

引用格式:张涛,王莉,吴玉清,等. 纳米氢氧化钙改性聚己内酯对红军标语的封护研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(2): 41–50.

ZHANG Tao, WANG Li, WU YuQing, et al. Protective sealing of Red Army slogans with polycaprolactone modified by nano calcium hydroxide[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(2): 41–50.

纳米氢氧化钙改性聚己内酯对红军标语的封护研究

张涛¹ 王莉^{2,3,4} 吴玉清^{2,3,4} 王菊琳^{2,3,4*} 刘波涛^{2,3,4}

(1. 北京市古代建筑研究所, 北京 100050; 2. 北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029;

3. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;

4. 文物保护领域科技评价研究国家文物局重点科研基地, 北京 100029)

摘要: 红军标语是不可再生的文化遗产, 目前正面临着损坏乃至消失的危险。对地仗层进行适当的封护处理, 可以增强其耐久性能, 达到保护的目的。使用纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对聚己内酯(PCL)进行改性, 制备了一种可生物降解的红军标语地仗层封护剂; 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和差示扫描量热法(DSC)等手段对封护剂进行了表征; 通过耐紫外光老化、耐冻融循环、耐可溶盐侵蚀、耐水侵蚀和耐酸雨侵蚀试验评估了封护试样的抗压强度、抗折强度和色差值。结果表明, 封护剂中PCL成膜后可有效阻止水分从试样外部进入内部; 微团聚的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共同形成了微米/纳米复合结构, 使封护膜的疏水性得到有效增强; 纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入可提高封护膜的透气性; 封护剂可提高封护试样的耐久性。以上结果表明纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性的PCL封护剂对模拟红军标语地仗层具有良好的封护效果。

关键词: 聚己内酯; 纳米氢氧化钙; 封护剂; 红军标语; 地仗层

中图分类号: TQ630 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.02.006

引言

红军标语是在革命战争时期, 各种革命团体在墙壁、石头等材料上绘制的漫画、对联、口号和语句等^[1], 具有重要的历史、文化、科学、精神和经济价值^[2–4]。由于自然侵蚀和人为破坏, 红军标语地仗层出现了地仗脱落、空鼓、裂隙、颜料层脱落等不同形式的损坏, 甚至威胁到其结构安全^[5]。因此研究与红军标语基体相容性好、耐久性和稳定性强的保护材料迫在眉睫^[6]。

与其他不可移动文物相比, 红军标语书写的基底很广泛, 可以是石头、木材和土砖等, 所以红军标语的地仗层也不尽相同。大多数红军标语的地仗层为碳酸盐基地仗层, 研究碳酸盐基地仗层的封护, 增

强其耐久性, 对红军标语的保存具有重大意义。不可移动文物的病害大多与水的溶蚀、结晶和毛细作用有关^[7]。在过去的几十年中, 各种材料已被用于碳酸盐基材的封护^[8]。无机保护材料如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 K_2SiO_3 具有很好的抗老化性能, 但封护效果较差^[9]。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 能够与空气中的 CO_2 反应生成难溶碳酸盐, 与碳酸盐基材中的 CaCO_3 形成分子连接从而达到加固封护的目的。但后续观察发现涂层反应过快而形成硬壳, 然后破碎, 失去保护作用^[10]。有机高分子保护材料包括丙烯酸树脂、环氧树脂、有机硅树脂和有机氟树脂等, 传统有机高分子材料老化后与基体不相容^[11], 易发生交联、断链和变色等物理化学性质变化^[12]; 还易导致基材内部的水蒸气很难渗到基材外部^[13], 使基体出现开裂、剥落等现象, 从而对基材造成二次破坏。丙烯酸类树脂如 Paraloid B72, 具有良好的成膜性和透明性, 但耐水性差^[14]; 此外, Paraloid B72 膜较脆, 且容易使文物颜色加深, 耐冻融效果不佳^[15]。冯楠^[15]使用十二烷基三甲氧基硅烷(WD-10)水溶剂、WD-10 乙醇

收稿日期: 2020–10–26

第一作者: 男, 1982年生, 副研究馆员

* 通信联系人

E-mail: julinwang@126.com

溶剂与丙烯酸树脂对西安城墙、大足石刻和高句丽石质文物进行封护研究,发现经丙烯酸树脂封护的表面较其他 2 种封护剂的表面颜色稍微加深,且对文物耐冻融性的提高没有多大作用。美国第六届国际土制建筑保护会议介绍了 1968 年采用有机硅树脂对伊拉克 Seleucia 和 Hatra 遗址的风干砖进行保护的案例^[10],20 年后对其封护效果进行评价,结果差强人意,但某些受盐侵蚀较严重的部位出现了封护剂破碎、脱落的现象。有机硅树脂相较于丙烯酸树脂虽然封护效果较好,但从材料制备的角度来看,有机硅树脂需要较长时间的高温固化(150~200℃),不利于大面积施工。和玲^[16]使用有机氟树脂加固封护钟山石窟,发现有机氟树脂不会改变基体颜色,并且能够使基体强度与耐水侵蚀能力提高。环氧树脂(如 EP2101)粘合力强,但易黄变,老化后不易去除^[17-18]。

聚己内酯(PCL)是半结晶型可降解高分子材料,分子式为 $\text{H}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}-\text{OH}$,具有良好的生物相容性,被广泛应用于生物医用领域和环保可降解塑料的研发。其降解后生成 CO_2 和 H_2O ,不会对地仗层造成二次损害。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是与碳酸盐基文物相容性最好的保护材料之一^[19],将其制成纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($n\text{-Ca}(\text{OH})_2$),颗粒可随有机溶剂渗入到基材内部,且颗粒表面活性较高,更易发生碳化反应从而起到加固作用^[20-21]。使用纳米粒子改性后的有机树脂透气性更好^[22],可避免基材封护后水蒸气透过率低而引发的开裂或剥离等破坏现象^[23]。本文制备了 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 改性的 PCL 红军标语地仗层封护剂(以下简称 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护剂),通过一系列表征方法探讨了封护剂的作用机理,评估了经封护剂封护的试样的耐久性,为红军标语地仗层的妥善保存提供了一种有效的方法。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

PCL(CAPA® 6500C,相对分子质量 50 000,德国巴斯夫公司);无水氯化钙(纯度 96%),二甲基甲酰胺(纯度 95%),氢氧化钠(纯度 99.9%),氢氧化钙(纯度 95.0%),四氢呋喃(纯度 99.5%),硅烷偶联剂 KH570(纯度 97%),均购自上海阿拉丁生化科

技股份有限公司;石英砂(40 目(0.425 mm)、60 目(0.250 mm)及 200 目(0.075 mm),厦门艾思欧标准砂有限公司); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 标准物质(95%,天津百伦斯生物技术有限公司)。

1.1.2 仪器

胶砂搅拌机(JJ-5 型,无锡建材实验仪器设备厂),水泥胶砂振实台(ZS-15 型,无锡建材实验仪器设备厂),电子万能试验机(WDW-100 kW 型,无锡建材实验仪器设备厂),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,邦西仪器科技(上海)有限公司),通用色差计(JZ-300 型,深圳市金准仪器设备有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(DH-101-1BY 型,天津市中环实验电炉有限公司),卡斯特量瓶(10 mL,直径约 3 cm,自制)。

1.2 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 的制备

将 13 g 无水氯化钙溶于 100 mL 5% (质量分数)的二甲基甲酰胺溶液中,与 100 mL 20% (质量分数)氢氧化钠溶液混合,搅拌 60 min 后,离心,用饱和石灰水离心洗涤 3 次,在 100℃ 下干燥 12 h 后常温密封放置,备用。

1.3 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护剂的制备

将 PCL 颗粒及 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 烘干。将 PCL 溶于四氢呋喃中,其中 PCL 占四氢呋喃的 3%~6% (质量分数)。将硅烷偶联剂 KH570 与 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 混合搅拌均匀,其中 KH570 的用量为 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 的 4%~7% (质量分数),在磁力搅拌下将其缓慢加入溶有 PCL 的四氢呋喃中,搅拌 15 min 后,超声 30 min,得到 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护剂。

将 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 占 PCL 的 0% (质量分数,下同)、2%、4%、6%、8% 和 10% 的 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护剂分别简称为 P-N0、P-N2、P-N4、P-N6、P-N8 和 P-N10,经以上封护剂封护的试样分别简称为 S-P-N0、S-P-N2、S-P-N4、S-P-N6、S-P-N8 和 S-P-N10,未经封护的空白试样简称为 S-U0。

1.4 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护膜的制备

将 1.3 节制备的封护剂均匀涂覆在模拟地仗层试样上,在自然条件下养护 28 d,可得到相应的 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护膜。

1.5 分析与表征

采用 Hitachi S-3600 N 型扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司)表征样品的微观形貌,电子

加速电压为 20 kV;采用 RINT2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) (日本岛津公司) 进行 XRD 测试,阳极为 Cu 靶,工作电压为 40 kV,扫描范围为 $5^{\circ} \sim 75^{\circ}$,扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$;采用 FTIR-8400S 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) (日本岛津公司) 进行红外光谱测试,测试范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$;采用 DSC-204F 型差示扫描量热仪 (DSC) (德国耐驰公司) 测定封护膜的熔融温度和结晶度,测试范围为 $30 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;采用接触角测试仪 (JCY-1 型,上海方瑞仪器有限公司) 测定试样的接触角。

1.6 模拟地仗层试样的制备

将熟石灰、40 目石英砂、60 目石英砂、200 目石英砂和去离子水按 1:0.5:1:0.5:0.75 的质量比加到胶砂搅拌机中,充分搅拌后倒入模具中成型,在温度为 $(23 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $(65 \pm 5)\%$ 的环境中养护 3 d 后脱模,制成尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的试样后继续在此环境中养护 30 d。

1.7 模拟地仗层试样的封护

用软毛刷蘸取封护剂,均匀涂于试样的 6 个面,每 2 个面之间的涂覆时间至少间隔 30 min,封护剂的涂刷量约为 $0.03\text{ g}/\text{cm}^2$ 。封护后在自然条件下养护 28 d。

1.8 封护试样的毛细吸水性及水蒸气透过性测定

参照 ISO 15148:2002^[24] 采用卡斯特量瓶进行毛细吸水系数的测定:

$$W_w = \frac{Q}{\sqrt{t/60}}$$

(1)

式中, W_w 为毛细吸水系数, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$; Q 为单位面积毛细吸水量, kg/m^2 ; t 为吸水时间, min。

参照 ISO 12572:2016^[25] 进行水蒸气透过性能测定,计算水蒸气透过率:

$$V = \frac{10^3 \Delta m}{At}$$

(2)

式中, V 为水蒸气透过率, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$; A 为试样透过水蒸气的面积, cm^2 ; t 为测试时间, d; Δm 为 t 时间内质量的损失, g。

1.9 封护试样的耐久性试验

参照 GB/T 14522—2008^[26] 进行为期 56 d 的耐紫外老化试验。参照 WW/T 0028—2010^[27] 进行耐冻融循环和耐可溶盐循环试验,其中耐冻融循环试验进行 8 个周期,耐可溶盐循环试验进行 20 个周

期。耐水侵蚀试验方法:将试样浸泡在去离子水中 35 d,取出,晾干。耐酸雨侵蚀试验方法:向试样表面按 $1\text{ g}/\text{cm}^2$ 均匀滴加模拟酸雨溶液 ($0.2\text{ g}/\text{L Na}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{ g}/\text{L NaHCO}_3$,用稀硫酸调到 $\text{pH} = 5$),试样干燥后继续滴加,累计 60 个循环。

参照 JGJ/T 70—2009^[28] 采用电子万能试验机测试试样的抗压强度和抗折强度。参照 GB/T 1766—2008^[29] 采用色差计测量试样封护前后的色度值,计算色差值。

2 结果与讨论

2.1 n-Ca(OH)₂ 的表征结果

图 1 为本实验制备的 n-Ca(OH)₂ 与 Ca(OH)₂ 标准物质的 XRD 图谱。由图 1 可知,制备的 n-Ca(OH)₂ 与 Ca(OH)₂ 标准物质的 XRD 图谱一致,说明成功制得 Ca(OH)₂。

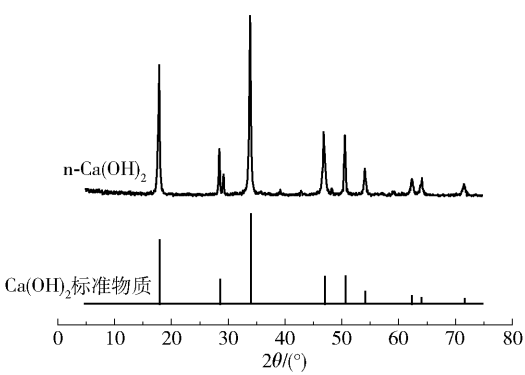


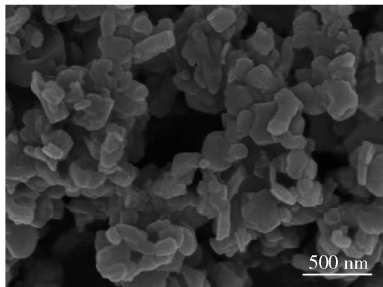
图 1 n-Ca(OH)₂ 与 Ca(OH)₂ 标准物质的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of n-Ca(OH)₂ and Ca(OH)₂ standard substance

制备的 n-Ca(OH)₂ 的 SEM 微观形貌如图 2 所示。由图 2 可知, n-Ca(OH)₂ 的微观形貌为不规则多边形片状颗粒,颗粒的最大直径约为 200 nm,说明成功制得 n-Ca(OH)₂。

2.2 n-Ca(OH)₂/PCL 封护膜的表征结果

2.2.1 FT-IR 分析

n-Ca(OH)₂/PCL 封护膜的 FT-IR 测试结果如图 3 所示。图中 $2\,945\text{ cm}^{-1}$ 处对应 PCL 主链上 CH₂ 的不对称伸缩振动, $2\,865\text{ cm}^{-1}$ 处对应 PCL 主链上 CH₂ 的对称伸缩振动^[30], $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 处对应酯羰基的伸缩振动^[31], $1\,470 \sim 1\,365\text{ cm}^{-1}$ 处对应 CH₂ 面内弯曲振动^[32], $1\,295\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,241\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,187\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C—O—C 的不对称伸缩振动, $1\,108\text{ cm}^{-1}$ 和

图2 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 的 SEM 图Fig.2 SEM image of $n\text{-Ca(OH)}_2$

1047 cm^{-1} 处对应 C—O—C 的对称伸缩振动, 960 cm^{-1} 处对应 COO 面内变形, 734 cm^{-1} 处对应 $(\text{CH}_2)_5$ 面内摇摆振动, 这些都对应 PCL 的主链结构。图中 875 cm^{-1} 处对应 Si—O 对称收缩振动吸收, 这个峰在 P-N2、P-N4、P-N6、P-N8 和 P-N10 中均出现, 而在 P-N0 中未出现, 主要是因为 P-N0 中未添加硅烷偶联剂 KH570, Si—O 吸收峰的出现说明 KH570 与 PCL 主链很好地结合在了一起。由图可知, $n\text{-Ca(OH)}_2$ 的添加量在 2% ~ 10% 内的 FT-IR 谱图与 P-N0 谱图基本一致, 未观察到 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 的红外特征峰, 说明 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 的添加不会改变 PCL 分子链的主体结构。

2.2.2 微观形貌

封护膜的微观形貌如图 4 所示。由图可见, 不

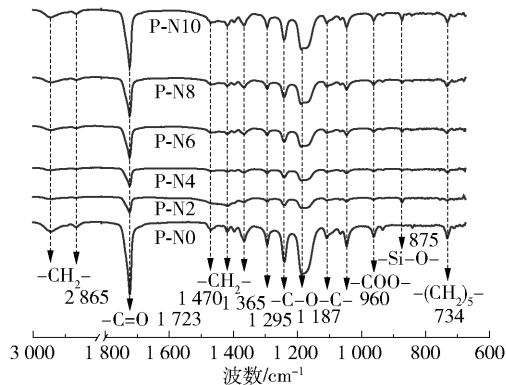


图3 封护膜的 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR spectra of sealing films

含 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 的封护膜 (P-N0) 外观平整, 质地均匀。P-N2 开始出现少量的 $n\text{-Ca(OH)}_2$, 且分布较为均匀。从 P-N6 中可以明显观察到 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 含量增加, 随着 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 含量的进一步增加, P-N8 在 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 的位置处产生了气孔, 气孔较小且分布均匀。气孔产生的原因可能为: $n\text{-Ca(OH)}_2$ 与 PCL 分子的比表面能不一, PCL 分子链与 $n\text{-Ca(OH)}_2$ 之间具有一定的“排斥效应”, Ca(OH)_2 的存在阻碍了 PCL 分子链在成膜过程中的有序排列, 破坏了封护膜的连续性, 因此 Ca(OH)_2 与 PCL 的结合界面产生“微隙”, 纳米粒子含量的增加及团聚使“微隙”程度加剧, 进而发展为气孔。从 P-N10 中可以更明

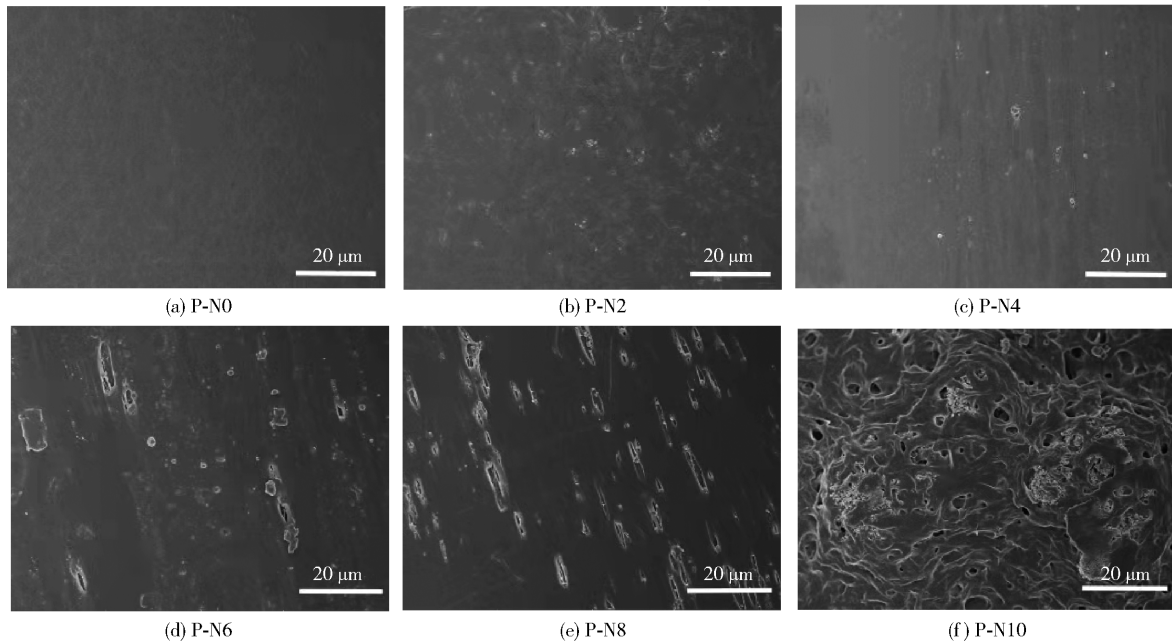


图4 封护膜的 SEM 图

Fig.4 SEM images of sealing films

显地看到团聚的 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 和孔洞,此时团聚的 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒粒径已经达到微米级。

2.2.3 DSC 分析

封护膜的 DSC 测试结果如图 5 所示。通过 DSC 测定得到封护膜的熔融初始温度 T_s 、熔点 T_m 和熔融焓 ΔH_m 。封护膜的结晶度计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \psi)\Delta H_0} \tag{3}$$

式中, X_c 为 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护膜中 PCL 的结晶度; ΔH_m 为封护膜的熔融焓; ψ 为 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 在封护膜中所占的质量分数; ΔH_0 为 PCL 在 100% 结晶时的理论熔融焓,为 166.5 J/g。封护膜的 T_s 、 T_m 、 ΔH_m 和 X_c 如表 1 所示。

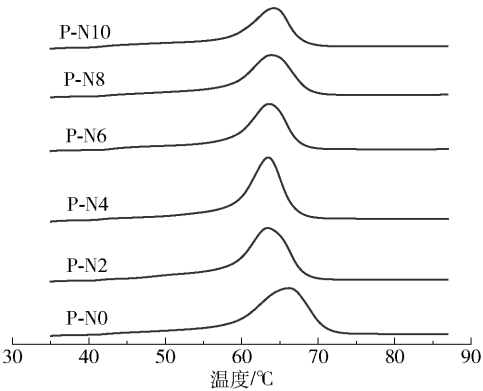


图 5 升温过程中封护膜的 DSC 熔融曲线

Fig. 5 DSC melting curves of sealing films during heating

表 1 封护膜的 T_s 、 T_m 、 ΔH_m 和 X_c

Table 1 T_s , T_m , ΔH_m and X_c of sealing films

封护膜	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	X_c
P-N0	58.85	66.27	57.31	0.34
P-N2	58.55	63.43	55.80	0.34
P-N4	59.04	63.50	52.09	0.33
P-N6	58.77	63.65	45.35	0.29
P-N8	58.69	63.94	42.20	0.28
P-N10	58.86	64.27	36.16	0.24

由表 1 可得,封护膜 P-N0 的熔点为 66.27℃,结晶度为 0.34。随着 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 含量的增加, $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护膜的 T_s 和 T_m 保持相对稳定,说明 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 的添加未改变 PCL 分子链的主体结构,这在 2.2.1 节中得到证实,但 ΔH_m 及 X_c 却明显降低,说明 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 与 PCL 之间存在相互作用;纳米粒子在 PCL 基体中形成的物理交联点阻碍

了 PCL 分子链的运动,从而阻碍了 PCL 分子链的有序排列,限制了成膜过程中晶区的生长,纳米粒子含量越多,阻碍作用越明显^[32],因此封护膜的结晶度降低。结晶度降低有利于提高封护膜的柔韧性,从而在受外力扰动时封护膜不易破裂。

2.3 封护试样的宏观形貌

试样在封护前后的宏观形貌如图 6 所示,由图可见试样经封护后未发现肉眼可见的外观变化。

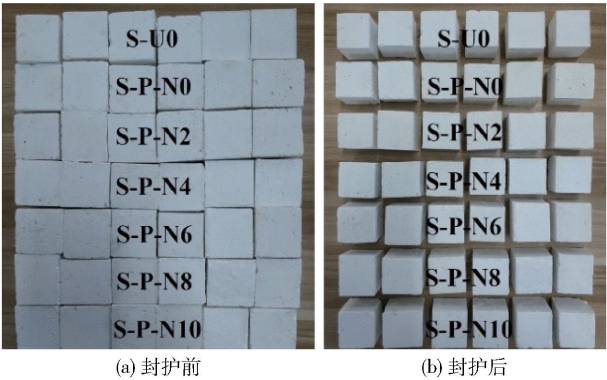


图 6 试样在封护前后的宏观形貌

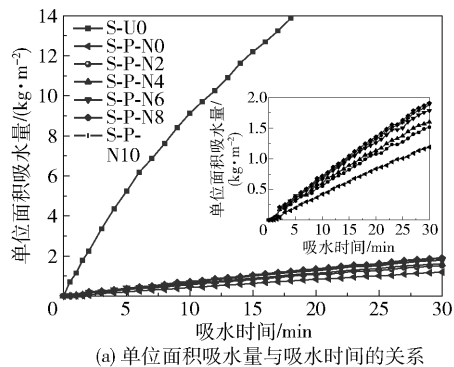
Fig. 6 Macroscopic morphologies before and after sample sealing

2.4 封护试样的毛细吸水性能

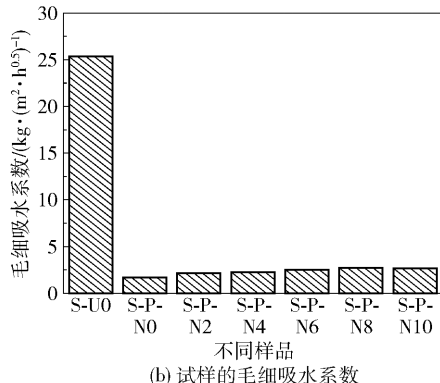
封护试样的单位面积吸水量与吸水时间的关系如图 7(a) 所示,试样经封护后单位时间单位面积的吸水量大幅度降低。由图 7(b) 可见封护试样的毛细吸水系数约为未封护试样的 1/10,说明封护剂可有效阻止水分从试样外部进入内部,从而显著提高试样的耐水侵蚀能力。同时随着封护膜中 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 含量的增多,毛细吸水系数略微增加,其原因是:1) 在同等涂刷量的情况下, $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 含量的增多导致实际起封护作用的 PCL 含量降低,封护作用减弱;2) $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒增多,发生团聚现象,封护膜产生了“微隙”,使水分子更易从“微隙”中透过。

2.5 封护试样的接触角

封护试样的接触角测试结果如图 8 所示。未封护的地仗层表面及内部存在许多孔隙,水滴在地仗层表面时迅速沿孔隙渗入地仗层内部,因此其接触角为 0°。由图 8 可知,0~4 min 时封护后试样表面的接触角均在 80°以上,皆具有一定的疏水性,这是由于 PCL 中的酯键为憎水基团^[30]。0~2 min 时随



(a) 单位面积吸水量与吸水时间的关系



(b) 试样的毛细吸水系数

图7 试样的毛细吸水性能

Fig.7 Capillary water absorption of the samples

着封护剂中 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 含量的升高,试样的接触角先增加后降低,其中 S-P-N8 的接触角最大,0 min 时为 93.60° 。微米/纳米复合的阶层结构可有效提高疏水性^[33-35],即使是亲水材料,水滴也可以悬挂在微米/纳米复合结构的表面。S-P-N8 体现出最高的疏水性,可能是因为封护剂中 8% $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 的添加量使其部分形成微米尺寸的团聚(由图 4 的微观形貌可证明),这使得封护膜中既存在微米尺度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,又存在纳米尺度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,形成了最佳的微米/纳米复合阶层,提高了封护膜的疏水性。当 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 的含量增加到 10% 时,团聚效应进一步增加,微米尺度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步增加,纳米尺度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 减少,超过了微米/纳米复合的最佳临界条件,故疏水性呈现降低趋势。

2.6 封护试样的水蒸气透过性能

封护试样的水蒸气透过性能测试结果如图 9 所示。随着 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 含量的增多,试样的透气性呈略微增加的趋势,其原因是 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的增多和团聚使封护膜产生了“微隙”,使内部的水蒸气更易从这些“微隙”中透出而具有透气性。根据式(2)计算出试样 S-U0、S-P-N0、S-P-N2、S-P-N4、

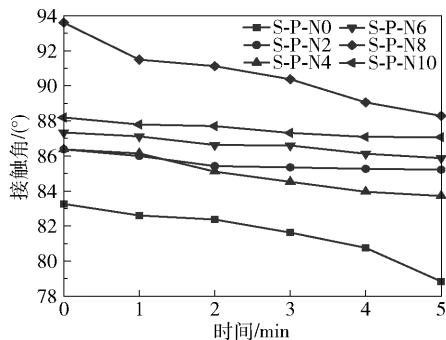


图8 试样的接触角

Fig.8 Contact angles of the samples

S-P-N6、S-P-N8、S-P-N10 的水蒸气透过率分别为 20.13、16.03、16.62、17.00、17.08、17.34、17.20 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,封护试样比未封护试样的水蒸气透过率降低约 13% ~ 20%,说明封护试样具有良好的水蒸气透过性能。

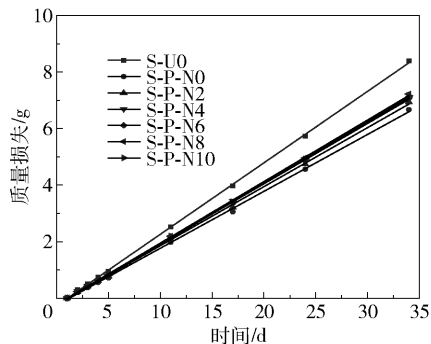


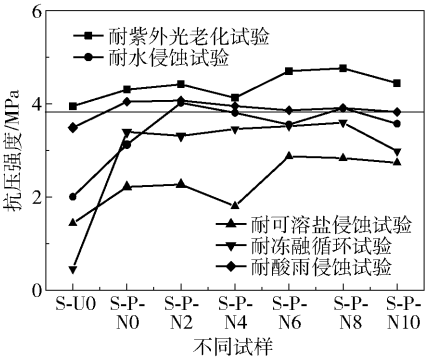
图9 试样的水蒸气透过性能

Fig.9 Water vapor transmission performance of the samples

2.7 封护试样的耐久性

试样耐久性试验后的抗压强度和抗折强度如图 10 和 11 所示。由图可知,耐紫外光老化后试样的抗压强度和抗折强度高于耐久性试验前,其原因可能为基材的碳酸化周期长,在紫外老化过程中基材进一步碳酸化增强了其强度。经耐冻融循环试验后 S-P-N8 的抗压强度最高,S-U0 和 S-P-N8 的抗压强度相比试验前分别降低了 88.11% 和 6.98%,S-P-N8 的抗折强度为 S-U0 的 2.37 倍,说明 P-N8 封护剂可大幅提高试样的耐冻融循环性。各项耐久性试验后,封护后的试样抗压强度和抗折强度均高于 S-U0。封护剂成膜后,一方面可有效阻止水分从外部进入试样内部,进而有效降低水分对试样的侵蚀作用和水结晶时对试样的膨胀应

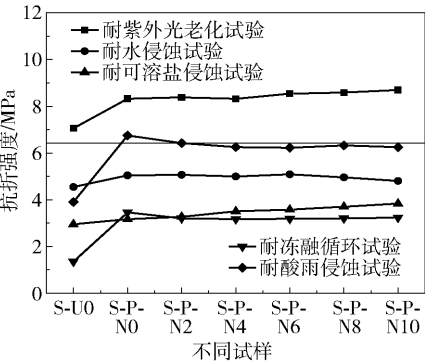
力;另一方面对试样起到一定的拉结作用,使其抗压强度和抗折强度增强。



水平直线表示耐久性试验前未封护试样的抗压强度。

图 10 试样耐久性试验后的抗压强度

Fig. 10 Compressive strengths of the samples after durability test



水平直线表示耐久性试验前未封护试样的抗折强度。

图 11 试样耐久性试验后的抗折强度

Fig. 11 Flexural strengths of the samples after durability tests

试样经耐久性试验后的色差值 ΔE 如图 12 所示。根据 GB/T 1766—2008^[29],当 $\Delta E \leq 1.5$ 时变色程度为无变色,当 $1.6 \leq \Delta E \leq 3.0$ 时为很轻微变色,当 $3.1 \leq \Delta E \leq 6.0$ 时为轻微变色。从图 12 中可以看出试样的色差值均低于 6.0,即老化后试样的变色程度均处于无变色至轻微变色的范围内,说明变色程度较小。由图可见,耐冻融循环试验对封护试样的色差影响最大,其余老化试验对试样的色差值影响均较小。

3 结论

制备了纳米氢氧化钙改性聚己内酯封护剂,通过 FT-IR、SEM、XRD 和耐久性试验等探讨了封护剂

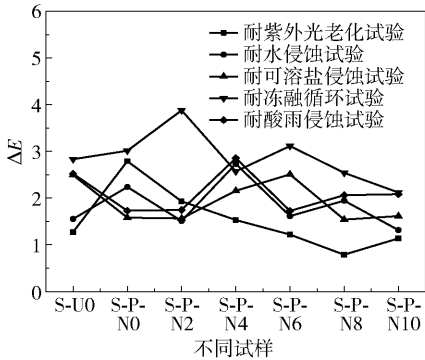


图 12 试样经耐久性试验后的色差值

Fig. 12 Color difference values of the samples after durability tests

的保护机理,以及 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 对封护效果和耐久性能的影响。主要结论如下:

(1)封护剂的作用机理为封护剂中的 PCL 成膜可有效阻止水分从试样外部进入内部,微团聚的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共同形成了微米/纳米复合结构,使 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2/\text{PCL}$ 封护膜相比纯 PCL 封护膜的疏水性增强。此外 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 的加入可提高封护膜的透气性。PCL 中加入 8% 的 $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 时,封护膜的疏水性最好,同时具有良好的透气性。

(2) $n\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 通过在 PCL 基体中形成物理交联点,限制了 PCL 成膜过程中晶区的生长,有利于提高封护膜的柔韧性。

(3)封护剂对试样的外观无明显影响,可有效提高被保护试样的抗压强度和抗折强度,且老化后试样的变色程度在无变色至轻微变色的范围内。

(4)封护剂对红军标语模拟地仗层具有良好的封护效果,其中 P-N8 封护剂的综合性能最好。

参考文献:

[1] 何新春,朱荣辉,杨文.吉安红色标语的保护与利用调研[J].苏区研究,2016(1):123-128.
HE X C, ZHU R H, YANG W. Investigation on the protection and usage of red revolutionary slogan in Ji'an [J]. Soviet Area Studies, 2016(1): 123-128. (in Chinese)
[2] 颜清阳.苏区红色标语遗存及其保护[J].文史博览(理论),2014(9):77-79.
YAN Q Y. The preservation and protection of red slogans in the Soviet area[J]. Culture and History Vision(Theory), 2014(9): 77-79. (in Chinese)
[3] 颜清阳.井冈山革命根据地红色标语宣传及其历史作

- 用[J]. 中国井冈山干部学院学报, 2011, 4(3): 52 – 57.
- YAN Q Y. The red slogans propaganda in the Jinggangshan revolutionary base and their historical functions[J]. Journal of China Executive Leadership Academy Jinggangshan, 2011, 4(3): 52 – 57. (in Chinese)
- [4] 颜清阳, 刘浩林. 苏区红色标语及其现实价值探析[J]. 中国井冈山干部学院学报, 2014, 7(4): 44 – 49.
- YAN Q Y, LIU H L. An analysis of the red slogans in Soviet areas and their actual values[J]. Journal of China Executive Leadership Academy Jinggangshan, 2014, 7(4): 44 – 49. (in Chinese)
- [5] 何小文. 井冈山红军标语现状和保护对策[N]. 中国文物报, 2011-07-29(6).
- HE X W. Status and protection strategies of red army slogan in Jinggangshan[N]. China Cultural Relics News, 2017-07-29(6). (in Chinese)
- [6] BAGLIONI P, CHELAZZI D, GIORGI R, et al. Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2014, 114(3): 723 – 732.
- [7] 张涛, 黎冬青, 张中俭. 北京汉白玉石质文物的病害类型及病害机理研究[J]. 工程勘察, 2016, 44(11): 7 – 13.
- ZHANG T, LI D Q, ZHANG Z J. Damage categories and deterioration mechanism of stone cultural relics of white marble in Beijing[J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 2016, 44(11): 7 – 13. (in Chinese)
- [8] BAGLIONI P, CHELAZZI D, GIORGI R. Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage: a compendium of materials and techniques[M]. Dordrecht: Springer, 2015.
- [9] XU F G, ZENG W P, LI D. Recent advance in alkoxysilane-based consolidants for stone[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 45 – 54.
- [10] AGNEW N, TAYLOR M, BALDERRAMA A A, et al. 6th international conference on the conservation of earthen architecture: adobe 90 preprints[M]. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1990.
- [11] GIORGI R, BAGLIONI M, BERTI D, et al. New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(6): 695 – 704.
- [12] FAVARO M, MENDICHI R, OSSOLA F, et al. Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: photo-oxidative weathering[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 3083 – 3096.
- [13] MARAVELAKI-KALAITZAKI P, KALLITHRAKAS-KONTOS N, AGIOUTANTIS Z, et al. A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62: 49 – 60.
- [14] SABATINI V, CATTÒ C, CAPPELLETTI G, et al. Protective features, durability and biodegradation study of acrylic and methacrylic fluorinated polymer coatings for marble protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 114: 47 – 57.
- [15] 冯楠. 潮湿环境下砖石类文物风化机理与保护方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- FENG N. Study on deterioration mechanism and the conservation of typical brick and stone cultural heritage in moisture circumstances[D]. Changchun: Jilin University, 2011. (in Chinese)
- [16] 和玲. 含氟聚合物及其对文物的保护研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2002.
- HE L. The fluorinated polymers and its conservation study on culture heritage[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002. (in Chinese)
- [17] TULLIANI J-M, SERRA C L, SANGERMANO M. A visible and long-wavelength photocured epoxy coating for stone protection[J]. Journal of Cultural Heritage, 2014, 15(3): 250 – 257.
- [18] BORSOI C, ZATTERA A J, FERREIRA C A. Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 124 – 132.
- [19] 赵丙倩. 环保型表面防护材料对大理岩文物的保护研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- ZHAO B Q. The research on protection of marble relics by environmental friendly surface preservative coatings[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018. (in Chinese)
- [20] BORSOI G, LUBELLI B, VAN HEES R, et al. Effect of solvent on nanolime transport within limestone: how to improve in-depth deposition[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 497: 171 – 181.

- [21] BORSOI G, LUBELLI B, VAN HEES R, et al. Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolime consolidants with improved properties [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 142: 385–394.
- [22] LUO Y B, XIAO L Z, ZHANG X J. Characterization of TEOS/PDMS/HA nanocomposites for application as consolidant/hydrophobic products on sandstones [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2015, 16(4): 470–478.
- [23] BURGOS-CARA A, RUIZ-AGUDO E, RODRIGUEZ-NAVARRO C. Effectiveness of oxalic acid treatments for the protection of marble surfaces [J]. *Materials and Design*, 2017, 115: 82–92.
- [24] International Organization for Standardization. Hygrothermal performance of building materials and products—Determination of water absorption coefficient by partial immersion; ISO 15148: 2002 [S/OL]. <https://www.iso.org/standard/26500.html>.
- [25] International Organization for Standardization. Hygrothermal performance of building materials and products—Determination of water vapour transmission properties—Cup method; ISO 12572: 2016 [S/OL]. <https://www.iso.org/standard/64988.html>.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法 荧光紫外灯; GB/T 14522—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Artificial weathering test method for plastics, coating and rubber materials used for machinery industrial products—Fluorescent UV lamps; GB/T 14522—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese)
- [27] 中华人民共和国国家文物局. 砂岩质文物防风化材料保护效果评估方法; WW/T 0028—2010 [S]. 北京: 文物出版社, 2010.
- National Cultural Heritage Administration of the People's Republic of China. Test methods for the evaluation of anti-weathering materials for the conservation of the sandstone monument; WW/T 0028—2010 [S]. Beijing: Cultural Relics Press, 2010. (in Chinese)
- [28] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑砂浆基本性能试验方法标准; JGJ/T 70—2009 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test method of basic properties of construction mortar; JGJ/T 70—2009 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009. (in Chinese)
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 色漆和清漆 涂层老化的评级方法; GB/T 1766—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Paints and varnishes—Rating schemes of degradation of coats; GB/T 1766—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese)
- [30] 丁雯. 聚己内酯/改性纳米氧化锌抗菌复合材料的制备、表征及可纺性探究 [D]. 上海: 东华大学, 2018.
- DING W. Study on the preparation, properties and spinability of poly(ϵ -caprolactone)/ZnO-CA based on antibacterial nanocomposites [D]. Shanghai: Donghua University, 2018. (in Chinese)
- [31] 张楚鑫. 三臂聚己内酯的合成及表征研究 [J]. *当代化工研究*, 2019(1): 119–120.
- ZHANG C X. Synthesis and characterization research of three-arm polycaprolactone [J]. *Modern Chemical Research*, 2019(1): 119–120. (in Chinese)
- [32] 鄢婕. 聚己内酯/石墨烯纳米复合材料的合成及性能研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2018.
- YAN J. The preparation process and performance study of PCL/GE composite material [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018. (in Chinese)
- [33] XIA F, JIANG L. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2842–2858.
- [34] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40(1): 546–551.
- [35] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- JIANG L, FENG L. Biomimetic and intelligent nano-interface materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)

Protective sealing of Red Army slogans with polycaprolactone modified by nano calcium hydroxide

ZHANG Tao¹ WANG Li^{2, 3, 4} WU YuQing^{2, 3, 4} WANG JuLin^{2, 3, 4*} LIU BoTao^{2, 3, 4}

(1. Beijing Institute of Ancient Architecture, Beijing 100050;

2. Key Laboratory of Electrochemical Processes and Technologies of Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

3. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

4. Key Research Base of National Cultural Heritage Administration for Science and Technology Evaluation and Research in the Field of Cultural Heritage Protection, Beijing 100029, China)

Abstract: Red Army slogans are a non-renewable cultural heritage, which are facing the risk of damage or even disappearance. The durability of the base layer can be enhanced by an appropriate sealing agent. In this work, polycaprolactone (PCL) has been modified with nano calcium hydroxide to prepare a biodegradable sealant for Red Army slogans. The sealant was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), and differential scanning calorimetry (DSC). The compressive strength, flexural strength and color difference of the sealed samples were evaluated by ultraviolet ray aging resistance, freeze-thaw cycle resistance, soluble salt erosion resistance, water erosion resistance and acid rain erosion resistance tests. The results showed that the presence of PCL in the sealant can effectively prevent external water from entering the sample after forming the film. Microagglomerated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed a micron-nano-composite structure, which effectively enhanced the hydrophobicity of the film. The addition of nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can improve the permeability of the membrane. The sealing agent can improve the durability of the sealing samples. The results showed that the sealant had good sealing effect on a simulated Red Army slogan base layer.

Key words: polycaprolactone; nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$; sealant; Red Army slogan; base layer

(责任编辑:于少云)