

文物保护用环氧树脂的光稳定剂研究

杨璐¹, 王丽琴¹, 冯楠¹, 黄建华², 王璞¹, 唐丽琼¹

(1. 西北大学文博学院, 陕西西安 710069; 2. 秦始皇兵马俑博物馆, 陕西西安 710600)

摘要: 为了提高在文物保护中应用的环氧树脂的光稳定性, 采用不同浓度的苯并三唑类紫外线吸收剂 UV328 对环氧树脂进行了耐光老化改性, 并对改性后材料进行人工光老化, 在老化过程中采用漫反射光谱技术和涂膜硬度跟踪监测了各种改性及未改性环氧树脂的光老化过程, 同时采用傅立叶红外光谱衰减全反射技术(ATR-FTIR)以及拉力试验机测量了改性效果较好的环氧树脂及未改性环氧树脂在光老化过程中分子结构的变化和抗拉强度的变化, 并推导了分子内异构化的光稳定机理。实验结果表明, UV328 会先于基体材料(环氧树脂)将紫外线的能量吸收并通过分子内异构化的过程将其消散掉, 从而起到保护基体材料的作用。从文物保护的角度出发, 环氧树脂的最佳改性组合为 3% UV328 改性材料。

关键词: 文物保护; 环氧树脂; UV328; 光稳定化

中图分类号: O633.13 **文献标识码:** A

0 引言

环氧树脂是现今文物保护领域中较为常用的一种聚合物材料。该材料固化后强度高, 可用作文物保护粘接剂(尤其是自身质量较重的文物)等。我国著名的石窟如龙门石窟、云岗石窟、麦积山石窟、大足石窟等都曾采用过环氧树脂进行加固。

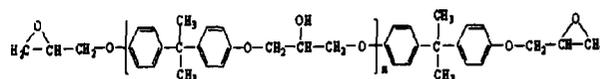
但是环氧树脂的耐候性尤其是耐光老化性非常差。为了解决该问题, 从事环氧树脂研究的学者们从环氧树脂及固化剂的结构入手, 开发出耐候性较强的脂环族环氧、脂环族固化剂。但这些耐光树脂成本较高(价格约为 65200 元/吨), 应用有一定的局限性^[1]。如果通过加入光稳定剂使普通环氧树脂的光稳定性得到提高, 使其更适合文物保护的需要, 对环氧树脂在文物保护中的应用将具有极大的经济和实用意义(改性环氧树脂的成本约为 33150 元/吨, 并能够达到与脂环族环氧同样的光稳定效果)。

1 实验材料和方法

1.1 材料

1.1.1 环氧树脂及其固化剂 主剂为凤凰牌 E44 环氧树脂(双酚 A 环氧树脂, 西安树脂厂), 固化剂为乙二胺(化学纯, 西安化学试剂厂)。

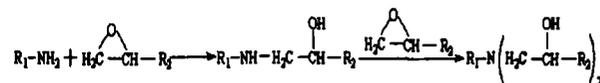
主剂的结构式为:



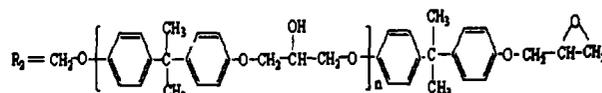
固化剂的结构式为:



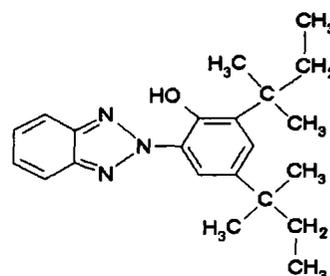
主剂与固化剂的反应式为:



其中, $\text{R}_1 = \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$



1.1.2 紫外线吸收剂 UV-328 是 2-(2-羟基-3,5-二叔戊基)苯基苯并三唑的商品名, 又称 Tinuvin 328。本品为淡黄色粉末, 熔点为 81℃, 可溶于苯、甲苯, 不溶于水, $\text{LD}_{50} > 5\text{g/kg}$ 。结构式为^[2]:



1.2 样品制备

1.2.1 实验用环氧树脂的制备 用天平称取 5g 环氧树脂 E44, 再称取固化剂乙二胺 0.5g 并将其加入

收稿日期: 2006-11-14; 修回日期: 2007-01-10

作者简介: 杨璐(1979-), 男, 2002年毕业于西北大学文物保护专业, 硕士, E-mail: yldeemail@163.com

环氧树脂主剂中,用玻棒充分搅拌,可得到实验用环氧树脂。

1.2.2 含有紫外线吸收剂的环氧树脂 有三种不同UV328含量的环氧树脂:

(1) 0.5% UV328 改性环氧树脂。准确称取紫外线吸收剂 UV328 0.02500g,将其溶于3ml 甲苯中。准确称取5g 环氧树脂主剂 E44,加入上述配制好的紫外线吸收剂溶液中。再准确称量固化剂乙二胺0.5g,将其加入配制好的混合溶液中,充分搅拌即可。

(2) 1% UV328 改性环氧树脂。准确称取0.05000g紫外线吸收剂 UV328,其它配制方法同(1)。

(3) 3% UV328 改性环氧树脂。准确称取0.15000g紫外线吸收剂 UV328,其它配制方法同(1)。

1.2.3 漫反射样品 在2cm×2cm的小木板上均匀地涂刷一层厚约0.5cm的石膏,待石膏干燥后,对其进行打磨以使其表面平滑,然后将配好的改性及未改性环氧树脂均匀涂刷于石膏的表面,在干燥器中室温下防尘干燥后即可用于漫反射光谱的测试。

1.2.4 涂膜硬度样品 将配好的改性及未改性环氧树脂缓慢倾倒在置于水平桌面的载玻片上,注意倾倒在液体充盈于载玻片上而又无流淌的状态。在室温下待树脂固化后,即可用于涂膜硬度的测试。

1.2.5 傅立叶红外光谱衰减全反射(ATR-FTIR)测试薄膜样品 将配制好的溶液分别缓慢倾倒在置于水平桌面的载玻片上,注意倾倒在液体充盈于载玻片上而又无流淌的状态。在室温下待树脂固化后,用手术刀将载玻片上的薄膜揭下,即可用于 ATR-FTIR 的测试。

1.2.6 抗拉强度测试薄膜样品 同1.2.5。

1.3 光老化实验方法

将样品置于距离UVB紫外灯(上海顾村电光仪器厂)下切面3cm处(平均紫外线密度为 $33.3\mu\text{W}/\text{cm}^2$),于室温下进行光老化,测定照射不同时间后样品的漫反射光谱、涂膜硬度及红外光谱,并对光老化前后材料的这些性能进行比较,从而研究改性环氧树脂的改性效果。

1.4 材料光稳定性表征与测试方法

1.4.1 漫反射光谱法 漫反射光谱的测试采用日本MINOLTA CM-2600d分光测色仪。测试条件为波特率:9600;校验位:N(None,无校验);测量面积:MAV(直径 $\phi 8\text{mm}$);含光方式:SCI(含镜面反射光);紫外光(UV):included(包括);测量方式:反射;主光源:D65;观察角:10°。测试选用了自制的样品固定模具以确保每次测量均在样品的同一个位置进行,同时每次得出的最终测量数据为三次测量

的平均值。

1.4.2 涂膜硬度测试 测试使用一组中华牌高级绘图铅笔:9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B。硬度依次减小,其中,9H最硬,6B最软。按中华人民共和国国家标准GB/T 6739-1996进行测试^[3]。

1.4.3 红外光谱法 红外光谱的测试采用德国BRUKER TENSOR27傅里叶变换红外光谱仪。测试条件为,样品和背景的扫描次数:64次;波数范围:4000~500 cm^{-1} ;分辨率:4 cm^{-1} ;选择的附件:ATR;单晶:ZnSe。

1.4.4 抗拉强度测试 抗拉强度测试采用宝大国际仪器有限公司的PT-1176型拉力试验机。测试条件为,荷重源:4900.033N;测试精度:小于 $\pm 0.5\%$;位移:标准延伸计;位移速率:10mm/min。

2 结果与讨论

2.1 紫外线吸收剂浓度及固化剂的选择

实验中所有改性溶液的配制都是根据实际操作过程中出现的问题反复试验确定的。在溶液配制的过程中,各种浓度的紫外线吸收剂UV328均和环氧树脂的主剂有很好的相容性,但当固化剂三乙烯四胺(原来选取的)加入后,原本清亮的溶液就立即变黄,这说明紫外线吸收剂与固化剂存在着相容性差的问题。为了解决该问题,更换了多种环氧树脂的固化剂,但实验表明紫外线吸收剂UV328与各种环氧树脂的固化剂的相容性均较差,只有与乙二胺相容性较好。

另外,试验证明即使是采用乙二胺作为固化剂,紫外线吸收剂的浓度依然不能过高。虽然UV328与采用乙二胺为固化剂的环氧树脂有很好的相容性,但当UV328的浓度增加到3%以上时,这种相容性会骤然消失。即当UV328的浓度大于3%,改性环氧树脂就会出现明显变黄的相容性问题。

因此实验选用了0.5%、1%和3%三种浓度的UV328改性材料为考察对象,选用乙二胺作为环氧树脂的固化剂。

2.2 漫反射光谱法

表1为紫外线吸收剂3%UV328、1%UV328和0.5%UV328改性环氧树脂以及未改性环氧树脂样品在同一光老化环境下不同老化时间的 a 、 b 、 L 及 ΔE 值。

由表1可得出以下结论:

(1) b 值的变化。三种浓度的UV328改性环氧树脂及未改性材料经过9小时的光老化照射, b 值增幅最大的是未改性环氧树脂,其 $\Delta b = 10.06$ 。

而 b 值增幅最小的是 3% UV328 和 1% UV328 改性环氧树脂,其 Δb 分别为 7.72 和 7.30。 b 值增加标志着材料的变黄^[4],未改性环氧树脂的 b 值增加得非常,说明环氧树脂在光老化过程中出现了明显的变黄。而各种改性材料的 b 值增加量较小,说明各种改性材料均有效的抑制了环氧树脂在光老化过程中变黄的现象(图 1)。

表 1 环氧树脂及 3 种改性环氧树脂材料的 a 、 b 、 L 及 ΔE 值随照射时间的变化

Table 1 The changes of a 、 b 、 L and ΔE with different irradiation times

老化时间/h	未改性环氧树脂				3% UV328 改性环氧树脂			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
0	91.03	0.72	4.80		91.84	0.18	5.24	
1	90.83	-0.09	8.75	4.04	92.82	0.20	5.54	1.02
2	90.90	-0.25	9.91	5.20	92.69	-0.22	6.45	1.53
3	89.61	-0.17	11.18	6.60	91.56	-0.16	7.86	2.66
6	89.77	-0.26	13.68	9.02	92.69	-0.60	9.74	4.64
7	89.20	-0.51	14.86	10.30	90.71	-0.33	10.87	5.76
9	88.77	-0.28	14.86	10.35	91.89	-0.49	12.96	5.59

老化时间/h	1% UV328 改性环氧树脂				0.5% UV328 改性环氧树脂			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
0	89.15	0.55	5.66		91.52	0.63	4.51	
1	89.79	0.22	7.73	2.19	92.81	0.12	5.90	1.96
2	89.32	0.01	9.19	3.58	91.91	-0.22	7.99	3.61
3	87.61	0.08	9.49	4.16	92.32	-0.27	8.19	3.87
6	88.80	-0.13	11.53	5.93	91.52	-0.56	12.34	7.92
7	88.52	-0.24	13.19	7.60	90.93	-0.71	12.22	7.85
9	87.97	-0.18	12.96	7.43	91.30	-0.89	13.46	9.08

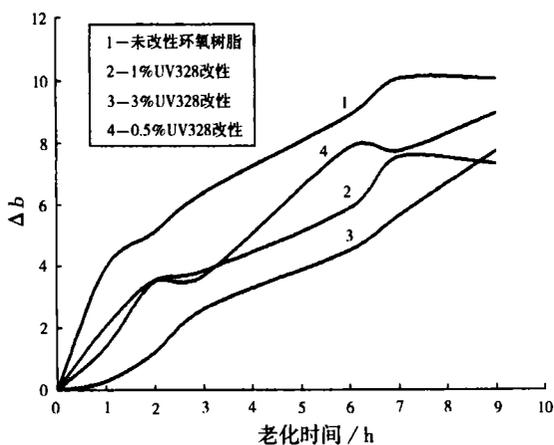


图 1 环氧树脂及各种改性环氧树脂光老化过程中 Δb 值随时间的变化

Fig. 1 The Δb value of modified and unmodified epoxy-resin during photo-degradation

(2) L 值的变化。各种改性环氧树脂及未改性环氧树脂样品在光老化过程中的 L 值的变化均很小,其中最大的是环氧树脂空白,但它 L 值的最大变化率也仅为 -3.13%,几乎可以忽略为误差。这说明各种改性环氧树脂与未改性环氧树脂在光老化过程中对物质表面的亮度均无太大影响。

(3) ΔE 值的变化。改性及未改性环氧树脂的色差均随着老化时间的延长而增加。其中,未改性环氧树脂增加得最为剧烈,老化 9 小时其对应的 ΔE 分别为 10.35。其次是 0.5% UV328 改性环氧树脂和 1% UV328 改性环氧树脂。人工加速光老化 9 小时后,色差值最小的是 3% UV328 改性环氧树脂,其 ΔE 仅为 5.59。由此可见未改性环氧树脂的颜色变化在光老化过程中是十分严重的,这是因为环氧树脂本身对光辐射而言就不稳定。在几种改性环氧树脂中,3% UV328 可以有效的阻止环氧树脂光老化过程中的颜色改变。

在材料光老化过程中,各种改性环氧树脂均有减缓颜色变化的能力。在各种浓度的 UV328 改性环氧树脂中,应用效果最好的是 3% UV328 改性环氧树脂,其次是 1% UV328 改性环氧树脂,再次是 0.5% UV328 改性环氧树脂。由此可见,在环氧树脂体系的色度方面,紫外线吸收剂 UV328 的浓度与稳定效果成正比。

2.3 涂膜硬度测试

在各种改性与未改性环氧树脂的光老化过程中对其涂膜硬度的变化进行了监测,监测结果见表 2。

表 2 各种改性与未改性环氧树脂光老化过程中涂膜硬度的变化

Table 2 The change of hardness during photo-degradation(H)

光老化时间/h	未改性环氧树脂	0.5% UV328 改性环氧树脂	1% UV328 改性环氧树脂	3% UV328 改性环氧树脂
0	3	2	3	3
1	4	3	4	3
2	4	4	4	3
3	5	4	4	3
4	5	4	4	3
5	5	4	4	3
6	6	5	4	4
7	6	5	4	4
8	6	5	4	4
9	7	5	5	4
10	7	5	5	4

由表 2 可知,未改性环氧树脂在光老化 10 小时后的涂膜硬度明显高于其它改性环氧树脂。也就是说,未改性环氧树脂在光老化 10 小时后明显出现了变硬、变脆的现象。而各种改性环氧树脂在老化 10

小时后,其中硬度变化最小的是3%UV328改性环氧树脂,硬度只增加了1H,明显小于未改性环氧树脂的增加量4H。其次是1%UV328改性环氧树脂,再次是0.5%UV328改性环氧树脂。由此可见,在环氧树脂体系的涂膜硬度方面,紫外线吸收剂的浓度与稳定效果也成正比,即3%UV328改性材料性能最佳。

2.4 红外光谱法

为了从分子结构的角度证实UV328的改性效果,我们对改性效果较好的3%UV328改性环氧树脂以及未改性环氧树脂进行了光老化过程中红外光谱的连续跟踪监测,从而获得了这些样品老化过程中红外光谱的变化,结果见图2、图3。

由图2、图3可得出如下结论:

(1) 改性环氧树脂与未改性环氧树脂在光老化前的红外光谱谱图基本一致。也就是说向环氧树脂中加入3%紫外线吸收剂UV328并没有改变其红外光谱(老化前)的主要吸收峰的位置、形状和高度。

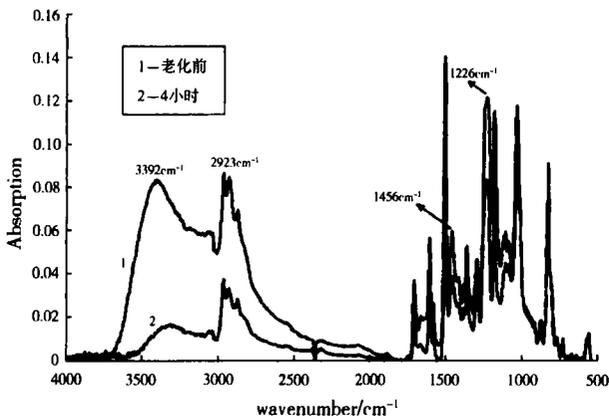


图2 未改性环氧树脂光老化过程中红外光谱的变化
Fig.2 Evolution of the spectra of unmodified epoxy - resin at different times of UV radiation

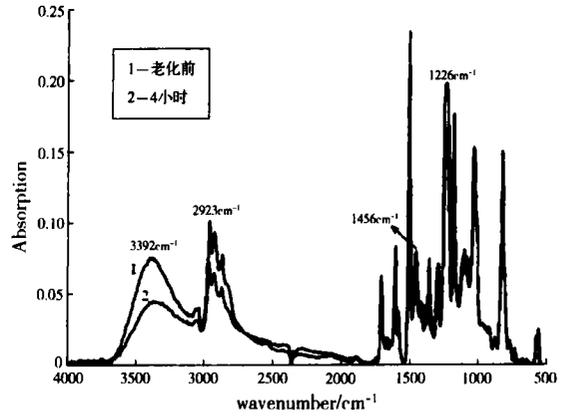


图3 3%UV328改性环氧树脂光老化过程中红外光谱的变化

Fig.3 Evolution of the spectra of stabilized epoxy - resin with 3% UV328 at different times of UV radiation

(2) 改性环氧树脂与未改性环氧树脂光老化过程中红外光谱谱图的变化趋势也基本一致。其中吸收峰减小的有: 3392cm⁻¹的(OH)吸收峰, 2923cm⁻¹的ν(C-H)吸收峰, 1456cm⁻¹的δ(CH₂)吸收峰, 1226cm⁻¹的ν_a(Ar-O-R)(醚)吸收峰等(其中ν表示伸缩振动, ν_a表示反平面伸缩振动, δ表示剪式振动)^[5]。

(3) 改性环氧树脂在光老化前后主要吸收峰减少的速率均小于未改性环氧树脂的减少速率。这说明对环氧树脂的改性有效的减缓了环氧树脂的光老化程度。

2.5 抗拉强度测试

为了从材料强度上验证UV328的改性效果,实验对改性效果较好的3%UV328改性环氧树脂以及未改性环氧树脂进行了光老化前后的抗拉强度的测试,测试结果见表3。

表3 3%UV328改性与未改性环氧树脂光老化前后抗拉强度的变化

Table 3 The change of tensile strength during photo - degradation

	老化前		老化10小时后	
	未改性环氧树脂	3%UV328改性材料	未改性环氧树脂	3%UV328改性材料
最大抗拉力/N	352.9	304.1	271.4	284.5
最大抗拉力位移/mm	1.94	1.92	2.06	2.10

如果定义B代表环氧树脂光老化前后最大抗拉力量的保留率,其值按(1)式计算:

$$B = (N_t / N_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, N₀为样品在老化前的最大抗拉力量, N_t为样品在老化th后的最大抗拉力量。

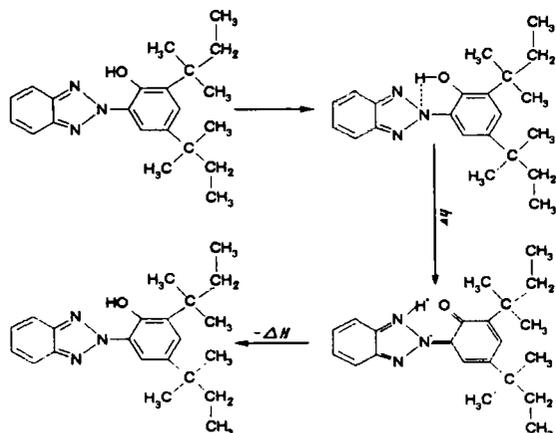
从表3中可以看出,光老化前后改性及未改性环氧树脂的抗拉强度均有所降低。但改性环氧树脂的最大抗拉力量的保留率要远大于未改性环氧树脂

(B_{3%UV328改性} = 93.6%; B_{未改性环氧树脂} = 76.9%)。这说明紫外线吸收剂UV328的加入明显减缓了环氧树脂材料的力学强度在光老化过程中的丧失速率。

2.6 紫外线吸收剂UV328光稳定机理

2-(2-羟基-3,5-二叔戊基)苯基苯并三唑(UV328),属苯并三唑类紫外线吸收剂,该类化合物具有高共轭结构和形成分子内氢键的能力,苯环上的羟基氢和三唑基上的氮之间形成分子内氢键构成

一个螯合环,当稳定剂吸收紫外光能量后,分子内发生热振动,氢键断裂,螯合环打开,这样就把有害的紫外线能量变成无害的热能放出。UV328 紫外线吸收剂转化紫外线能量的具体反应方程式如下^[2,6,7]:



当紫外光辐射到改性环氧树脂上时,改性环氧树脂中添加的紫外线吸收剂 UV328 先于基体材料(环氧树脂)将紫外线的能量吸收并通过上述分子内的异构化过程将原本将导致基体材料发生光降解的能量消散掉,从而起到保护基体材料的作用。

3 结 论

通过材料的漫反射光谱、红外光谱及涂膜硬度变化的研究可以看出各种改性环氧树脂的耐光老化性能均明显优于未改性环氧树脂,也就是说,紫外线吸收剂的加入显著减少了紫外光对环氧树脂的影

响。综合各方面因素而言,环氧树脂的最佳改性组合为 3% UV328 改性材料。

参考文献:

- [1] 丁著名,等. 环氧树脂的稳定化(二)——环氧树脂光防护研究进展[J]. 热固性树脂,2001,16(6):29-34.
DING Zhu-ming, et al. Stabilization of epoxy resin (II): photo-protection research development of epoxy resin [J]. Thermosetting Resin, 2001, 16(6): 29-34.
- [2] 曹殿宁. 化工百科全书树脂与塑料专业卷[M]. 北京:化学工业出版社,2003:235-253.
CAO Dian-ning. Polymer and plastic [A]. Chemical Industry Cyclopaedia Professional [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2003: 235-253.
- [3] 化学工业标准汇编. 涂料与颜料[S]. 北京:中国标准出版社,2003:287-290.
The Standard of chemistry. Dope and day [S]. Beijing: Chinese Standard Publishing Company, 2003: 287-290.
- [4] 汤顺青. 色度学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1990:95-100.
TANG Shun-qing. Chromaology [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1990: 95-100.
- [5] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994:91-406.
WU Jin-guang. The application of FTIR recently [M]. Beijing: Technology and Literature Publishing House, 1994: 91-406.
- [6] Mark A Dearth. The LC/MS/MS characterization of photolysis products of benzotriazole-based ultraviolet absorbers [J]. Polym Degrad Stabil, 1995, 48: 111-120.
- [7] Peter McGarry. A dramatic solvent effect on high-yield pulp yellowing inhibition for a benzophenone-based ultraviolet absorber [J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2002, 151: 145-155.

Study on the stability of the epoxy resin E44 used for conservation with UV328

YANG Lu¹, WANG Li-qin¹, FENG Nan¹, HUANG Jian-hua², WANG Pu¹, TANG Li-qiong¹

(1. College of Culture Heritage and History, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. The Museum of Qin Shihuang Terracotta Warriors and Horses, Xi'an 710600, China)

Abstract: Epoxy resin is a conservation material commonly used in practice. However, its photo-oxidative stability is poor. In order to improve its stability, UV-328 (UV absorber) of different concentration was used and the modification of the epoxy resin was monitored. The photo-degradation and hardness of the modified and unmodified epoxy-resin were investigated by means of attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FT-IR) spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). According to the data of investigation, it was concluded that the epoxy resin with 3% UV328 has highest stability.

Key words: Conservation; Epoxy-resin; UV328; Photo-stabilization

(责任编辑 谢 燕)