

文章编号: 1005-1538(2004)04-0001-05

·研究报告·

含氟聚合物加固保护纸质文物研究

徐方圆, 邱建辉, 孙振乾, 毛科人

(南京航空航天大学文物保护材料研究所, 南京 210016)

摘要: 为探讨用含氟聚合物 FEVE 和 HDI 三聚体对纸质文物进行加固保护的有效性, 用 FEVE 树脂溶液和 HDI 三聚体对纸质文物加固保护后, 分别进行了拉伸强度、光泽度、耐酸水解性及抗干热老化性等一系列试验, 并用扫描电镜进行观察分析。结果表明, 采用 FEVE(浓度 5%) 和 HDI 三聚体(浓度 20%) 对纸质文物的加固保护后, 提高了纸张的机械强度, 缓解、抑制了酸和热对纸质文物的侵蚀, 具有较好的效果。

关键词: 含氟聚合物; 加固; 保护; 纸质文物

中图分类号: TQ 630.7 **文献标识码:** A

1 引言

随着岁月的流逝, 纸质文物存量不断减少, 即使有纸寿千年美名的绝佳纸质, 也会被种种天灾人祸所折寿、破相或消失。屡经劫难而幸存至今的纸质文物现已不多, 而且幸存的也由于各种内在和外在因素的共同作用, 造成了纸张发黄、霉变、老化、脆断, 以至无法翻动。因此, 保护这些珍贵的纸质文物便成为一顶艰巨而迫切的任务。

纸质文物中的主要成分植物纤维由于酸、水、热、氧气、光照、微生物和酶等外界不良因素长期共同作用, 使脆弱的纤维断裂、粉化, 纸张的机械强度明显下降^[1~3]; 同时使纤维的化学组成发生变化, 改变了纸张的本来面貌。所以, 对纸质文物的保护一是要将这些断裂的纤维重新粘合在一起, 加固纸张; 二要寻找一种有效的方法减轻外界环境对纸纤维的破坏, 保护纸张。

高分子树脂加固法是近年来对纸质文物进行加固与保护研究热点之一^[4], 加固树脂渗入纤维内部或包覆在纤维表面, 并将断裂的纤维通过树脂交联固化, 增强了纸质文物的机械强度, 抑制或减缓了水的侵蚀, 起到了对纸质文物的保护作用。但普通高分子的老化性能不尽如人意, 不能进行长期有效的保护。

含氟聚合物优异的耐老化性、耐候性、耐玷污

性、耐热性、憎水憎油性等已经得到公认^[5,6]。但普通的氟树脂由于结晶度高, 不溶于各种溶剂, 而且通常需要经高温烘烤成膜, 不适于作纸质文物的加固保护材料。本试验采用一种常温固化型氟树脂(FEVE), 其结构如图 1 所示, 它是由氟烯烃结构单元与不同的烷基乙烯基醚结构单元交替排列而成, 这样使化学性能稳定的氟烯烃结构单元形成空间屏障, 保护烷基乙烯基醚中叔碳原子上的氢和醚键上的氧免受酸、碱的化学侵蚀。而其它含不同官能基的烷基乙烯基醚则赋予树脂在有机溶剂中的溶解性、柔韧性及交联性。

FEVE 中由于含有羟基、羧基, 使它能与含异氰酸酯官能团的交联剂在室温下交联固化。考虑到文物保护的特殊要求, 本试验采用脂肪族多官能团异氰酸酯 HDI 三聚体作它的交联剂。这种交联剂由于不含芳香环, 所以不易泛黄, 而且把它做成三聚体, 减少了异氰酸酯的挥发, 降低了交联剂的毒性。在交联 FEVE 树脂(图 2)的同时, 纸纤维中也含有大量的羟基, 也将与 HDI 三聚体反应(图 3)。这样使分子量较大的 FEVE 树脂将断裂的纤维连接在一起, HDI 三聚体将 FEVE 与纤维以化学键的方式相连, 提高了纸张的整体强度。另外, 使 HDI 三聚体过量, 由于其为小分子, 较 FEVE 更易渗入纤维内部, 它将包覆在纤维上, 增粗纤维, 提高纤维的强度, 并保护纤维。

收稿日期: 2004-03-11; 修回日期: 2004-07-13

基金项目: 国家文物局文物科研项目(编号 200102); 江苏省科研基金(编号 BS2003032)

作者简介: 徐方圆(1980~), 男, 现为南京航空航天大学材料科学与技术学院硕士研究生, 文物保护材料专业。地址: 江苏省南京市御道

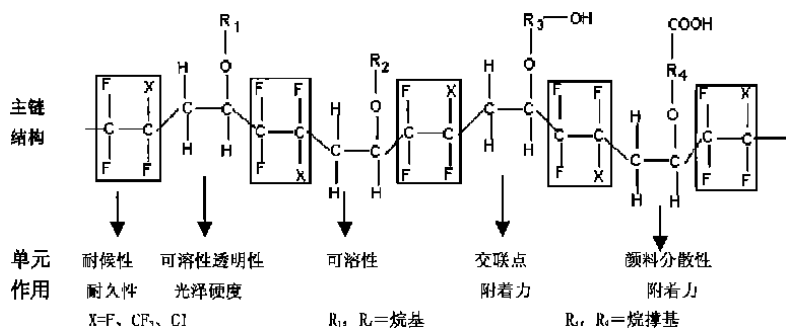


图 1 FEVE 树脂的分子结构及其结构单元作用

Fig. 1 Structure of FEVE and functions of its units

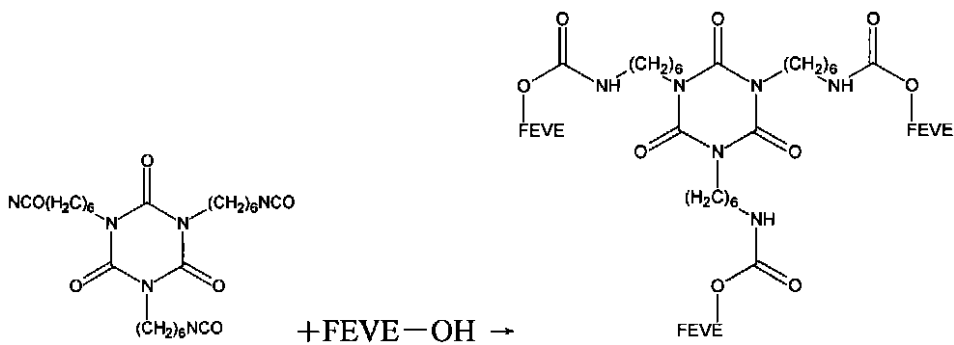


图 2 HDI 三聚体和 FEVE 反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of HDI trimer and FEVE

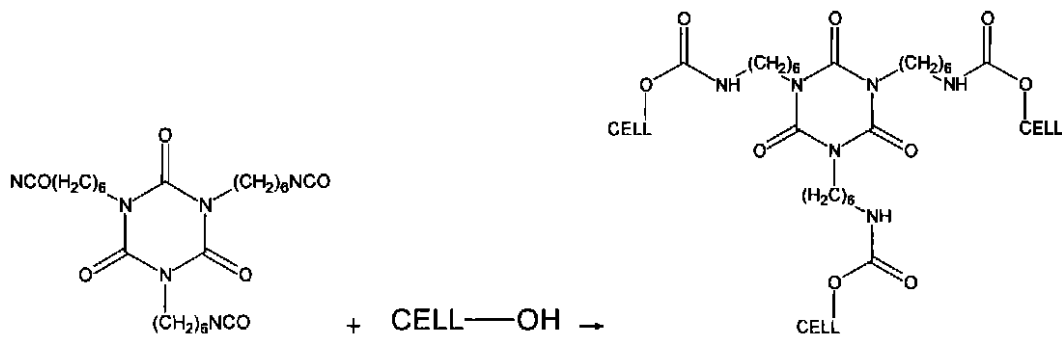


图 3 HDI 三聚体和纸纤维反应机理

Fig. 3 Reaction mechanism of HDI trimer and fiber

2 试验材料和方法

2.1 原料

氟烯烃和乙烯基醚的交替共聚物 (FEVE 树脂): 江苏晨光涂料有限公司; HDI 三聚体: 德国拜耳公司; 仿古纸张: 浙江奉化市棠云溪下造纸加工厂按传统方法手工制作。

2.2 试验方法

将仿古纸张切成 180mm×15mm 的试样, 放入真空干燥器中用 P₂O₅ 干燥 24h。把 FEVE 树脂按不同

的比例溶于酮和酯的混合溶剂中, 待其充分溶解后, 加入不同比例的 HDI 三聚体, 混合均匀后用刷笔蘸取少量混合溶液, 均匀涂覆于仿古纸张上。室温下放置一周, 待其稳定后进行性能测试。

2.3 性能测试

按国标 GB/T 465.2 进行试样的拉伸干强度 (恒速加荷法); 按国标 GB 8941.1-88 进行试样光泽测定 (20°角测定法); 用 pH 值为 4 的弱酸溶液将试样浸泡三天后自然干燥, 观测其变化; 按国标 GB/T 464.1-1989 进行试样干热老化试验 (105±2℃, 72h) 后,

观测其变化;用扫描电子显微镜(Philip 公司, Quanta 200)观察加固前后纤维形貌。

3 结果与讨论

3.1 拉伸强度

3.1.1 FEVE 树脂浓度对拉伸强度的影响 由图 4 可知,用 FEVE 树脂涂覆后,纸张试样的拉伸强度提高了一倍。随着树脂浓度(树脂的质量百分比,下同)的提高,试样拉伸强度有所提高,但幅度很小。这表明 FEVE 树脂能附着于纸张纤维上,在纤维之间形成架桥,使其连成一体,增加纸张拉伸强度,但由于其分子量较大,很难渗入纤维内部,较低的浓度就能使它在表面形成一层透明的树脂薄膜。增加树脂的浓度只能使其在表面堆砌,对强度的影响不大。所以,浓度为 5%时就能对纸张进行很好的加固。

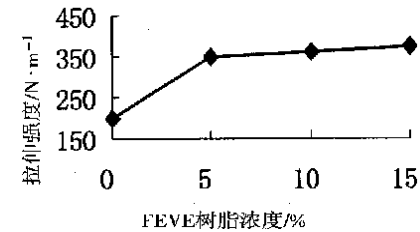


图 4 FEVE 树脂浓度对拉伸强度的影响

Fig. 4 Tensile strength at different concentration of FEVE

3.1.2 HDI 三聚体浓度对拉伸强度的影响 HDI 三聚体的浓度(HDI 三聚体占 FEVE 树脂的质量百分比,下同)对拉伸强度的影响如图 5 所示,随着 HDI 三聚体的浓度的增加,拉伸强度有明显的上升,直至最大值后下降。

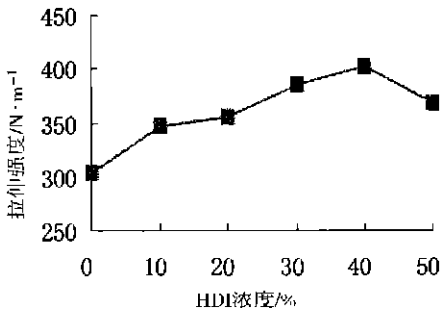


图 5 HDI 浓度对拉伸强度的影响

Fig. 5 Tensile strength at different concentration of HDI trimer

由 HDI 三聚体的浓度对 FEVE 树脂固化度的影响(图 6)可知,当 HDI 三聚体的浓度达到 10%时,固化度已经达到了一定水平,再增加 HDI 的浓度对固化度基本无影响。但由图 5 知,当 HDI 三聚体的浓度达到 40%左右时拉伸强度才达到最大值。这是

由于 HDI 三聚体在与 FEVE 树脂交联的同时也与纸纤维中的羟基发生反应,消耗了部分 HDI 三聚体。由于纸纤维中的纤维素大部分处于结晶状态,分子之间有强烈的氢键缔合, HDI 三聚体也很难渗入结晶区,它只能与纸纤维中非晶区的部分羟基反应,包裹在纤维表面,使纤维增粗,提高了纸纤维的拉伸强度。在 HDI 三聚体的浓度达到 40%左右时,含氟树脂和纸纤维中能与 HDI 反应的基团已基本反应完毕,再增加浓度会使 HDI 三聚体产生自聚,消耗实际起作用的 HDI 三聚体的量,所以在 40%左右达到强度的最大值。由于 HDI 三聚体过量太多会使纸张的质感发生明显变化,违背了文物保护“修旧如旧”的原则。因此, HDI 三聚体浓度为 20%时对纸质文物加固保护的综性能较好。

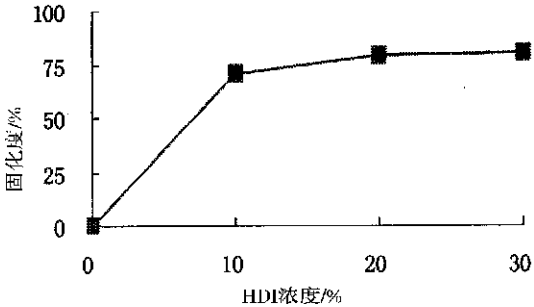


图 6 HDI 浓度对固化度的影响

Fig. 6 State of cure at different concentration of HDI trimer

3.2 加固保护后外观变化

用浓度分别为 5%、10%、15%的 FEVE 溶液处理纸样,对其外观、质感、光泽度进行观察和测试,结果如表 1 所示。由表 1 可知,用 FEVE 树脂溶液处理后纸张光泽度基本无变化,当 FEVE 树脂浓度大于 10%时纸张的质感和颜色稍微有些变化。这是由于氟树脂将纸纤维彼此用化学键连接后增强了纸张的强度,但同时也降低了原来由于靠氢键缔合而形成的纸张的柔顺性。所以 FEVE 的浓度不应超过 10%。

表 1 不同氟树脂浓度处理后的外观

Table 1 External appearance after treated by FEVE and HDI trimer

FEVE 浓度	0	5%	10%	15%
光泽度	1.0	1.1	1.2	1.2
质感变化	柔软	柔软	柔软	稍微发硬
颜色变化	白色	白色	白色	微黄, 透明

3.3 耐酸水解老化性能

酸性水解会使纸纤维降解,从而导致纸张强度损失^[7]。所以,加固保护后的纸样的耐酸水解老化作用不可忽视。分别将空白纸样和经过 FEVE 树脂

溶液处理过后的纸样在 $\text{pH} \approx 4$ 的 HCl 水溶液中浸泡 72h 后, 比较浸泡前后的变化 (见图 7)。发现空白纸样浸泡后, 发生明显皱褶, 而用 5% 的 FEVE 树脂溶液处理过的浸泡后外观无明显变化。将它们分别作拉伸强度试验, 空白纸样的强度损失了近 40%, FEVE 树脂处理后的仅下降 4.5%。这是由于空白纸样的纤维亲水性较强, 氢离子通过水介质渗入纤维内部, 腐蚀纤维。而 FEVE 树脂的表面能比较低, 经它涂覆的纸样, 降低了纤维的亲水性, 使水溶液中的氢离子较难渗入纤维内部, 阻止了它对纤维素分子降解的催化作用。

3.4 耐干热老化性能

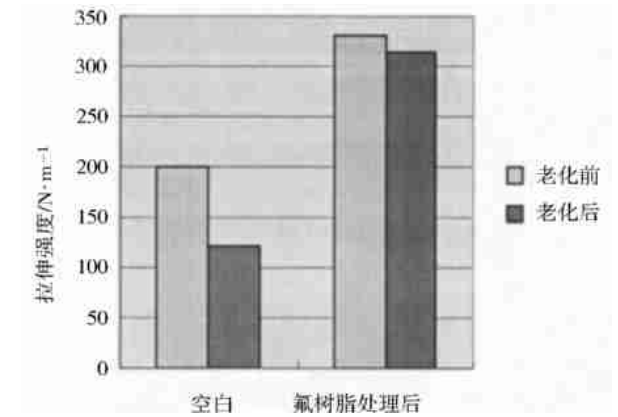


图 7 酸水解老化前后拉伸强度

Fig. 7 Tensile strength before and after treated by acid

按照国际 GB/T464. 1-1989, 将纸样在 105°C 下加速老化 72h 后, 测定其经干热老化后损坏、变质的情况。空白纸样经干热老化后局部有发黄的现象; 经 5% FEVE 树脂溶液处理过的纸样经干热老化后外观无明显变化。从拉伸强度 (图 8) 看, 强度损失也由空白纸样的 20% 降为 4%。这是由于涂覆在纤维上的 FEVE 树脂使纤维连成一体, 其 F-C 键的键能较高, 化学性能稳定的氟烯烃结构单元形成的空间屏障, 很好地保护了纤维素分子中的弱键; 即使纸纤维遇热降解了也会由于 FEVE 树脂的存在使降解了的纤维分子连接在一起, 所以从整体上提高了纸样干热老化性能。

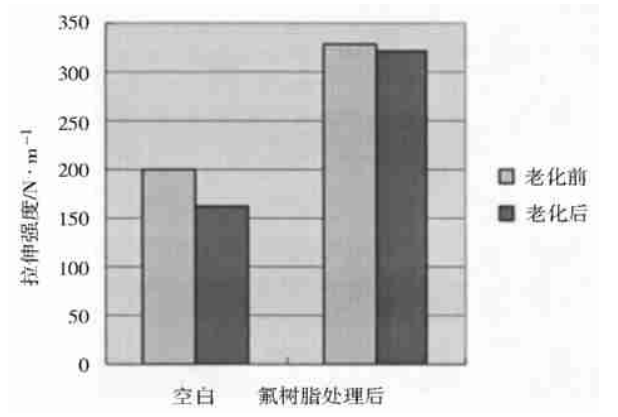


图 8 干热老化前后拉伸强度

Fig. 8 Tensile strength before and after dry-heat aging

3.5 扫描电镜分析

由电镜图 (图 9, 图 10) 可见, 经 FEVE 和 HDI 三聚体处理后, 纤维之间有一层高分子连接, 这使断裂的纤维连成一体, 增加了纸张的整体强度。但纤维之间仍然部分保持了松散的网孔结构, 使得纸张固

有的质感得以保存。另外, 纤维表面可以观察到包覆了一层膜, 这是由 HDI 三聚体形成的, 它也有效地隔绝了纸张纤维和空气的接触, 对纤维起到了一定的保护作用。

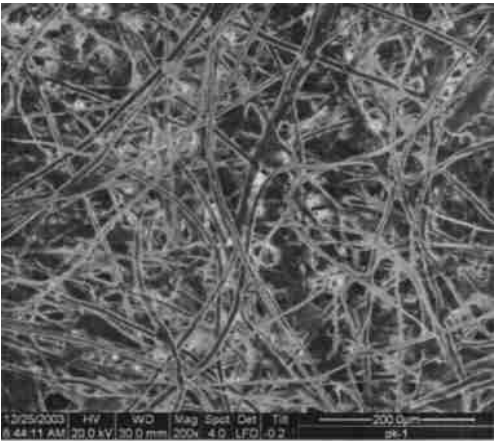


图 9 空白纸样纤维电镜图

Fig. 9 SEM micrographs of blank fiber

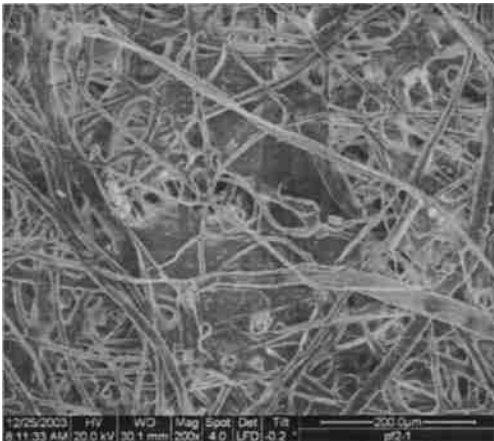


图 10 FEVE 和 HDI 三聚体处理后纤维电镜图

Fig. 10 SEM micrographs of fiber treated by FEVE and HDI trimer

4 结语

综上所述, 用 FEVE 树脂溶液和 HDI 三聚体对纸质文物进行加固保护表现出以下几个特点:

(1) FEVE 树脂通过 HDI 三聚体使纸纤维相互连接成整体, 加固了断裂的纤维, FEVE 树脂浓度达到 5 % 时就有很好的加固保护效果。

(2) HDI 三聚体一部分交联 FEVE 树脂, 一部分与纤维中的羟基反应, 包覆在纤维的外部, 增粗保护了纤维。

(3) 纤维之间仍然部分保持了纸纤维间松散的网孔结构, 使纸样外观、质感无明显变化。

(4) 降低了纤维的亲水性, 阻止氢离子渗入纤维内部, 提高了纸纤维的耐酸水解性能。

(5) 降低了纸张纤维对热的敏感性, 提高了纸张抗干热老化性。

以上各点基本上满足了对纸质文物加固和保护

的要求, 说明用 FEVE 树脂溶液与 HDI 三聚体组成的体系对纸质文物进行加固及保护是行之有效的。

参考文献:

- [1] FAN L T, Gharpuray M M, Lee Y H. Cellulose hydrolysis [M], New York: Springer - Verlag, 1987: 121-147.
- [2] Humphrey A E. Mechanism of enzymatic and acid catalysis [A] In: Brown R D, Jr, Jurasek L ed. Hydrolysis of cellulose. advances in chemistry series [M] Washington D.C. American Chemical society, 1979. 25.
- [3] Carrer H A. Chemistry in the comics [J]. Chem Ed, 1989, 11: 66.
- [4] Diane Van Der Reyden. Recent scientific research in paper conservation [J]. JAIC 1992, 31(1): 117 - 138.
- [5] HU Jie, LIU Bai - ling, WANG Di - qiang. The structures and properties of fluoropolymers and their application in coatings [J]. polymer Bul, 2003, (1): 63 - 70.
- [6] NI Yu - de. Fluoropolymers and fluorocatings (II) [J]. Modern Paint Fin, 2000, (5): 23 - 27.
- [7] Fan L T, Gharpuray M M, Lee Y H. Cellulose hydrolysis [M]. New York: Springer - Verlag 1987: 121 - 147.

Study on the protection and reinforcement of paper - based relic by fluorine polymer

XU Fang - yuan, QIU Jian - hui, SUN Zhen - qian, MAO Ke - ren

(Institute of Cultural Relic Protection Material, Nanjing University
of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiansu 210016, China)

Abstract: In order to study the effectiveness of using FEVE (concentration 15 %) and HDI trimer concentration 20 % to protect the ancient paper - based relics, the tensile strength, specular gloss, acid resistance and dry heat resistance of the samples after treated by different concentration of FEVE and HDI trimer were tested. Moreover, they were observed and analyzed by SEM. It has been shown that the fluorine polymer FEVE and HDI trimer can improve the mechanical strength, stop or slowdown the attack of acid and heat to ancient relics. So it is a good protective material for paper - based relics.

Key words: Fluorine polymer; Reinforcement; Protection, Paper - based Relics