

壳聚糖/二氧化硅复合仿生膜对 碳酸盐石材的保护作用

何海平^{1,2}, 胡 钢³, 梅建军^{1*}

(1. 北京科技大学冶金与材料史研究所, 北京 100083; 2. 首都博物馆, 北京 100045;

3. 北京大学考古文博学院, 北京 100871)

摘要: 为探讨壳聚糖/二氧化硅复合仿生膜对碳酸盐石材的保护作用, 采用仿生合成技术, 以十六烷基三甲基溴化铵为有机模板, 通过壳聚糖调控二氧化硅颗粒的生长, 在碳酸盐石材表面仿生合成得到了一层壳聚糖/二氧化硅复合保护膜, 对其基本性能进行了检测评价, 并利用衰减全反射红外光谱和场发射环境扫描电子显微镜表征了膜的结构形貌。实验结果表明, 该膜具有优良的耐酸、耐污性能, 提高了膜层的抗冻融性和耐热老化性能, 并保留了石材原有的吸水性和透气性。壳聚糖/二氧化硅复合膜改善了单一二氧化硅膜的开裂问题, 且该保护膜与石材基体结合紧密、膜层薄, 不影响石材外观, 是一种良好的碳酸盐石材保护材料。

关键词: 碳酸盐石材; 仿生合成; 壳聚糖/二氧化硅复合膜

中图分类号: K876.2; K876.9; Q811 **文献标识码:** A

0 引言

由石材构成的古迹资源是一类重要的文化遗产。许多珍贵的石质文物暴露在室外自然环境中, 历经千百年风吹、日晒、雨淋, 大都发生了较严重的风化。其中大理石材质坚硬细腻, 常被用于古代石刻、石雕中, 因其主要成分是碳酸盐, 且质地较脆, 酸性环境中容易遭受腐蚀。近现代工业化发展引起的环境污染以及酸雨等自然现象的作用, 更加速了这类石质文物的风化侵蚀, 保护好这些珍贵历史文物是一项迫切的任务。

Delalieux F 等发现一些年代久远的含钙岩石表面, 如保加利亚 Madara Horseman 石碑雕刻表面和古罗马 Scialbaturta 壁画有一层天然生成的矿化膜, 矿化膜保护下的石刻文字已历经上千年而保持完好^[1]。这些发现引起了文物保护工作者利用仿生合成技术来保护石质文物的兴趣。Le Metayer - Levre 等利用生物钙化菌得到了一层仿生膜, 可用来对石材进行加固保护^[2,3]。国内学者张秉坚等对杭州灵隐寺双塔石刻文字上的天然矿化膜进行了研究分析, 发现这层生物矿化膜是一种草酸钙为主要成分的生物矿化膜, 并通过实验合成方式得到了具有

良好保护性能的草酸钙仿生膜^[4,5]。洪坤等在青石表面通过仿生合成方法得到了二氧化硅的保护膜, 给出了仿生合成二氧化硅膜的条件, 并对膜性能影响因素进行了分析, 他们的研究为利用仿生技术进行石质文物保护拓展了新的思路^[6]。

仿生无机材料在石质文物保护领域的应用将会有广阔的空间, 但其性质的控制仍然是该领域研究的难点。本研究是针对碳酸盐类石材的性质特征, 采用二氧化硅膜的仿生合成技术, 通过壳聚糖(CS)的调控改性, 在碳酸盐石材表面得到了一层壳聚糖/二氧化硅仿生膜, 既发挥了二氧化硅膜良好耐酸性的保护作用, 又克服了二氧化硅膜容易开裂的问题。通过对保护膜的形貌和结构综合分析, 还进一步探讨了仿生膜的保护作用机制。

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂

材料: 实验石材取自北京市房山区大石窝镇, 实验材质为大理石, 膜基本性质检测试样尺寸为 3cm × 3cm × 2cm, 红外光谱分析和扫描电镜观察试样尺寸为 5mm × 5mm × 5mm。

试剂: 无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵

收稿日期: 2010-03-01; 修回日期: 2010-07-12

基金项目: 北京市科技新星计划资助(2008B56)

作者简介: 何海平(1976—), 男, 在读博士研究生, 北京科技大学冶金与材料史研究所, 在首都博物馆工作, E-mail: hehaiping010@163.com

* 通讯作者: 梅建军, E-mail: jianjun_mei@hotmail.com

(CTAB)、氟硅酸钠、硼酸均为分析纯,壳聚糖(CS)为化学纯。

1.2 实验方法

石材基体处理:石材样品经过砂纸磨光,用去离子水清洗表面,干燥后,再用无水乙醇浸泡 1h,空气干燥。再浸入质量浓度为 3% 的十六烷基三甲基氯化铵溶液,半小时后缓慢提拉取出,使石材表面功能化。

1.2.1 溶胶制备 (1)SiO₂ 溶胶:配备氟硅酸钠含量约为 5% 的过饱和溶液,再加入硼酸,调节溶液 pH 值约为 5,搅拌 30min。(2)CS/SiO₂ 溶胶:用稀醋酸制备 0.5% 的壳聚糖溶液,熟化 24h。配备氟硅酸钠含量约为 5% 的过饱和溶液,将壳聚糖溶液倒入该溶胶中,壳聚糖溶液与氟硅酸钠溶液体积比为 1:3,搅拌 15min。再加入硼酸,调节溶液 pH 值约为 5,继续搅拌至形成溶胶,即得到 CS/SiO₂ 溶胶。

1.2.2 单一 SiO₂ 膜制备 将表面功能化的石材浸入 SiO₂ 溶胶,2 天后取出,去离子水清洗。

CS/SiO₂ 复合膜制备:将进行表面功能化后的石材浸入混合溶胶中,静置 2 天后取出,去离子水清洗。

1.3 性能分析与检测方法

耐酸度:分别用不同 pH 值的硫酸溶液滴加在试样表面,观察 2min,无气泡产生时所对应的溶液 pH 值为相应的耐酸度值。

耐污性:用不同浓度的蓝黑墨水滴在试样表面,2min 后用去离子水冲洗,以试样颜色深浅定级。其相应体积比为($V_{\text{墨水}}:V_{\text{水}}$):等级 1(1:4)、等级 2(2:3)、等级 3(3:2)、等级 4(4:1)、等级 5(5:0)。

1.3.1 接触角测定 使用接触角测定仪 NARRE-SPCA 进行检测。

1.3.2 抗冻融性 将饱水石样在 -24℃ 冷冻 4h 后,在 60℃ 烘烤 4h 为一个循环。每次循环实验后,

观察石样的外观变化,再滴加 pH = 0 的硫酸溶液,检测表面是否有气泡生成。

1.3.3 耐热老化 将试样参照文献[6]的方法对试样的吸水率和透气率进行近似测定。样品自然干燥重量为 G₀,120℃ 下烘烤 4h 干燥后重量为 G₁,在去离子水中浸泡 12h 后重量为 G₂。吸水率为 $W\% = [(G_2 - G_1) / G_1] \times 100\%$,透气率为 $T\% = [(G_0 - G_1) / G_0] \times 100\%$

1.3.4 红外光谱分析 使用 Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪进行衰减全反射光谱(ATR-FTIR)分析。

1.3.5 扫描电镜观察 使用 FEI 公司的 Quanta 200F 场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)进行微观形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 膜的基本性能

表 1 列出了在大理石表面仿生合成保护膜的基本性质。从表 1 可以看出,在大理石表面仿生合成的壳聚糖/二氧化硅复合膜能有效改善石材表面的耐酸性能,使其能承受 pH 达到 0 的酸性溶液的腐蚀,同时保护膜还明显改善了石材表面的耐污性质,而该保护膜对石材原有的吸水性和透气性并没有什么影响。

从表 1 中还可以看到,与单一的二氧化硅膜相比,仿生合成的壳聚糖/二氧化硅复合膜具有良好的耐候性能和抗冻融性能,能经受 6 次循环以上的冻融实验,并可以经受 7d 以上的热老化试验。说明壳聚糖引入到二氧化硅膜中,对保护膜的耐候性能起到了积极的作用。从接触角检测数据可见,单纯的二氧化硅膜接触角较小,亲水性较强,壳聚糖的加入还提高了表面膜的接触角,改善了膜的疏水性能。

表 1 壳聚糖/二氧化硅膜基本性质

Table 1 The properties of chitosan/silicon dioxide composite film

性质	空白样	SiO ₂ 膜	CS/SiO ₂ 复合膜
外观形貌	打磨后,石材表面均匀光滑	膜均匀光滑,外观与原石材无明显区别	膜均匀光滑,外观与原石材无明显区别
耐酸度(pH 值)	5	0	0
耐污性	5 级	2 级	1 级
接触角/°	42 ± 5	26 ± 5	46 ± 5
抗冻融性	/	1 次循环后表面即出现酥粉,滴加硫酸有气泡生成	外观形貌无明显变化,6 次循环后仍能耐 pH = 0 的硫酸腐蚀
耐热老化	/	外观形貌无明显变化,2 天后滴加硫酸表面有气泡生成	外观形貌无明显变化,7 天后仍能耐 pH = 0 的硫酸腐蚀
吸水率/%	0.28	0.26	0.28
透气率/%	0.14	0.15	0.15

2.2 表面膜结构表征

图 1 是经过不同方式处理后大理石试样表面的

ATR-FTIR 谱图。图中曲线 a 是未经处理的空白试样,在 1415cm⁻¹ 处有明显的 CO₃²⁻ 的强吸收峰,

在 883cm^{-1} 处和 730cm^{-1} 处有两个 CO_3^{2-} 的弱吸收峰,说明大理石主要成分为碳酸盐。经过表面保护处理后的试样,如图 1 中的曲线 b 和曲线 c 上 CO_3^{2-} 的特征峰消失,说明试样表面已经覆盖一层较致密的保护膜。曲线 b 在 1109cm^{-1} 处出现了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动峰, 760cm^{-1} 附近有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动峰,说明此时表面膜的成分基本是 SiO_2 。而在曲线 c 上除 1109cm^{-1} 和 760cm^{-1} 处有 SiO_2 的吸收峰外,在 1658cm^{-1} 处出现的一个较弱的

峰来自于壳聚糖里氨基的变形振动峰^[7],说明该保护膜为 CS/SiO_2 复合膜,其主要成分为 SiO_2 ,壳聚糖在膜中的含量较少。另外,曲线 b 上,在 3300cm^{-1} 处,有一个较大的羟基峰,而在曲线 c 上该峰有所减弱,因为羟基是亲水基,这说明 CS/SiO_2 复合膜保护处理的石材比单一 SiO_2 膜表面疏水性有所改善。

2.3 表面膜形貌分析

图 2 是大理石试样经过不同方式处理后,表面保护膜的 SEM 形貌。未经保护处理的试样(图 2a)虽然进行了打磨处理,仍可观察到原石材表面较为粗糙。图 2 中其它照片显示,经过仿生合成处理的试样表面均覆盖了一层球形颗粒的保护膜,即二氧化硅膜,该膜较致密,改善了原始石样表面的粗糙性。对于单一的 SiO_2 保护膜,二氧化硅颗粒在石材表面分布随机,局部有堆积现象(图 2b)。经过热老化实验后,表面膜出现了开裂现象(图 2c)。而在 CS/SiO_2 保护膜中,二氧化硅颗粒沉积比较有序,且较致密平整(图 2d)。热老化实验后,并未出现保护膜开裂现象(图 2e)。SEM 图像进一步证实了在石材表面仿生合成得到了 SiO_2 球形颗粒为主要成分的保护膜,壳聚糖能调控保护膜的形貌,并可防止保护膜出现开裂现象。

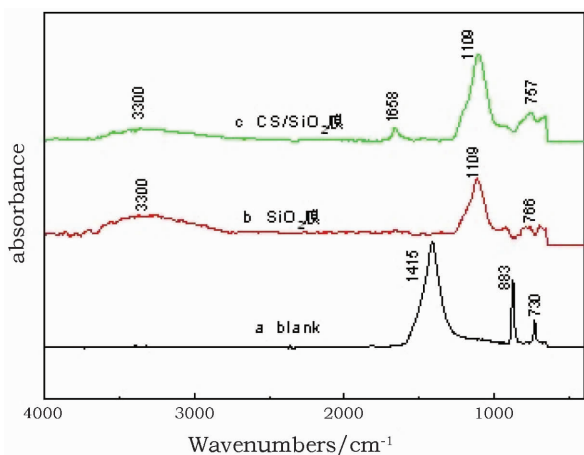


图 1 大理石保护处理前后表面的红外光谱图

Fig. 1 FTIR-ATR image of untreated and treated marble

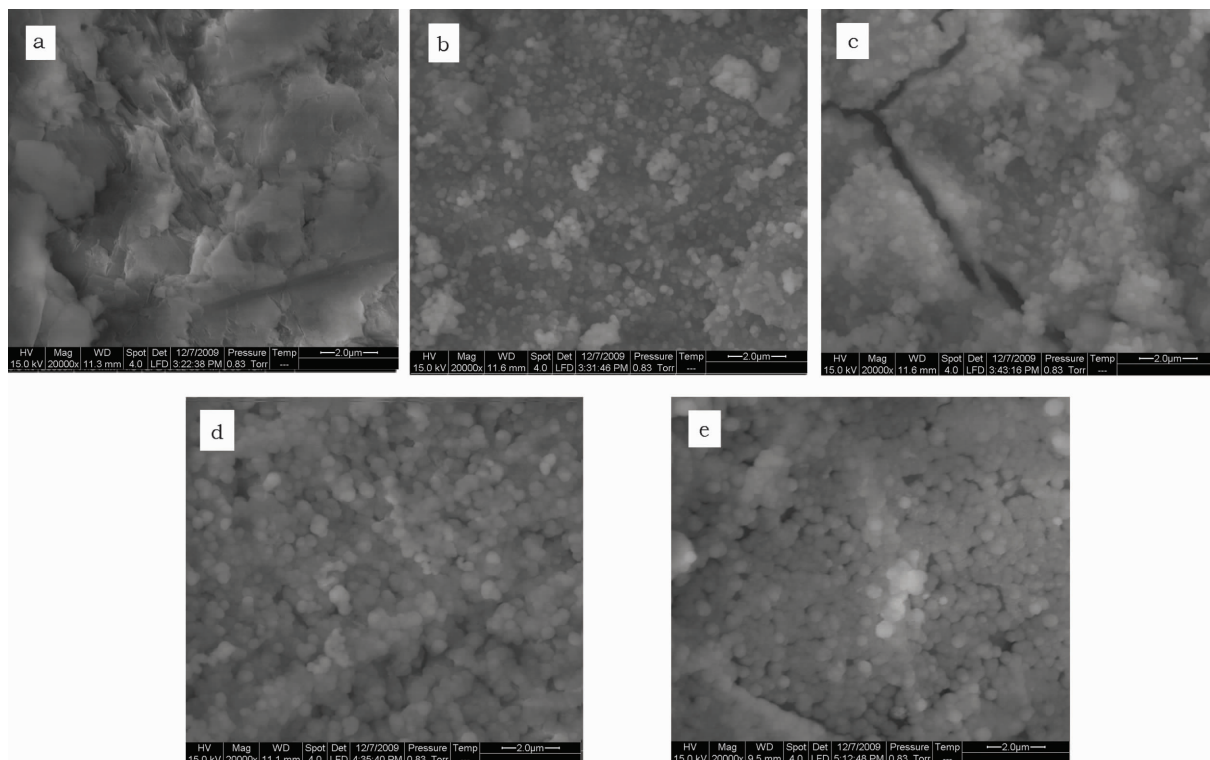


图 2 大理石处理前后表面形貌

- a. 未保护处理, b. 表面合成 SiO_2 保护膜, c. 表面合成 SiO_2 保护膜经 2 天热老化实验后, d. 表面合成 CS/SiO_2 保护膜, e. 表面合成 CS/SiO_2 保护膜经 2 天热老化实验后

Fig. 2 SEM image of untreated and treated marble

- a. Untreated marble, b. The film treated with SiO_2 , c. The film heated for two days treated with SiO_2 , d. The film of CS/SiO_2 , e. The film heated for two days treated with CS/SiO_2

图3为复合膜沉积前后的大理石试样照片,从这两幅照片可以看出,复合二氧化硅保护膜沉积前后石材试样表面没有明显变化,几乎

无法辨别两者之间的不同。这说明复合膜不会改变被处理大理岩的外观形貌,能保持处理前的外观。

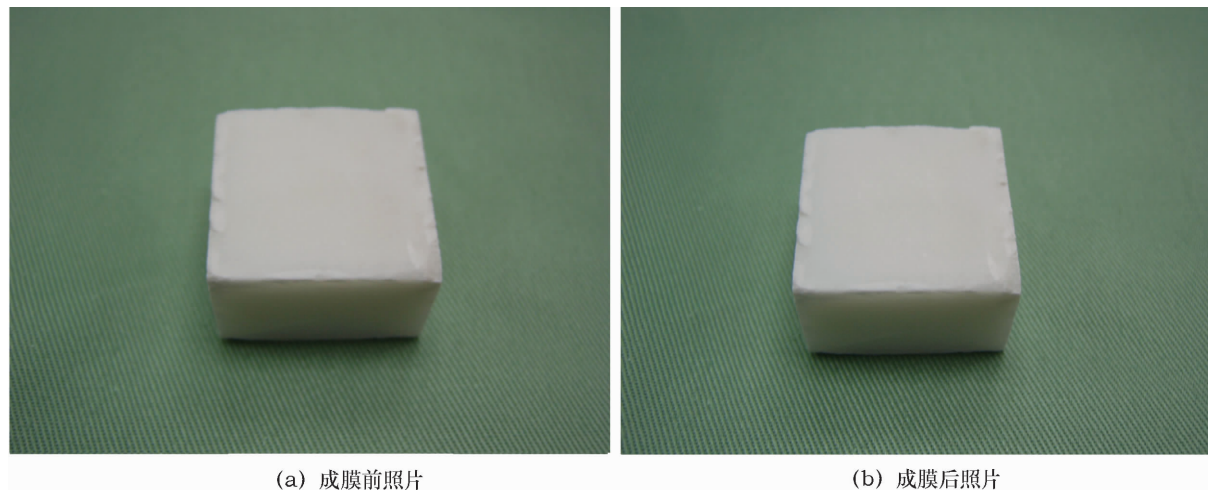


图3 复合膜沉积前后大理石试样照片

Fig. 3 The photos of untreated and treated marble

2.4 讨论

以上的实验结果表明:利用仿生合成技术,通过壳聚糖调控 SiO_2 颗粒在碳酸盐石材表面的生长,可获得一层综合性能良好的 CS/SiO_2 复合保护膜。

首先,该保护膜具有良好的耐酸性质,可承受 $\text{pH} = 0$ 的酸性溶液的侵蚀,克服了碳酸盐石材耐酸性差的缺点。红外光谱分析结果表明该保护膜的主要成分是 SiO_2 ,因 SiO_2 自身优良的耐酸性质,覆盖在石材表面,从而能有效地改善碳酸盐石材的耐酸性。从保护膜的 SEM 形貌可以看到, SiO_2 颗粒排列平整紧凑,提高了石材的耐污性质。另外,球形的 SiO_2 颗粒堆积间的微小缝隙可保留原石材的吸水性和透气性。

其次,通过壳聚糖进行调控 SiO_2 颗粒在石材表面的生长,提高了表面膜的接触角,在一定程度上改善了疏水性能。一般认为 SiO_2 膜亲水性较强,主要原因是其表面羟基的存在,尽量消除表面羟基是增强其疏水性的主要途径。这可能是壳聚糖上的羟基与溶胶中 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 上的羟基缩聚所致^[8],从而使表面的接触角增加。在红外光谱上, CS/SiO_2 复合膜的羟基峰在 3300cm^{-1} 处较单纯二氧化硅膜的峰明显减小,与接触角增加的检测结果是一致的。

另外,壳聚糖引入到保护膜中,获得的 CS/SiO_2 膜克服了单一 SiO_2 膜的脆性,使膜不易开裂,从而改善了膜的抗冻融性和耐热老化性质。这可能是因为大分子的壳聚糖为二氧化硅在石材表面生长提供

了一个新的环境,有效地调控了二氧化硅的沉积模式。从 SEM 照片对比中可见,单一 SiO_2 膜中二氧化硅颗粒许多集中堆积,在膜的缩聚过程中,容易形成开裂。而大分子的壳聚糖为二氧化硅沉积提供了新的环境,二氧化硅沉积排列有序,分散较为均匀,膜的缩聚过程中,缓冲缩聚过程中的应力,有效地避免了膜的开裂。

通过仿生合成的方法在石材表面得到了一层综合性能良好的 CS/SiO_2 复合保护膜,该膜不改变材料原有的外观和手感,符合文物保护的基本要求。

3 结论

1) 采用仿生合成技术,在碳酸盐石材表面得到了一层较致密平整的 CS/SiO_2 复合保护膜,膜的主要成分为二氧化硅,壳聚糖在膜中含量较少。该膜具有优良的耐酸、耐污性质,并保留了石材原有的吸水性和透气性。

2) 壳聚糖可调控 SiO_2 在碳酸盐石材表面的沉积形貌, SiO_2 颗粒以球状均匀生长在石材表面,改善了单一 SiO_2 膜易开裂性质,使保护膜具有良好的抗冻融性和耐热老化性。

参考文献:

- [1] Filip D, Carolina C, Valentin T, et al. Environmental conditions controlling the chemical weathering of the Madara Horseman monument, NE Bulgaria[J]. J Cult Herit. 2001, 2(1): 43-54.
- [2] Métayer - Levrel G L, Castanier S, Orial G, et al. Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony [J]. Sediment Geol,

- 1999, **126**(1-4):25-34.
- [3] Alison W, Eric M. Bioremediation of weathered - building stone surfaces[J]. Trends Biotechnol, 2006, **24**(6):255-260.
- [4] 张秉坚, 卢焕明, 尹海燕, 等. 石质文物古迹表面的天然保护膜研究[J]. 杭州电子工业学院学报, 2000, **20**(3):32-34.
ZHANG Bing-jian, LU Huan-ming, YIN Hai-yan, *et al.* The crude conservation film on historic stone[J]. J Hangzhou Elect Eng, 2000, **20**(3):32-34.
- [5] 刘 强, 张秉坚. 石质文物表面生物矿化保护材料的仿生制备[J]. 化学学报, 2006, **64**(15):1601-1605.
LIU Qiang, ZHANG Bing-jian. Bioinspired preparation of a protective biomineralized material on the surfaces of historic stones[J]. Acta Chem Sin, 2006, **64**(15):1601-1605.
- [6] 洪 坤, 詹予忠, 沈国鹏. 仿生合成石质文物二氧化硅保护膜的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2007, **19**(4):33-36.
HONG Kun, ZHAN Yu-zhong, SHEN Guo-peng. Study of the dioxide films of biomimetic synthesis silicon in the stone cons[J]. Sci Conserv Archaeol, 2007, **19**(4):33-36.
- [7] Eun-Jung L, Du-Sik S, Hyoun-Ee K, *et al.* Membrane of hybrid chitosan-silica xerogel for guided bone regeneration[J]. Biomaterials, 2009, **30**(5):743-750.
- [8] Rashidova S S, Shakarova D S, Ruzimuradov J. J Chromatogr B, 2004, **800**(1):49-53.

Protection of carbonate stone by biomimetic chitosan/silica composite films

HE Hai-ping^{1,2}, HU Gang³, MEI Jian-jun¹

(1. University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Capital Museum, Beijing 100045, China;

3. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A chitosan/silica composite film was prepared on carbonate stone by biomimetic synthesis technology. During preparation, the surfactant cetyltrimethylammonium bromide was used as a template on a natural stone slab, and chitosan was used to control the formation of silica particles on the stone surface. The protective performances of the film were evaluated, and its structure and microtopography were analyzed by ATR-FTIR and FESEM. The results show that the chitosan/silica composite film has good acid resistivity and resistance to soiling. The freeze/thawing properties and resistance to heat deterioration were also improved by the film, while the hygroscopic property and the gas permeability of the stone were preserved. The CS/SiO₂ composite film overcomes the problem of the single layer SiO₂ film which cracks. The CS/SiO₂ film can attach tightly to the substrate. The film is very thin and has no effect on the appearance of the natural stone. All these indicate that it is a material with good prospects for carbonate stone conservation.

Key words: Carbonate stone; Biomimetic synthesis; Chitosan/silica composite film

(责任编辑 谢 燕)