5 mL
PVDF-PDA-5	5 mg	1 g	5 mL
PVDF-PDA-10	10 mg	1 g	5 mL
PVDF-PDA-15	15 mg	1 g	5 mL
PVDF-PDA-20	20 mg	1 g	5 mL
PVDF-PDA-25	25 mg	1 g	5 mL

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 分析

将干燥的复合膜研磨成粉末,制成溴化钾压片,用FTIR仪进行测试。测试光谱范围为400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。

1.4.2 形貌实验

将复合膜裁剪成10 mm×10 mm的样品,用SEM对ZIF-8@PDA和复合膜进行形貌观察。用马尔文纳米粒度仪对ZIF-8@PDA进行粒径测试。

1.4.3 孔隙率实验

将改性膜裁剪成1 cm×1 cm的样品,干燥后称重,后放入无水乙醇浸泡1 h,取出后,滤纸擦干表面余液,再次称重。孔隙率(P)计算公式见式(1)。

$$P = \frac{m_1 - m_0}{\rho V_0} \quad (1)$$

式中: m_0 和 V_0 分别对应浸泡无水乙醇前样品膜的质量与体积,单位分别为g,mL; m_1 为浸泡过无水乙醇后的质量,单位g; ρ 为无水乙醇在20 $^{\circ}\text{C}$ 下的密度(0.789 3 g/cm^3)。

1.4.4 纯水通量实验

通过循环水式真空泵进行测试,预压5 min,0.08 MPa下进行。纯水通量(J_w)的计算公式见式(2)。

$$J_w = \frac{V_w}{A \cdot t} \quad (2)$$

式中: J_w 为样品膜在0.08 MPa下的纯水通量,单位 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V_w 为渗透通过样品膜的纯水体积,单位L; A 为样品膜有效面积,单位 m^2 ; t 为渗透时间,单位h。

1.4.5 接触角实验

参考ISO 19403-2017测试接触角,室温下慢速滴约3 μL 液滴,快速评估复合膜表面初始亲水性。将PVDF-PDA复合膜裁成10 mm×10 mm的样品,置于接触角测试平台进行测试,记录所得数据并计算接触角平均值。

1.4.6 力学实验

基于GB/T 1040.1-2018标准,室温常压下,将PVDF-PDA复合膜裁成长条型(30 mm×10 mm),以5 mm/min的速率在万能拉力机上测试直至样品断裂,记录数据。

1.4.7 溶胀实验

记录PVDF-PDA复合膜干燥前的质量,置于溶液中,每隔15 min取出后擦干表面余液进行称重,记录质量,直至质量平衡。

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: Q 为溶胀率; m_1 为每隔15 min称重得到的样品质量; m_0 为样品在室温干燥下的质量。

1.4.8 吸附实验

采用紫外可见分光光度法,测试亚甲基蓝和吡啶菁绿溶液在波长664 nm^{-1} 和780 nm^{-1} 处的吸光度,通过质量浓度-吸光度拟合标准曲线。吸附率计算公式见式(4)。

$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: α 为吸附率,单位%; C_0 和 C_1 分别表示吸附前后染料溶液的浓度,单位 mg/L 。

吸附动力学模型:为了研究吸附速率,用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合,分别见式(5)和式(6)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_e 和 q_t 分别是吸附平衡和时间 t 时的吸附量,单位 mg/kg ; k_1 和 k_2 分别是准一级和准二级动力学速率常数; t 为时间,单位s。

吸附等温线模型:为了研究吸附速率,用Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型拟合,分别见式(7)和式(8)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n} \quad (8)$$

式中: q_m 为吸附剂的最大吸附量,单位 mg/kg ; K_L 和 K_f 分别是Langmuir和Freundlich平衡常数; C_e 为吸附平衡后的质量浓度,单位 mg/L ; n 为表征吸附强度的Freundlich常数。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1是PVDF-PDA-10改性膜、PVP和ZIF-8@PDA在波数为400~4 000 cm^{-1} 的范围下的红外吸收谱图。改性膜在3 406 cm^{-1} 处的吸收峰,可归属PDA中—OH和—NH伸缩振动重叠峰,1 658 cm^{-1} 处为吡咯烷酮官能团上的C=O伸缩振动,1 422 cm^{-1} 处是PDA含有的酰胺基中的—NH₂弯曲振动^[10]。1 168 cm^{-1} 处为酰胺基中—CO的伸缩振动。PVDF中1 401 cm^{-1} 和1 179 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应C=O伸缩振动和—CO的伸缩振动。PVP中3 425 cm^{-1} 处的吸收峰为—OH伸缩振动,1 647 cm^{-1} 处的吸收峰为C=O伸缩振动,1 422 cm^{-1} 处是PDA含有的酰胺基中的—NH₂弯曲振动,1 282 cm^{-1} 处为酰胺基中—CO的伸缩振动。ZIF-8@PDA中3 139 cm^{-1} 和1 488 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应—OH伸缩振动和C=O伸缩振动。PVP中含有羰基(C=O),ZIF-8@PDA中含有羟基(—OH)、羰基(C=O)和氨基(—NH₂),结合红外吸收谱图,这些特征峰证实了改性PVDF膜中有PVP和ZIF-8@PDA的存在。

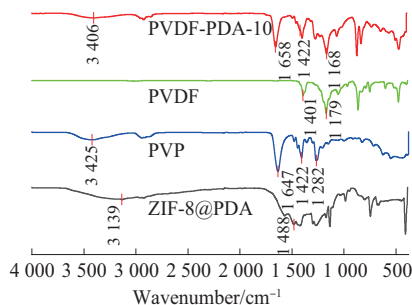


图1 PVDF-PDA-10的FTIR谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PVDF-PDA-10

2.2 表面形貌

图2为ZIF-8@PDA粒径分布及SEM形貌、改性PVDF膜的SEM形貌图。由图2a粒径测试可知,ZIF-8@PDA的粒径分布较均匀,粒径的多分散指数(PDI)=0.225,粒径主要分布在140~190 nm,有助于ZIF-8@PDA在PVDF膜中均匀分散,从而增强PVDF-PDA复合膜的综合性能。图2b为ZIF-8@PDA的形貌,由图可知,复合纳米粒子尺寸约为180 nm,与图2a的结论一致。

图2c、图2d分别是PVDF-PDA-10在放大倍数1 000倍和2 000倍下的SEM图,由图2c看出样品表面较为粗糙,纳米粒子分布较为均匀,孔隙数量较

多,比表面积大,有利于高效吸附。由图2d看出PVDF-PDA-10表面覆盖有多层网状结构,能观察到明显的孔洞,孔径约为2 μm 。

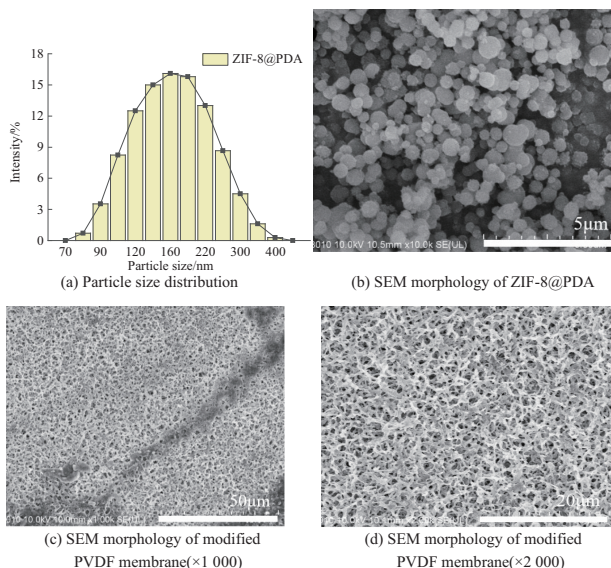


图2 ZIF-8@PDA粒径分布、SEM照片以及改性PVDF膜的SEM照片
Fig. 2 Particle size distribution and SEM photo of ZIF-8@PDA and SEM photos of modified PVDF membrane

这种网状结构的存在表明ZIF-8@PDA在膜中的分布较为紧密,这有助于优化复合膜的渗透性和选择性。此外,这种独特的网状结构还可能提高复合膜的抗污染性能,这对于膜在实际应用中的长期稳定性和耐用性有着重要意义。

2.3 孔隙率

图3是改性PVDF膜的孔隙率,可以看到不同的改性膜孔隙率分别是29.7%、20.4%、19.0%、17.8%、15.6%和11.5%。随着ZIF-8@PDA含量的增加,孔隙率呈下降的趋势,最大差值达到18.2%,这是由于表面涂覆后,ZIF-8@PDA填充到了PVDF的孔隙中,在膜内均匀分布,有效地占据空间,从而

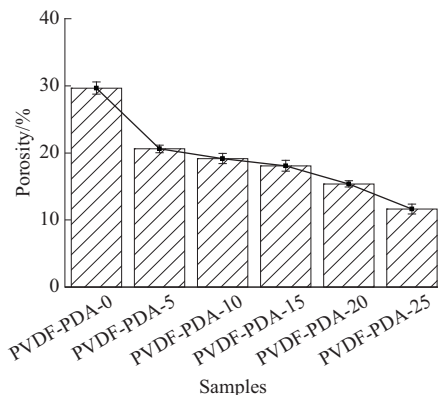


图3 改性PVDF膜的孔隙率
Fig. 3 Porosity of modified PVDF membrane

使改性膜的孔隙率降低^[11]。

当ZIF-8@PDA含量为5~15 mg时,孔隙率降低趋于平缓。PVDF-PDA-25的孔隙率降低至11.5%,这表明膜内孔隙将被充分填充完,继续增加ZIF-8@PDA的含量将不会对孔隙率有影响。

2.4 纯水通量分析

图4为改性PVDF膜的纯水通量。由图4可知,改性膜表面负载后,膜的孔隙率从29.7%降至11.5%,相应的纯水通量从823.3 L/(m²·h)降到164.7 L/(m²·h),仍能满足污染物截留的要求。而随着ZIF-8@PDA含量的提升,孔隙率不断下降,膜的纯水通量逐渐下降。因此,在制备过程中,合理控制ZIF-8@PDA的含量对于改善膜的纯水通量是至关重要的一步^[12]。

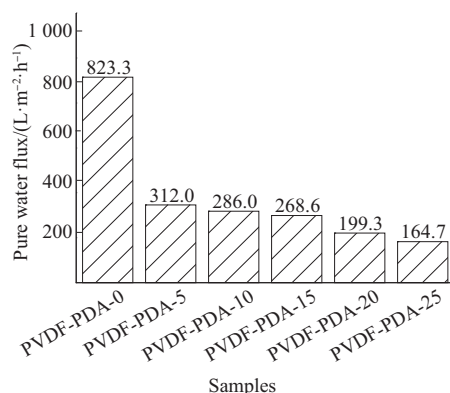


图4 改性PVDF膜的纯水通量

Fig. 4 Pure water flux of modified PVDF membrane

2.5 接触角分析

材料亲水性能的强弱宏观可以体现在水接触角的大小上,接触角 θ 越小,亲水性能越好。图5为改性PVDF膜的接触角。由图5可知,随着ZIF-8@PDA的增加,改性膜的接触角呈下降的趋势,意味着改性膜的亲水性在逐渐增强,接触角为30.3°~51.5°,表面改性膜亲水性优异。这是因为PDA分子

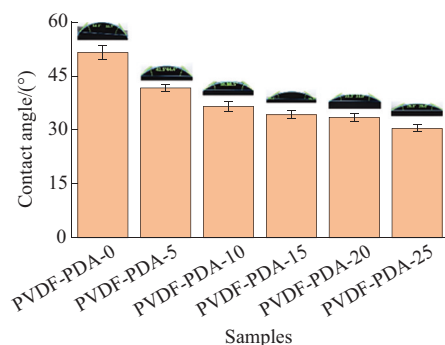


图5 改性PVDF膜的接触角

Fig. 5 Contact angle of modified PVDF membrane

中含有丰富的亲水性官能团,如儿茶酚基团($-\text{OH}$)和氨基($-\text{NH}_2$),拥有很强的螯合能力,能够与重金属离子结合,从而生成稳定的配合物。这些亲水官能团还能与水分子形成氢键,从而赋予改性膜良好的亲水性^[13-14]。

2.6 力学性能分析

图6为改性PVDF膜的应力-应变曲线。由图6可知,改性PVDF膜拉伸应力在5~7 MPa范围内,断裂伸长率(即应变)增大2~3倍。随着ZIF-8@PDA含量的增加,改性膜的拉伸应力先增后减,PVDF-PDA-10的最大拉伸应力为6.29 MPa。随着ZIF-8@PDA的加入,改性膜的断裂伸长率会有略微下降。ZIF-8@PDA的引入使得PVDF膜表面形成PDA涂层,从而赋予了膜良好的柔韧性,断裂伸长率增大,并且能在一定程度上吸收外部应力^[15]。

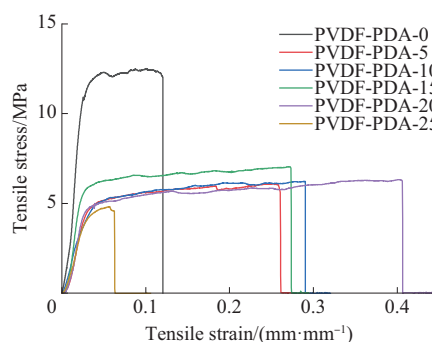


图6 改性PVDF膜的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of modified PVDF membrane

2.7 溶胀性能分析

图7为改性PVDF膜在pH=7的PBS缓冲溶液中的溶胀曲线。PVDF-PDA-0的溶胀率为118.7%,PVDF-PDA-10的溶胀率最高,达到173.4%,各改性膜在15 min时就能达到溶胀平衡。随着ZIF-8@PDA含量的增加,改性膜的溶胀率呈现出先增

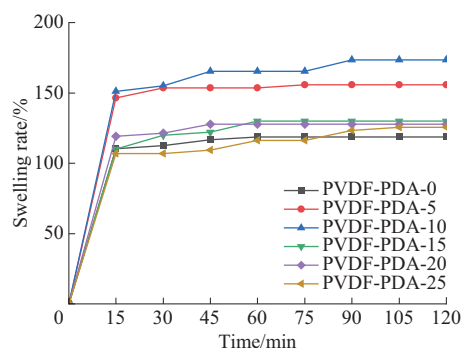


图7 改性PVDF膜的溶胀曲线

Fig. 7 Swelling curves of modified PVDF membrane

加后降低的趋势。ZIF-8@PDA含量较低时,多巴胺接枝到PVDF膜上,带来了亲水性基团,增强了膜与溶剂之间的相互作用。当ZIF-8@PDA含量过高时,膜内会形成较为致密的亲水性网络结构。一方面,这种结构限制了PVDF分子链的运动,降低了膜的柔韧性;另一方面,过量的ZIF-8@PDA会导致分子链之间的交联程度增加,从而使溶胀率的增加趋势变缓。因此,在制备过程中,合理控制ZIF-8@PDA的含量对于优化膜的溶胀性能至关重要。

2.8 吸附性能分析

亚甲基蓝的吸附标准曲线为 $y=0.0723x+0.00144$ 。图8a为亚甲基蓝的紫外吸收曲线。图8b是改性PVDF膜对亚甲基蓝的吸附动力学拟合的结果,由拟合相关系数0.98508可知,改性膜对亚甲基蓝的吸附更符合准二级动力学模型,改性膜对亚甲基蓝的吸附速率较为稳定,在120 min时能达到吸附平衡。ZIF-8@PDA通常呈现负电性,PDA中的酚羟基在水溶液中,易发生解离,释放出氢离子,从而使膜带负电荷,而亚甲基蓝是阳离子型染料,在水溶液中存在的形式是带正电荷的阳离子。由于电荷异性相吸,亚甲基蓝与膜表面之间会产生静电吸引力,促使亚甲基蓝吸附到膜表面,为ZIF-

8@PDA改性PVDF膜对亚甲基蓝有良好的吸附性提供了实验依据。

图9为改性PVDF膜对亚甲基蓝的等温吸附曲线。由图9可知,亚甲基蓝的吸附过程更倾向于遵循Langmuir吸附等温线,相关系数达到0.97976。吸附量随着染料浓度上升而增加,对亚甲基蓝(浓度10 mg/L)的吸附量为4 129.2 mg/kg。由于改性膜携带阴离子,能吸附更多阳离子型的亚甲基蓝。

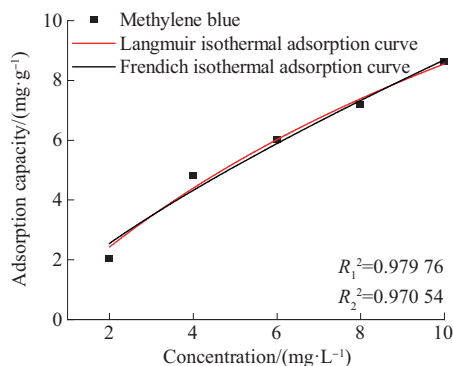
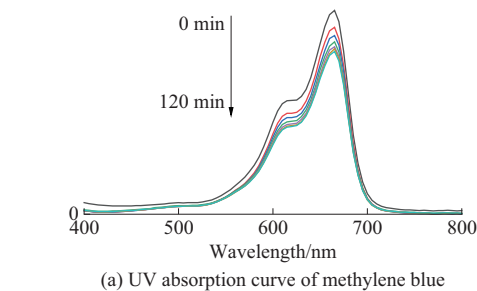


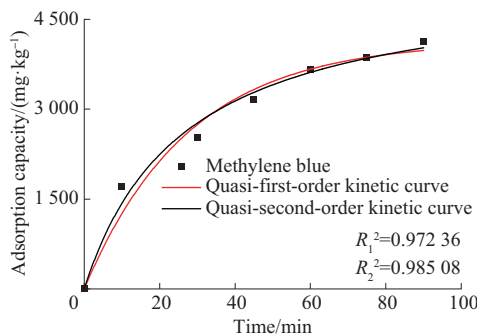
图9 改性PVDF膜对亚甲基蓝的等温吸附曲线

Fig. 9 Isothermal adsorption curves of modified PVDF membranes for methylene blue

吲哚菁绿的吸附标准曲线为 $y=0.1989x+0.1106$ 。根据其标准曲线,可以得到吸附前后染料浓度的变化。图10是改性PVDF膜对吲哚菁绿的吸附动力学拟合的结果,由拟合相关系数0.9503可



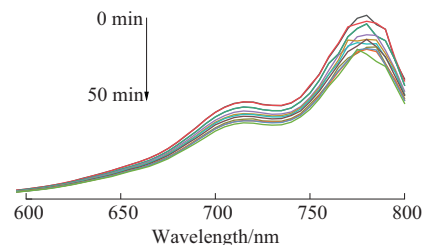
(a) UV absorption curve of methylene blue



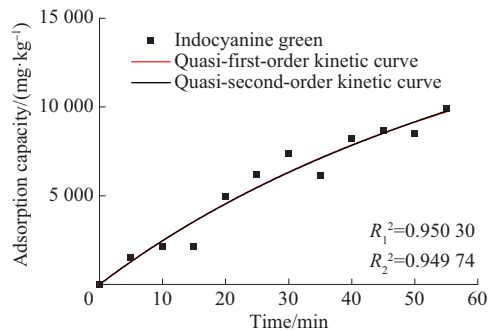
(b) Adsorption kinetics curve of modified membrane for methylene blue

图8 亚甲基蓝的紫外吸收曲线和改性PVDF膜对亚甲基蓝的吸附动力学曲线

Fig. 8 UV absorption curves of methylene blue and adsorption kinetics curves of modified PVDF membrane for methylene blue



(a) Ultraviolet absorption curves of indocyanine green



(b) Adsorption kinetic curve of modified membrane for indigo green

图10 吲哚菁绿的紫外吸收曲线和改性PVDF膜对吲哚菁绿的吸附动力学曲线

Fig. 10 Ultraviolet absorption curves of indocyanine green and adsorption kinetic curve of modified PVDF membrane for indigo green

知改性膜对吡啶菁绿的吸附更符合准一级动力学模型,对吡啶菁绿(浓度 10 mg/L)的吸附量为 9 928.1 mg/kg。这一过程中,ZIF-8@PDA在紫外光辐照下产生单线态氧,具有极强的氧化性,导致吡啶菁绿发生不可逆的化学降解。随着时间的增加,染料的颜色由深绿变为浅绿,体现在吸光度的不断下降。直至 50 min时,吸光度不再发生变化,证实单线态氧的产生^[16-17]。

图 11 为改性膜对吡啶菁绿的等温吸附曲线。由图 11 可知,吡啶菁绿的吸附过程更倾向于遵循 Langmuir 吸附等温线,相关系数为 0.997 19,相关性很好,这表明在激光辐照后改性膜能够产生单线态氧($^1\text{O}_2$),使吡啶菁绿溶液颜色变浅的速率很均匀。ZIF-8 与 PDA 形成核壳结构(ZIF-8@PDA)时,会产生协同效应,共同作用于环境中的氧和水,提高了单线态氧的产率^[18]。这种协同作用使得 ZIF-8@PDA 复合材料在光照下能产生足够浓度的 $^1\text{O}_2$,以实现有效的抗菌效果。

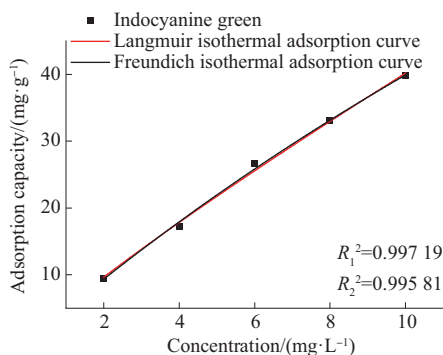


图 11 改性 PVDF 膜对吡啶菁绿的等温吸附曲线

Fig. 11 Isothermal adsorption curves of modified PVDF membrane for indigo green

3 结论

(1) ZIF-8@PDA 与 PVP 混合浆料涂覆后,可均匀包覆 PVDF 膜,填补表面缺陷,随 ZIF-8@PDA 含量增加,复合膜表面孔径减小,依托 PVP 保证了孔隙率、孔分布更均匀;—OH 和—NH₂ 等极性基团降低膜表面张力,使接触角显著降至最低 30.3°,大幅提升膜的亲水性。

(2) 通过结构设计,实现多功能的协同作用。改性 PVDF 复合膜能满足吸附材料结构需求,还兼具多重协同增强抗菌性,ZIF-8@PDA 与 PVP 的协同可实现高效的接触式杀菌和优异的抗黏附防护。

(3) 综合考虑界面形貌、力学、吸附和抗菌性能,PVP 和 ZIF-8@PDA 改性的 PVDF 膜作为吸附材料

在性能之间取得平衡,在保持有效吸附的同时实现多层次结构的 PDA 基有机-无机杂化。该研究为改性 PVDF 膜制备提供了新材料和新工艺途径。

参考文献

- [1] NYUK KHUI P L, RAHMAN M R, MOHAMAD SAID K A B, et al. Enhancing water treatment with polyvinylidene fluoride (PVDF)/cellulose composite membranes: A comprehensive review [J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2025, 64(2): 119–137.
- [2] 周扬,袁怡,邹意义,等. PVDF 复合膜的制备及其在水处理中的应用研究进展[J]. 化工环保, 2023, 43(1): 18–24.
ZHOU Yang, YUAN Yi, ZOU Yiyi, et al. Research progress in preparation of PVDF composite membrane and its application in water treatment[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2023, 43(1): 18–24.
- [3] 宋文利,郝前程,曹苍久,等. 单宁酸改性功能膜的制备及染料吸附性能研究[J]. 材料导报, 2024, 38(S2): 518–522.
SONG Wenli, HAO Qiancheng, CAO Cangjiu, et al. Preparation and performance study on tannic acid modified functional membrane[J]. Materials Reports, 2024, 38(S2): 518–522.
- [4] LIU R Z, YANG J, ZHANG R F, et al. Performance comparison of nano- Al_2O_3 -modified PVDF membranes fabricated via two methods for enhanced dye removal[J]. RSC Advances, 2025, 15(6): 4 163–4 172.
- [5] ZHAO C, YANG G, LUO Q X. Plasma etching assisted fabrication of PDA/PEI modified PVDF membranes for oil/water emulsion separation[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(20): 9 165–9 181.
- [6] XIAO L W, CHEN L, XU H J, et al. Fabrication of anti-fouling and self-cleaning PHI modified PVDF membranes for high-flux dye removal[J]. RSC Advances, 2025, 15(12): 9 141–9 152.
- [7] ALMALIKI M B, OMIDBAKHSHAMIRI E, ALSALHY Q F, et al. Novel bentonite modified PVDF membrane for desalination of synthetic-produced water by vacuum membrane distillation[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2024, 63(7): 812–829.
- [8] 李菲菲,崔学民,李志礼,等. 氨基化改性地聚物微粒强化 PVDF 膜的油水分离和吸附性能[J/OL]. 化工进展, 1-17[2026-01-16]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0036>.
LI Feifei, CUI Xuemin, LI Zhili, et al. Enhanced oil-water separation and adsorption performance of PVDF membranes by aminochemical-modified geopolymer particles[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1-17[2026-01-16]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0036>.
- [9] 张怡萱,房平,宋经华,等. 聚多巴胺涂覆 LDH/PVDF 改性膜的制备及性能测试[J]. 当代化工, 2024, 53(8): 1 922–1 926.
ZHANG Yixuan, FANG Ping, SONG Jinghua, et al. Preparation and properties of dopamine and LDH-modified PVDF ultrafiltration membranes[J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53(8): 1 922–1 926.
- [10] 董佳睿,王翔,赵天任,等. pH 值对 PVDF/PDA/CD 功能化纤维

- 膜吸附性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(5):1-6.
- DONG Jiarui, WANG Xiang, ZHAO Tianren, et al. Effect of pH value on adsorption behavior of PVDF/PDA/CD functionalized fibrous membranes[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(5):1-6.
- [11] 杨靖, 王哲曦, 韩丹丹, 等. 2种致孔剂条件下PDA/PVDF超滤膜的微结构及其有机染料截留性能的对比[J]. 西安工程大学学报, 2024, 38(6):37-45.
- YANG Jing, WANG Zhexi, HAN Dandan, et al. Microstructure of PDA/PVDF ultrafiltration membranes under two pore-forming agents and comparison of their retention of organic dyes[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2024, 38(6):37-45.
- [12] LI J, SUN J, REN L L, et al. Properties and preparation of TiO₂-HAP@PVDF composite ultrafiltration membranes[J]. Polymer Composites, 2023, 44(11):7 499-7 509.
- [13] 房平, 刘斌, 张萌, 等. PDA/MMT/PVDF超滤膜的制备及处理乳化油性能研究[J]. 应用化工, 2023, 52(2):485-489, 497.
- FANG Ping, LIU Bin, ZHANG Meng, et al. Preparation of PDA/MMT/PVDF ultrafiltration membrane and its performance in treating emulsified oil[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(2): 485-489, 497.
- [14] LIU C Y, YAN Z X, XING Y N, et al. Effective improvement of hydrophilicity and anti-fouling of PDA-modified PVDF membrane by MoS₂[J]. Colloid and Polymer Science, 2025, 303 (11):2 115-2 127.
- [15] 方忆超, 刘媛, 刘新领, 等. 多巴胺表面改性碳纤维对PVDF/CF复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(4):366-373.
- FANG Yichao, LIU Yuan, LIU Xinling, et al. Effect of carbon fiber surface dopamine modification on the properties of PVDF/CF composites[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(4): 366-373.
- [16] 李雯, 郝婷, 凌宇风, 等. 吡啶菁绿介导的光动力疗法对具核梭杆菌生物膜体外抗菌作用[J]. 口腔疾病防治, 2023, 31(1):10-16.
- LI Wen, HAO Ting, LING Yufeng, et al. *In vitro* study of the antibacterial effects of indocyanine green-mediated photodynamic therapy on *Fusobacterium nucleatum* biofilms[J]. Journal of Prevention and Treatment for Stomatological Diseases, 2023, 31 (1):10-16.
- [17] HU Dehong, ZHA Menglei, ZHENG Hairong, et al. Recent advances in indocyanine green-based probes for second near-infrared fluorescence imaging and therapy[J]. Research, 2025, 8. DOI:10.34133/research.0583.
- [18] HOSSEINIDOUST S, GHAEI A, ABEDNEJAD A, et al. Electrospun gelatin nanofibers incorporating ZIF-8@Polydopamine nanoparticles as wound dressing with improved mechanical and antibacterial properties[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2025, 33(8):3 599-3 620.