

文章编号:1005-1538(2020)06-0045-10
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20190101392

新型氟硅丙烯酸树脂镀膜技术在榆木类木构古建筑保护领域的应用研究

刘璐璐¹, 崔永梅^{1,2}, 李小伟^{2,3}, 王 辉^{1,2}, 翟红艳¹, 罗宏杰², 郝 健^{1,2}

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海大学文化遗产保护基础科学研究院, 上海 200444;
3. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 本工作以江西省赣州市大余县左拔镇云山村晚清时期的榆木木构民居建筑为保护研究对象, 从新型氟硅丙烯酸树脂材料的分子设计、镀膜剂配方与涂布工艺的优化等方面入手, 对该地区榆木类古建筑的镀膜保护技术进行了研究。研究表明, 由甲基丙烯酸十二氟庚酯、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与丙烯酸酯等单体的多元共聚制备得到的氟硅丙烯酸树脂镀膜剂, 具有良好的耐化学腐蚀性、耐候性、疏水疏油性、抑菌、超薄、高透光性(无反光)和阻燃等综合特性。该镀膜剂可采用传统涂布工艺, 涂布与成膜过程无有毒有害物质排放, 可实现对木质材料纤维微结构表面的有效包覆, 在不改变榆木类木构古建筑外观的情况下, 实现对榆木类木构古建筑的有效保护。

关键词: 氟硅材料; 榆木类木构建筑; 镀膜剂

中图分类号: K876.6 **文献标识码:** A

0 引言

病虫害、细菌、紫外老化、褪色、风化、火灾等问题, 一直是困扰木质文物和木构建筑保护的难题^[1-4]。已商品化的 Paraloid B-72 丙烯酸树脂等^[5-6]是现阶段具有代表性的保护材料。丙烯酸类保护材料因具有良好的光、热和化学稳定性等优点, 被应用于各类不同材质文物的保护。然而硬度偏低, 耐水、耐热及耐寒性较差, 易燃等缺点, 一定程度上限制了其在文物保护领域的应用^[7-8]。

由于历史原因, 国内部分木构古建筑存在着年久失修、受环境侵蚀严重等情况, 面临损毁与灭失的风险。本工作选取赣州市大余县左拔镇云山村留存的晚清时期榆木类木构民居建筑为保护研究对象。研究表明, 由甲基丙烯酸十二氟庚酯、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与丙烯酸酯等单体经多元共聚制备得到的氟硅丙烯酸树脂镀膜剂, 具有良好的耐腐蚀、耐候、疏水疏油、抑菌、超薄、高透光、不改变基材表面观和阻燃等特性。镀膜施工简便, 无有毒有害物质排放, 对木质材料表面及纵深纤维结

构进行有效包覆, 实现对榆木类木构古建筑的有效保护。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料、药品及仪器

1) 木材样品。榆木(40 cm × 18 cm × 2 cm)来自江西赣州市大余县左拔镇云山村 100 年前的木建筑。

2) 药品。甲基丙烯酸十二氟庚酯(试剂级, 哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司)、甲基丙烯酸异冰片酯(试剂级, 广州新浦泰化工有限公司)、苯乙烯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)(试剂级, 济宁华凯树脂有限公司)、过氧化苯甲酰(BPO)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、碳酸二甲酯(试剂级, 苏州千里行化工有限公司)、无水乙醇(试剂级, 上海高韵化工有限公司)。

3) 仪器。DZF-6020 型真空干燥箱(上海恒科学仪器有限公司)、UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)、Waters 1515 型凝胶色谱

收稿日期:2019-01-27; 修回日期:2019-06-19

作者简介: 刘璐璐(1991—), 女, 上海大学化学系硕士, 主要从事有机化学的研究, E-mail: lllululu124@163.com

通信作者: 郝 健(1964—), 男, 上海大学理学院化学系教授, 研究方向为氟硅复合材料, E-mail: jhaocen@qq.com

仪(美国 WATERS 公司)、OCA 15EC 型号视频光学接触角测量仪(EASTERN-DATAPHY)、AVATAR 370 型号傅里叶红外光谱仪(美国尼高力有限公司)、AVANCE 500MHz 型号核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)、QFH 型漆膜附着力测试仪(广东东莞精密仪器有限公司)、LYW-025 盐雾试验机(上海捷缘机电设备有限公司)、QVB 紫外加速老化试验箱(东莞市正台测试仪器有限公司)、NDJ-8S 数显型黏度计(上海力辰科技有限公司)、CA 砂浆冻融循环试验机(天津市华通实验仪器厂)、QCJ-120 型漆膜冲击器(西安唯信机电设备有限公司)。

1.2 氟硅镀膜剂的制备

按苯乙烯: 甲基丙烯酸十二氟庚酯: KH570: 甲基丙烯酸异冰片酯 = a: b: c: d 的比例(质量比)加入干燥的三口瓶(500 mL)中,加入质量分数 0.8% BPO 做引发剂,安装温度计,冷凝管,在氮气保护下置于 75 °C 的油浴中缓慢升温至 85 °C 进行搅拌发生共聚反应。反应液先由无色透明逐渐变为深黄色,数小时以后颜色慢慢褪去,混合液黏度增加,随后加入适量碳酸二甲酯(DMC)后升温至 90 °C 反应一段时间直至黏度不再增加,降温至 60 °C 恒温保持一段时间,测试单体转化率在 85% 以上,得到无色透明的黏稠液体,最终以 DMC: 乙醇 = 2.5: 1 的比例(质量比)配制成所需固含量。该合成的反应式见图 1。其中: $R_F = \text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}(\text{CF}_3)_2$; $R = \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, x 为自然整数。a: b: c: d = 4: 3: 0: 3, 标记为 F-4303; a: b: c: d = 4: 0: 3: 3, 标记为 S-4033; a: b: c: d = 8: 3: 3: 6, 标记为 FS-8336。

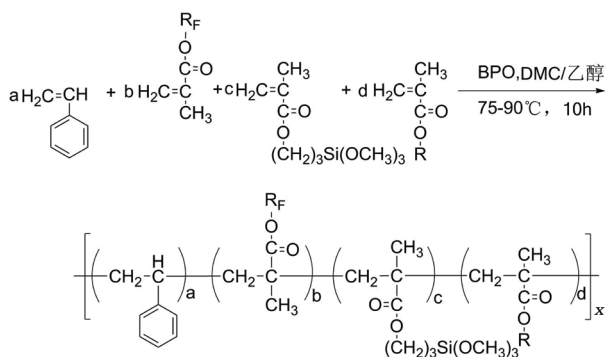


图 1 合成反应式

Fig. 1 Equation of the synthesis reaction

1.3 涂布工艺

对于任何文物,进行保护以及加固处理时,都要求施工工艺和操作方法尽可能简单、便利、可行。因此榆木类木构建筑保护材料筛选考虑的一个重要问

题便是在达到保护作用的前提下,优先选用那些便于配制和涂布施工、操作简单的保护材料。

1) 氟硅镀膜剂的配制。加入一定量的 DMC: 乙醇 = 2.5: 1 混合溶剂配制成合适固含量的木构建筑防护镀膜剂。通常情况下镀膜剂固含量控制在 3% ~ 5%。

2) 保护前木块样品的清洁处理。采用干燥的柔软毛刷清扫木块表面,彻底去除落在木构件表面的浮尘及污物。

3) 木块样品的保护处理。对于面积较大的木块样品采用喷涂(刷涂)的方法使 3% ~ 5% 氟硅镀膜剂均匀喷洒(刷涂)在木材表面,操作 2 ~ 3 次直至溶液渗透深度达 10 mm 以上,使其充分渗透进入木块内部。但需注意操作过程中溶液不在木块表面流动以及喷洒(刷涂)的时候使保护材料均匀包覆在被保护的木块表面,注意避免遗漏;对于面积较小的木块样品,采用浸泡的方式,待木块完全浸润后取出即可。

4) 木块样品的加固处理。自然放置 3 ~ 5 d,使木块喷洒的氟硅镀膜剂自然陈化、干燥,即完成加固处理。

1.4 测试标准及方法

1) 平均分子量测试。分别取 2 mg 干燥的聚合物溶解于 1.2 mL 四氢呋喃溶液中。采用 Waters 1515 型凝胶色谱仪测试分子量及分子量分布。流量值选定为 1.0 mL/min。

2) 材料性能指标测试。参照 GB/T 9751—1988,采用 NDJ-8S 数显型旋转黏度计进行涂料的黏度测定;参照 GB/T 6739—1996,采用 QHR-A 型便携式铅笔划痕仪进行涂层的硬度测定;参照 GB/T 9286—1998 采用划格法进行涂层附着力的测定;参照 GB/T 1843—2008,采用 QCJ-120 型漆膜冲击器进行涂层耐冲击性能试验。

3) 耐腐性能测试。参考 GB/T 13942.1—1992 中天然耐腐性等级划分,将空白样品和三种镀膜剂处理后的木材样品埋藏在户外的土壤内,经雨淋、微生物侵蚀、虫害等腐蚀实验,定期观察木材样品的霉变、虫蛀及腐烂现象,记录腐蚀等级。

4) 水接触角测试。室温下,在镀膜剂处理过的木材样品上表面滴加 2 μL 去离子水,10 s 内完成水静态接触角测试,在样品表面 5 个不同的地方测试,取其平均值。

5) 耐盐性测试。参照标准 GB/T 1771—1991,采用 LYW-025 盐雾试验机进行耐盐性能试验。

6) 耐冻融循环测试。参照标准 GB/T 50082—2009,采用 CA 砂浆冻融循环试验机进行冻融循环实验,温度设定范围为 -20 ℃ ~ 20 ℃,2 h 为一个循环。

7) 紫外透过率测试。采用 UV - 2501PC 型紫外 - 可见分光光度计测试聚合物薄膜的紫外透过率,波长范围设定为 280 ~ 800 nm。

8) 耐酸碱性测试。在经过 3 种不同镀膜剂处理过的与未镀膜木材样品表面分别滴加 3 滴质量分数 50% 的 H₂SO₄ 溶液和 50% 的 NaOH 溶液,1 h 后观察现象。

9) 渗透性能测试。将固含量为 5% 的 3 种不同镀膜剂分别喷涂到木材样品表面,观察记录 3 种不同镀膜剂的渗透时间 *t*,待其干燥之后,将样品从中间切开,将断面浸入水中约 1 min 拿出,测量样品断面没有被水湿润的渗透深度 *d*。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的分子结构与作用机理

聚合物采用高含氟单体和有机硅单体及酯类单体制备而成,分子中朝向外侧的氟原子使其能够有效阻挡外界环境中的水分子和腐蚀分子,并且分子中的氟原子以及分子中羰基的氧可以与木构建筑基材中游离的羟基形成氢键使其包覆于基材的微观结构表面。聚合物与基材间相互作用微观结构示意图如图 2 所示。

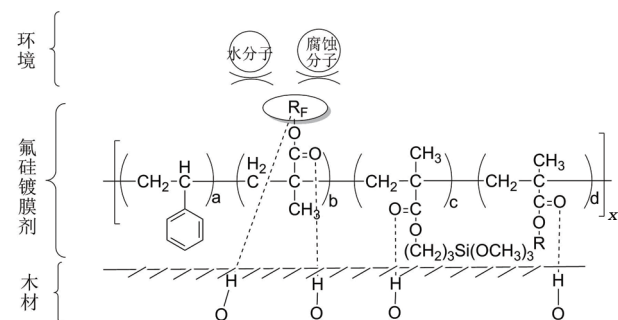


图 2 聚合物与木材间的相互作用示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the interaction between the polymers and wood

2.2 平均分子量测试结果

分子量是评价聚合物的重要指标,平均分子量越大,多分散性越接近 1,聚合物性能越好。表 1 为 3 种聚合物平均分子量的测试结果。结果表明:3 种聚合物的平均分子量测试结果均较好,说明 3 种聚合物性能均较好。

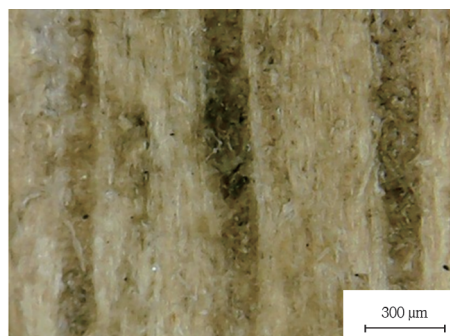
表 1 三种聚合物平均分子量测试结果

Table 1 Results of the average molecular weight test for the three polymers

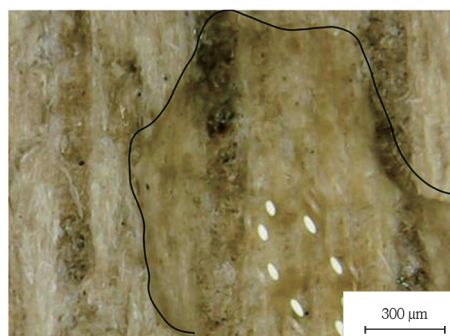
材料	平均分子量 (<i>M_n</i>)	多分散性
S - 4033	38 583	1.658 799
F - 4303	36 067	1.751 529
FS - 8336	37 842	1.549 693

2.3 微观结构图分析

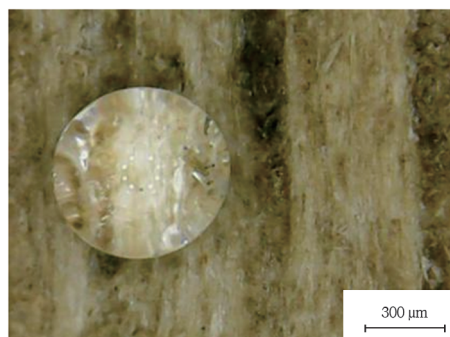
用 CoolingTech 数字显微镜对木材样品表面形态的微观结构图进行拍摄,结果如图 3 所示。可以看出,镀膜前后木材样品表面没有发生明显改变,但镀膜前水滴在木材样品表面形态是铺展开的,而镀膜后水滴在木材样品表面以水珠形态存在,说明镀膜起到了良好的拒水保护作用。



(a) 镀膜前的木材样品表面



(b) 镀膜前水滴在木材样品表面



(c) 镀膜后水滴在木材样品表面

图 3 木材样品表面微观结构图

Fig. 3 Surface microstructure of a wood sample

2.4 傅里叶红外光谱(FIR)分析

使用红外光谱仪分别对 3 种聚合物单体组分及对应聚合物进行对照测试,结果如图 4 所示。图 4a 的 FS-8336 对照图表明,原单体组分中存在的 $1\ 680 \sim 1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 的 C=C 双键特征吸收峰,在聚

合物红外图谱中消失,其余部分无明显差异,说明具有双键结构的单体已全部参与了聚合反应。对照图 4b 的 S-4033 和图 4c 的 F-4303 两组红外光谱数据,结果与图 4a 的 FS-8336 的类似,说明含氟酯单体和含硅酯单体均参与了聚合反应。

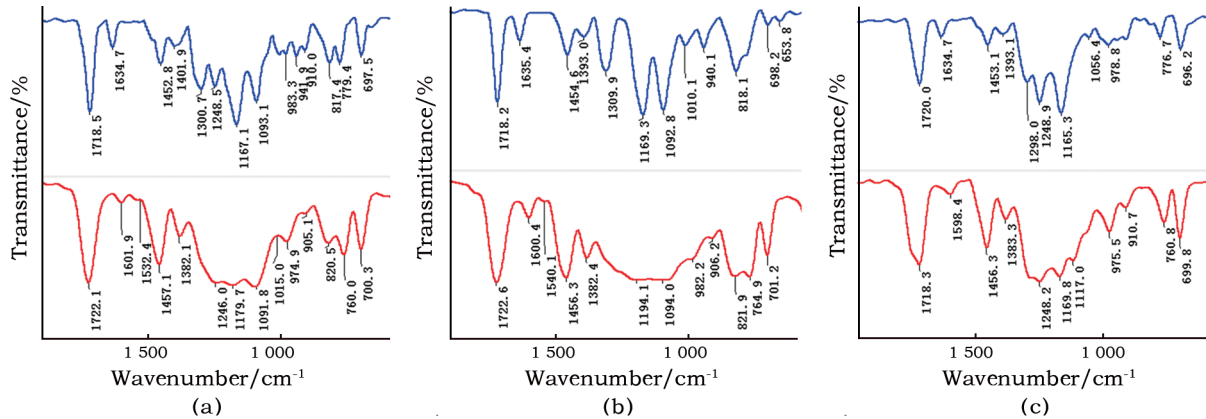


图 4 原料(蓝线)及聚合物(红线)的局部 FIR 分析图

Fig. 4 Parts of the FIR spectra of the raw materials (blue lines) and polymers (red lines)

2.5 核磁共振波谱(^{19}F -NMR)分析

使用核磁共振波谱仪进行 ^{19}F -NMR 的测定。以原料单体甲基丙烯酸十二氟酯测定作为对照(图 5 中红色部分),分别对 FS-8336(图 5a 蓝色部分)和 F-4303(图 5b 蓝色部分)两组样品进行测试。结果表明,含氟单体与聚合物中含氟组分结构特征一致,说明含氟单体已参与了聚合反应。由于氟硅高分子聚合物经聚合后相对于氟单体在氘代氯仿(CDCl_3)中溶解性变差,导致氟信号相对比较弱。

2.6 材料性能指标测定结果

按照相应的测试标准对 3 种聚合物性能指标进行测试,结果如表 2 所示。结果表明,3 种聚合物的各项性能指标均较好。Primal AC33 是一种纯丙烯酸分散体,因加固效果好、强度好、色差小等优点而被广泛应用于木质文物和木构建筑保护^[9]。但是王芳^[10]曾研究指出 Primal AC33 硬度不到 6B,导致其表面太软而容易吸灰。相比较而言,氟硅镀膜剂有着良好的硬度。

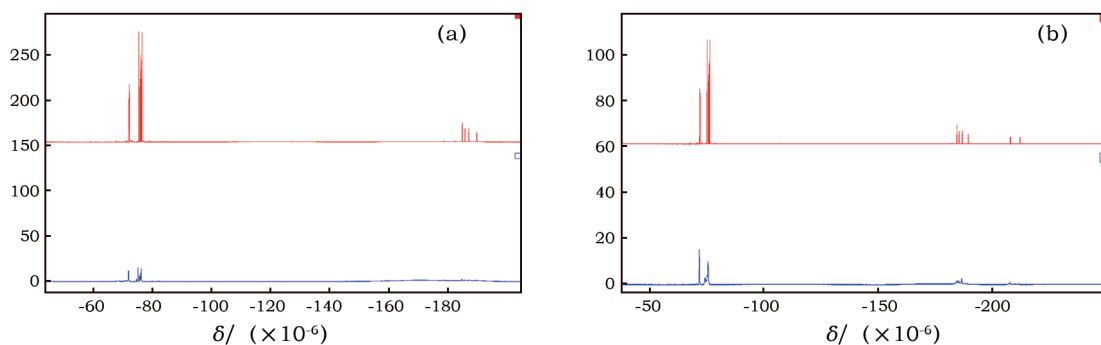


图 5 原料(红色)及聚合物(蓝色)的核磁共振波谱(^{19}F -NMR)分析图

Fig. 5 NMR spectra of the raw material (red) and polymers (blue)

表 2 材料性能指标测试结果及标准

Table 2 Results of the material performance indicator test and standards

序号	性能指标	S-4033	F-4303	FS-8336	测试标准
1	黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	18	13	15	GB/T 9751—1988
2	硬度	5H	4H	5H	GB/T 6739—1996
3	附着力	0 级	1 级	0 级	GB/T 9286—1988
4	抗冲击强度/($\text{kg} \cdot \text{cm}$)	50	30	50	GB/T 1843—2008

2.7 聚合物对榆木类木构古建筑在病虫害与微生物方面的保护

木材是生物材料,含有丰富的纤维素,这是一种复杂的多糖,在一定的温湿度环境下为木材腐朽菌和霉菌等提供了养分,容易受到各种病虫害和微生物的侵蚀,遭到病虫害与微生物损害的榆木类木构建筑物理性能和机械性能都会迅速减弱,大大缩短了榆木类木构古建筑的使用寿命^[11-12]。因此木材防腐至关重要。

采用土地埋藏实验对木材进行耐腐蚀测试,测试结果如表3所示。表中结果表明360日后,未处理的木材样品轻度腐蚀,腐朽等级达到1级,而3种

镀膜剂处理过的木材样品材质完好,腐朽等级为0级,说明S-4033、F-4303和FS-8336均具有良好的防腐性能。张佳斌等^[13]曾报道过生物质木材防腐剂虽防腐抗菌性较好,但因提纯难度大、生产成本低、综合性能不高等缺陷而受到了一定的限制。纳米材料因耐紫外较好,耐水性好,抗菌防霉性好等优点越来越被人们关注。王佳贺^[14]曾研究发现纳米复合防腐剂具有较好的抗菌性能,防腐等级达到I级最耐腐(木材耐腐等级按照试样重量损失百分率划分)。但是纳米材料容易团聚导致透明性降低从而改变了文物的原貌^[15]。

表3 土地埋藏实验结果

Table 3 Results of the land burial experiment

埋藏时间/d	腐朽等级			
	未镀膜	F-4303	FS-8633	S-4033
120	0级	0级	0级	0级
240	0级	0级	0级	0级
360	1级	0级	0级	0级

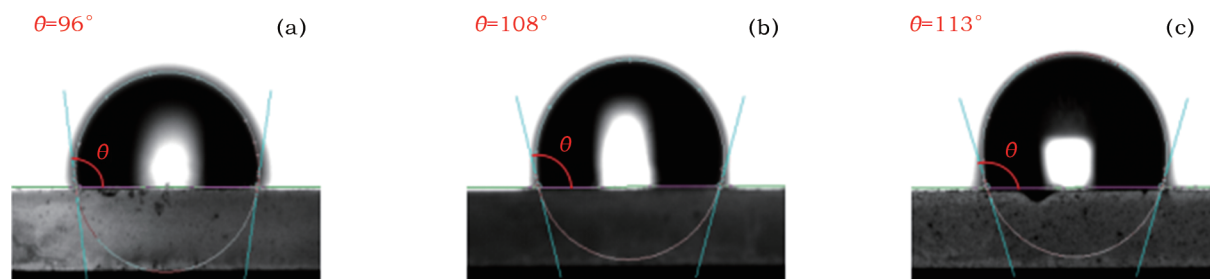
2.8 聚合物对榆木类木构古建筑在物理方面的保护

榆木类木构建筑在发展过程中不仅容易受到病虫害与微生物方面的损害,也会受到例如水分、盐分、灰尘、霜冻等物理方面的损害。因此,榆木类木构古建筑在物理方面的保护也至关重要。

2.8.1 防水性 木材主要由吸水性较强的纤维素、半纤维素及木质素组成。当水分长期与木构件接触,而引起木构件的膨胀收缩,导致木材的尺寸不稳定,产生内应力,发生翘曲、变形和开裂,这极大地影

响了木材的使用,故赋予木材防水性具有重要意义。

1) 水接触角测试。采用接触角测试仪对3种镀膜剂处理后的木材样品进行接触角测试,结果如图6所示。结果表明:对于未处理的样品,水滴直接浸入样品表面,而经过S-4033、FS-8336和F-4303处理的样品,其接触角变化各有差异。其中FS-8336和F-4303处理过的木材样品其水接触角和未镀膜样品相比增大很多,说明其拒水防水性能得到了提高。



a, b, c 分别对应为经 S-4033、FS-8336、F-4303 处理过的样品

图6 水接触角照片

Fig. 6 Water contact angles of the samples treated with S-4033, FS-8336 and F-4303, respectively

2) 木材样品对水滴的吸收时间。在未镀膜木材样品和经过3种不同镀膜剂处理过的榆木木材样品表面分别滴加10 μL去离子水,记录木材样品对水滴的吸收时间,结果发现未镀膜木材样品对水滴吸收很快,59 s后已全部吸收。而经过3种不同镀

膜剂处理过的木材样品对水滴的吸收时间都大于300 min,说明其耐水性能得到提高。

3) 全浸吸水测试。将经3种不同镀膜剂处理过的与未镀膜小块榆木木材样品完全浸没于水中,间隔一段时间,取出样品,用毛巾擦除表面浮水,记

录其重量变化,检验其耐水性,结果如图 7 所示。结果表明,未镀膜样品对水的吸收能力很强。经 3 种不同镀膜剂处理后样品的耐水性均有良好改善。其中 F-4303 效果最好,24 h 后吸水率仅为 10% 左右。经过更长时间浸泡后,最终各样品吸水率变化范围相对较小。周双林教授等^[16]曾报道过全浸吸水实验效果最好的 WD10(10%)在接近 1 h 的时候吸水率为 7%,且最终各样品吸水率趋于一致,表明防水剂在短期内有明显的防水效果,但是长期接触水则效果一般。而经过氟硅镀膜剂处理过的木材具有持久的耐水性。

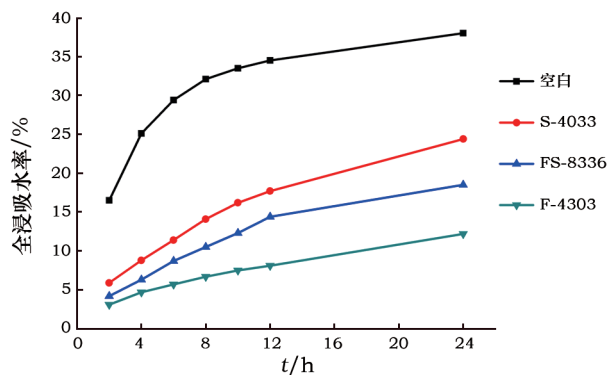


图 7 样品全浸吸水率图

Fig. 7 Water adsorption ratios of the submerged samples

2.8.2 耐盐性 采用盐雾试验机对未镀膜木材样品与经过 3 种不同镀膜剂处理过的木材样品进行耐中性盐试验。测试结果发现,未镀膜木材样品经过 180 h 的中性盐雾腐蚀,表面开始发白,而经 S-4033、F-4303 和 FS-8336 处理后的样品在同样条件下目测未发生明显变化。经过 360 h 后,未镀膜木材样品已经严重发白,而经 S-4033、F-4303 和 FS-8336 处理后的样品在同样条件下表观仍未发生明显变化。中性盐雾试验时间达到 1 000 h 以后,经 S-4033 处理过的样品表面出现轻微发白,而经 F-4303 和 FS-8336 处理后的样品表观未出现明显变化。测试结果表明,经 F-4303、F-4303 和 FS-8336 处理过的木质样品都具有良好的耐盐能力。

2.8.3 冻融循环试验 在气温较低的冬季,木材容易因水侵入造成冻胀伤害。采用冻融循环试验机对未镀膜样品与经过 3 种镀膜剂处理过的木材样品进行冻融循环实验,测试结果发现循环进行 200 次后,未镀膜木材样品已干裂掉皮,而经过 F-4303 镀膜剂处理的木材出现轻微干裂,经过 S-4033 和 FS-8336 两种镀膜剂处理的木材样品,均未出现干裂掉皮。结果表明 F-4303 具有一定的附着力和抗冻融

循环性能,S-4033 和 FS-8336 具有良好的附着力和抗冻融循环性能。

2.9 聚合物对古代榆木类木构建筑在化学方面的保护

榆木类木构建筑在发展过程中不仅容易受到病虫害与微生物、物理方面的损害,也会受到例如紫外线、酸碱等化学方面的损害。因此,榆木类木构建筑在化学方面的保护也至关重要。

2.9.1 紫外透过率测试 由于紫外-可见光作用于木材上,可使木质素发生降解,导致木材表面颜色会逐渐变黄、变暗以及褪色^[17]。通常将紫外线分为 3 个波段:UVA(320~400 nm)、UVB(280~320 nm)、UVC(200~280 nm)。由于大气层中的臭氧层在 UVC 到达地球之前将其吸收,因而地表的紫外线主要为 UVA 和 UVB,对木材有影响的波段也集中在 280~400 nm。

使用紫外-可见光光度计对 3 种聚合物薄膜进行紫外透过率测试,结果如图 8 所示。结果表明,3 种镀膜剂在紫外光区 280~400 nm 之间吸收性较好,平均透过率均在 20% 以下,从而可以更好地保护木材原有色彩不褪色。且 3 种镀膜剂对可见光的透过率较高,平均透过率均接近 100%,从而可以保证材料的透明,不会对木材产生遮蔽影响,更好地维护木材原貌。Paraloid B-72 因粘结性好、加固效果好、强度好等性能而被广泛应用于木质文物保护和木构建筑修复中^[18]。但是韩炜师^[19]研究发现 B72 防紫外线不好,防可见光效果也较低,在可见光区和紫外光区平均透过率均在 63%~65% 左右,说明 B72 对木材的保护作用较差,而氟硅丙烯酸树脂在此项性能上优于 B72。同样对 B72 进行了紫外透过率测试,测试结果与已报道的相吻合^[20]。

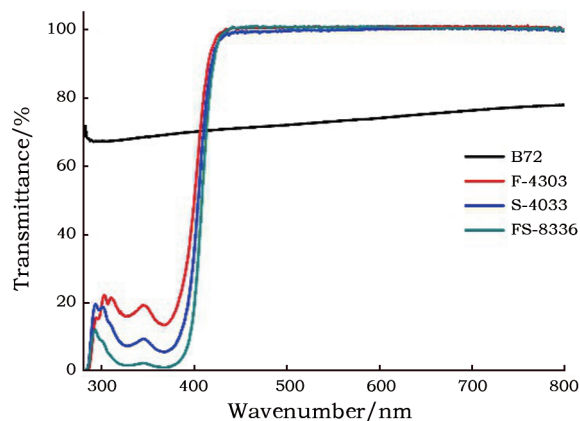


图 8 3 种镀膜剂与 B72 的紫外透过率

Fig. 8 UV transmittance of three coating agents and B72

2.9.2 耐酸碱性 在强酸强碱的作用下,木材中的纤维素和半纤维素会被腐蚀老化,造成自身重量减轻,机械强度下降,抗微生物损害能力降低。表4

为榆木试样的耐酸碱测试结果。试验结果表明,S-4033具有一定的耐酸碱性能,F-4303和FS-8336具有良好的耐酸碱性能。

表4 不同镀膜剂处理的木材样品的耐酸碱性能及现象

Table 4 Acid and alkali resistance of wood samples treated with different coating agents

酸碱试剂	未镀膜样品	F-4303	S-4033	FS-8336
50% 硫酸	浸润,木材表面发黑	液珠,擦去后表面无明显变化	液珠,擦去后表面轻度发黄	液珠,擦去后表面无明显变化
50% 氢氧化钠	浸润,木材表面发白	液珠,擦去后表面无明显变化	液珠,擦去后表面无明显变化	液珠,擦去后表面无明显变化

2.10 渗透试验

图9是榆木木材样品渗透试验测试结果,结果表明3种不同镀膜剂处理过的木材渗透性都较好,且渗透深度都大于10mm,并且F-4303的渗透性能优于另外两种材料。

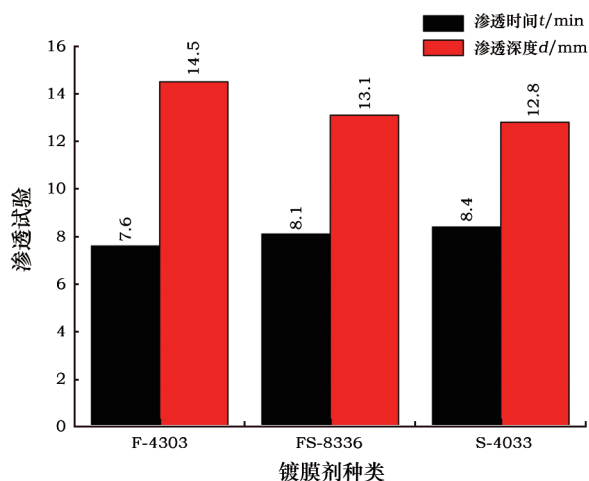


图9 用不同镀膜剂处理木材试样的渗透情况

Fig.9 Penetration of wood samples treated with different coating agents

2.11 木材试样色差测试及外观变化

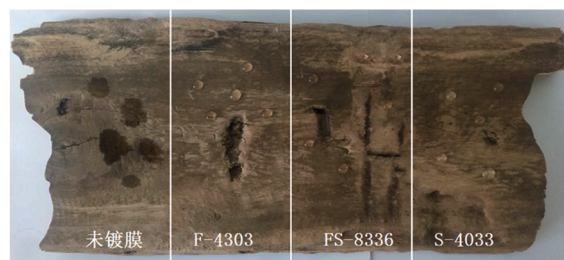
将固含量为5%的3种不同镀膜剂分别喷涂到榆木木材样品表面,采用1976年国际照明委员会CIE(L*a*b*)标准色度学表征系统试样处理前后色差值,色差值按下式计算: $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$,测试结果如表5所示,由表中数据可知经S-4033、F-4303和FS-8336处理过的木材表面色差变化不大,达到了“保持文物的原貌”的要求,且 $\Delta E < 6$,符合古建筑修复色差要求。同样将3%的3种镀膜剂分别喷涂到榆木木材样品表面,测试结果显示色差值均小于1.5,低于可感变化值。结果说明在有效固含量范围3%~5%之间,处理后的木材 ΔE 值均较小,符合文物保护的要求。

表5 用不同镀膜剂处理榆木木材试样后对色差的影响

Table 5 Effects of different coating agents on color difference of elm wood samples

性能指标	F-4303	FS-8633	S-4033
ΔE	2.83	3.42	4.51
变色程度	较轻微变色	较轻微变色	轻微-中等变色
视觉感觉	痕迹	痕迹	可接受

将水珠滴在经3种不同镀膜剂处理过以及未镀膜榆木木材样品表面,结果如图10所示,表明镀膜后的外观较未镀膜的没有发生明显变化,达到了“修旧如旧”的基本要求。且水珠滴在未处理过的木材样品表面,水珠会浸润样品,而经S-4033、F-4303和FS-8336处理过的木材样品,样品表面具有良好的拒水效果。



(a) 水珠滴在3种不同镀膜剂处理前后的木材表面效果对比图



(b) 水珠滴在处理后的木材表面的效果近照

图10 水珠在榆木木材试样表面效果对比图

Fig.10 Contrast photos of water droplets on the surface of elm wood samples

2.12 阻燃试验

普通的丙烯酸树脂由碳、氢、氧等元素组成,属于易燃、可燃材料,燃烧过程中会产生有毒有害物质,对环境造成污染。而氟树脂中 C - F 键的键能大,热稳定性较高,使氟树脂具有良好的阻燃性。硅树脂是一种高度交联结构的热固性聚合物,其独特的分子链结构使硅树脂具有较好的阻燃特性^[21]。

将未镀膜木材样品和 3 种不同镀膜剂处理后的榆木木材样品在燃烧的酒精灯上做阻燃实验,测试

结果如表 6 所示。由表中现象可知,经 F - 4303 和 FS - 8336 处理过的木材样品燃烧无火焰,离火后不继续燃烧。经 S - 4033 处理过的木材样品,发生轻微燃烧现象,但离火后自熄。热重(TG)测试发现,3 种氟硅镀膜剂均具有良好的耐高温性,更加证实了氟硅丙烯酸树脂的阻燃性。结果表明,经氟硅丙烯酸树脂处理后的木材样品具有良好的阻燃性,遇火灾时,可有效抑制、延缓火势的扩大,从而起到保护榆木类木构建筑的目的。

表 6 不同镀膜剂处理木材试样后的阻燃实验结果

Table 6 Fire resistance test after treatment of wood samples with different coating agents

性能指标	未镀膜	F - 4303	FS - 8633	S - 4033
燃烧难易	易燃烧	难燃烧	难燃烧	难燃烧
燃烧现象	大火焰	无火焰	无火焰	轻微火焰
离火后是否熄灭	否	是	是	是
燃烧等级(GB/T 2408—2008)	V - 2	V - 0	V - 0	V - 1

3 结 论

本工作聚焦榆木结构的防病虫害与细菌侵蚀、防木质腐烂、褪色与风化、提升木材阻燃等级等木构建筑保护共性难题,通过对丙烯酸含氟酯及含硅酯的结构特性、配方及其溶液聚合特性进行了较为深入的研究,制备得到了一种综合性能良好,可基本满足古代榆木类木构建筑保护要求的新一代氟硅丙烯酸树脂。对百年老榆木的实测结果表明,氟硅丙烯酸树脂具有良好化学稳定性、耐候性、疏水疏油性、抑菌防霉、高透光性(无反光)及阻燃等特点。由该材料制成的镀膜剂对木材具有良好的渗透性,对榆木类木构建筑表面及内部纤维结构实现有效的包覆,从而对榆木类木构建筑内部结构起到良好的加固作用。同样对来自福建三明 70 年前的松木类木构建筑进行了研究测试,测试结果发现,镀膜剂对松木类木构建筑同样具有良好的保护作用,为后续的古松木类木构建筑研究奠定了基础。对于饱水木材的涂覆效果尚不理想,究其原因发现,木材中过量的水分会与镀膜剂中的亲水助溶剂乙醇快速结合,导致镀膜剂中的聚合物快速析出,无法形成均匀性较好的镀膜保护层。综上所述,新型氟硅丙烯酸树脂材料在榆木类木构古建筑保护领域具有良好的应用前景。

致 谢:台州国汇新型材料有限公司为本项目研究提供 MPWP - 02 型特种封装镀膜剂。

参考文献:

- [1] 蒋明亮. 国内外木材防腐新技术的开发与应用[J]. 木材工业, 2006, 20(2): 23 - 25.
JIANG Mingliang. Current status of research and development of new wood preservation technology[J]. China Wood Industry, 2006, 20(2): 23 - 25.
- [2] 李坚. 木材科学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
LI Jian. Wood science [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [3] 祁英涛. 中国古代建筑的保护与维修[M]. 北京: 文物出版社, 1986.
QI Yingtao. Protection and maintenance of ancient Chinese architecture[M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1986.
- [4] 泽金. 浅析古建筑木构件与木质文物的保护方法[J]. 中国民族博览, 2017(4): 205 - 206.
ZE Jin. Analysis on the protection methods of wooden components and wooden cultural relics in ancient buildings[J]. China National Exhibition, 2017(4): 205 - 206.
- [5] 陈家昌, 郑元锁. 水溶性丙烯酸树脂在出土饱水漆木器脱水定型中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 17(3): 28 - 34.
CHEN Jiachang, ZHENG Yuansuo. Water - soluble acrylic resin used in consolidating and dewatering water - logged lacquer - ware [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2005, 17(3): 28 - 34.
- [6] 栗荣贺. 简述文物保护用丙烯酸树脂 Paraloid B - 72[J]. 辽宁省博物馆馆刊, 2014(1): 237 - 243.
LI Ronghe. Brief introduction of acrylic resin Paraloid B - 72 for cultural relic protection [J]. Liaoning Provincial Museum, 2014 (1): 237 - 243.
- [7] 董欣欣, 王丽琴. 改性丙烯酸树脂在文物保护领域中的应用[J]. 西部考古, 2013(1): 389 - 394.

- DONG Xinxin, WANG Liqin. Application of modified acrylic resin in the field of cultural relics protection[J]. *Western Archaeology*, 2013(1):389-394.
- [8] 郑军. 浅议丙烯酸树脂在文物保护领域中的应用[J]. *文物世界*, 2018(6):74-76.
- ZHENG Jun. Discussion on the application of acrylic resin in the field of cultural relics protection[J]. *World of Antiquity*, 2018(6):74-76.
- [9] 卢燕玲. 明代两件加彩木雕坐像的保护处理——以馆藏明代加彩木雕坐像的保护处理为例[J]. *文物保护与考古科学*, 2015, 27(2):19-26.
- LU Yanling. Conservation of Ming Dynasty polychrome wood carvings[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2015, 27(2):19-26.
- [10] 王芳. 有机高分子文物保护材料稳定性研究[D]. 西安:西北大学, 2005:33.
- WANG Fang. Study on stability of organic macromolecular cultural relic protection materials [D]. Xi'an: Northwest University, 2005:33.
- [11] 孙芳利, PROSPER N K, 吴华平, 等. 木竹材防腐技术研究概述[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(5):1-8.
- SUN Fangli, PROSPER N K, WU Huaping, *et al.* Research overview of wood and bamboo anti-corrosion technology [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(5):1-8.
- [12] 蒋明銜, 陈奶荣, 林巧佳. 木材防腐的研究进展[J]. *福建林业科技*, 2013, 40(1):207-213.
- JIANG Mingxian, CHEN Nairong, LIN Qiaojia. Research progress in wood anticorrosion[J]. *Journal of Fujian Forestry Science and Technology*, 2013, 40(1):207-213.
- [13] 张佳彬, 黄海兵, 张长武, 等. 生物质木材防腐剂的研究现状与展望[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(4):35-37.
- ZHANG Jiabin, HUANG Haibing, ZHANG Changwu, *et al.* Research status and prospect of biomass wood preservatives[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(4):35-37.
- [14] 王佳贺. 纳米氧化铜和纳米氧化锌复合防腐剂制备及木材防腐性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2013:33.
- WANG Jiahe. Nano copper oxide and nano zinc oxide composite material preparation and wood preservation performance study [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2013:33.
- [15] 郑中强. 探讨将纳米材料和纳米技术用于文物保护的可行性[J]. *旅游纵览(下半月)*, 2013(7):304.
- ZHENG Zhongqiang. The feasibility of applying nanomaterials and nanotechnology to the protection of cultural relics [J]. *Tourism overview*, 2013(7):304.
- [16] 周双林, 杨琴, 梁举. 防水材料在木材保护中的尝试[J]. *文物保护与考古科学*, 2009, 21(1):22-26.
- ZHOU Shuanglin, YANG Qin, LIANG Ju. Attempt of introducing waterproof materials in conservation for wooden cultural relics[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2009, 21(1):22-26.
- [17] 于丽丽, 蔡杰, 唐镇忠, 等. 防腐处理木材耐候性研究进展[J]. *林业机械与木工设备*, 2017, 45(7):4-6.
- YU Lili, CAI Jie, TANG Zhenzhong, *et al.* Progress in research on corrosion treatment of wood weathering [J]. *Forestry Machinery and Woodworking Equipment*, 2017, 45(7):4-6.
- [18] 邵安定, 张勇剑, 夏寅, 等. 明代上洛县主墓出土彩绘木质文物的保护与研究[J]. *文博*, 2009(6):468-472.
- SHAO Anding, ZHANG Yongjian, XIA Yin, *et al.* Conservation and investigation of painted wooden figures excavated from the tomb of Princess Shangluo, Ming Dynasty [J]. *Relics and Museology*, 2009(6):468-472.
- [19] 韩炜师. 纳米 SiO₂ 改性丙烯酸酯类文物保护材料 B72 研究 [D]. 西安:西北大学, 2014:26.
- HAN Weishi. Study on nano-SiO₂ modified acrylate heritage material B72 [D]. Xi'an: Northwest University, 2014:26.
- [20] 杨璐. 常用有机高分子文物保护材料的光老化改性研究 [D]. 西安:西北大学, 2006:33.
- YANG Lu. Study on photoaging modification of organic macromolecular materials [D]. Xi'an: Northwest University, 2006:33.
- [21] 姚芳. 木质材料阻燃技术研究的现状与趋势 [J]. *广东科技*, 2013, 22(2):186-187.
- YAO Fang. Current situation and trend of research on flame retardant technology for wood materials [J]. *Guangdong Science and Technology*, 2013, 22(2):186-187.

Study of the new fluorosilicone acrylic resin coating technology and its application to the protection of ancient elm wood buildings

LIU Lulu¹, CUI Yongmei^{1,2}, LI Xiaowei^{2,3}, WANG Hui^{1,2}, ZHAI Hongyan¹, LUO Hongjie², HAO Jian^{1,2}

(1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Research Institute of Basic Cultural Heritage Protection of Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. School of Environmental and Chemical Engineering of Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In this paper, the late Qing elm wood residential buildings at Yunshan Village, Zuoba Town, Dayu County of Ganzhou, Jiangxi Province were utilized as research objects for protection studies. The coating technology for the ancient elm wood buildings in this area was studied in terms of molecular design of new fluorosilicone acrylic resin materials, coating agent formula and coating process optimization. The results show that the fluorosilicone acrylic resin coating agents prepared by multi-component copolymerization of monomers such as dodecafluoroheptyl methacrylate, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and other acrylates have good chemical corrosion and weather resistance, hydrophobic and oleophobic properties, bacteriostatic activity, ultra-thinness, high light transmittance (no reflection) and flame retardancy. Traditional coating processes can be adopted for the coating agents, and coating and film-forming processes do not emit toxic and harmful substances. These materials can effectively coat the surface of the wood material fiber microstructure, and also effectively protect the elm wood structures of ancient buildings without changing their appearance.

Key words: Fluorosilicone material; Elm wood building; Coating agent

(责任编辑 潘小伦;校对 马江丽)