

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20190929.004

纳米 TiO₂ 对木纤维/聚丙烯复合材料 抗紫外老化性能的影响

牟明明¹, 袁光明^{*1,2}, 陈世尧¹

(1. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2. “木竹资源高效利用” 湖南省高校 2011 协同创新中心, 长沙 410004)

摘 要: 木塑复合材料作为室外建筑装饰材料时, 暴露在紫外光的照射下, 易老化导致其力学性能降低、使用寿命减少。将具有高效紫外线屏蔽能力的金红石型纳米 TiO₂ 经硅烷偶联剂 KH-570 表面改性后, 与木纤维(WF)、聚丙烯(PP)等制备了 TiO₂-WF/PP 复合材料。对 TiO₂-WF/PP 复合材料进行了人工加速紫外老化, 并利用 FTIR、TG、SEM、力学性能分析、颜色变化分析等手段, 探究了纳米 TiO₂ 对 WF/PP 复合材料抗紫外老化的影响。结果表明: 改性纳米 TiO₂ 粒子在 WF/PP 复合材料中均匀分散, 无明显团聚, 且其加入显著提高了复合材料的热稳定性; TiO₂-WF/PP 复合材料随着老化时间的延长, 力学性能下降相对较小且颜色变化较小。当纳米 TiO₂ 的质量分数为 2 wt%~3 wt%, 老化 2 000 h 时后, TiO₂-WF/PP 复合材料的拉伸强度、冲击强度仅分别下降 10.0% 和 12.6%; 未加入纳米 TiO₂ 颗粒的 WF/PP 复合材料, 则分别下降 20.2% 和 22.6%。

关键词: 纳米 TiO₂; 木纤维(WF); 聚丙烯(PP); 复合材料; 抗紫外老化; 表面改性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)06-1268-10

Effect of nano TiO₂ on UV aging resistance of wood fiber/polypropylene composites

MU Mingming¹, YUAN Guangming^{*1,2}, CHEN Shiyao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hu'nan Collaborative Innovation Center for Effective Utilizing of Wood & Bamboo Resource, Changsha 410004, China)

Abstract: When wood-plastic composites are used as outdoor building decoration materials, they are exposed to ultraviolet light, resulting in mechanical properties and service life reducing. The rutile nano TiO₂ with high-efficiency ultraviolet shielding ability was surface-modified with a silane coupling agent KH-570, and then TiO₂-WF/PP composites were prepared with wood fiber (WF), polypropylene (PP). The artificial accelerated UV aging of the composites was carried out. The effects of nano TiO₂ on the UV aging of WF/PP composites were investigated by means of FTIR, TG, SEM, mechanical properties analysis and color change analysis. The results show that the modified nano TiO₂ particles can be uniformly dispersed in WF/PP composites without obvious agglomeration, and their addition significantly improves the thermal stability of the composites; with the aging time prolonged, the decrease of the mechanical properties of WF/PP composites is relatively small and the color change scope is small. When the mass fraction of nano TiO₂ particles is 2 wt%-3 wt% and aging for 2 000 h, the tensile strength and impact strength of the TiO₂-WF/PP composites only decrease by 10.0% and 12.6%, respectively, while those without the addition of nano TiO₂ particles decrease by 20.2% and 22.6%, respectively.

Keywords: nano TiO₂; wood fiber(WF); polypropylene(PP); composites; surface modification; anti-ultraviolet aging

收稿日期: 2019-06-27; 录用日期: 2019-08-27; 网络首发时间: 2019-09-30 09:07:48
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190929.004>
基金项目: 湖南省科技重大专项 (2017NK1010); 国家自然科学基金面上项目 (31770606); 国家林业公益性行业科研专项 (201504503)
通信作者: 袁光明, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: ygm@csuft.edu.cn

引用格式: 牟明明, 袁光明, 陈世尧. 纳米 TiO₂ 对木纤维/聚丙烯复合材料抗紫外老化性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(6): 1268-1277.
MU Mingming, YUAN Guangming, CHEN Shiyao. Effect of nano TiO₂ on UV aging resistance of wood fiber/polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(6): 1268-1277(in Chinese).

木质纤维/聚丙烯 (WF/PP) 复合材料性能优良、成本低廉^[1-3]，作为一种绿色环保材料，广泛应用于建筑装饰、汽车工业和室外园林等领域^[4-6]，发展前景良好。但当其经常暴露在阳光下时，受紫外线照射将引起老化导致其使用寿命减少^[7]。为此需赋予其抗老化性，以延长材料的使用年限、物理力学性能，采用的方法常有物理防护(如加厚、涂装、外层复合等)、改进加工工艺、复合材料改性或结构设计、添加抗老化剂^[8-9]等。

金红石型纳米 TiO₂ 具有高效紫外线屏蔽能力，Allen 等^[10] 用其提高涂料的光稳定性和防紫外线功效；Redhwi 等^[11] 则将其作为聚氯乙烯 (PVC) 塑料的遮光剂，可保护聚合物免受光诱导降解；但将其添加到纯 PP 基复合材料中以提高其抗老化性能未见公开文献报道。又由于纳米 TiO₂ 的纳米尺寸效应、表面效应等，纳米 TiO₂ 在介质中团聚而影响其对复合材料的改性效果；通过对纳米 TiO₂ 分散及表面改性来控制纳米粒子的形态，将有利于其高效使用^[12-14]。采用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 TiO₂ 粒子进行表面改性，可显著降低其表面能和改善其分散性^[15-16]；由于其活性官能团已接枝到纳米粒子表面，从而增大表面改性后的纳米粒子与基体材料间形成化学键的可能性，在基体中均匀分散^[17]。

本文用表面改性的金红石型纳米 TiO₂ 粒子作抗紫外添加剂，探究其对 WF/PP 复合材料抗紫外线老化的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

杨木，浙江临安木粉厂，平均长 74 μm，平均直径约 40 μm；金红石型纳米 TiO₂，南京海泰纳米材料有限公司，标称粒径为 (20±5) nm；PP，融指数为 0.8~1.1 g/10 min，聚合度为 107~118，茂名实华东城化工有限公司；偶联剂 KH-570，广州

忆晖盛化工有限公司；无水乙醇，分析纯，衡阳凯信化工试剂股份有限公司；ZnO，分析纯，湖南汇虹试剂有限公司；CaCO₃，分析纯，湖南汇虹试剂有限公司；工业石蜡，60℃，上海希宇化工原料有限公司；蒸馏水，实验室自制。

1.2 TiO₂-WF/PP 复合材料的制备

1.2.1 偶联剂改性纳米 TiO₂

将适量纳米 TiO₂ 粉体放入 100℃ 恒温干燥箱中干燥 10 h，然后与一定量的无水乙醇混合，使用 FA25 型高速剪切分散仪高速剪切分散 25 min；配置偶联剂 KH-570 与无水乙醇及去离子水的混合溶液，其中硅烷偶联剂 KH-570 的质量为纳米 TiO₂ 的 6%；将混合液转移到装有冷凝器和温度计的 250 mL 三颈圆底烧瓶中在 65℃ 下反应 1 h。通过离心 25 min (10 000 r/min)，将沉淀物再分散并超声 10 min，经抽滤、干燥、研磨，得到表面接枝改性的纳米 TiO₂ 粒子，并表征官能团的变化。

1.2.2 复合材料制备

TiO₂-WF/PP 复合材料组份配比如表 1 所示。WF、PP、ZnO、CaCO₃、稳定剂等高速混合，纳米 TiO₂ 质量分数分别为 0wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%；将混合物混炼、挤捏，在 160℃、8 MPa 条件下使用萍乡九州精密压机有限公司生产的热压机热压成板，制备 TiO₂-WF/PP 复合材料。

1.3 TiO₂-WF/PP 复合材料的老化处理

1.3.1 测试标准

拉伸性能：参照 ASTM D638—03^[18] 标准制备哑铃型试件 (长度为 165 mm，两端宽度为 19 mm，中间测试部分宽度为 13 mm，标距为 50 mm，弧半径为 76 mm)。

冲击强度：参照 GB/T 1043.1—2008^[19] 标准制备试件 (长为 80 mm，宽为 10 mm，跨距为 60 mm)。

1.3.2 老化方法

置于美国 Q-Lab 公司生产的 QUV/SPRAY 型紫

表 1 TiO₂-木质纤维/聚丙烯 (TiO₂-WF/PP) 复合材料的主要成分

Table 1 Ingredients for TiO₂-wood fiber/polypropulene(TiO₂-WF/PP) composites

Sample	Modified TiO ₂ /wt%	WF/wt%	PP/wt%	ZnO/wt%	CaCO ₃ /wt%	Stabilizer/wt%
0	0	29	66.5	0.5	3	1
1	1	29	65.5	0.5	3	1
2	2	29	64.5	0.5	3	1
3	3	29	63.5	0.5	3	1
4	4	29	62.5	0.5	3	1
5	5	29	61.5	0.5	3	1

外老化箱中(未进行喷淋),参照AS TMG—154标准设定波长为310 nm,老化时长分别为0 h、200 h、500 h、1 000 h、2 000 h。

1.4 表征方法

用日本SHIMADU公司产IR Affinity-1型傅里叶红外光谱仪,KBr压片法,波数范围:4 000~400 cm^{-1} ,分析KH-570改性纳米 TiO_2 前后表面官能团变化情况及复合材料老化后官能团的变化。使用英国MALVERN公司生产的MS2000型激光粒度仪测试改性前后纳米 TiO_2 的粒径大小。用美国FEI公司生产的Quanta 450型扫描电子显微镜表征复合材料老化前后的表面形貌及材料内纳米 TiO_2 粒子的分布情况。老化处理后的试件,拉伸强度参照ASTM D638—03^[18]标准使用济南试金集团有限公司生产的MWD-50型万能力学实验机进行测试,每组6个重复试样(拉伸速度为5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$);冲击强度参照GB/T 104 3.1—2008^[19]标准在河北承德试验机有限公司生产的XJJ-5型组合冲击试验机进行测试,每组10个重复试样。用美国Perkin Elmer公司生产的Q50型TGA analyzer,温度范围为0~800 $^{\circ}\text{C}$,在空气氛围中,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,分析纳米 TiO_2 -WF/PP复合材料的热稳定性能。根据国际照明委员会的规定采用NF333光度计测量颜色,在每个样品的五个位置测量标准色度参数(亮度 L^* ,红-绿色度指数 a^* 和黄-蓝色度指数 b^*),并且颜色变化(ΔE)通过ASTM D 2244^[20]标准计算:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

2 结果与分析

2.1 纳米 TiO_2 粒子表面修饰机制和微观结构

2.1.1 纳米 TiO_2 粒子的粒径

图1是改性前后纳米 TiO_2 粒子的粒径分布。可知,改性前纳米 TiO_2 粒子大多为100~140 nm,其中大部分粒子粒径为140 nm,粒径小于100 nm的粒子含量很少,这表明纳米 TiO_2 粒子团聚现象严重;但经过硅烷偶联剂KH-570改性后,纳米 TiO_2 粒子粒径的分布范围集中于55 nm附近,表明硅烷偶联剂KH-570对纳米 TiO_2 分散效果良好。

2.1.2 改性前后纳米 TiO_2 的结构

图2为硅烷偶联剂KH-570、未改性纳米 TiO_2 颗粒和KH-570改性纳米 TiO_2 颗粒的FTIR图谱。通过3 500 cm^{-1} 处的峰强弱可以看出,未改性的 TiO_2 表面的—OH伸缩振动峰较强;经硅烷偶联剂KH-570处理的纳米 TiO_2 ,3 500~3 100 cm^{-1} 之间

的宽吸收峰被削弱,表明水解的硅烷偶联剂KH-570的硅烷醇基团与纳米 TiO_2 颗粒的表面羟基发生了反应;与未改性的 TiO_2 相比,1 467 cm^{-1} 和2 950 cm^{-1} 附近的特征谱带归因于—C=C—的伸缩振动和— CH_3 的伸缩振动,在980~940 cm^{-1} 处的峰值属于Ti—O—Si的伸缩振动谱,表明硅烷偶联剂KH-570中的官能团接枝到纳米 TiO_2 粒子表面^[16],使纳米 TiO_2 粒子的团聚能力降低,使其在材料中分散更均匀。

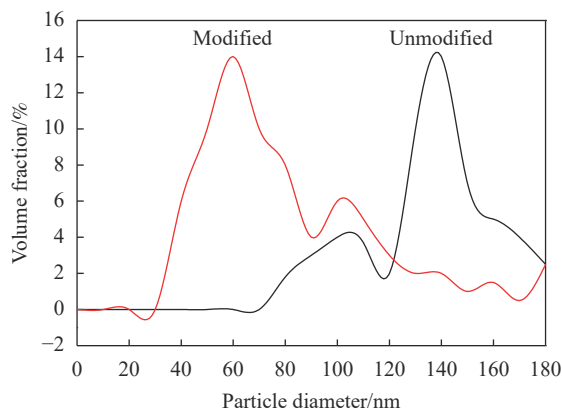


图1 纳米 TiO_2 的粒径分布

Fig. 1 Particle diameter distribution of nano TiO_2

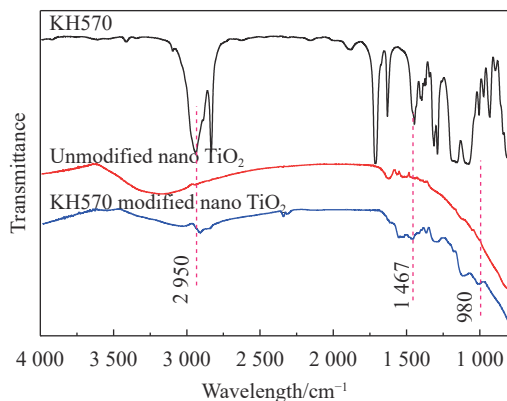


图2 纳米 TiO_2 的FTIR图谱

Fig. 2 FTIR spectra of nano TiO_2

2.1.3 纳米 TiO_2 的表面修饰机制

图3为硅烷偶联剂KH-570表面改性纳米 TiO_2 的机制。纳米 TiO_2 粒子的表面存在大量的活性羟基,而羟基间产生的范德华力使粒子处于不稳定状态,导致了粒子的团聚,其纳米特性不能充分发挥出来;且其表面羟基也使纳米粒子具有亲水疏油性,不能在有机介质中良好分散。在酸性条件下,用硅烷偶联剂KH-570对纳米 TiO_2 进行改性,能获得较高密度的功能化基团,有利于

其在 PP 基体中分散。

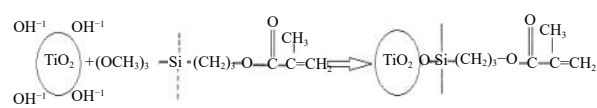
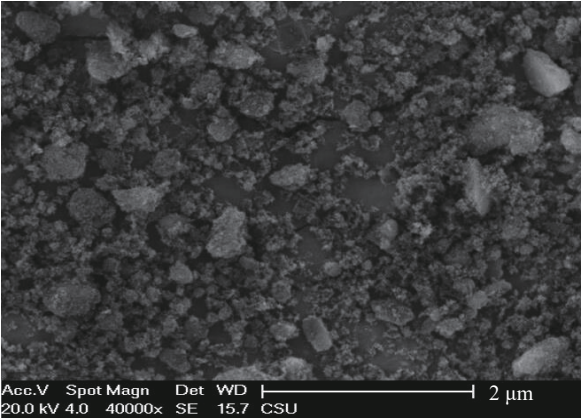


图3 硅烷偶联剂 KH-570 表面改性纳米 TiO₂ 的机制
Fig. 3 Mechanism of surface modification on nano TiO₂ by silane coupling agent KH-570

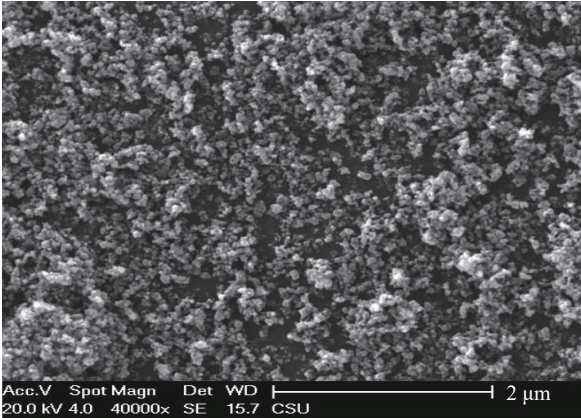
2.1.4 纳米 TiO₂ 的微观结构

图 4 为改性前后纳米 TiO₂ 的 SEM 图像。可以

看出，改性前，纳米 TiO₂ 发生了明显的团聚，部分 TiO₂ 粒子已经团聚为块状体，粒径大且形貌不规整；对比经硅烷偶联剂 KH-570 改性后的 TiO₂ 粒子发现，粒子粒径减小，基本无明显团聚且分散均匀。表明硅烷偶联剂 KH-570 改性后 TiO₂ 粒子未发生团聚现象，或团聚现象不明显；同样反映出 TiO₂ 粒子表面经化学反应接枝后，由于粒子表面存在大分子链增加了纳米 TiO₂ 粒子之间团聚的阻力，从而降低了纳米粒子的团聚趋势。



(a) Before modification



(b) After modification

图 4 改性前后纳米 TiO₂ 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of nano TiO₂ before and after modification

2.2 TiO₂-WF/PP 复合材料的力学性能

图 5 是添加不同质量分数纳米 TiO₂ 的 TiO₂-WF/PP 复合材料紫外加速老化后的力学强度变化。可知，紫外加速老化后，所有添加纳米 TiO₂ 的 TiO₂-WF/PP 复合材料的力学强度均不同程度地下降。由图 5(a) 可知，添加纳米 TiO₂ 粒子的 TiO₂-WF/PP 复合材料的拉伸强度比未添加的高。改性纳米 TiO₂ 质量分数为 1 wt%~3 wt% 时，TiO₂-WF/PP 复合材料的拉伸强度逐渐增大；纳米 TiO₂ 颗粒的质量分数为 3 wt% 时，拉伸强度达到最大值 42.3 MPa，提高幅度最大为 35.6%；继续增加纳米 TiO₂ 含量后拉伸强度有一定程度的下降，这是由于粒子出现团聚现象，其纳米特性不能充分发挥出来。未添加纳米 TiO₂ 的 WF/PP 复合材料在 2 000 h 后的拉伸强度下降幅度最大，为 20.2%；而添加抗老化剂纳米 TiO₂ 的 TiO₂-WF/PP 复合材料的弯曲强度在每个老化时间段内的下降幅度均小于对试样，当纳米 TiO₂ 的质量分数为 2 wt% 时，拉伸强度下降幅度最小，为 10.0%。

由图 5(b) 可知，当纳米 TiO₂ 质量分数的 3 wt%

时，TiO₂-WF/PP 复合材料的冲击强度为 7.6 kJ·m⁻²，与未添加 TiO₂ 的 WF/PP 复合材料相比提高了 32.0%；纳米 TiO₂ 质量分数大于 3 wt% 时，TiO₂-WF/PP 复合材料的冲击强度也开始下降。由于纳米 TiO₂ 的桥梁作用，WF/PP 的界面相容性提高，界面粘结力变大，当材料受到冲击时，WF 从基体中被拔出时阻力增大，在拔出过程中能够吸收更多的冲击能量，这在宏观上表现为复合材料试件的冲击强度增大。纳米 TiO₂ 粒子的添加，也增强了 PP 基体的韧性，同时和木纤维形成协同效应，减小了 WF 对 PP 基体韧性的影响，从而增强了 WF/PP 复合材料的耐冲击性能。在复合材料老化后，冲击性能发生变化。老化 2 000 h 后，未添加纳米 TiO₂ 的 WF/PP 复合材料的冲击强度下降幅度最大，为 22.6%；而 TiO₂ 质量分数为 3 wt% 时，TiO₂-WF/PP 复合材料的冲击强度下降幅度最小，为 12.6%。这是由于紫外加速老化对表层的破坏在一定程度上削弱了复合材料的力学性能，产生的裂缝降低了应力在材料内部的传递效率从而降低复合材料的力学性能；由于纳米 TiO₂ 屏蔽

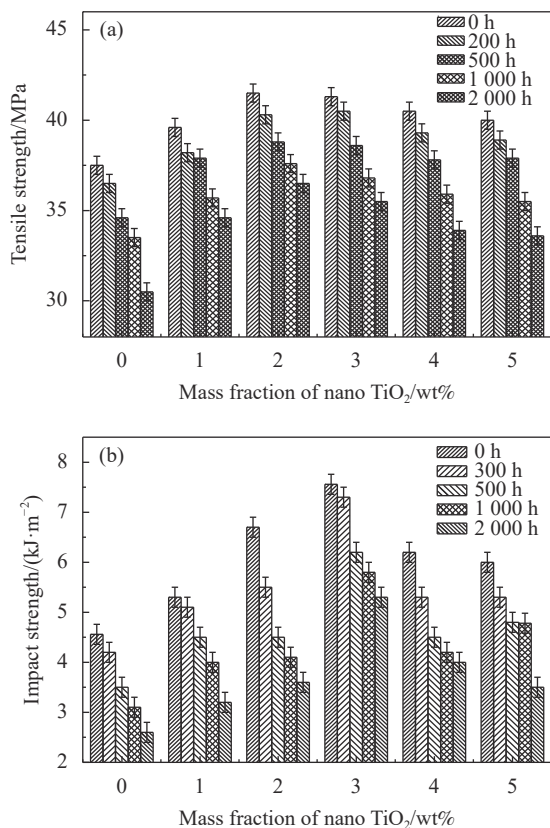


图5 TiO₂-WF/PP复合材料紫外加速老化后力学强度变化

Fig. 5 Mechanical strength changes of TiO₂-WF/PP composites after ultraviolet-accelerated aging

了大量的紫外线,延缓了PP塑料老化所要经历各阶段的发生及木质素、纤维素的降解,减缓了PP的老化。使材料的老化程度降低,从而保持材料的力学强度^[21-23]。

2.3 TiO₂-WF/PP复合材料老化后表面形貌

图6为TiO₂-WF/PP复合材料老化后的SEM图像。随着老化时间的延长,复合材料试件的裂纹越来越明显。试件在紫外老化1 000 h后,对对照样WF/PP复合材料表面出现明显的裂纹,TiO₂-WF/PP复合材料表面相对较完整;而在紫外老化2 000 h后,对对照样WF/PP复合材料表面的裂纹变大变深,TiO₂-WF/PP复合材料表面也出现裂纹;但与对对照样相比表面损害相对较小,纳米TiO₂质量分数为3 wt%时,试件表面裂纹最小,说明TiO₂能增强WF/PP复合材料抗紫外线的能力,即抗老化效果最好。加入纳米TiO₂可以改善TiO₂-WF/PP复合材料紫外老化时的裂痕程度。但是随着时间的推移,纳米TiO₂亦将被慢慢地消耗,WF/PP复合材料的某些部位也会在紫外线等的作用下发生降解,不断积累致使其在宏观上出现开

裂等现象。因此,纳米TiO₂是在一定时间内降低了WF和PP的降解速度,延缓了其降解速率。

2.4 TiO₂-WF/PP复合材料的微观结构

图7为纳米TiO₂-WF/PP复合材料试件断面的SEM图像。由图7(a)可知,试件断面不光滑,具有较多孔洞和间隙,这是WF从PP基体拉出时留下的;对比图7(b)可见,加入纳米粒子后,孔洞变少,TiO₂已填充到孔洞间隙中;由图7(c)和图7(d)可知,TiO₂粒子已很好地填充到了WF中,没有明显的孔洞,说明TiO₂经过分散改性后,增加了TiO₂与PP之间的界面相容性,TiO₂被PP完全包覆,与WF间结合力大大提高,从而使WF很难从基体中拉出,故TiO₂-WF/PP复合材料的冲击性能得到提高。并且随着TiO₂质量分数的增大,TiO₂粒子开始发生一定程度的团聚,使纳米特性不能充分发挥。图8为TiO₂的能谱分析。通过能谱测试,检测出图8中的粒子为TiO₂粒子。

2.5 TiO₂-WF/PP复合材料老化前后的结构

图9为含不同质量分数改性纳米TiO₂颗粒的TiO₂-WF/PP复合材料老化前后的FTIR图谱。在紫外加速老化后,TiO₂-WF/PP复合材料表面的官能团发生了变化。在1 620 cm⁻¹附近的C=O伸缩振动峰都增强,说明紫外老化后TiO₂-WF/PP复合材料表面发生了氧化;在1 018 cm⁻¹附近的纤维素和半纤维素C—O伸缩振动峰在老化时长增大后减弱,说明TiO₂-WF/PP复合材料表面的纤维素和半纤维素减少;未添加TiO₂的WF/PP复合材料中C=O伸缩振动峰的强度高于TiO₂质量分数为3 wt%的TiO₂-WF/PP复合材料,表明改性纳米TiO₂能吸收部分紫外光有效地降低紫外老化引起的表面氧化。

2.6 TiO₂-WF/PP复合材料的颜色变化

图10为TiO₂-WF/PP复合材料的表面颜色随老化时间的变化关系。主要考察木塑复合材料表面的颜色变化ΔE,色差测试以老化复合材料的测试值为基准,其值越大颜色变化越大,褪色越严重,老化程度越大^[23]。可知,TiO₂-WF/PP复合材料在老化后颜色均发生变化,且随着老化时间的增加ΔE增大。在紫外光照射下,木粉中的木质素对紫外光极其敏感,受到紫外光辐射发生光降解反应,生成H₂O₂基团、羰基等发色官能团和自由基^[24-25],这些发色基团使复合材料发生褪色。添加纳米TiO₂的TiO₂-WF/PP复合材料在各阶段

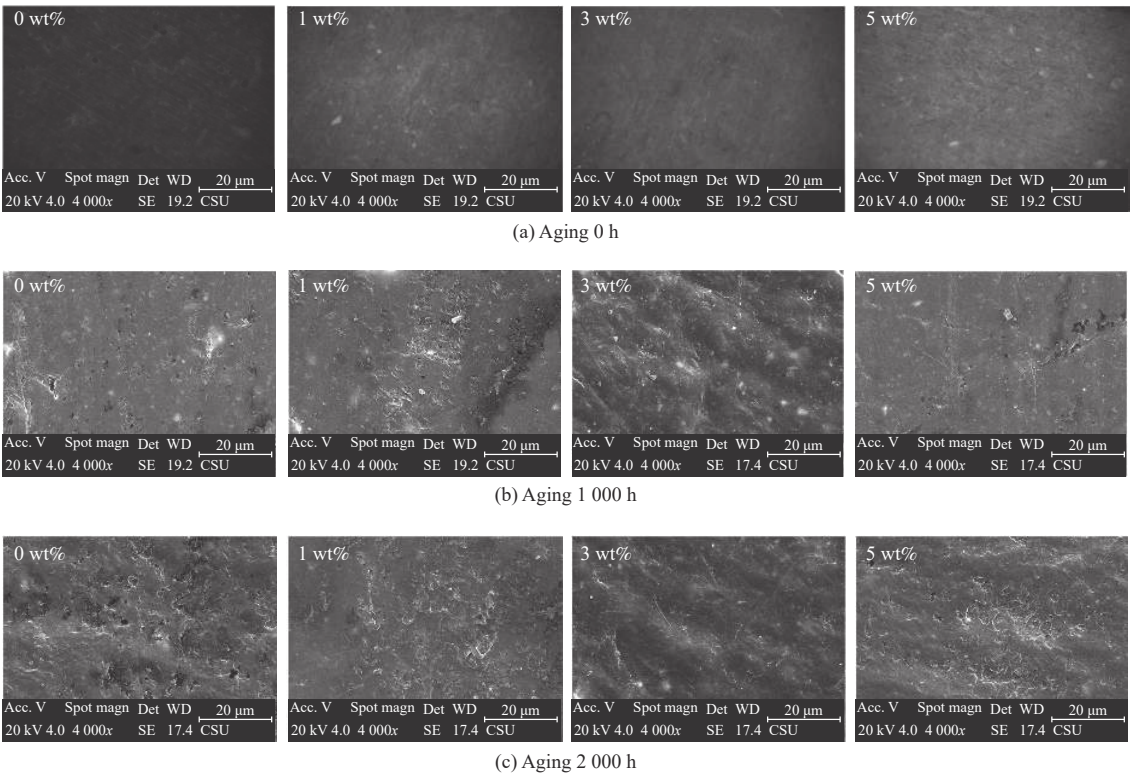


图6 TiO₂-WF/PP 复合材料老化后的 SEM 图像
Fig. 6 SEM images of TiO₂-WF/PP composites after aging

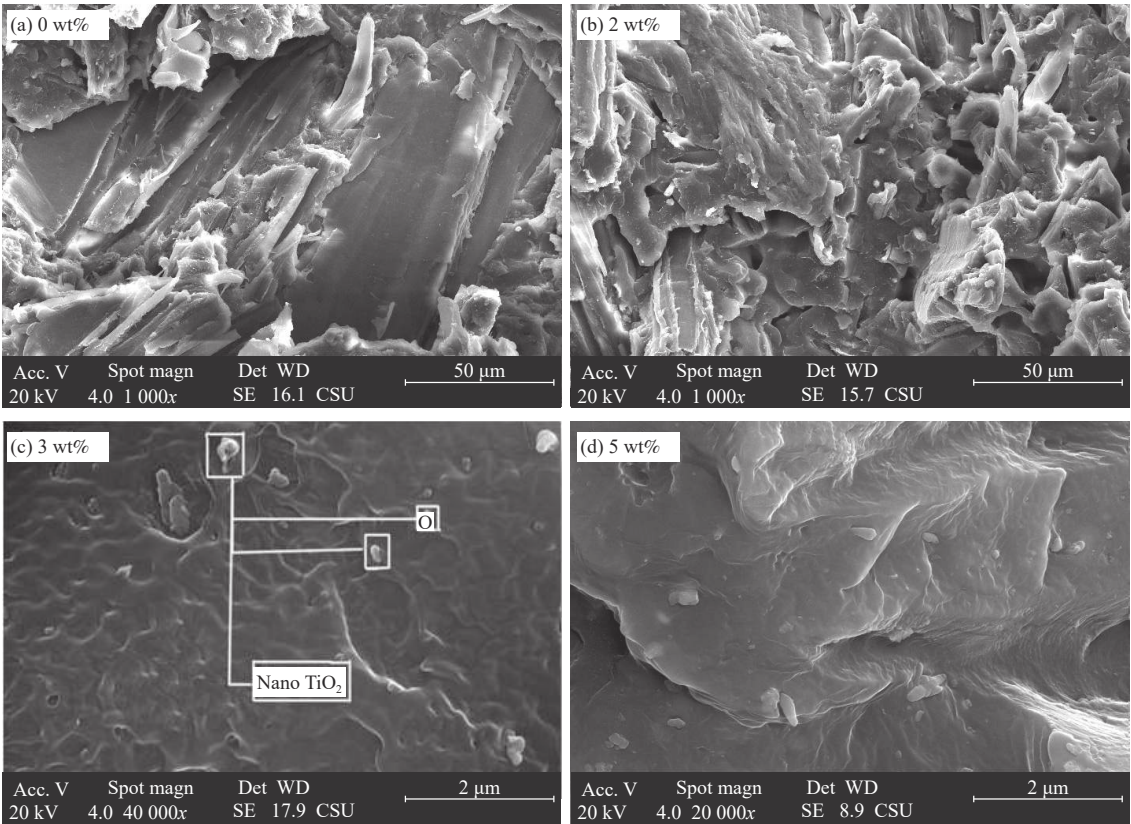


图7 TiO₂-WF/PP 复合材料断面的 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of fracture surface of TiO₂-WF/PP composites

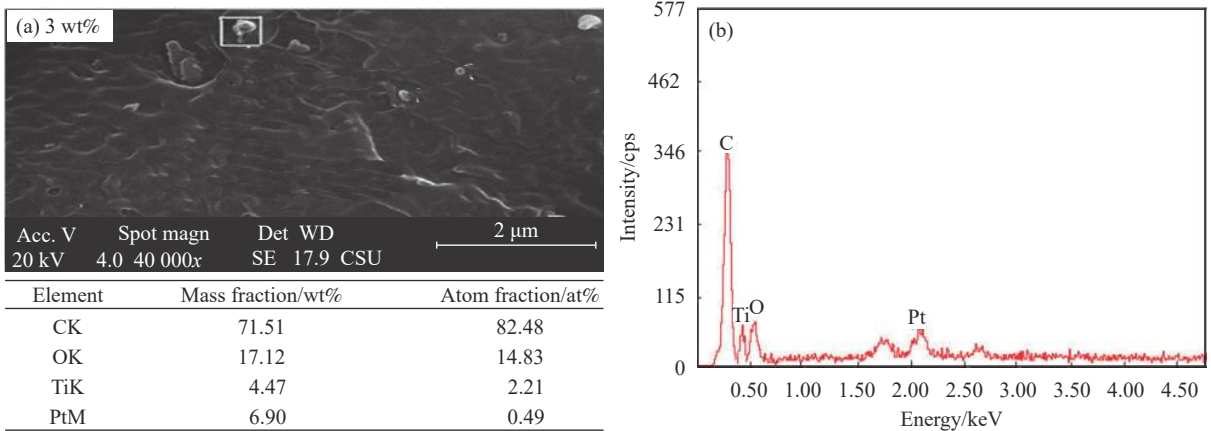


图 8 TiO₂ 的能谱分析
Fig. 8 Energy spectrum analysis of TiO₂

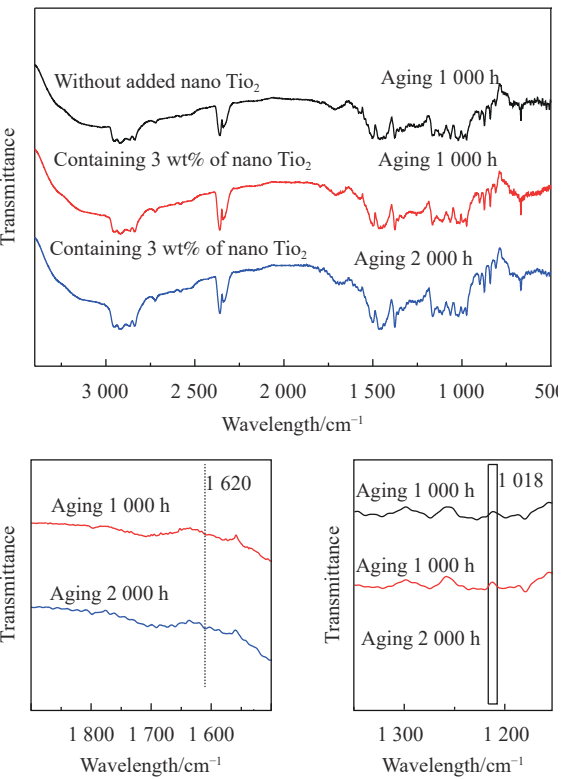


图 9 TiO₂-WF/PP 复合材料的 FTIR 图谱
Fig. 9 FTIR spectra of TiO₂-WF/PP composites

ΔE 均低于对照样 WF/PP 复合材料。

图 11 为未添加和添加 TiO₂ 的 WF/PP 复合材料老化 1 500 h 后表面颜色的变化。可以看出，当纳米 TiO₂ 质量分数为 3 wt% 时，TiO₂-WF/PP 复合材料表面老化前后颜色变化相对较小。这说明添加一定量的纳米 TiO₂ 能抑制木粉的光降解及 PP 分子链断裂，在一定程度上保护复合材料，从而使 TiO₂-WF/PP 复合材料颜色变化减弱，老化程度

降低。

2.7 TiO₂-WF/PP 复合材料的热稳定性

图 12 为不同纳米 TiO₂ 质量分数的 TiO₂-WF/PP 复合材料的 TG 曲线。其热降解大体为两个主要质量损失区域。在 200 ~ 350℃ 时，复合材料热降解比较剧烈，但分解速率基本相同；在 350℃ 时，复合材料残留率为 40% ~ 45%，质量损失率为 55% ~ 60%；而在 350 ~ 480℃ 发生第二阶段的热降解，这一阶段实质是 PP 在发生热降解。通过 TG 曲线对比，随着改性 TiO₂ 质量分数的增加，TiO₂-WF/PP 复合材料的热稳定性显著提高，TiO₂ 质量分数达到 5 wt% 时，复合材料的质量残留率为 25%，因此纳米 TiO₂ 质量分数对 WF/PP 复合材料的热稳定性能影响明显，随着纳米 TiO₂ 质量分数的增大，复合材料的稳定性能提高^[26]。这是由于 TiO₂ 颗粒能够吸收能量，延缓 WF/PP 复合材料的升温速率，使材料降解过程延长。

3 结论

- (1) 用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 TiO₂ 颗粒表面改性，使粒径由 140 nm 降为 50 nm，降低了纳米 TiO₂ 粒子的团聚，使其在木纤维 / 聚丙烯 (WF/PP) 复合材料中均匀分散。
- (2) 当老化时长为 2 000 h、改性纳米 TiO₂ 颗粒的质量分数为 3 wt% 时，TiO₂-WF/PP 复合材料的力学性能最优。TiO₂-WF/PP 复合材料的拉伸强度降低 10%、冲击强度降低 12.6%。未加入纳米 TiO₂ 颗粒的 WF/PP 复合材料，则分别下降 20.2% 和 22.6%。
- (3) 添加改性纳米 TiO₂ 颗粒的 TiO₂-WF/PP 复

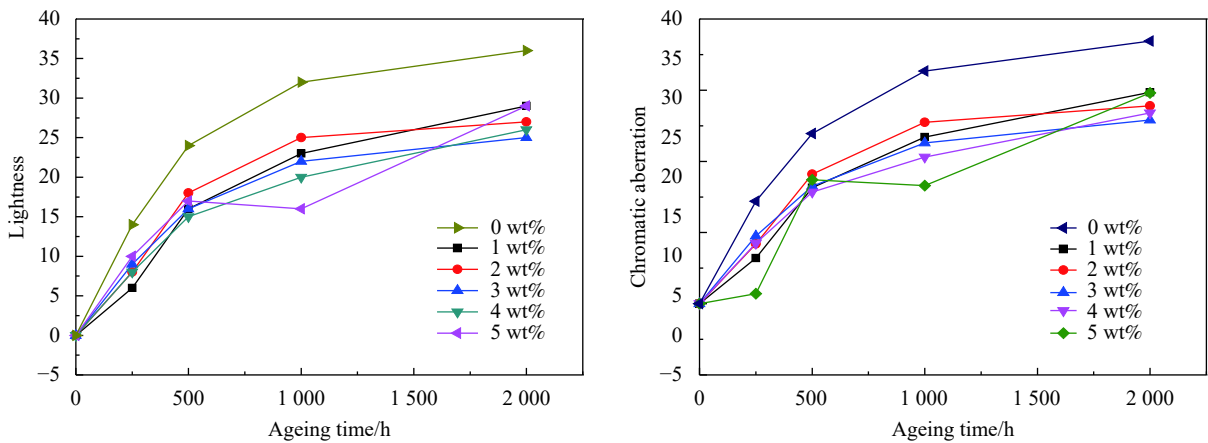


图 10 TiO₂-WF/PP 复合材料表面颜色随老化时间的变化

Fig. 10 Surface color change of TiO₂-WF/PP composites with aging time

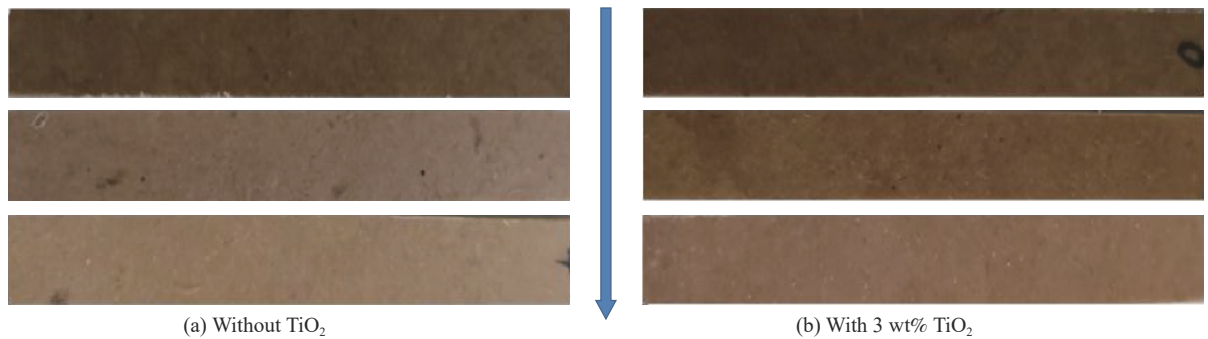


图 11 未添加和添加 TiO₂ 的 WF/PP 复合材料老化 1 500 h 后表面颜色变化

Fig. 11 Surface color change of WF/PP composites without and with TiO₂ after aging for 1 500 h

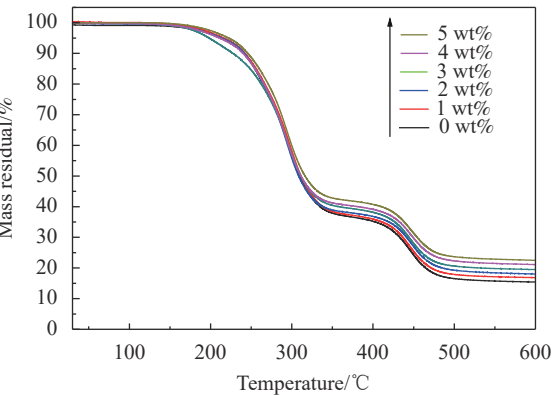


图 12 TiO₂-WF/PP 复合材料的 TG 曲线

Fig. 12 TG curves of TiO₂-WF/PP composites

合材料具有更高的抗紫外稳定性；改性纳米 TiO₂ 颗粒的质量分数为 3 wt% 时，色差的数值为 25，对照样 WF/PP 复合材料色差的数值为 37，表明改性纳米 TiO₂ 在一定程度上抑制了 WF 的光降解及 PP 分子链断裂，从而保护了材料的性能。

(4) 添加改性纳米 TiO₂ 粒子的 WF/PP 复合材料热稳定性得到提高。

参考文献：

[1] 杨青, 张宝华, 毛志平, 等. 聚丙烯/改性纳米二氧化钛复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1): 48-51.
YANG Qing, ZHANG Baohua, MAO Zhiping, et al. Preparation and properties of polypropylene/modified nanometer titania composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(1): 48-51(in Chinese).
[2] 冷李超, 张元明, 韩光亭, 等. 不同受阻胺光稳定剂改性聚丙烯耐光老化性能研究[J]. 应用化工, 2014(5): 864-867.
LENG Lichao, ZHANG Yuanming, HAN Guangting, et al. Study on photoaging resistance of polypropylene modified with different blocking amine light stabilizers[J]. Applied Chemistry, 2014(5): 864-867(in Chinese).
[3] 李正印, 王伟宏. 高木材纤维含量聚丙烯基复合材料的制备及其性能[J]. 林业工程学报, 2017, 2(2): 9-15.
LI Zhengyin, WANG Weihong. Preparation and properties of polypropylene based composites with high wood fibers content[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(2): 9-15(in Chinese).
[4] 侯人鸾, 何春霞, 薛娇, 等. 小麦秸秆/PP复合材料的紫外线加

- 速老化性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(5): 86-93.
- HOU Renluan, HE Chunxia, XUE Jiao, et al. UV accelerated ageing properties of wheat straw/PP wood plastic composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(5): 86-93(in Chinese).
- [5] WEN Jiuqing, LI Xin, LIU Wei. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO_2 nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 12(36): 2049-2070.
- [6] 薛娇, 何春霞, 侯人鸾, 等. 百菌清对麦秸秆/PP复合材料耐腐蚀性能的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2013, 42(1): 6-10.
- XUE Jiao, HE Chunxia, HOU Renluan, et al. Effects of chlorothalonil on corrosion resistance of wheat straw/PP composites[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2013, 42(1): 6-10(in Chinese).
- [7] 杨守禄, 李丹, 吴义强, 等. 木塑复合材料功能化改性研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(9): 3090-3098.
- YANG Shoulu, LI Dan, WU Yiqiang, et al. Research progress on functional modification of WPC composites[J]. *Materials Review*, 2018, 32(9): 3090-3098(in Chinese).
- [8] 左迎峰, 李文豪, 李萍, 等. 竹纤维/聚乳酸可降解复合材料的增塑改性[J]. *林业工程学报*, 2018, 3(1): 77-82.
- ZUO Yingfeng, LI Wenhao, LI Ping, et al. Plastication of bamboo fiber/polylactic acid degradable composite[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2018, 3(1): 77-82(in Chinese).
- [9] 付自政. HDPE/木粉复合材料的制备及其紫外加速老化性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- FU Zizheng. Preparation of HDPE/wood flour composite and its UV accelerated aging properties[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009(in Chinese).
- [10] 徐兵, 梅长彤, 刘朝政, 等. 光稳定剂复配对核壳WPC抗紫外老化性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(4): 17-23.
- XU Bing, MEI Changtong, LIU Zhaozheng, et al. Effect of photostabilizer on anti-ultraviolet aging properties of nuclear WPC[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(4): 17-23(in Chinese).
- [11] ALLEN N S, MCINTYRE R, KERROD J M, et al. Photo-stabilisation and UV blocking efficacy of coated macro and nano-rutile titanium dioxide particles in paints and coatings[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(11): 4243-4257.
- [12] REDHWI H H, SIDDQUI M N, ANDRADY A L, et al. Weatherability of conventional composite and nano-composites of PVC and rutile Titanium Dioxide[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(6): 2135-2141.
- [13] LI C, CHANG S J, TAI M Y. Surface chemistry and dispersion property of TiO_2 nano particles[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(12): 4008-4010.
- [14] 潘其维, 王兵兵, 陈朝晖. 表面接枝防老剂的白炭黑在天然橡胶中的应用[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(5): 1-8.
- PAN Qiwei, WANG Bingbing, CHEN Zhaohui, et al. Application of antioxidant functionalized silicas in natural rubber[J]. *Acta Material Composite Sinica*, 2013, 30(5): 1-8(in Chinese).
- [15] 郭刚, 于杰, 罗筑, 等. 聚丙烯/纳米级金红石型二氧化钛/聚烯烃弹性体复合材料的抗老化性能研究[J]. *高分子学报*, 2006(2): 119-224.
- GUO Gang, YU Jie, LUO Zhu, et al. Study on ageing resistance of polypropylene/nano scale rutile titanium dioxide/polyolefin elastomer composites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2006(2): 119-224(in Chinese).
- [16] DEVI R R, GOGOI K, KONWAR B K, et al. Synergistic effect of nano TiO_2 and nanoclay on mechanical, flame retardancy, UV stability, and antibacterial properties of wood polymer composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(4): 1397-1413.
- [17] DU H, WANG W, WANG Q, et al. Effects of pigments on the UV degradation of wood-flour/HDPE composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(2): 1068-1076.
- [18] American Society for Testing and Materials International. Standard test method for tensile properties of plastic: ASTM D638 —03[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 塑料. 简支梁冲击性能的测定 I: 非仪器化冲击试验: GB/T1043.1—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Plastics. Plastics: Determination of impact performance part I: General principles: GB/T 1040.1-2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [20] American Society for Testing and Materials International. Standard properties for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates: ASTM D 2244[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2007.
- [21] 郝喜海, 李慧敏, 李菲, 等. 纳米二氧化钛的表面改性研究[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(1): 30-33.
- HAO Xihai, LI Huimin, LI Fei, et al. Study on surface modification of nano-sized titania[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(1): 30-33(in Chinese).
- [22] 贺超峰, 曹新鑫, 孙得翔, 等. 紫外光老化 TiO_2 /聚丙烯复合材料的热降解行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(7): 92-95.
- HE Chaofeng, CAO Xinxin, SUN Dexiang, et al. Thermal degradation behavior of TiO_2 /polypropylene composites after UV aging[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*,

2015, 31(7): 92-95(in Chinese).

[23] 李永峰, 刘一星, 于海鹏, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯改善木塑复合材料性能[J]. [复合材料学报](#), 2009, 26(5): 1-7.

LI Yongfeng, LIU Yixing, YU Haipeng, et al. Property improvement of wood polymer composites with glycidyl methacrylate[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2009, 26(5): 1-7(in Chinese).

[24] 王宣博, 陈小丹, 陈佳伟, 等. 纳米TiO₂含量对PVC/稻壳粉末塑复合材料性能的影响[J]. [工程塑料应用](#), 2016(7): 31-36.

WANG Xuanbo, CHEN Xiaodan, CHEN Jiawei, et al. Effect of nano-TiO₂ content on properties of PVC/rice-shell wood-plastic composites[J]. [Engineering Plastics Application](#), 2016(7): 31-36(in Chinese).

[25] 周箭, 张启龙, 杨辉, 等. 抗紫外PVDF基本塑复合材料的热分析[J]. [材料科学与工程学报](#), 2009, 27(6): 845-849.

ZHOU Jian, ZHANG Qilong, YANG Hui, et al. Thermal analysis of anti-ultraviolet poly(vinylidene fluoride)/wood flour composites[J]. [Journal of Materials Science and Engineering](#), 2009, 27(6): 845-849(in Chinese).

[26] 付菁菁, 何春霞, 常萧楠, 等. 麦秸秆/聚丙烯发泡复合材料的热稳定性与微观结构[J]. [复合材料学报](#), 2016, 33(3): 469-476.

FU Jingjing, HE Chunxia, CHANG Xiaonan, et al. Thermo-stability and microstructure of wheat straw/polypropylene foamed composites[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2016, 33(3): 469-476(in Chinese).