

# 改性聚氨酯乳液在铁质文物保护中的应用

何海平 许淳淳\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 对一种聚酯型聚氨酯乳液进行改性作为铁质文物复合封护剂, 即通过添加缓蚀剂作为底层封护剂, 添加  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  纳米颗粒作为面层封护剂, 并通过透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和紫外分光光度计等测试了改性后封护剂的性能。研究结果表明, 添加缓蚀剂的底层封护剂对基体起到明显的防蚀作用, 改性后的纳米复合封护剂的耐紫外线、耐酸、碱、盐等主要性能有了明显提高, 复合封护涂层无色、透明、无光, 符合铁质文物保护要求。

**关键词:** 聚氨酯乳液; 缓蚀剂; 纳米材料; 封护剂

**中图分类号:** TQ323.8

## 引言

在自然环境中, 铁的性质较活泼, 化学稳定性比铜、铅等金属差, 极易被腐蚀, 保存完好的铁器比青铜器要少得多, 大多数铁质文物都没有进行保护而放在馆藏环境中, 使得文物继续腐蚀。因为文物工作的核心是保护文物<sup>[1]</sup>, 所以对铁质文物必须进行防腐蚀保护。水性聚氨酯乳液是以水为介质的分散体, 它不但具有溶剂型聚氨酯优异的基本性能, 而且具有不燃、无毒、无味、不污染环境等特点, 是一种制备环保型防水涂料的理想原料, 因此日益受到科学界和工程界的重视<sup>[2]</sup>, 而聚氨酯乳液在文物保护中的应用还未见报道。本文旨在对聚氨酯乳液进行改性, 研制出一种新型的铁质文物复合封护材料。

## 1 实验方法

### 1.1 纳米 $\text{TiO}_2$ 的分散

本实验选用的金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  的粒径分布为 6~66 nm, 平均粒径为 24 nm, 添加分散剂后, 用超声波分散的方法将纳米材料分散在去离子水中, 超声波分散器的型号为 KQ218。静置后通过沉降性测量来选择分散剂及其最佳用量。所谓沉降性质是指粒子在介质中的沉降速度和沉降体积。如果纳

米粒子分散均匀、没有团聚, 则沉降速度低, 沉降体积也小, 即沉降性质很好。

### 1.2 缓蚀剂的选择

采用浸泡法来选择缓蚀剂及其最佳用量。浸泡法就是配制体积相同而浓度不同的缓蚀剂水溶液, 放入经除锈、除油后的相同的铁片, 记录铁片开始发生腐蚀 (试片上开始出现锈斑) 的时间。开始发生腐蚀的时间越长, 说明该缓蚀剂溶液的缓蚀作用越好。

### 1.3 封护剂的制备及涂膜的综合性能测试

封护剂分为底层封护剂和面层封护剂, 基料都是聚酯型聚氨酯, 为阴离子型水乳液, 固含量为 35%。将缓蚀剂用去离子水溶解后加入聚氨酯乳液中并添加适量助剂经超声波分散均匀制得底层封护剂; 将在水中均匀分散后的纳米  $\text{TiO}_2$  以及经钛酸酯偶联剂包覆后的纳米  $\text{SiO}_2$  粉体加入聚氨酯乳液中并添加适量助剂经超声波分散均匀制得面层封护剂。其中  $\text{SiO}_2$  是采用气相法生产的纳米  $\text{SiO}_2$  粉体, 粒径分布为 3~17 nm。制备好的封护剂按 GB 1727-89 在铁板上涂刷样板多块, 24 h 后做性能测试。涂层的强度、柔韧性和抗冲击性等性能测定均按国家标准进行。

### 1.4 TEM 分析

用日立-H800 型透射电子显微镜观察经分散后的纳米材料在聚氨酯乳液中的分散情况。

### 1.5 紫外线屏蔽性能实验

用 DR/4000U 型紫外-可见光分光光度计测试复合封护剂对紫外线和可见光的透射率, 评价纳米材料对紫外线的屏蔽作用及涂膜的透明程度。即将

收稿日期: 2004-07-09

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2001BA805B01)

第一作者: 男, 1976 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: hehaiping010@163.com

经纳米材料改性的聚氨酯乳液和未改性的聚氨酯乳液涂在石英玻璃上固化,膜厚度为  $5 \sim 8 \mu\text{m}$ , 然后进行紫外线及可见光的透过率测试, 并进行比较。

### 1.6 SEM 分析

用 Cambridge S250 型扫描电镜分析了涂刷未改性聚氨酯乳液和改性聚氨酯乳液的试样表面状况。在电镜扫描分析前, 所有试样都要用高真空溅射涂膜器进行碳涂覆。

### 1.7 光泽度测定

光泽度是涂膜表面把投射在其上的光线向一个方向反射出去的能力, 反射率越大, 则光泽度越高。本实验采用 XGP 便携式镜向光泽计在  $60^\circ$  入射角条件下按 GB/T 1743 - 1993 来测定涂膜的光泽度。

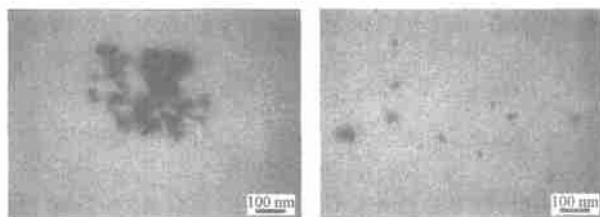
## 2 结果与讨论

### 2.1 缓蚀剂的确定及纳米材料在涂料中的分散

改性聚氨酯乳液封护剂的底层主要是由加入缓蚀剂改性的聚氨酯乳液组成。通过浸泡法确定了由钨酸盐(W)和烷基苯磺酸盐(S)两种缓蚀剂以质量比  $m_W : m_S = 2 : 1$ , 复配总质量分数为 0.3 % 的复合缓蚀剂为最佳配方。纳米材料的分散对面层封护剂性能的影响很大, 当纳米材料在面层封护剂中均匀分散时才能最大限度提高封护剂的性能。纳米粒子的表面性质和分散液的性质不同将直接影响纳米粒子的分散性, 也必然会影响体系的沉降性质。所以必须采用表面活性剂与纳米微粒表面发生化学反应和物理作用, 改变微粒的表面状态, 从而改善或改变纳米材料的分散性<sup>[3]</sup>。若纳米粒子在液体封护剂中的分散性好, 则封护剂对纳米粒子的润湿性必然好, 因此纳米粒子不易团聚, 则沉降速度慢, 同时纳米粒子易于排列(堆积)紧密, 故沉降体积较小<sup>[4]</sup>。采用沉降性实验最终确定了一种效果较好的高分子量嵌段共聚物表面活性剂 BYK 系列和三聚磷酸钠复配后作为复合分散剂, 用量为纳米材料质量的 5 %。同时利用酸、碱、盐浸泡等实验确定  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的最佳质量分数为 1.5 % 和 4 %。本实验中如未特别说明均为此质量分数。

图 1 是加入纳米  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  后, 改性封护剂固化膜的透射电镜照片。从图 1a 可以看出, 单组分分散剂的分散效果不好, 纳米粒子存在大面积团聚体, 此时许多纳米粒子聚集在一起。团聚体的存在, 一方面可能是因为纳米粒子比表面积大, 容易吸附, 在封护剂溶液中未完全分散, 另一方面可能是因为封

护剂在固化过程中由于大分子之间的交联而使纳米材料团聚。图 1b 可以看出, BYK 和三聚磷酸钠的复合分散剂的分散效果很好, 纳米粒子以纳米尺度均匀分散在封护剂的固化膜中并且纳米粒子的直径各不相同。从图 1a、1b 的对比可见, BYK 和三聚磷酸钠以总质量分数为 5 % 的复合分散剂的分散效果大大提高, 纳米材料能完全分散而不出现团聚体。



a 加入单组分分散剂 B

b 加入复合分散剂

图 1 涂膜的 TEM 图

Fig. 1 TEM of films

### 2.2 紫外吸收性能

图 2 是改性和未改性的聚氨酯乳液封护剂在石英玻璃上固化成厚度为  $5 \sim 8 \mu\text{m}$  的膜后用紫外分光

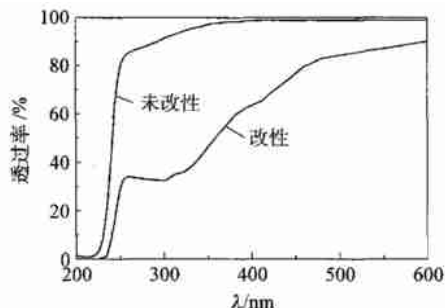


图 2 改性与未改性聚氨酯乳液的紫外光透射曲线

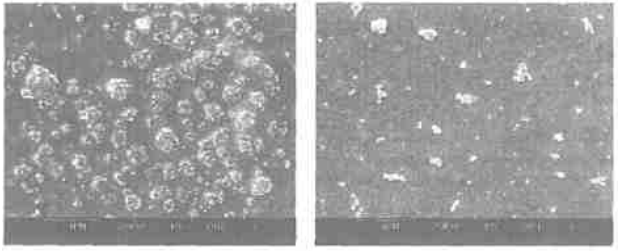
Fig. 2 Curves of ultraviolet transmission rate of polyurethane emulsion films

光度计测试的透过率曲线。由图 2 可见, 改性后的聚氨酯乳液封护剂涂膜相对于未改性的聚氨酯涂膜而言, 紫外线屏蔽性能有了显著的提高。大气中紫外线的波长范围在  $240 \sim 400 \text{ nm}$  之间, 改性后的聚氨酯乳液封护剂对该波长范围内的紫外线的透过率相对于未改性的聚氨酯乳液降低了 30 % ~ 65 %, 说明该涂膜对紫外光的屏蔽效果较佳。而在波长大于  $400 \text{ nm}$  的可见光范围内, 改性后的聚氨酯乳液的透过率虽然有所降低, 但仍在 70 % 以上, 这说明涂膜的透明性仍较好, 不会改变铁质文物的本来面目。改性后的聚氨酯乳液封护剂之所以具有很好的紫外线屏蔽性能, 因为该封护剂的表层是由纳米  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  改性的聚合物基复合材料。不同粒径的纳米

粒子可以散射不同波长的紫外线<sup>[5]</sup>,所以纳米粒子通过对紫外线的散射作用,可以避免或限制紫外光侵入聚合物内部,大大提高了封护剂的紫外线屏蔽性能,提高了封护剂的光稳定性和涂膜的耐老化性。

2.3 涂膜的微观表面特征

图 3 为改性和未改性聚氨酯乳液封护剂涂膜的 SEM 图。该图的黑底都为钢铁基体,白色的物质均为基体表面不能透光的物质。从图 3a 可以看出,未改性聚氨酯乳液涂膜下面的钢铁基体发生了腐蚀,白色疏松亮点为大面积的锈蚀。这是因为聚氨酯乳液的分散介质为水,在乳液固化前,乳液中也会存在溶解氧,氧的去极化反应就使得钢铁基体的表面产生腐蚀,当涂膜固化后,锈层也就留在膜层下面,而锈层的存在使得封护剂的保护作用大大降低。文献[6]指出这是水性金属防护涂料急需解决的问题之一。而本文所研制的改性聚氨酯乳液封护剂底层中加入了适当的缓蚀剂,阻止了腐蚀反应的发生,正好合理的解决了这一难题。从图 3b 可以看出,白色小颗粒是纳米材料在涂膜中均匀分散,大的白色颗粒是消光剂及其他助剂。这说明改性聚氨酯乳液封护剂涂刷过的钢铁基体表面没有图 3a 的锈层,这样不仅很好的解决了分散介质水对钢铁基体的损害,而且纳米材料均匀分散在封护剂膜中大大提高了膜的耐老化性能。这些大颗粒不但没有影响纳米



a 未改性聚氨酯涂膜                      b 改性聚氨酯涂膜

图 3 涂膜的微观形貌 SEM 图

Fig. 3 SEM of films

材料的防老化性能,而且还起到了消光作用,满足文物封护材料所要求的“无色、透明、无光,保持文物本来面貌”的原则。可见图 3 从微观上展示了改性聚氨酯乳液优异的耐蚀性,表明该封护剂是一种很好的铁质文物封护材料。

2.4 封护剂膜的综合性能

表 1 示出改性前后聚氨酯乳液封护剂的综合性能。从表 1 中可以看出,改性聚氨酯乳液封护剂的机械性能与改性前相同,保持了聚氨酯乳液的优异

的机械性能。同时,改性聚氨酯乳液封护剂的耐酸、碱、盐腐蚀的性能大大提高。用 XGP 便携式镜向光泽计测得改性前聚氨酯乳液膜的光泽为 100%,是一种高光膜;而改性后聚氨酯乳液封护膜的光泽为 35%,是一种亚光膜。所以改性后的聚氨酯乳液封护剂的光泽大幅降低,符合铁质文物保护的要求,是一种综合性能很好的铁质文物封护剂。

表 1 改性前后聚氨酯乳液封护剂的综合性能

Table 1 Properties of polyurethane emulsion and modified polyurethane emulsion

性能	测试标准	改性前	改性后
柔韧性/mm	GB/ T 1731 - 1993	1	1
附着力/级	GB/ T 1720 - 1993	1	1
抗冲击强度/(kg·cm)	GB/ T 1732 - 1993	50	50
耐盐性(3.5 %NaCl)/h	GB 1763 - 1989	2	98
耐酸性(0.1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/h	GB 1763 - 1989	1.5	56
耐碱性(0.1 mol/L NaOH,60 d)	GB 1763 - 1989	无变化	无变化

3 结论

1) 选用 0.3 %的钨酸盐和烷基苯磺酸盐复合缓蚀剂,可以使改性聚氨酯乳液封护剂底层的缓蚀效果最好,对铁质文物有很好的保护作用。

2) 选用 5 %的 BYK 系列和三聚磷酸钠的复合分散剂,可使纳米材料在封护剂中主要以纳米尺度分散。

3) 改性聚氨酯乳液铁质文物复合封护剂可以显著提高其耐紫外光老化性能以及耐酸、碱、盐性能,是一种综合性能优异的铁质文物封护剂。

参 考 文 献

[1] 侯卫东. 文物保护原则与方法论浅议[J]. 考古与文物, 1995(6):10 - 12

[2] 曹 坤,吴建芬. 水性聚氨酯研究进展[J]. 高分子通报,1994,3:156 - 161

[3] 沈 钟,王果庭. 胶体与表面化学(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,1997,291

[4] 刘国杰. 现代涂料工艺新技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000,65

[5] 杜嘉鸿,翟秀静,陈兰云. 纳米技术在文物保护中的应用探索[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程),2002,2(2):5 - 7

[6] 夏正斌,涂伟萍. 水性金属防护涂料的研究进展[J]. 材料保护,2004,36(4):5 - 8

- 对十二烷氧基苯甲酸的相变过程[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(6): 778 - 782
- [14] Koeing J L. Spectroscopy of Polymer[M]. Washington DC: American Chemical Society, 1992, 107 - 109
- [15] Ouchi Isuke, Hosoi Masahiro, Shimotsuma Sakae. Infrared spectra of poly (ethylene 2,6-naphthalate and some related polyesters[J]. Journal Applied Polymer Science, 1977, 21(12): 3445 - 3456
- [16] Ward I M, wilding M A. Infrared and Raman spectra of poly (m-methylene terephthalate) polymers [J]. Polymer, 1977, 18(4): 327 - 335

## Thermal analysis of the non-isothermal crystallization process of PTT using FTIR microspectroscopy

SONG Liang WU Tong WU Si-zhu WU Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Thermal spectra of poly(trimethylene terephthalate) were collected over a temperature range of 250 ~ 40 by FTIR microspectroscopy. Conformational apparent enthalpy differences  $H$  in the crystallization process were calculated by Van 't Hoff equation at a constant pressure and plotted with temperature. The analysis shows that the energy state changes of benzene ring and the trimethylene glycol unit ( $O-CH_2-CH_2-CH_2-O$ ) of PTT at the crystal temperature range give different contributions to crystallization of PTT.

**Key words:** poly (trimethylene terephthalate) (PTT); non-isothermal crystallizing process; FTIR microspectroscopy; apparent enthalpy  $H$

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 49 页)

## Improvement of preservation of iron relics with polyurethane emulsion by adding assistant

HE Hai-ping XU Chun-chun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new composite protective technique for iron relics was made up of bottom and top coats. Polyurethane emulsion added corrosion inhibitors was used as the bottom coat and the nanoparticles of  $TiO_2$  and  $SiO_2$  were dispersed in the polyurethane emulsion to form the top coat. The properties were assessed by Transmission Electron Microscope (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM) and Ultraviolet Spectroscopy, etc. The results show that the bottom coat by adding corrosion inhibitors and the top coat by adding nano-materials have excellent ultraviolet resistance and corrosion resistance and result in a good protection of iron relics.

**Key words:** polyurethane emulsion; corrosion inhibitor; nano-material; preservation

(责任编辑 朱晓群)