

一种文物保护用湿固化聚氨酯的研制、 表征及应用

赵 星 王丽琴 王子铭

(西北大学文化遗产学院, 陕西西安, 710069)

摘要 为了解决高湿环境中脆弱有机质文物难以加固保护的问题, 本文通过脂肪族异氰酸酯和聚醚多元醇为主要原料合成了可在高湿环境中固化的湿固化聚氨酯。使用分光光度计、万能材料试验机和色度仪等表征了湿固化聚氨酯薄膜的透光率、机械性能、颜色和热老化性能等, 并应用于出土竹筭(一种植物纤维制成的容器)文物样品的加固保护。实验结果表明, 聚氨酯薄膜无色透明, 可见和近红外区透光率为83%~85%; 抗拉强度为1.419MPa, 断裂延伸率超过1500%; 当环境温度低于17.5℃时, 材料的寿命高于100年。加固后竹筭机械性能显著提高, 碎裂纤维形成一个整体, 且外观无变化。因此, 湿固化聚氨酯可用于高湿环境下脆弱有机质文物的加固保护。本文解决了高湿环境下脆弱有机质文物保护的难题, 对丰富和发展文物保护材料体系、加强文物科学保护起到积极的指导和示范作用。

关键词 湿固化聚氨酯 保护 脆弱有机质文物 加固剂

引 言

墓室、洞窟等考古发掘现场环境通常十分潮湿, 相对湿度一般超过90%, 而经过长时间的埋藏, 出土的有机质文物腐朽严重, 甚至仅存其形。当文物疏松、强度丧失难以维持其自身形态时, 利用加固材料对其加固处理是保护文物最行之有效的技术手段。

目前较为常用的材料有丙烯酸树脂、环氧树脂、环十二烷和薄荷醇等。Paraloid B72(以下简称B72)是一种常用的热塑性丙烯酸树脂, 同时也是使用最广泛的文物保护材料^[1]。南普恒等选择浓度为1%~3%的B72丙酮溶液作为加固剂, 对严重腐蚀的脆弱猪骨架进行现场保护^[2]。当环境相对湿度超过80%时, B72薄膜发白变脆, 不适用于高湿环境下的文物保护。环氧树脂具有优异的机械性能和较高的强度^[3], 广泛应用于石质文物等的加固^[4-6]。然而由于其机械强度过大, 加固区域附近易出现新裂痕, 因此环氧树脂不宜用于脆弱有机质文物加固。环十二烷和薄荷醇是新型临时固型材料, 熔点略高于室温, 可在室温环境中完全升华。将其熔化或溶解后用于临时加固, 可在文物外表形成包裹物, 以提取到实验室进行深入保护。韩向娜等使用薄荷醇加固兵马俑中的脆弱箭

锈遗迹和周围的土壤,将遗迹整体提取到实验室^[7,8]。然而对于脆弱遗迹,加固剂升华后,需要再次加固,可能会对文物产生破坏。目前,常用的文物保护材料都只能在普通环境中使用,不适宜用于潮湿环境中对脆弱文物的加固。因此,潮湿环境下脆弱文物加固成为文物保护领域亟待解决的难题。

湿固化聚氨酯(MCPU)是一种端异氰酸酯基聚氨酯,由于其黏度低、固化迅速、易于处理、韧性好、耐水、耐化学腐蚀等优点,被广泛应用于涂料、密封剂和胶黏剂领域中^[9],然而未见其应用于文物保护领域的报道。本文合成、表征了一种湿固化聚氨酯,并将其应用于潮湿环境下脆弱有机质文物的保护,该研究为高湿环境下的文物保护提供了途径。

1 实验部分

1.1 试剂、样品和仪器

试剂:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,99%,阿拉丁试剂有限公司)、聚乙二醇600(PEG 600,A. R.,阿拉丁试剂有限公司)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,A. R.,成都科龙化工试剂厂)、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(东莞文华塑胶助剂公司)、乙酸乙酯(A. R.,天津科密欧化学试剂公司)、丙酮(A. R.,四川西陇化工有限公司)。

竹筒样品取自陕西省考古研究院发掘的风栖原家族墓,样品未经过任何处理。

仪器:U2001紫外-可见分光光度计(日本日立公司)、SC-80C色度计(北京康光公司)、PT-1176PC万能材料试验机(东莞宝大公司)、JGW-360B润湿角仪(承德承惠公司)、VEGA3 XM扫描电子显微镜(捷克泰斯肯公司)。

1.2 方法

1.2.1 湿固化聚氨酯的制备

将脱水干燥的聚乙二醇600和催化剂DBTDL加入装有搅拌器和冷凝管的三口烧瓶中,搅拌升温至40℃。加入适量IPDI,继续升温至50℃,反应数小时,得到白色黏稠产物湿固化聚氨酯。反应结束后加入少量双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。

将20%的湿固化聚氨酯溶液滴到玻璃板表面,置于相对湿度100%环境中固化。薄膜固化12h后,测试其性能。

1.2.2 MCPU膜性能表征及条件

1.2.2.1 透光率

薄膜的透光率通过紫外-可见分光光度计来测量。将样品裁剪成25mm×15mm规格,放入样品槽,参比空气,使用透过模式。扫描速度为100nm/min,波长范围为200~1100nm。

1.2.2.2 色度和色差

色度使用色度计测量。光源为D65标准光源,观察角度为10°。样品放置在标准白板上测量三次求平均值,记录样品热老化前后的色度值并求色差,以评估样品热老化前后色度的变化。

1.2.2.3 机械性能测试

通过万能材料试验机测量薄膜的抗拉强度和断裂伸长率。将样品裁剪成75mm×25mm规格，测量值为三次测量的平均值。荷重元为49.03N，标距为20mm，拉伸速度为50mm/min。

1.2.2.4 润湿角

使用润湿角仪测量润湿角，光源为LED光源，使用显微镜拍摄液滴在样品表面的照片。环境温度为16.5℃±2℃，湿度为43.7%±10%。

1.2.2.5 耐热老化性能

将薄膜放入烘箱中，分别于100℃和120℃温度进行热老化，老化的终点为 Δb^* 达到6，并利用Dakin动力学模型估算了固化剂的预期寿命^[10]。

1.2.3 竹筒样品的加固及加固效果的表征

将竹筒放置在相对湿度高于90%的环境中稳定24h，使用10%（质量分数）湿固化聚氨酯的丙酮溶液涂刷加固两遍，放置在湿度箱中固化12h。使用扫描电子显微镜观察加固前后样品显微结构，电压为5kV，真空压强为90Pa，未进行喷碳和喷金处理，并对加固前后竹筒样品的耐穿刺力进行测试^[11]。

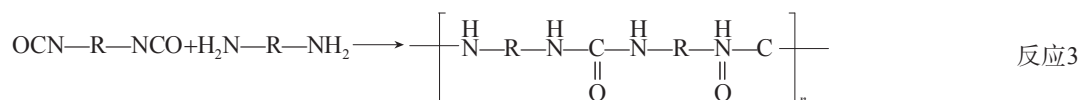
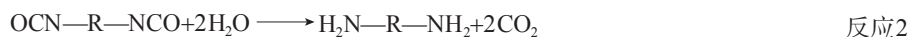
2 结果与讨论

2.1 MCPU的合成及固化反应

PEG600为聚氨酯软段（SS），影响柔韧性和柔软度，IPDI为硬段（HS），为聚合物基体提供内聚强度^[12]。IPDI中的异氰酸酯基团与PEG600中的羟基反应生成氨基甲酸酯基团（反应1）。由于异氰酸酯基团过量，产物为以异氰酸酯基为端基的聚氨酯预聚体。在固化过程中，聚氨酯预聚体与水反应生成胺并放出二氧化碳（反应2），然后胺与异氰酸酯基反应形成脲基（反应3）。整个固化过程持续12h，最终固化形成固化膜。



其中：方程式中反应物 $\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$ 、 $\text{HO-R}_2\text{-OH}$ 分别为IPDI和PEG600，生成物为MCPU。



2.2 性能表征

2.2.1 外观

为了保持文物的原貌，保护材料须无色透明。本文利用CIELAB（1976）系统对湿固化聚氨酯

的色度进行表征, 其中 L^* 表示颜色的明度(0表示黑色, 100表示白色), a^* 表示绿色或红色(负值表示绿色, 正值表示红色), b^* 表示蓝色或黄色(负值表示蓝色, 正值表示黄色)。结果表明, MCPU的 a^* 和 b^* 的值分别为-0.61和2.84, 在400~1100nm波长范围内的透光率为83%~85%。因此, MCPU薄膜是无色透明的, 不会对文物产生任何外观上的明显改变。

2.2.2 机械性能

机械性能是评价保护材料的重要指标之一, 也是文物提取运输的保障。机械性能测试结果表明, 湿固化聚氨酯抗拉强度为1.419MPa, 最大伸长率超过1500%。当万能材料试验机的力达到最大时, MCPU膜没有发生断裂, 当拉力去除后, 薄膜恢复原来的状态。MCPU膜具有良好的柔韧性, 可以用于脆弱文物的加固。

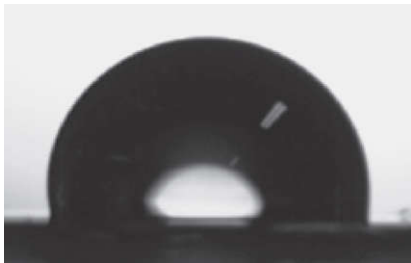


图1 聚氨酯薄膜的润湿角

2.2.3 憎水性

润湿角常用来表征固体膜材料表面的憎水性。在墓室环境中, 环境相对湿度较高, 水蒸气容易在文物表面凝结, 对文物造成直接或间接的伤害。MCPU的润湿角约为 100° (图1), 具有轻微疏水性, 能够阻止液态水进入文物内部。

2.3 热老化寿命计算

在热加速老化过程中, 在 100°C 环境中的寿命为71.59h, 在 120°C 环境中寿命为13.21h, 根据Dakin热老化方程, 在一定条件下材料的寿命可以用 $\ln \tau = a/T + b$ 表示(τ 单位为h, T 为热力学温度, 单位为K), 因此MCPU的热老化方程为 $\lg \tau = 5383.6639/T - 12.5728$ 。根据此方程预测, 在温度低于 17.5°C (博物馆储存文物的常见温度)时, 材料寿命高于100年, 根据相关文献, 材料的使用寿命应高于100年, 最低不少于20年, 因此该材料的稳定性^[13]能满足文物保护的要求。由图2可知, 在

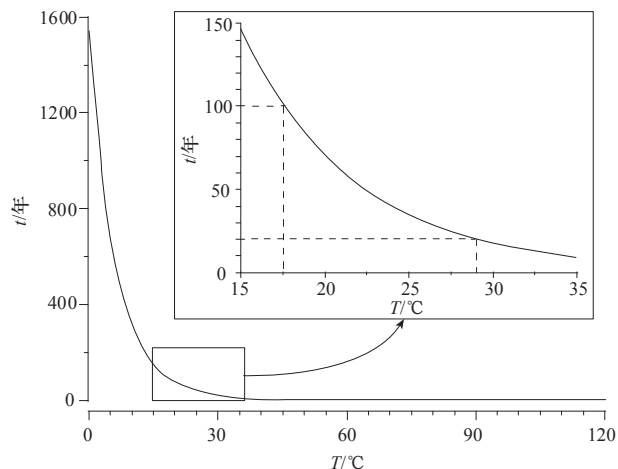


图2 MCPU寿命与温度的对应曲线图

低温范围内MCPU寿命曲线斜率较大,表明随着温度的升高,材料寿命急剧降低,因此使用MCPU进行保护的文物应在低温下进行保存。

2.4 加固效果表征

陕西西安西汉张安世家族墓是2010年十大考古新发现之一^[14],在M1墓室中出土了11件竹筒[图3(a)],竹筒完全腐朽,结构疏松。墓室内的相对湿度约为93%^[15],在考古现场使用环氧树脂、B72和有机硅等对竹筒进行了原位加固测试,效果不佳。实验结果表明,加固前竹筒纤维之间存在缝隙,呈松散、无序状态,发生断裂和部分碎裂[图3(b)],且力学性能差,耐穿刺力低于万能材料试验机的检测下限。使用MCPU加固后,纤维内部孔隙被加固剂填充,并在纤维表面形成一层保护膜,将纤维束加固成一个整体[图3(c)],且加固后外观无明显变化,耐穿刺力提高到超过1N,显著提高了竹筒残片的力学性能,为现场提取奠定基础。

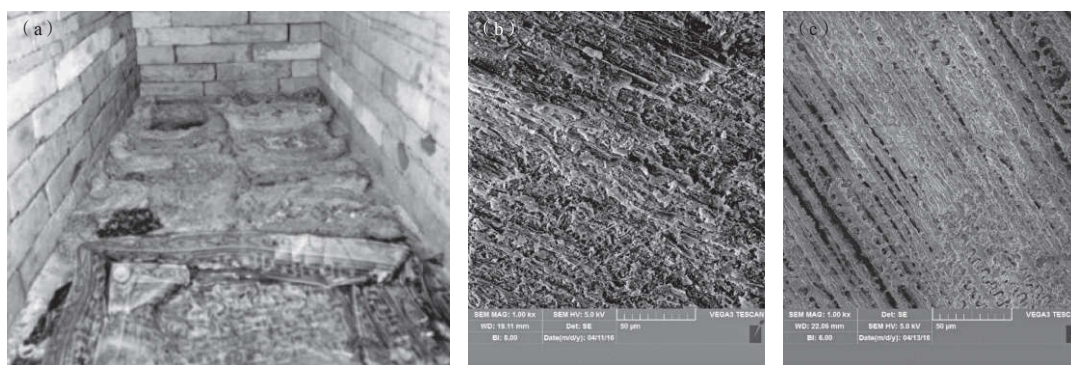


图3 出土竹筒残片(a)、加固前的竹筒SEM图像(b)、加固后的竹筒SEM图像(c)

结 语

本实验合成了一种湿固化聚氨酯以解决高湿环境下脆弱有机质文物残留物难以保存的问题。MCPU薄膜无色透明、柔韧性好,在室温下其使用寿命超过100年。在使用湿固化聚氨酯加固竹筒后,竹筒残片中被破坏的纤维与加固剂形成一个整体,机械性能提高,且外观无明显变化。因此,MCPU可用于高湿环境下的文物保护,本研究解决了高湿环境下脆弱有机质文物的保护难题。

参 考 文 献

- [1] Muhcu D, Terzi E, Kartal S N, et al. Biological performance, water absorption, and swelling of wood treated with nano-particles combined with the application of Paraloid B72® [J]. Journal of Forestry Research, 2016, 28: 381-394.
- [2] Nan P H, Tian J M, Wang J Y. *In situ* conservation and block lifting of archaeological pig skeletons from gongcun site, pingyao [J]. Science of Conservation & Archaeology, 2011, 23: 52-57.
- [3] Mcfadden P D, Frederick K, Arguello L A, et al. UV Fluorescent epoxy adhesives from noncovalent and covalent incorporation of coumarin dyes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 10061-10068.

- [4] Zhang X Y, Wen W Y, Yu H Q, et al. Preparation and artificial ageing tests in stone conservation of fluorosilicone vinyl acetate/acrylic/epoxy polymers [J]. *Chemical Papers*, 2016, 70: 1621-1631.
- [5] Xu F G, Li D. Modification of HBA/D230 polymer for stone protection [J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2017, 25: 1304-1312.
- [6] Voltolina S, Nodari L, Aibeo C, et al. Assessment of plasma torches as innovative tool for cleaning of historical stone materials [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2016, 22: 940-950.
- [7] Han X, Rong B, Huang X, et al. The use of menthol as temporary consolidant in the excavation of Qin Shihuang's terracotta army [J]. *Archaeometry*, 2014, 56: 1041-1053.
- [8] Han X, Huang X, Zhang B. Morphological studies of menthol as a temporary consolidant for urgent conservation in archaeological field [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2016, 18: 271-278.
- [9] Tan C, Tirri T, Wilen C E. Investigation on the influence of chain extenders on the performance of one-component moisture-curable polyurethane adhesives [J]. *Polymers*, 2017, 9: 184.
- [10] Wu K, Wang X, Deng G, et al. Determination of thermal lifetime and IR spectra of conducting polyaniline at various temperatures [J]. *Journal of University of Science & Technology Beijing*, 2005, 27: 593-595.
- [11] Wang L Q, Fan X L, Kou T J, et al. Development of a fixture to test intensities of frail lacquer films and its application in restoration of ancient lacquer ware [J]. *Science of Conservation & Archaeology*, 2013, 25: 93-97.
- [12] Saralegi A, Rueda L, Fernández-D'arlas B, et al. Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties [J]. *Polymer International*, 2013, 62: 106-115.
- [13] Feller R L. Accelerated aging: photochemical and thermal aspects [R]. The Getty Conservation Institute, 1994.
- [14] Chen G, Yu Z, Li N, et al. A study on the spatial distribution pattern of metal elements in the soil in the side chamber of western han tomb M25 in fengqi yuan, Shaanxi Province [J]. *Dunhuang Research*, 2013, 1: 44-50.
- [15] Cao J J, Yang J C, Hu T F, et al. Investigation on atmospheric environment in M1 tomb chamber of mausoleum Zhang An-shi, Han Dynasty [J]. *Science of Conservation & Archaeology*, 2013, 25: 69-76.