

添加 TiO₂、SiO₂ 纳米粉体 对石质文物防护剂改性的研究

许淳淳¹, 何宗虎¹, 李伟¹, 李化元², 柳振安²

1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 故宫博物院, 北京 100009

摘要:通过添加 TiO₂、SiO₂ 纳米颗粒对一种有机硅氧烷类渗透固结型石质文物防护剂进行改性, 并通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和紫外分光光度计等测试了改性后防护剂的性能。研究表明, 纳米粒子在防护剂中的分散性较好, 改性后的纳米复合防护剂的固结性能、耐紫外线、透水等主要性能有了明显的提高。

关键词:有机硅氧烷; 纳米材料; 石质文物; 防护剂

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)06-0320-04

IMPROVEMENT OF SILOXANE PAINT FOR PRESERVATION OF STONEWARE OF HISTORICAL RELIC BY ADDING NANOPARTICLES OF TiO₂ AND SiO₂

XU Chun-chun¹, HE Zong-hu¹, LI Wei¹, LI Hua-yuan², LIU Zhen-an²

1. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. The Palace Museum, Beijing 100009, China

ABSTRACT: Nanoparticles of TiO₂ and SiO₂ were used to enhance the property of a kind of siloxane, which was often used for the preservation of stoneware of historical relic. The dispersion of nanoparticles was verified to be a key factor. The consolidation of the siloxane with nanoparticle, on stonewares was also evaluated. All these main properties of the nanocomposite were improved in comparison with nanoparticles free siloxane, so adding nanoparticles of TiO₂ and SiO₂ into siloxane was an effective means to protect stoneware of historical relic.

KEY WORDS: siloxane; nanoparticle; stoneware; historical relic; preservation

目前我国大量令世人瞩目的石质文物和古迹大都暴露在自然环境中, 历经千百年风吹雨淋日晒, 已发生严重风化。尤其是现代工业化发展所造成的环境污染、酸雨更加速了石质文物的腐蚀。因此, 除治理环境外, 积极采取防护措施以延长文物寿命是当务之急^[1]。有机硅氧烷类防护剂是一种常用的渗透固结型石质文物防护剂, 它能渗透到一定深度固结风化层, 固化后呈无色、透明、无光, 可保持文物本来面目, 同时具有防水性、耐酸碱性、耐光老化性和“呼吸功能”(不透液态水, 可透气态水)等优点^[2]。但这种防护剂膜是憎水的, 而石材本身是亲水的, 用憎水性防护剂涂覆后, 石材原来的腐蚀进程被改变, 可能产生新的破坏因素; 此外, 有机高分子防护剂无法阻止内部水分和盐分的破坏^[1]。本文旨在利用纳米材

料的特性来改性一种有机硅氧烷渗透固结型防护剂, 以期消除或减弱其存在的这些缺点。

1 实验方法

通过沉降性测量来选择分散剂及其最佳的用量, 添加该分散剂后, 用超声波分散的方法将纳米材料分散在渗透固结型的防护剂中。然后用透射电子显微镜观察纳米材料在分散剂中的分散情况。

将防护剂在石英玻璃上固化成厚度为 3 μm ~ 5 μm 的膜, 用 DR/4000U 型紫外分光光度计进行紫外线吸收性能测试。

将风化后的汉白玉石块(由故宫博物提供、自然风化的)分别在未添加纳米材料和添加纳米材料的防护剂中充分浸泡半小时后, 在自然条件下干燥 24 小时, 再用扫描电镜观察石材断面形貌, 根据断面形貌判定渗透型防护剂在添加纳米材料前后的渗透性的变化。

用未添加纳米材料与用纳米材料改性的防护剂涂覆石材,在防护剂干燥 24 小时后,用卡斯腾量瓶测试石材在防护剂涂覆前后的 24 小时单位面积吸水量的变化。卡斯腾量瓶上部的细管上有刻度,下部如烟斗的口部用硅橡胶粘在石材上,口部面积为接触水的面积,由于管的直径和接触水的面积已知,在卡斯腾量瓶中注入一定量的水后,根据一定时间内管中水下降的刻度可以算出石材单位面积吸水量。

2 结果与讨论

2.1 纳米材料在涂料中的分散

本实验选用纳米 TiO_2 和 SiO_2 , TiO_2 粒径分布为 6 nm ~ 66 nm, 平均粒径为 24 nm, SiO_2 为 3 nm ~ 17 nm 的气相法生产的纳米 SiO_2 粉体。纳米材料的分散对防护剂性能影响很大,因为纳米粉体具有高活性的表面,极易吸附气体、液体以及自身团聚,使得其应有的性能难以发挥。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^[3]。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,也必然会影响到体系的沉降性质。所谓沉降性质是指粒子在介质中的沉降速度和沉降体积。若

纳米粒子在液体防护剂中的分散性好时,则防护剂对纳米粒子的润湿性必然好,因此纳米粒子间不易聚集和粘结,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^[4]。利用这一现象最终我们确定了一种效果较好的高分子量嵌段共聚物表面活性剂 D-10 作为分散剂,用量为纳米材料质量的 5%。同时,利用酸、盐浸泡等实验确定 TiO_2 和 SiO_2 的最佳固含量为 1% 和 4%。本实验中如未特别说明均为此固含量。

图 1 是加入纳米 TiO_2 、 SiO_2 后,渗透固结型防护剂固化膜的透射电镜照片,可以看出纳米粒子在膜中除了局部有较大的团聚体外,分散情况良好。对图 1a 进一步放大后如图 1b,可以看到在图 1 中分散较好的分散体部分以单个的纳米粒子存在,大多以几个纳米粒子形成的团聚体存在。团聚体存在的原因,一方面可能是因为纳米粒子比表面大,容易吸附,在防护剂溶液中未完全分散,另一方面可能是因为防护剂在固化过程中团聚。由图 1 可见即使有团聚体,整个团聚体的粒径基本在纳米范围内(< 100 nm)。所以在本实验中对纳米粒子的分散性佳,即大部分纳米粒子以纳米尺度分散在防护剂中,并且粒径有一定的分布,这对吸收较广波段的紫外线有利。

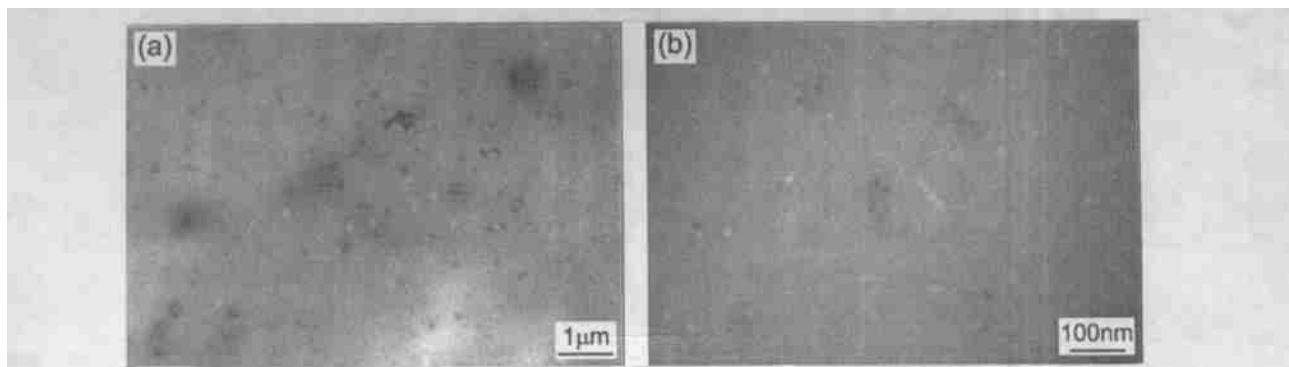


Fig. 1 TEM nanoparticles dispersed in siloxane film

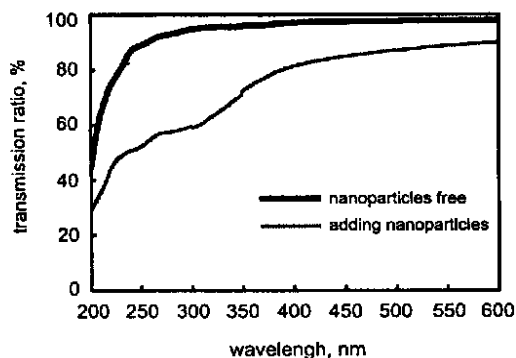


Fig. 2 Curves of ultraviolet transmission rate of siloxane films

2.2 紫外吸收性能

图 2 是渗透型的防护剂(添加和未添加纳米材料)在石英玻璃上固化成厚度为 3 μm ~ 5 μm 的膜,用紫外分光光度计测试紫外线透射率。由 2 图可见,在添加了纳米材料后,该防护剂的膜对紫外线(大气中紫外线的波长为 290 nm ~ 400 nm 之间)的透射率明显降低,约降低了 40% ~ 20% 不等。纳米粉体如 TiO_2 、 SiO_2 利用其极强的紫外吸收能力,可以避免或限制紫外光侵入聚合物内部,提高防护剂的光稳定性和耐老化性,延长防护剂的寿命。而对可见光(波长大于 400 nm)部分透射率较高,仍在 80% 以

上,降低率不超过 20%,这表明防护剂仍有较好的透明性.可见光透射率下降是因为一些大的团聚体或杂质对可见光的散射.对紫外光透射率的显著下降,也从另一方面说明了纳米粒子在防护剂中分散得比较好.

2.3 渗透性能

采用纳米材料改性前和改性后的防护剂浸泡汉白玉试样,用扫描电镜(SEM)观察用这两种防护剂处理前后石材的断面形貌.

图 3a 是未涂覆的有部分风化的石材试样断面 SEM 图,从图中可以看出各晶粒之间的结合比较松散,有许多缝隙.图 3b 是图 3a 局部放大后的形貌,可见石材风化后的十分明显的缝隙.这是石材风化后强度大为降低的主要原因.同时大的缝隙更有利于水的渗透,加速了石材的风化,所以石材文物的风化是一个不断加速的过程.

图 4 是用未加纳米材料的渗透固结型防护剂浸泡过的石样的断面 SEM 图,从图 4a 中可以看出渗透固结型防护剂对风化的石材的晶粒之间的缝隙粘结的比较好.但将局部放大后,如图 4b,可以清晰看出颗粒之间明显的边界,说明了渗透固结型防护剂

与石材晶粒表面的粘结性能不是很好.

图 5a 和 b 是用纳米材料改性的渗透固结型防护剂浸泡过的石样的断面 SEM 图.由 5a 可见,用纳米材料改性的防护剂对风化石材的缝隙的固结性比未改性的防护剂更佳.图 5b 示出石材晶粒的边界由于防护剂具有更好的浸润性和附着性,晶粒之间缝隙粘结得更为紧密,所以缝隙看起来并不十分明显.在图 5b 中可以看到除了一些较大的杂质外,还有一些粒径小于 1 μm 的纳米材料的团聚体,这些纳米粒子团聚体可能是在渗透固结型防护剂的溶剂挥发和固化过程中形成的,因为若纳米粒子在固化前就团聚,则会堵塞石材晶粒间的微孔隙,这必将阻碍防护剂的渗透和对石材晶粒的良好的粘结性,同时也不会出现图 5b 所示的团聚体.

加入纳米材料后,防护剂浸润和附着性明显提高可能是因为防护剂在渗入石材中的孔隙的过程中,纳米材料由于其很强的表面活性和吸附能力,在孔隙壁上首先发生吸附,这相当于使孔隙壁的表面粗化.对于粗糙度为 (真实面积和表观面积之比) 的固体表面.根据润湿方程^[4]:

$$(\text{气-固} - \text{液-固}) = \text{气-液} \cos \theta$$

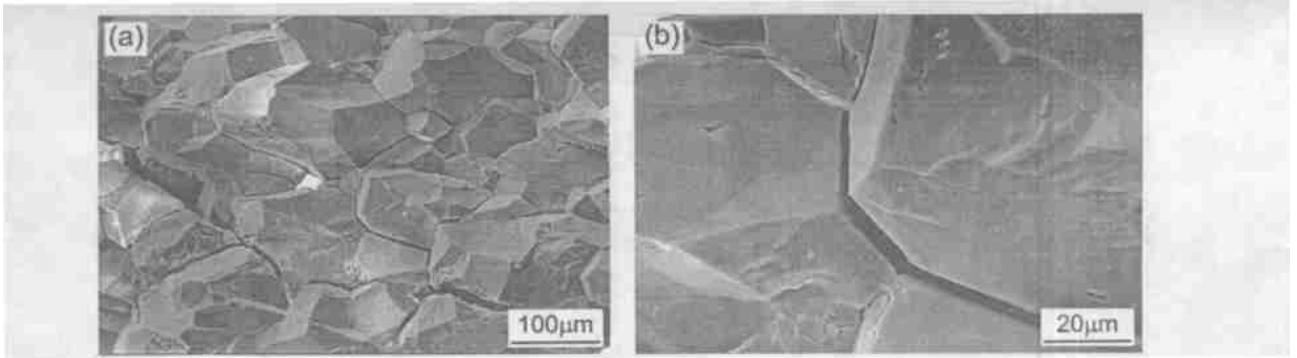


Fig. 3 Micrographs of fractured surface of white marble

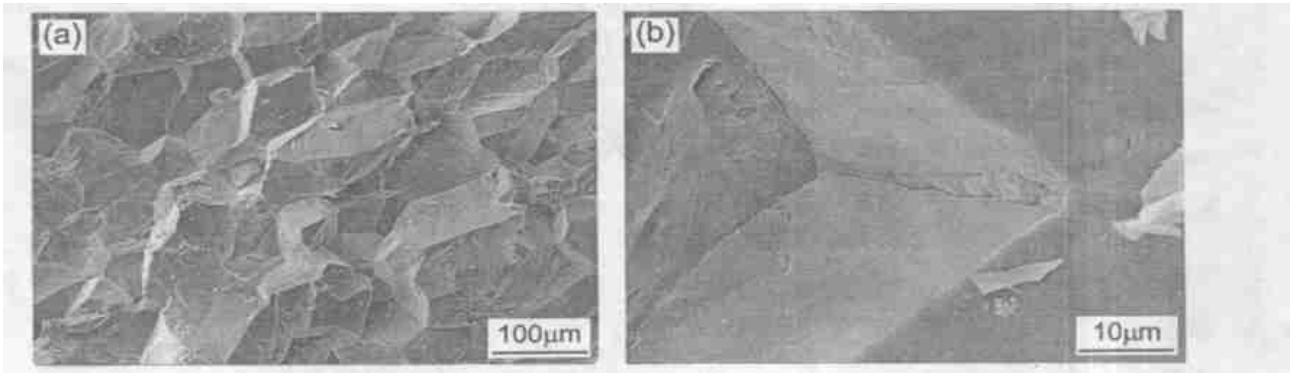


Fig. 4 Micrographs of fractured surface of white marble after treated by siloxane

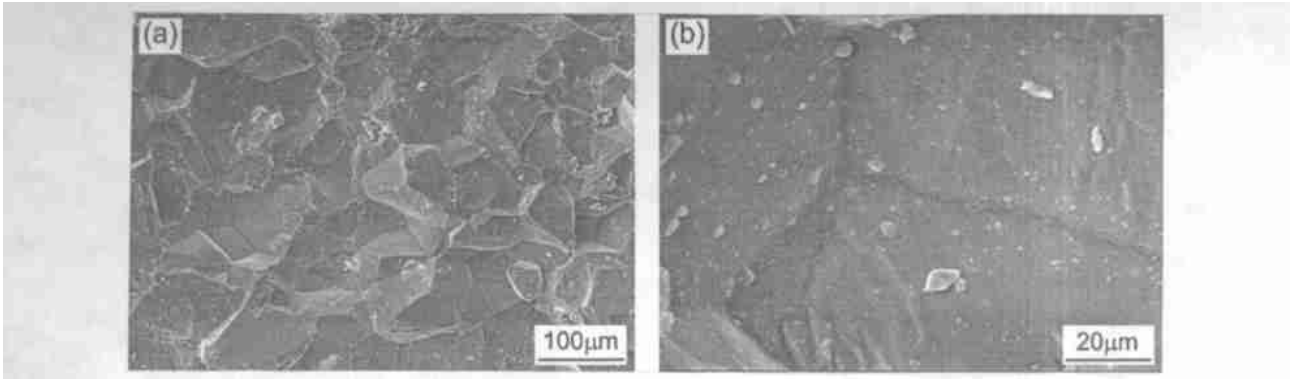


Fig. 5 Micrographs of fractnrod surtae of white marble after treated by siloxane with nanoparticles

Table 1 Water permeation of marbl without and wih siloxane film

sample number	time ,h	water absorb capacity ,kg/ m ²	
		before painting	afer painting
0	24	7.64	0.08
1	24	7.12	0.52
2	24	5.68	0.88

式中 θ 为吸附纳米材料后粗糙表面上的接触角.

$$= \cos \theta / \cos \theta_0$$

式中 θ_0 为未吸附纳米材料的平滑表面上的接触角. 因为防护剂必须润湿石材表面,即防护剂在石材上的润湿角 $< 90^\circ$,同时表面粗化后 $\cos \theta > 1$,所以 $\theta < \theta_0$,即表面粗化的结果使接触角变小,从而使防护剂的更有利于润湿.所以,在渗透固结型防护剂添加纳米材料后,防护剂的渗透性和粘结性明显增强.

2.4 透水性能实验

表 1 中试样 0 用未经纳米材料改性的防护剂涂覆. 试样 1 和 2 都用经纳米材料改性后的防护剂涂覆,其中试样 2 添加的纳米 TiO₂ 的固含量较试样 1 增加了 1%. 从表 1 可以看出用防护剂涂覆后石材的吸水率均有明显的下降. 可见,对未加纳米材料的防护剂,几乎完全堵塞了石材微孔,透水性很差. 采用纳米改性后,防护剂的透水性有了提高,并随纳米材料添加量的增加而增加. 透水性能增加是由于在漆膜中嵌入了纳米粒子,增加了漆膜的“微隙”,而纳米材料的增加导致“微隙”的增加,从而透水性也提高^[5]. 用纳米粒子改性的防护剂涂覆石材使其在憎水的基础上又有一定的透水性对石材的保护有重要的意义. 一方面,憎水性可防止雨水在石质文物上堆积,大大降低了水向石质文物内部的渗透,对石质文物起到较好的保护作用. 另一方面,具有一定的透水

性能可以使已经渗入石质文物水分挥发出来,不再加速石质文物的破坏. 采用未用纳米材料改性的透水性很差的有机硅氧烷防护剂涂覆后,由石材内部水分引起的破坏作用主要表现在以下两方面,一是当来自地下、内部和相依物的可溶性盐分和水分在一定的条件下(外部比内部干燥)向外移动,保护层(防护剂在石材中的渗透层)不能透过水时,带有可溶性盐分的水分会在保护层下随着环境的干湿和冷热变化产生水力压力,促使保护层从石材基体的剥落. 二是保护层的呼吸功能只能透过水气,可溶性盐在保护层下水气挥发处结晶、积累,强大的结晶压力可以强行顶破保护层,也可胀破石材的微孔和裂隙,使表面成粉状剥落^[1]. 而添加纳米材料可以很好的消除这些隐患,显著提高防护剂对石质文物的保护效果.

3 结论

1 选用 5% 的 D-10 分散剂,可使纳米材料在防护剂中主要以纳米尺度分散.

2 纳米粒子改性石质文物渗透固结型防护剂可以显著提高防护剂的紫外吸收性能、渗透性、固结性能和透水透气性,显著改善渗透固结型防护剂的综合性能.

参考文献:

- [1]张秉坚,铁景沪. 碳酸盐石质文物表面防护中的问题和新材料[J]. 石材 1999,(12):5.
- [2]张秉坚. 石材增强技术研究[J]. 石材,1999,(4):10.
- [3]徐国财,张立德. 纳米复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 107.
- [4]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.
- [5]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.