

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.004

# PVAL增强PLA/纳米羟基磷灰石复合材料的制备及性能

班景海, 许恩杨, 包建娜

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 为开发出兼具高强度和亲水性的聚乳酸(PLA)基复合材料, 首先利用硅烷偶联剂(KH550)对纳米羟基磷灰石(HA)进行表面改性, 随后, 与PLA溶液混合后得到PLA/HA, 再和不同含量的聚乙烯醇(PVAL)熔融共混制备出(PLA/HA)/PVAL复合材料。对不同组分复合材料的结晶性能、成核性能、亲水性能、力学性能、吸水率及吸水后力学性能进行分析。结果表明, 随着PVAL含量的增加, 复合材料的结晶度和结晶速率均显著提高, PVAL质量分数为0%和15%的复合材料的结晶度分别为4.3%和15.1%。同时, PLA/HA复合材料在110℃结晶时间为4.7 min, 而添加PVAL的复合材料的结晶时间均缩短到3.0 min以内。复合材料的力学性能也因PVAL的加入而得到增强, PVAL质量分数为15%的复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别达到了82.0 MPa和2 312.6 MPa, 与不加PVAL的材料相比, 分别提高了33.3%和46.7%。此外, 接触角分析和吸水性能实验结果表明, 添加PVAL改善了复合材料的亲水性, 其接触角随着PVAL含量的增加而明显下降, 从100/0的71.7°降至80/20的58.6°。与此同时, (PLA/HA)/PVAL复合材料的吸水率也因PVAL的加入而增大, 且强度的损失也与吸水率呈正相关。

**关键词:** 聚乳酸; 聚乙烯醇; 结晶度; 拉伸强度; 亲水性

**中图分类号:** TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0026-10

## Preparation and properties of PVAL reinforced PLA/HA composites

BAN Jinghai, XU Enyang, BAO Jianna

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract :** In order to prepare poly lactic acid (PLA) composites with both high strength and hydrophilicity, the surface modification of nano-hydroxyapatite (HA) was first carried out using a silane coupling agent (KH550). Subsequently, PLA/HA composites were obtained by mixing with a PLA solution, and then (PLA/HA)/PVAL composites were fabricated by melt blending with different contents of polyvinyl alcohol (PVAL). The crystalline properties, nucleation properties, hydrophilic properties, mechanical properties, water absorption and mechanical properties after water absorption of the different components of the composites were analyzed. The results reveal that the crystallinity and crystallization rate of the composites increase significantly with the increase of PVAL content, and the crystallinity of composites with 0 wt% and 15 wt% PVAL are 4.3% and 15.1% respectively. Meanwhile, the crystallization time of PLA/HA composites at 110 °C is 4.7 min, while the crystallization time of the composites with PVAL addition are shortened to less than 3.0 min. The mechanical properties of the composites are also enhanced by the addition of PVAL. Specifically, the tensile strength and tensile elastic modulus of the composites with 15wt% PVAL reach 82.0 MPa and 2 312.6 MPa, respectively. These values represent increases of 33.3% and 46.7%, respectively, compared with those of the composites without PVAL. Furthermore, the outcomes of contact angle analysis and water absorption tests clearly demonstrate that incorporating PVAL significantly enhance the hydrophilicity of the composites. Specifically, as the PVAL content rise, the contact angle decrease notably, dropping from 71.7° without adding PVAL to 58.6° with 20 wt% PVAL. In parallel, the water absorption capacity of (PLA/HA)/PVAL composites increase with the addition of PVAL, and interestingly, the loss of strength is positively correlated with the water absorption rate.

**Keywords :** poly(lactic acid) ; polyvinyl alcohol ; crystallinity ; tensile strength ; hydrophilicity

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金项目(51903221)

**通信作者:** 包建娜, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物可降解材料的改性及应用

**收稿日期:** 2025-02-28

**引用格式:** 班景海, 许恩杨, 包建娜. PVAL增强PLA/纳米羟基磷灰石复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 26-35.

BAN Jinghai, XU Enyang, BAO Jianna. Preparation and properties of PVAL reinforced PLA/HA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 26-35.

近些年,石油基材料被大量应用,由此产生的废弃塑料制品因无法自然降解,使得环境污染问题日益严峻,为解决这一问题,国家陆续颁布了多项禁塑举措。聚乳酸(PLA)是一种绿色、可再生和可持续发展的聚合物,可通过微生物分解转化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[1-2]</sup>。它是由乳酸脱水缩合或丙交酯开环聚合而成,是目前工业化最成功和发展最快的生物可降解聚合物之一<sup>[3]</sup>。由于PLA具有优异的力学性能、生物降解性和生物相容性,在工程塑料领域显示出巨大的潜力<sup>[4-5]</sup>。但PLA的降解速度慢、亲水性差、耐热性差等缺点限制了其使用范围<sup>[6]</sup>。

共混改性是一种简单高效的聚合物材料改性方法,通过与其他聚合物复合可实现材料性能的改善与优化。Qin等<sup>[7]</sup>采用一步挤出法制备PLA/热塑性淀粉(TPS)共混物,使用新型植物相容剂焦性没食子酸(PGA)提高PLA/TPS的相容性。结果表明,PGA的加入有效地改善了TPS和PLA之间的相容性,将1.5份的PGA加入共混体系中表现出优异的拉伸强度(23.38 MPa)和断裂伸长率(16.96%),分别比纯PLA/TPS共混物提高了24.7%和233.2%。Xing等<sup>[8]</sup>采用双螺杆挤出机熔融共混制备了PLA/丁二醇-乙醇共聚物(BVOH)复合材料。结果表明,BVOH的加入促进了PLA在冷却过程中的结晶,但阻碍了PLA大分子链在加热过程中的运动。此外,BVOH的加入显著改善了PLA的亲水性,当BVOH的质量分数为10%,60 s时水接触角可达37.3°。Sun等<sup>[9]</sup>研究了稻壳(RR)/PLA和玻璃纤维(GF)/PLA复合材料的力学性能和热性能。结果表明,改性后纤维(RR,GF)增强PLA中的缺陷得到明显改善,拉伸强度提高了约40%。然而,相较于PLA材料,RR/PLA复合材料的耐热性降低。

纳米羟基磷灰石(HA)凭借其优异的刚性及热稳定性等特性,为PLA的增强和功能化改性提供了新思路<sup>[10]</sup>。然而,PLA/HA体系的主要缺陷集中于亲水性差和降解速率慢等方面,且HA容易发生团聚现象,导致复合材料的性能提升受限,且单一PLA/HA体系难以满足多功能场景的需求。Shams等<sup>[11]</sup>利用静电纺丝制造HA/烟酰胺(NA)/PLA纳米纤维,测试结果表明,NA的加入显著改善了材料的亲水性,却使PLA/HA的拉伸强度降低。Gong等<sup>[12]</sup>通过溶液共混和流延法相结合制备了HA/氧化石墨烯(GO)/PLA复合材料。研究显示,当GO质量分数从0%增至5%时,复合材料的拉伸强度与硬度呈梯

度提升,但表面接触角由71.7°升至79.9°,造成复合材料疏水化趋势加剧。而聚乙烯醇(PVAL)无毒无害,且具有较高的拉伸强度和亲水性等优点,在生物可降解材料领域被视为传统石油基塑料的理想替代品之一<sup>[13-14]</sup>。Zhang等<sup>[15]</sup>分析了不同参数的PVAL纤维对粉煤灰地质聚合物复合材料力学性能的影响。结果表明,通过添加2.0%的9 mm PVAL纤维获得了最佳力学性能,其中弯曲强度达到13.16 MPa,与不含PVAL纤维的对照组相比,增加了150.95%。然而,当PVAL纤维质量分数为1.6%,2.0%和2.4%时,复合材料的压缩强度分别下降了0.89%,6.39%和10.13%。近年来,尽管对PLA性能提升的研究不断涌现,但仍受到力学性能缺陷、降解性能不可控以及亲水性差等问题的制约。在此背景下,PVAL凭借其优异的亲水性、高强度以及可调控的降解性能,为PLA复合材料的性能优化和功能创新开辟了新的途径。

笔者利用生物可降解PLA为基体,引入经过KH550改性后的HA,并利用水溶性优异的PVAL作为增强相,探索了通过溶液混合与熔融共混相结合制备不同PVAL质量分数的PLA基复合材料的可能性,并对其结构、结晶性能、力学性能、形貌和吸水性能等进行表征和分析。研究结果可为PLA在一次性工程塑料领域的研究提供有益的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 重均分子量( $M_w$ )= $1.1 \times 10^5$  g/mol, 多分散性指数(PDI)=1.8, 美国Nature Works公司;

PVAL: 醇解度为98.0%~99.0%(物质的量分数), 黏度为54.0~66.0 mPa·s, 上海阿拉丁科技股份有限公司;

HA: 纯度99%, 粒径小于100 nm, 上海阿拉丁科技股份有限公司;

硅烷偶联剂KH550: 纯度98%, 上海阿拉丁科技股份有限公司;

二氯甲烷、无水乙醇: 分析纯, 高晶精细化工有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪: RM-200C, 哈尔滨哈普电器技术有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020, 上海精宏实验设备有限公司;

电子天平: AB265-S, 瑞士METTLER TOLEDO

公司;

离心机:CHT210R,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS20,美国 Thermo 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sigma 300,德国 ZEISS 公司;

接触角测量仪:SDC 350KS,昆山晟鼎仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC3,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;

热重(TG)分析仪:TGA88,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;

偏振光显微镜(POM):Olympus BX53M,上海普赫光电科技有限公司;

万能试验机:34TM-30,美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

HA 的改性:首先,配制无水乙醇:去离子水=9:1(体积比)的溶液并调节 pH 值为 3.5~4。加入 3% KH550,将 HA 也倒入无水乙醇:去离子水=9:1 的溶液中,搅拌 1.5 h 后将两者混合搅拌并超声 12 h。在这一步中,硅醇与—OH,PO<sub>3</sub><sup>4-</sup>和 HPO<sub>2</sub><sup>4-</sup>基团反应形成强化学键。用去离子水去除 HA 中残留的硅烷,通过离心机将 HA 分离出来,并放入 100 °C 的真空烘箱中干燥 24 h。用天平测量将水分含量降低到小于 1%。

PLA 复合材料的制备:首先,按照固定质量比 95:5 准确称取 PLA 和 HA,将预先干燥的 PLA 溶解于二氯甲烷中。同时,改性的 HA 在无水乙醇中分散均匀。然后将两者混合在烧杯中,超声处理并搅拌 10 h,然后倒入聚四氟乙烯培养皿中。PLA/HA 在 75 °C 真空烘箱中干燥 24 h 后,用搅拌机粉碎成粉末,然后在 185 °C,60 r/min 的转矩流变仪中与 PVAL 熔融共混 7 min。共混后得到 5 种(PLA/HA)/PVAL 复合材料,其配方见表 1。

表 1 不同 PVAL 质量分数的(PLA/HA)/PVAL 复合材料的组成  
Tab. 1 Composition of (PLA/HA)/PVAL with different PVAL mass fractions

| Sample | (PLA/HA)/% | PVAL/% |
|--------|------------|--------|
| 100/0  | 100        | 0      |
| 95/5   | 95         | 5      |
| 90/10  | 90         | 10     |
| 85/15  | 85         | 15     |
| 80/20  | 80         | 20     |

1.4 测试与表征

化学结构测试:按照 GB/T 21186-2007 测试,采用溴化钾压片技术,通过 FTIR 仪对样品进行表征。实验过程中,将干燥后的粉末试样与溴化钾基质充分混合研磨,经压片处理后形成薄片。将制备好的样品置于光谱仪检测室内,在 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 的波数区间内进行光谱采集。仪器参数设置为:光谱分辨率 2 cm<sup>-1</sup>,累计扫描 32 次以获得红外光谱数据。

热性能测试:利用配备 huber TC100 制冷装置的 DSC 仪对复合材料的热性能进行分析。按照 GB/T 19466.5-2022 测试,将质量为 5~10 mg 的样品置于 40 μL 的密封铝坩埚中。采用程序控温法对试样进行热分析测试。初始阶段,以恒定升温速率 10 °C/min 将样品从 25 °C 加热至 250 °C,并在此温度下恒温维持 3 min;继而以相同速率冷却至 0 °C,恒温保持 3 min。随后进行二次加热过程,以 10 °C/min 的加热速率从 0 °C 升至 250 °C。实验全程使用干燥氮气作为保护气体,气体流量控制在 50 mL/min。

在等温结晶实验中,称取 5~10 mg 样品放入带孔铝坩埚并置于测试腔。实验程序如下:首先以 10 °C/min 升温至 250 °C,恒温 3 min;随后以 100 °C/min 快速降温至设定结晶温度(110 °C 或 130 °C)进行结晶;最终以 10 °C/min 再次升温至 250 °C 完成测试。实验全程通入干燥氮气作为保护气氛,气体流速维持在 50 mL/min。

采用 TG 分析仪评估复合材料的热稳定特性。根据 GB/T 33047.1-2016,实验过程中,称取 5~10 mg 干燥试样置于氧化铝坩埚内,在 50 mL/min 氮气保护气氛下,以 10 °C/min 的恒定加热速率从 25 °C 程序升温至 600 °C,记录该温度区间的 TG 数据。

结晶形态测试:按照 GB/T 24665-2009 测试,采用具有热台的 POM 在空气气氛下观察晶体形态。在观察之前,样品被加热到 250 °C 熔化,然后迅速冷却到 130 °C 等温结晶,以观察结晶形态随时间的变化。

力学性能测试:拉伸性能测试采用万能试验机,根据 ISO 527 1BA-2012 标准进行。试样为哑铃形,尺寸为 30.0 mm×5.0 mm×2.0 mm。力学性能测试在 25 °C 的室温下进行,每组样品测试 5 次,取平均值。拉伸速度为 10 mm/min。

微观形貌测试:使用 SEM 观察降解前后复合材料的拉伸断面微观形貌。根据 GB/T 16594-2008 测试,为了增加电导率,在分析之前,样品在真空中喷金。



吸水性能测试:按照 GB/T 1034-2008 测试,在 37 °C 恒温振荡培养箱中,将拉伸样条放入一定量的 PBS 缓冲溶液中。一周后用滤纸吸收表面残留的洗涤水。吸水率由公式(1)计算。

$$C_0 = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为复合材料的吸水率,单位%; $W_1$ 为样品的湿重,单位g; $W_2$ 为样品的原始质重,单位g。

亲水性测试:按照 GB/T 30693-2014 测试,使用接触角测量仪取合适尺寸的样品,将样品放置在接触角测量平台上,通过仪器的自动滴定装置滴加相应的试剂,随后拍摄测试图像,并采用量角法测量接触角的大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

通过 FTIR 仪来研究 KH550 硅烷偶联剂改性 HA 以及改性后 HA 和 PVAL 的加入对 PLA 复合材料化学结构的影响。图 1 为 HA, KH550、改性后 HA, PLA, PLA/HA, PVAL 和 (PLA/HA)/PVAL 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,561  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{PO}_4^{3-}$  的弯曲振动,1 031  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{PO}_4^{3-}$  的伸缩振动。2 925  $\text{cm}^{-1}$  和 2 849  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰对应于 KH550 硅烷偶联剂甲基上 C—H 键的伸缩振动<sup>[16]</sup>。结果表明, KH550 硅烷偶联剂成功地对 HA 进行了改性。PLA/HA 在波数 561  $\text{cm}^{-1}$  出现归属于  $\text{PO}_4^{3-}$  的弯曲振动峰,证明 PLA 与 HA 反应成功。PLA 在 1 742  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) 处的峰移到了 PLA/HA 的 1 758  $\text{cm}^{-1}$ , 这一观察结果表明,在纳米复合材料中,HA 的  $-\text{NH}_2$  基团与 PLA 的 C=O 基团之间形成了氢键。Liao 等<sup>[17]</sup>也证明了硅烷接枝后产生的伯胺( $-\text{NH}_2$ )可分别与 PLA 的羰基(C=O)和羧基( $-\text{COOH}$ )形成氢键和共价键。

考虑到 PVAL 和 PLA/HA 之间相互作用,在谱图中应该首先观察 PVAL 的羟基和 PLA 的羰基产

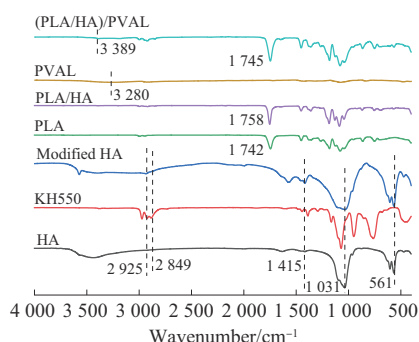


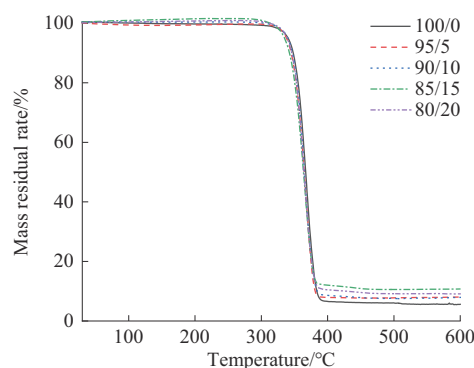
图1 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra

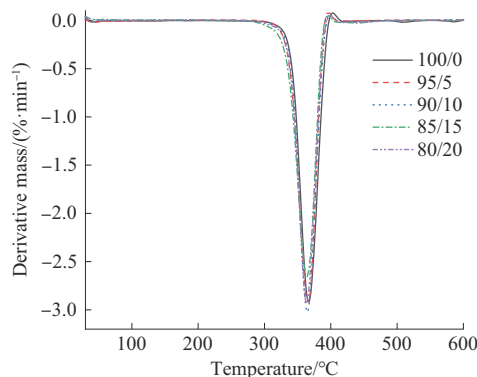
生分子间氢键相互作用的特征谱带。1 758  $\text{cm}^{-1}$  显示出 PLA 酯键的羰基(C=O)的伸缩振动峰,加入 PVAL 后,该谱带向更低的频率移动,相应地, PVAL 中羟基的特征谱带也会发生转变。3 280  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带属于 PVAL 羟基的伸缩振动峰,随着与 PLA/HA 的反应,该谱带移动到 3 389  $\text{cm}^{-1}$  处。较强的氢键可能会导致羟基和羰基的特征谱带移动<sup>[18]</sup>。

### 2.2 (PLA/HA)/PVAL 复合材料的热稳定性

对(PLA/HA)/PVAL 复合材料的热稳定性进行了研究。图 2 为复合材料的 TG 曲线和 DTG 曲线,具体热分解数据见表 2。从 TG 曲线可以看出,复合材料的起始分解温度均维持在 335 °C 以上,显著高于其熔融温度区间,但是添加了 PVAL 的复合材料初始降解温度都低于 100/0 样品。从 DTG 曲线可以看出,与 100/0 样品的最大分解温度 366.7 °C 相比,加入 PVAL 的复合材料的最大分解温度随着 PVAL 质量分数的增加呈现出逐渐下降的趋势。其中,80/20 样品的最大分解温度最低,为 363.4 °C。这可能是由于 PVAL 分子中含有大量的羟基,这些羟基在高温下容易使 PVAL 发生分解反应。



(a) TG curves



(b) DTG curves

图2 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions

表2 不同 PVAL 质量分数时(PLA/HA)/PVAL 复合材料的热分解数据

| Tab. 2 Thermal decomposition data of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions |                            |                                   |                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Sample                                                                                           | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ | Carbon residue ratio/% |
| 100/0                                                                                            | 340.4                      | 366.7                             | 5.6                    |
| 95/5                                                                                             | 338.3                      | 365.5                             | 8.0                    |
| 90/10                                                                                            | 340.4                      | 364.6                             | 8.0                    |
| 85/15                                                                                            | 335.7                      | 363.9                             | 10.7                   |
| 80/20                                                                                            | 339.2                      | 363.4                             | 9.1                    |

Notes:  $T_{5\%}$  is initial degradation temperature,  $T_{\text{max}}$  is maximum decomposition temperature.

2.3 (PLA/HA)/PVAL 复合材料的熔融和结晶性能

为探索 PVAL 含量对(PLA/HA)/PVAL 复合材料熔融和结晶的影响,对不同样品进行了 DSC 测试。基于 DSC 曲线,获得了材料的热力学特征参数,见表 3。这些参数包括玻璃化转变温度( $T_g$ )、冷结晶温度( $T_{cc}$ )、冷结晶焓( $\Delta H_{cc}$ )、熔融温度( $T_m$ )、熔融焓( $\Delta H_m$ )等热力学数据。

表3 不同 PVAL 质量分数时(PLA/HA)/PVAL 复合材料的热力学特征参数

| Tab. 3 Thermodynamic characteristic parameters of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions |                        |                        |                           |                                           |                                              |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|----------|
| Sample                                                                                                        | $T_g/^{\circ}\text{C}$ | $T_m/^{\circ}\text{C}$ | $T_{cc}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $X_c/\%$ |
| 100/0                                                                                                         | 62.0                   | 167.2                  | 126.5                     | 36.07                                     | 32.21                                        | 4.3      |
| 95/5                                                                                                          | 61.4                   | 168.5                  | 99.5                      | 36.01                                     | 26.47                                        | 11.3     |
| 90/10                                                                                                         | 61.2                   | 168.5                  | 93.6                      | 36.01                                     | 26.67                                        | 11.7     |
| 85/15                                                                                                         | 60.8                   | 168.1                  | 101.5                     | 31.30                                     | 19.92                                        | 15.1     |
| 80/20                                                                                                         | 60.4                   | 167.3                  | 100.1                     | 28.80                                     | 20.30                                        | 11.9     |

Notes:  $T_g$  is glass transition temperature,  $T_m$  is melting temperature,  $T_{cc}$  is cold crystallization temperature,  $\Delta H_m$  is melting enthalpy,  $\Delta H_{cc}$  is cold crystallization enthalpy,  $X_c$  is crystallinity.

图 3 为不同 PVAL 质量分数时(PLA/HA)/PVAL 复合材料的 DSC 曲线。在图 3a 中,100/0 样品没有出现结晶峰,而添加 PVAL 的样品在 100 °C 和 190 °C 附近出现明显的结晶峰,且随着 PVAL 含量的增加而变得更明显。图 3b 展示了熔融淬火后的复合材料在第二次升温过程中的 DSC 曲线。随着 PVAL 含量的增加,复合材料的  $T_g$  均有所降低。100/0 样品的冷结晶温度为 126.5 °C,由于 PVAL 的成核作用,导致加入 10% PVAL 的复合材料冷结晶温度移动到 93.6 °C,添加 5%,15% 和 20% PVAL 的复合材料的冷结晶温度也降低到 100 °C 左右。结合图 3c 可以看出,在 110 °C 的 100/0 样品表现出缓慢的结晶速率,并且峰值结晶时间出现在 4.7 min,而添加 PVAL 的复合材料的峰值结晶时间都缩短到 3 min 以内,图 3d 的结果也进一步证明 PVAL 作为成

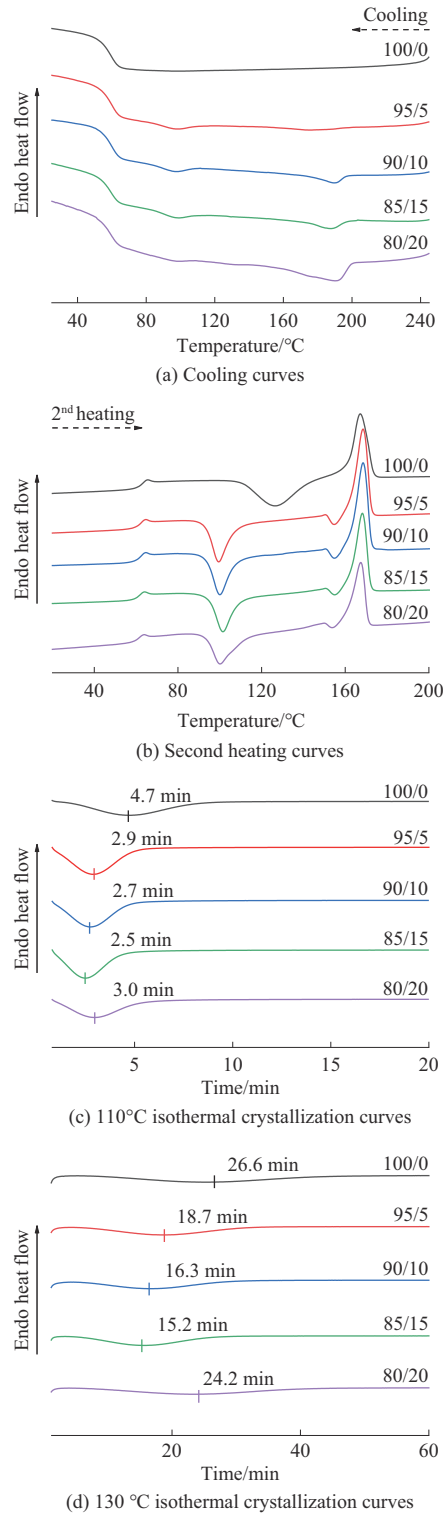


图3 不同 PVAL 质量分数时(PLA/HA)/PVAL 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions

核剂促进了 PLA/HA 结晶。

## 2.4 (PLA/HA)/PVAL 复合材料的结晶状态

为直观地反映结晶过程,通过 POM 观察复合材料在 130 °C 等温结晶的晶体形态。图 4 为添加不同

PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料等温结晶8 min的POM照片。从图4可明显看出添加PVAL的复合材料存在着球晶,而100/0样品没有球晶生成。而且随着PVAL含量升高,球晶生长速率也在变快,数量在增多。但加入20%PVAL的(PLA/HA)/PVAL复合材料的球晶生长速率反而减慢了,可能是由于过量PVAL的存在造成的团聚会干扰分子链正常排列和堆砌,从而降低了材料的结晶能力。相关研究也表明适量的PVAL可以作为成核点促进结晶,但过量时则可能会降低结晶速率<sup>[19]</sup>。

DSC分析结果与此高度吻合,表明PVAL的加入不仅显著增加了PLA/HA球晶的成核密度,同时促进了球晶的生长,从而有效缩短了PLA/HA的等温结晶时间。这意味着PVAL作为结晶促进剂,可以提高PLA/HA的结晶速率。并且PVAL的存在使得PLA/HA分子链的活动性增强,从而增强了结晶能力。Shar等<sup>[20]</sup>证实,PVAL可通过作为成核中心促进PLA基体结晶,从而显著提升PLA结晶度。这表明PVAL不仅能增加PLA/HA的成核点,还能加速PLA/HA分子链的排列,促进结晶。

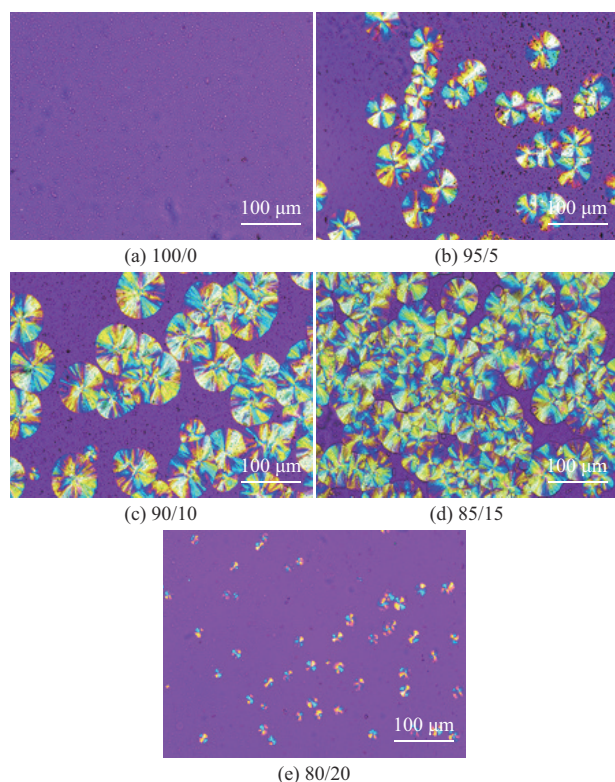


图4 添加不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料等温结晶8 min的POM照片

Fig. 4 POM micrographs of (PLA/HA)/PVAL composites crystallized isothermally for 8 min with different PVAL mass fractions

## 2.5 (PLA/HA)/PVAL复合材料的力学性能分析

图5为不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的力学性能。从图5a可看出,PVAL在提高复合材料拉伸强度方面发挥了重要作用。100/0样品的拉伸强度为61.5 MPa,随着PVAL含量增加,95/5,90/10和85/15样品的拉伸强度分别增加至68.8,72.8,82.0 MPa,但是80/20样品的拉伸强度只增加到73.3 MPa,可能是由于PVAL含量过多,发生了团聚。姚奕强等<sup>[21]</sup>也指出,复合材料中团聚现象会引发应力集中并在弱点处引发破坏,最终导致材料拉伸强度下降。拉伸弹性模量的变化趋势与拉伸强度变化趋势一致,100/0样品的拉伸弹性模量为1 576.7 MPa,加入5%,10%,15%和20%质量分数的PVAL后,(PLA/HA)/PVAL复合材料的拉伸弹性模量分别增加到1 895.5,1 917.9,2 312.6,1 698.8

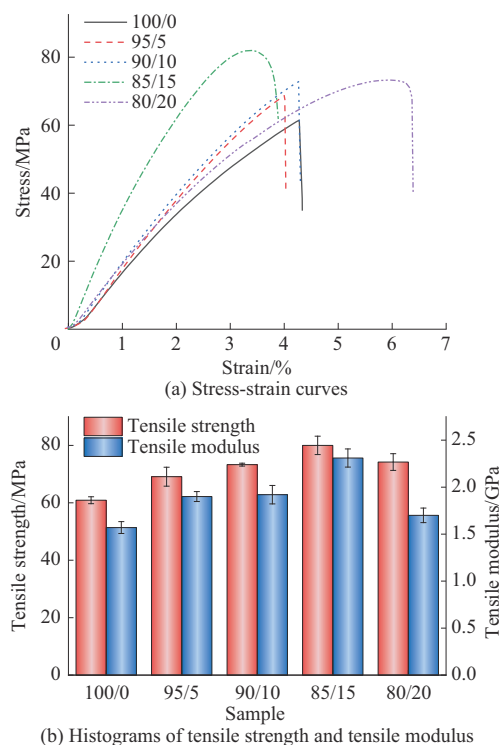


图5 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions

MPa。85/15样品的拉伸强度和拉伸弹性模量比100/0样品提高了33.3%和46.7%,可能是由于PVAL促进了复合材料结晶,起到了成核作用。随着PVAL含量的增加,(PLA/HA)/PVAL复合材料结晶度提升,进而提高了复合材料的力学性能。此外,PVAL与PLA/HA之间形成了氢键,增加了各分子之间作用力,可以促进应力的均匀分布,从而提



高复合材料的整体强度<sup>[22]</sup>。

随后使用SEM观察了复合材料的拉伸断面形貌,如图6所示,注意到100/0的样品断裂表面只有轻微的变形。相比之下,加入PVAL后(PLA/HA)/PVAL复合材料的断裂表面则显得较为粗糙。由图6可看出,许多PVAL从PLA/HA基体中拉出,这反映出PVAL和PLA/HA基体之间存在传递外力的关系。在拉伸过程中,PVAL的加入有利于通过载荷传递和应力再分布来提高复合材料的强度。随着PVAL用量的增加,断裂表面变得更加粗糙。

根据上述SEM研究结果,复合材料优异的力学性能主要归功于PVAL,其拉伸强度明显高于PLA。此外,如图6所示,PVAL起到了承重作用,PVAL和PLA/HA之间有效的载荷传递增强了复合材料的力学性能。而且,PVAL的高强度在复合材料中起到了加固作用。

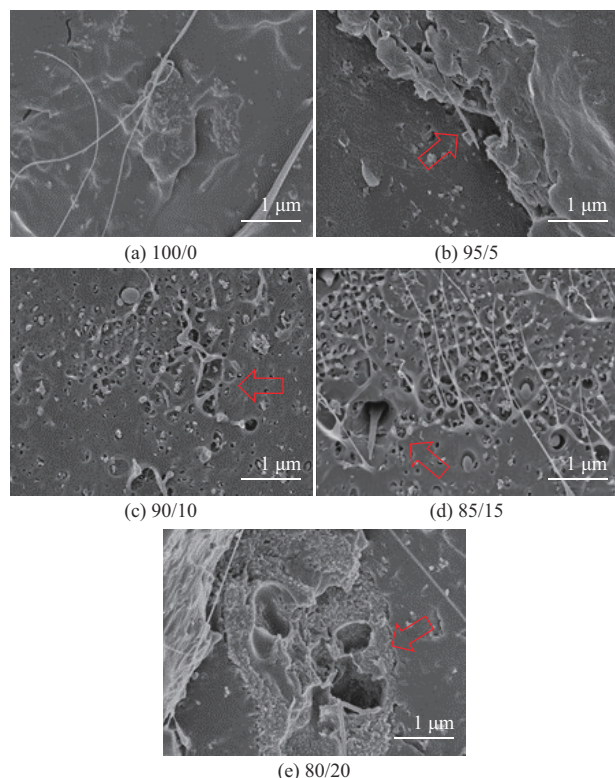


图6 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的SEM断面照片

Fig. 6 Section SEM photos of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions

## 2.6 (PLA/HA)/PVAL复合材料的亲水性分析

众所周知,在PLA中添加亲水材料会减小接触角。图7为不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的接触角。在图7中,100/0样品与水的接

触角约为71.7°。当PVAL质量分数从5%,10%,15%逐渐增加到20%时,(PLA/HA)/PVAL复合材料的接触角分别为68.8°,66.2°,61.2°和58.6°,呈现出逐渐减小的趋势。PLA/HA分子链中富含酯键,表现出一定的疏水性。相比之下,PVAL分子链含有大量羟基,能够与水分子形成氢键,展现出强大的亲水性。随着PVAL含量的增加,(PLA/HA)/PVAL复合材料中的酯键密度逐渐降低,而羟基密度相应地增多,这一变化使得复合材料的亲水能力得到显著提升。此外,PLA/HA与PVAL之间的分子间相互作用(如氢键)可以改变材料的微观结构<sup>[23]</sup>,从图6可以看出,使得材料的孔隙率和孔径分布发生变化。这种结构的变化会增加复合材料表面的粗糙度,使得液体更容易铺展在表面上,有利于水分子的吸附和扩散,从而降低接触角。



图7 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的接触角(CA)

Fig. 7 CA of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions

## 2.7 吸水率对(PLA/HA)/PVAL复合材料性能的影响

为了研究(PLA/HA)/PVAL复合材料的吸水性,样品在PBS缓冲溶液中浸泡一周,并记录水分含量。图8显示了复合材料的吸水率,浸泡一周后,

100/0样品的吸水率为2.9%,而95/5,90/10,85/15,80/20样品的吸水率分别为4.3%,6.1%,7.8%,8.5%,可能是由于PVAL分子链上含有大量的羟基基团,这些羟基能够与水分子形成氢键,从而赋予PVAL很强的亲水性。当PVAL与PLA/HA共混时,PVAL的亲水性基团会暴露在材料表面或内部孔隙中,吸引更多的水分子进入材料内部,显著提高材料的吸水率。而且(PLA/HA)/PVAL共混材料在浸泡过程中,PLA/HA的水解起主导作用,而PVAL的水解则在后期逐渐显现。在PLA水解过程中,溶液的酸性会催化PLA/HA的水解,PVAL的亲水性基团能够加速这一水解过程,使材料在水解过程中吸收更多的水分。PLA/HA水解产生的小分子物质和羧基等官能团,会进一步增加材料的亲水性,促进水分子的吸收。PVAL的存在不仅加速了PLA/HA的降解,还使水解产物更容易与水分子相互作用,从而提高了材料整体的吸水率。

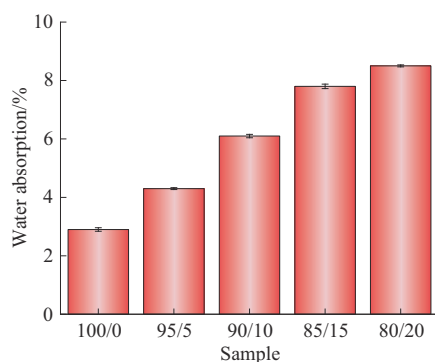


图8 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料的吸水率  
Fig. 8 Water absorption of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions

此外,PVAL和PLA/HA之间可能形成氢键相互作用。PVAL的羟基与PLA/HA的酯键或端羧基之间形成的氢键,能够使两种聚合物分子链之间形成更紧密的结合。这种结合不仅改善了材料的力学性能,还使材料内部的亲水性基团分布更加均匀,进一步提高了材料的吸水率。PVAL和PLA/HA之间的界面区域可能存在特殊的结构和性能。在界面区域,PVAL的亲水性基团和PLA/HA的疏水性基团相互作用,形成一个具有较高吸水性的界面层。这个界面层能够有效地吸收和传递水分,使材料整体的吸水率得到提高<sup>[24]</sup>。

图9为在PBS缓冲溶液中浸泡一周后(PLA/HA)/PVAL拉伸样品的力学性能。图9a为不同PVAL质量分数的(PLA/HA)/PVAL复合材料在PBS缓冲溶液中浸泡一周后的应力-应变曲线图,由图9a

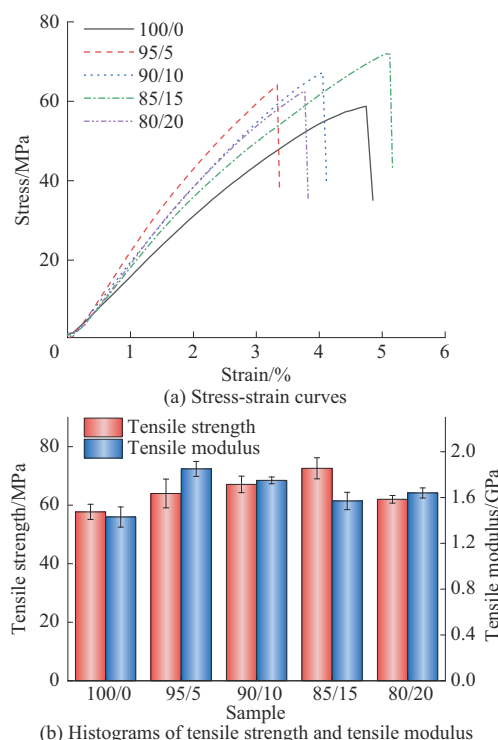


图9 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料在PBS缓冲溶液中浸泡一周后的力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions after 1 week immersion in PBS buffer solution

看出,随着PVAL含量的增加,复合材料的拉伸强度总体呈上升趋势。然而,当PVAL添加质量分数达到20%时,复合材料拉伸强度出现显著降低,可能是由于吸水过多导致力学性能损失。由图9b可知,PVAL质量分数为0%,5%,10%,15%,20%时,(PLA/HA)/PVAL材料的拉伸强度分别为58.8,64.1,67.3,72.3,62.7 MPa。与图5相比,拉伸强度明显下降。

图10为在PBS缓冲溶液中浸泡一周前后(PLA/HA)/PVAL样品的拉伸性能。

如图10所示,浸泡一周后,100/0样品的拉伸强度从61.5 MPa下降到58.8 MPa,减弱了4.4%,降幅较小。当PVAL质量分数从5%,10%,15%逐渐增加到20%时,(PLA/HA)/PVAL复合材料的拉伸强度分别减弱了6.8%,7.6%,11.8%和14.5%。与100/0样品相比,添加PVAL的复合材料在浸泡过程中的力学性能损失速度更快。这主要是由于添加了PVAL,PVAL能够促进PLA/HA材料吸水。PLA/HA材料中的酯键在水的作用下发生断裂,会削弱聚合物链之间的缠结进而减少缠结点的数量,从而降低复合材料的拉伸强度。

图11显示了在PBS缓冲溶液中浸泡一周的



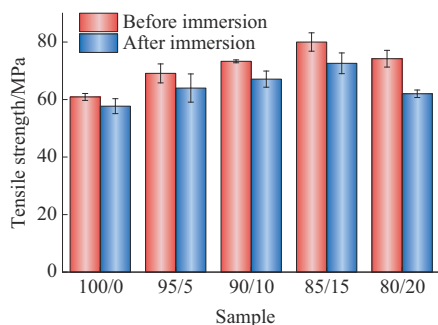


图10 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料在PBS缓冲溶液中浸泡一周前后的拉伸强度

Fig. 10 Tensile strength of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions before and after 1 week immersion in PBS buffer solution

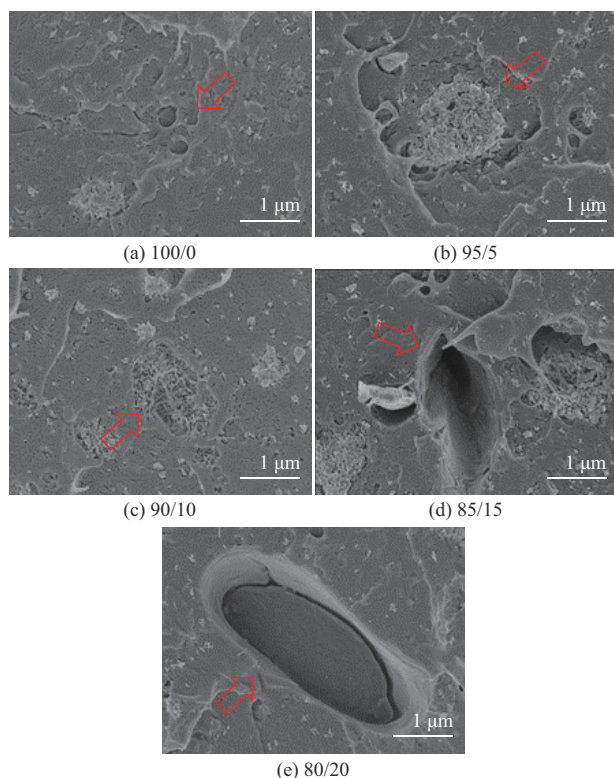


图11 不同PVAL质量分数时(PLA/HA)/PVAL复合材料在PBS缓冲溶液中浸泡一周后的SEM照片

Fig. 11 SEM photos of (PLA/HA)/PVAL composites with different PVAL mass fractions after 1 week immersion in PBS buffer solution

(PLA/HA)/PVAL拉伸样品的断裂形态。从图11可以看出,与未浸泡的样品相比,浸泡后样品的表面质量明显下降,表面出现了严重的侵蚀和缺陷。如前所述,PVAL含量高的样品,吸收水分含量也高。在浸泡一周后,可以观察到复合材料中出现了大量空隙和裂缝,严重阻碍了拉伸作用下的力传递。造成这种情况的原因可能是高含量的PVAL有利于水渗入内核,并促进了水解过程的加快。值得注意的

是,随着PVAL含量的增加,复合材料拉伸强度也会下降。在断裂面上,还发现由于吸水软化了样品,出现了许多孔洞。如图11d和图11e所示,随着PVAL含量的增加,样品逐渐变得稀疏多孔,由于PVAL具有承担外力作用,拉伸部分的孔洞主要是PVAL被拉断后留下的。水解作用会导致(PLA/HA)/PVAL复合材料中形成更多的孔隙结构。这些孔隙可能是由于PVAL的溶解或PLA/HA分子链的松散和断裂所导致的<sup>[25]</sup>。在拉伸断面上,孔隙的存在会使断面呈现出均匀的形貌特征。随着水解程度的增加,孔径可能会增大,孔隙分布也会变得更加不均匀。

### 3 结论

将PLA,HA与PVAL进行复合,研究了(PLA/HA)/PVAL复合材料的结构、结晶性能、力学性能、形貌以及吸水性能,结论如下。

(1)通过溶液混合和熔融共混相结合的方法成功制备出不同PVAL含量的(PLA/HA)/PVAL复合材料,FTIR谱图显示出PVAL的羟基和PLA的羰基存在分子间氢键。

(2)PVAL可以作为有效的成核剂,增加PLA/HA复合材料的成核密度,提升结晶速率与结晶能力。随着PVAL含量的增加,与不含PVAL的PLA/HA复合材料相比,PVAL质量分数为15%的(PLA/HA)/PVAL复合材料结晶度从4.4%提升至15.3%。

(3)添加15%PVAL的(PLA/HA)/PVAL复合材料的拉伸强度及拉伸弹性模量分别达到了82.0 MPa和2 312.6 MPa,相较于未添加PVAL的100/0复合材料,分别提高了33.3%和46.7%。拉伸样品形貌分析结果显示PVAL的加入使表面较为粗糙,许多PVAL从PLA/HA基体中拉出,PVAL和PLA/HA之间有效的载荷传递增强了复合材料的力学性能。

(4)复合材料强度的损失与吸水率成正比,当PVAL质量分数从5%,10%,15%逐渐增加到20%时,(PLA/HA)/PVAL复合材料的吸水率分别为2.9%,4.3%,6.1%,7.8%和8.5%,相应的拉伸强度分别减弱了4.4%,6.8%,7.6%,11.8%和14.5%。

### 参考文献

- [1] 徐远,邵玮玮,吴王坚,等.聚乳酸/聚烯烃弹性体共混体系的发泡行为[J].工程塑料应用,2024,52(7):70-77.  
XU Yuan, SHAO Weiwei, WU Wangjian, et al. Foaming behavior of poly(lactic acid)/polyolefin elastomer blends[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7):70-77.
- [2] SOARES N P, BARRETO J V M, NICÁCIO P H M, et al. Degra-

- dation kinetics and volatile identification in poly(lactic acid), aloe vera, and polyester polyol biocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(6). DOI:10.1002/app.56469.
- [3] HAN Y, NING N Y, WANG Z, et al. A new strategy for the preparation of fully biobased and biodegradable polylactic acid with both high rigidity and flexibility[J]. Macromolecules, 2024, 57(19): 9 216–9 229.
- [4] ADEKOYA G J, EZIKA A C, ADEKOYA O C, et al. Recent advancements in biomedical application of polylactic acid/graphene nanocomposites: An overview[J]. BMEMat, 2023, 1(4). DOI: 10.1002/bmm2.12042.
- [5] TAO Y W, ZHANG Y, XIA T, et al. Melt compounding of poly(lactic acid)-based composites: Blending strategies, process conditions, and mechanical properties[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2024, 45(20). DOI:10.1002/marc.202400380.
- [6] 景占鑫, 匡倩, 李广瑞, 等. 立构复合调控聚乳酸基材料性能及其应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(12):156–164.
- JING Zhanxin, KUANG Qian, LI Guangrui, et al. Research progress on the properties and applications of poly(lactide)-based materials adjusted by stereo complexation[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12):156–164.
- [7] QIN W B, QIU Y K, HE H, et al. Pyrogallic acid-compatibilized polylactic acid/thermoplastic starch blend produced *via* one-step twin-screw extrusion[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 276. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.133758.
- [8] XING J, WANG R R, SUN S Y, et al. Morphology and properties of polylactic acid composites with butenediol vinyl alcohol copolymer formed by melt blending[J]. Molecules, 2023, 28(8). DOI: 10.3390/molecules28083627.
- [9] SUN Y F, ZHENG Z P, WANG Y P, et al. PLA composites reinforced with rice residues or glass fiber—a review of mechanical properties, thermal properties, and biodegradation properties[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(10). DOI: 10.1007/s10965-022-03274-1.
- [10] 郑和淇, 彭军, 刘喜, 等. 纳米HA对PLA/PCL复合材料降解性能的影响[J]. 塑料工业, 2023, 51(12):154–161, 145.
- ZHENG Heqi, PENG Jun, LIU Xi, et al. Effect of nano-HA on the degradation properties of PLA/PCL composites[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(12):154–161, 145.
- [11] SHAMS S, SHAHROUSVAND M, MOHAMMADI-ROVSHANDEH J, et al. Encouraging collagen and epithelial layer formation *via* poly(lactic acid)/hyaluronic acid hybrid wound dressing containing niacinamide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306. DOI: 10.1016/j.ijbiomac. 2025. 141463.
- [12] GONG M, ZHAO Q, DAI L M, et al. Fabrication of polylactic acid/hydroxyapatite/graphene oxide composite and their thermal stability, hydrophobic and mechanical properties[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2017, 5(2):160–168.
- [13] HUANG R G, TAO Z, WU L, et al. Investigation of workability and mechanical properties of PVAL fiber-reinforced phosphogypsum-based composite materials[J]. Materials, 2023, 16(12). DOI:10.3390/ma16124244.
- [14] 李凤红, 吕维思, 李鹏珍, 等. PVAL/肉桂醛/山梨酸钾复合薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 22–26, 61.
- LI Fenghong, LYU Weisi, LI Pengzhen, et al. Preparation and properties of PVAL/cinnamaldehyde/potassium sorbate composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 22–26, 61.
- [15] ZHANG S L, LIU J S, DUAN S X, et al. Investigation into the strength and toughness of polyvinyl alcohol fiber-reinforced fly ash-based geopolymer composites[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 90. DOI:10.1016/j.job.2024.109371.
- [16] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, et al. Effects of surface modification on dispersion, mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of injection molded PLA-hydroxyapatite composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 103:96–105.
- [17] LIAO G H, RUAN M X, WANG Y J, et al. IR fingerprint of the intermolecular hydrogen bond on amino acids and its relevance to chaperone activity of  $\alpha$ B-crystallin[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2025, 129(4):1 237–1 247.
- [18] SU J H, ZHANG L Y, WAN C C, et al. Dual-network self-healing hydrogels composed of graphene oxide@nanocellulose and poly(AAm-co-AAc) [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119905.
- [19] NISHIKAWA R, ENO A, JANCHAI K, et al. Crystallinity enhancement of extruded polypropylene containing poly(vinyl alcohol) fibers prepared *in situ*[J]. Polymer, 2022, 254. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125043.
- [20] SHAR A S, ZHANG C L, SONG X Q, et al. Design of novel PLA/OMMT films with improved gas barrier and mechanical properties by intercalating OMMT interlayer with high gas barrier polymers[J]. Polymers, 2021, 13(22). DOI:10.3390/polym13223962.
- [21] 姚奕强, 周星星, 刘营营, 等. 聚乙烯醇纤维增强聚乳酸复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(9):178–183.
- YAO Yiqiang, ZHOU Xingxing, LIU Yingying, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced poly(lactic acid) composites[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(9): 178–183.
- [22] 王艳敏, 丁新波, 刘涛, 等. 聚乙烯醇/透明质酸复合导电水凝胶的制备及其传感和抗菌性能[J]. 现代纺织技术, 2024, 32(8): 23–34.
- WANG Yanmin, DING Xinbo, LIU Tao, et al. Preparation and sensing and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol)/hyaluronic acid composite conductive hydrogels[J]. Advanced Textile Technology, 2024, 32(8):23–34.
- [23] CAO Y W, CHEN X Y, LI Y Z, et al. Regulating and controlling the microstructure of nanocellulose aerogels by varying the intensity of hydrogen bonds[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(4):1 581–1 590.
- [24] JIANG J X, ZHANG W R, YI X J, et al. Recent progress in properties and application of antibacterial food packaging materials based on polyvinyl alcohol[J]. e-Polymers, 2024, 24(1). DOI: 10.1515/epoly-2023-0097.
- [25] SONG X H, GUAN W F, QIN H D, et al. Properties of poly(lactic acid)/walnut shell/hydroxyapatite composites prepared with fused deposition modeling[J]. Scientific Reports, 2022, 12. DOI: 10.1038/s41598-022-15622-8.