

改性丙烯酸树脂文物保护材料耐光性能研究^{*}

王丽琴¹ 杨璐² 梁国正¹

(1. 西北工业大学理学院, 西安 710072; 2. 西北大学文博学院, 西安 710069)

摘要 研制了苯并三唑类紫外线吸收剂改性丙烯酸树脂文物保护材料。通过红外光谱、反射光谱和光失重率的测试表明, 改性丙烯酸树脂材料具有优异的耐光老化性能, 对基材和彩绘文物起到了保护作用, 且老化后保护材料基本不改变原有外观, 应用前景广阔。

关键词 丙烯酸树脂 紫外线吸收剂 文物保护 耐光性 改性

商品名为 Paraloid B72 的丙烯酸树脂(以下简称 B72[™])经常被用作文物粘接剂、加固剂和封护剂, 在壁画、金属、泥塑、陶器等类文物保护中广泛应用, 倍受国内外文物保护工作者的青睐, 特别是在意大利、德国等欧洲国家应用更为广泛。然而, B72 在使用过程中也会发生老化变质, 尤其是在紫外线辐照下会发生光老化; 应用中也发现 B72 最大的缺点是脆性太大。

人们对丙烯酸树脂材料的老化行为进行过大量的研究工作^[1], 对包括 B72 在内的丙烯酸树脂类文物保护材料的老化行为也有一些报道^[2]。M. Lazzair 等^[3]利用排斥色谱(SEC)法研究发现, 丙烯酸树脂的热稳定性受烷基侧链的反应活性所制约, 含有长链酯基的聚合物会发生快速、广泛的交联, 并伴有裂解反应。对于大多数含有短链的丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂, 裂解反应多于交联反应。O. Chiantore 等^[4]考察了用作文物保护的丙烯酸树脂类材料的光氧化稳定性。结果表明, 其稳定性受制于酯基侧链基团, 仅含有甲基和乙基酯的丙烯酸树脂材料具有较好的抗光氧化性。M. J. Melo^[5]采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、HPLC-SEC 等手段发现, B72 等丙烯酸树脂的光降解行为与酯基侧链类型和主链中存在的 α -甲基有关。

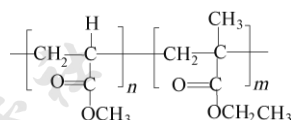
据文献报道, 目前对 B72 的研究还只局限于其光稳定和热稳定性能, 未见采用紫外线吸收剂对 B72 材料进行改性及其抗光老化性的研究报道。笔者通过在 B72 中加入苯并三唑类紫外线吸收剂对其进行改性, 并对改性 B72 材料的耐光老化性能进行了系统研究。该项工作尚未见国内外有文献报道, 具有创新性。

1 实验部分

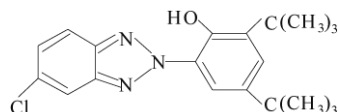
1.1 原材料

丙烯酸树脂: B72, 无色透明晶体, 为丙烯酸甲

酯与甲基丙烯酸乙酯(约为 1:2)的共聚物, 其结构式为:



苯并三唑类紫外线吸收剂: UV-327, 又称 Tinuvin 327, 学名 2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑, 为淡黄色结晶粉末, 溶于苯、甲苯、苯乙烯等, 不溶于水; 它几乎能完全吸收 290~390 nm 的紫外光, 而能透过 420 nm 的可见光, 其结构式为:



1.2 主要仪器

分光光度计: CM-2600d 型, 日本美能达公司;

FTIR 仪: Tensor 27 型, 配有 ATR 附件, 德国布鲁克公司;

精密天平: BP211D-OCE 型, 德国赛多利斯股份公司;

紫外灯: UVB 型, 上海顾村电光仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 改性 B72 溶液配制: 将质量分数为 15% 的 B72 加入甲苯中形成溶质为 B72 的甲苯溶液, 向该溶液中加入计算量的紫外线吸收剂 UV-327, 使 UV-327 的固体含量为 1%。

(2) 反射光谱测量的试样: 制作 2 cm × 2 cm 的木板, 在该木板上先涂刷一定厚度的石膏, 待石膏干后将其表面打磨平整, 然后在石膏板表面分别涂刷上述改性 B72 溶液和未改性的 B72 溶液, 晾干后备

^{*} 陕西省自然科学基金项目(2005B26)、陕西省教育厅专项基金项目(05JK292)

收稿日期: 2006-06-30

用。

(3) FTIR 谱图测试试样: 分别涂刷改性 B72 溶液和 B72 溶液于载玻片上,待溶剂挥发后,用手术刀将薄膜分别揭下备用。

(4) 光失重测试试样: 按与 (3) 相同的方法制备,只是试样面积和质量更大些。

1.4 测试条件及实验方法

(1) 用分光光度仪测试反射光谱的条件为: 探头直径 8 mm, 主光源 D65, 观察角 10°;

(2) FTIR 测试条件为: 试样和背景扫描 32 次, 波数范围为 540 ~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 单晶为 ZnSe;

(3) 光失重率用精密天平测试;

(4) 耐光老化性能测试方法为: 将各类试样置于距离紫外灯下 3 cm 处、于室温下照射紫外光(强度为 33.3 μW/cm²) 进行光老化试验。照射一段时间后, 分别采用分光光度仪、FTIR 仪和精密天平定期测定试样的反射光谱、FTIR 谱图和质量的变化。

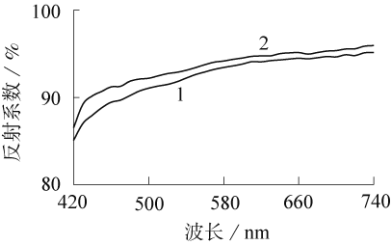
2 结果与讨论

2.1 反射光谱特性

高分子文物保护材料老化后, 可能会产生不同程度的颜色变化, 这种颜色变化有悖于“保持文物原貌”的基本原则。因此选用的保护材料不应使文物产生明显的外观影响, 这是选择文物保护材料的基本要求。为了定量描述文物保护材料在老化过程中的颜色变化, 采用分光光度仪进行检测, 以得到反射系数 R 和色差值 $\Delta E^{[6]}$ 。

(1) 反射系数 R

不同物质具有不同的反射系数曲线, 其形状大致分为 S 形、钟形和线形 3 种^[7]。测试表明, B72 和改性 B72 材料的反射系数曲线形状均为线形。图 1 为紫外光照射不同时间时改性 B72 材料的反射系数变化曲线。由图 1 可见, 紫外光照射前后 R 值及其曲线形状变化很小, 说明紫外光照射 776 h 后改性 B72 材料的反射光谱特性基本不发生变化。



1—照射 776 h; 2—照射前

图 1 改性 B72 材料在紫外光照射前后反射系数变化曲线

(2) 色差值 ΔE

在色差值表示体系中, 通常采用 Lab 色空间法表示。其中, L 是明度, a 和 b 为色坐标。 ΔE 的计算见 (1) 式:

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

式中: E ——老化前后色差值;

Δa ——老化前后红绿色品差;

Δb ——老化前后黄蓝色品差;

ΔL ——老化前后明度差。

若 $\Delta a > 0$, 则老化后物质的颜色变红; $\Delta b > 0$, 物质的颜色变黄; $\Delta L > 0$, 反射光增加。

ΔE 代表了颜色变化程度, ΔE 越大, 颜色改变越明显。一般来说, ΔE 值为 0 ~1.5 属轻微变化; ΔE 值为 1.5 ~3.0 属可感变化; ΔE 值为 3.0 ~6.0 属明显变化(仪器测量误差 $\Delta E \leq 1$)。

表 1 列出不同紫外光照射时间下 B72 和改性 B72 材料的色差值变化。

表 1 不同紫外光照射时间下 B72 和改性 B72 材料的色差值变化

照射 时间/h	B72				改性 B72			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
0	95.63	0.45	2.61		97.38	-0.05	2.45	
36	95.67	0.21	2.95	0.41	97.29	-0.42	3.86	1.46
191	96.15	0.16	2.62	0.59	97.04	-0.30	3.53	1.15
234	96.15	0.21	2.50	0.58	97.09	-0.23	3.51	1.11
339	96.22	0.25	2.33	0.68	97.29	-0.14	3.05	0.61
474	96.18	0.26	2.35	0.64	96.99	-0.01	3.01	0.67
642	96.68	0.24	2.23	1.13	97.18	0.03	2.79	0.40
776	96.57	0.24	2.32	1.00	96.99	0.08	2.85	0.57
1592	96.92	0.29	2.21	1.35	97.19	0.21	2.50	0.32

由表 1 可以看出, B72 和改性 B72 材料的 a 值变化很小, 均小于 0.5, 说明物质的红绿色没有改变; L 和 b 的差值在 1 上下波动, 变化也较小, 导致 ΔE 值的整体变化小于 1.5。因而可得出这样的结论: B72 和改性 B72 材料老化后颜色基本保持不变, 涂刷改性 B72 材料后不会改变文物的颜色。

2.2 FITR 特性

高分子文物保护材料在发生光老化时外在表现为失光、变色和粉化等; 内在表现则为分子结构发生变化。FITR 作为一种灵敏、快速的光降解产物检测方法能够测量到光降解早期时的化学组成变化, 此时物理变化和光学变化是难以被观察到的^[8]。由于有机聚合物降解首先发生在表面, 因此本研究选用衰减全反射(ATR)附件测量, 避免了制样带来的大量繁杂的工作量。

图 2 示出光老化过程中 B72 和改性 B72 的 FT-

IR 谱图变化。由图 2 可见, 谱图的主峰 1721 cm^{-1} 处为羰基($\text{C}=\text{O}$) 的振动吸收; 光老化过程中改性 B72 的 FITR 谱图变化很小, 而 B72 的 FITR 谱图变化比较明显, 特别是羰基峰减小得更为明显。

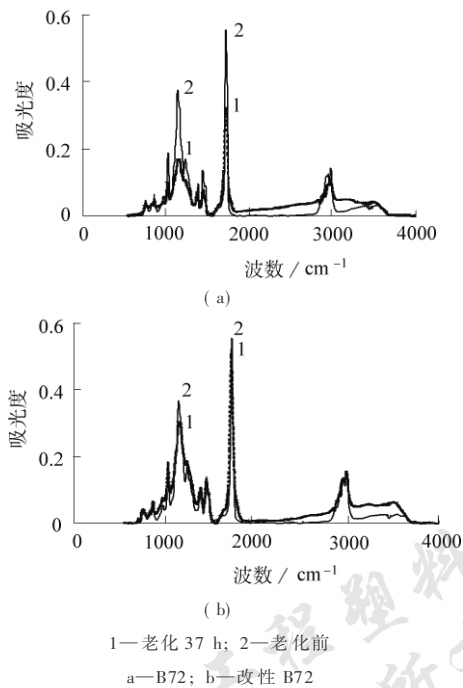


图 2 B72 和改性 B72 光老化前后 FTIR 谱图的变化

如果定义 B 代表羰基($\text{C}=\text{O}$) 的保留率, 其值按 (2) 式计算:

$$B = (A_t / A_0) \times 100\%$$

(2)

式中: A_0 ——样品在老化前羰基的吸光度;

A_t ——样品在老化 t h 后羰基的吸光度。

图 3 示出光老化过程中 B72 和改性 B72 的羰基保留率。

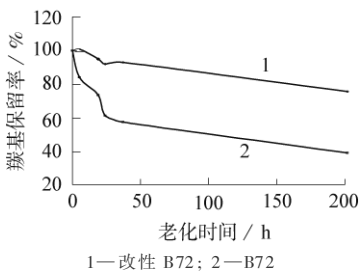


图 3 光老化过程中 B72 及改性 B72 的羰基保留率

由图 3 可见, 在相同的老化时间内改性 B72 的羰基保留率比 B72 的羰基保留率高。例如, 老化 37 h 时, 改性 B72 和 B72 的羰基保留率分别为 93.1% 和 57.73%, 也就是说此时改性 B72 的羰基变化不足 7%, 而 B72 的近一半羰基都发生了变化。表 2 列出改性 B72 体系在不同光老化时间下的稳定系

数 S (即 B72 中羰基的损失与改性 B72 中羰基的损失之比)。由表 2 可知, 稳定系数 S 均大于 1, 说明在光老化过程中改性 B72 比 B72 具有更优良的耐光性能。

表 2 改性 B72 体系的稳定系数

老化时间 /h	稳定系数 S
19	5.27
24	4.95
202	2.50

2.3 光失重特性

图 4 示出 B72 及改性 B72 在光老化过程中的失重率变化。由图 4 可知, 经近 1 200 h 的紫外光连续照射后, B72 和改性 B72 的失重率分别为 11.1% 和 5.2%, 这也说明改性 B72 的耐光老化性能得到了提高。

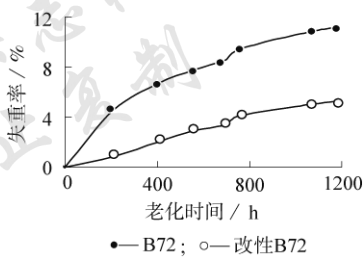


图 4 B72 和改性 B72 在光老化过程中的失重率变化

2.4 B72 和改性 B72 对基材的保护

用改性 B72 涂刷基材不仅能减少光老化程度, 而且对基材能起到有效的保护作用。以黄色硅油纸和蓝色染料纸为基材, 分别对未施行保护样品(空白样品)、经 B72 保护和改性 B72 保护样品进行光老化实验。结果表明, 经 8 h 光老化后, 黄色硅油纸和蓝色染料纸两类空白样品的颜色均出现了严重褪色现象, 经测试, ΔE 属明显变化范围; 经 B72 保护的样品有一定程度的褪色, 但比前者轻微, ΔE 属可感变化; 经改性 B72 保护的样品基本不褪色, ΔE 属轻微变化。由此可见, 改性 B72 具有比 B72 更优良的耐光老化性能, 能够有效地实现对基材的保护。

2.5 改性 B72 在彩绘文物保护中的应用

对彩绘文物颜料保护的一种有效方法是对其进行表面加固封护。采用改性 B72 溶液(其中 B72 含量为 2%, UV-327 的固体含量为 1%)对西安某古墓唐代残陶片及其墓室壁画残片进行了表面保护。光老化 0.5 a 后, 发现未经保护的画面颜料明显脱落、掉粉末, 颜料颜色的饱和度大为降低; 而经改性 B72 保护处理的画面颜料粘合强度高, 未出现颜料脱落、颜色褪去等现象, 这说明改性 B72 保护材料

起到了保护彩绘文物的作用。

3 结论

(1) 在 B72 中加入 1% 的苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-327 对其改性可使改性 B72 材料具有更优异的耐光老化性能。

(2) 反射光谱实验表明,所研制的改性 B72 材料老化后基本不改变原有外观。

(3) FTIR 测试和光失重实验表明,光老化过程中改性 B72 材料分子结构更稳定,失重率降低。

(4) 改性 B72 材料对基材和彩绘文物样品有更好的保护作用。

参考文献

1 Chiantore O, Trossarelli L, Lazzari M. Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*, 2000, 41: 1 657

- 2 Bracci S, Melo M J. Correlating natural ageing and xenon irradiation of paraloid B72 applied on stone. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80: 533
- 3 Lazzari M, Chiantore O. Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, 2000, 41: 6447
- 4 Chiantore O, Lazzari M. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, 2001, 42: 17
- 5 Melo M J. Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 66: 23
- 6 王芳,党高潮,王丽琴.几种有机文物保护聚合物涂料的光降解.西北大学学报,2005,35(5):565
- 7 王丽琴,党高潮. Analysis and protection of one thousand hand buddha in dazhu stone sculptures. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22(2): 172
- 8 Decker C, Zahouily K. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylic polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64: 293

STUDY ON LIGHT FASTNESS OF RELIC PROTECTION MATERIAL OF MODIFIED ACRYLIC RESIN

Wang Liqin¹, Yang Lu², Liang Guozheng¹

(1. College of Science, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. College of Culture and Museology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

ABSTRACT The relic protection material B72 was developed by modifying acrylic resin with benzotriazole UV absorber. The results of FTIR, reflection spectrum and weight loss tests showed that the light fastness of the material was excellent. This polymer showed extensive application future of effectively protecting base materials and color cultural heritages, without changing their original appearances.

KEYWORDS acrylic resin, UV absorber, relic protection, light fastness, modifying

2006 年塑料助剂生产与应用技术、信息交流会通知

为了适应市场经济的发展,促进我国塑料助剂行业整体水平的提高,介绍行业动向及最新技术进展,加强塑料助剂行业内及与相关行业相互间的交流,经研究决定,2006 年塑料助剂生产与应用技术、信息交流会”将于 2006 年 10 月 19 ~22 日在杭州浙江铁道大厦召开,会议主题为“节约资源,环境友好”。望专委会各成员单位及各理事单位出席,也热情欢迎关注塑料助剂产业发展的业内外人士参加。

现将本次会议具体事宜通知如下,望各企业接此通知后做好相关准备工作。

一、会议主办单位:中国工程塑料工业协会塑料助剂专业委员会

会议协办单位:浙江海虹控股有限公司

二、会议主要内容:专题报告,论文、技术交流,信息发布;商贸洽谈、技术成果交流,专家和塑料助剂企业、塑料加工企业间座谈交流。会议期间还将举行塑料助剂专业委员会会议,《塑料助剂》编委会会议。

三、会议日程及日程安排:

1. 10 月 19 日全天,代表报到。

2. 10 月 20 ~21 日,专题报告,技术交流,专家咨询,与

塑料加工企业座谈、交流。

3. 10 月 22 日,参观游览。

四、相关费用:

1. 会务费:会员单位 900 元/人,非会员单位 1 100 元/人。均包括会议资料费、餐费等。

2. 会费:未交纳 2006 年度会员费的会员单位请在报到时交纳 2006 年度会员费,否则将按非会员单位收费。非会员单位亦可在参会期间同时办理入会手续,即可享受会员待遇。

3. 住宿费:住宿由会议统一安排,费用自理。

4. 展示费:彩虹门 2 500 元/个,氢气球加条幅 1 500 元/只;单做条幅 500 元/条。

五、会务联系人及联系方式:

联系人:刘琴(13912966765) 王玮(13851575422)

电话:025-86626096 52269447

传真:025-86620386

E-mail: paia@jlonline.com njslzhj@21cn.com

地址:南京市中华门钓鱼台 119 号

邮编:210006