

# 文物保护用水溶性氨基树脂的研制

袁传勋

(安徽省文考古研究所, 合肥 230061)

**摘要** 以三聚氰胺、多聚甲醛、尿素、甲醇及聚乙二醇为原料, 合成了高分子材料—水溶性三聚氰胺甲醛树脂。本文叙述了该树脂的合成工艺和反应原理及在文物保持应用上的可行性, 讨论了反应原料的配比、反应温度、体系的 pH 值及改性剂聚乙二醇的用量对树脂性能的影响。

**关键词** 文物保护 水性三聚氰胺甲醛树脂 改性 聚乙二醇

我国的古文物不仅种类繁多, 而且数量极大, 但是, 随着岁月的流逝, 年代久远的历史文化遗产都在经受着不同程度的破坏和损害。如石质文物的风化, 金属文物的锈蚀, 古建筑木构件的虫蛀腐朽, 陶质文物的疏落粉化, 出土纺织品、纸张类文物的变色糟朽等。因此, 必须采取科学的保护措施, 使文物保护上一个新台阶。

高分子材料具有耐水、耐腐蚀、高强度、加工性能优良、能以各种形态予以应用等特点, 受到文物保护工作者的青睐。文物的珍贵价值和艺术性, 使文物的保护与修复工作必须遵循“修旧如旧”、“保持原貌”的原则, 因此对文物保护用的高分子材料应有特殊的要求。

(1) 要求材料无色、透明、不反光。只有这样才能保持文物的器形原貌, 不影响外观。(2) 材料要有可逆性, 必要时易于去除。很多文物的修复与加固往往不是一次完成, 加之材料本身的老化, 必须返修和重新加固。(3) 耐老化性能好。要求材料耐水、耐酸碱、耐有机溶剂、耐温湿度的变化、抗污染。(4) 强度高, 活性大。要求材料与文物本身的润湿性好, 亲和力强, 高分子材料加固后其整体强度得到明显提高, 同时, 不会因材料本身的收缩应力而产生裂隙。(5) 要求材料价廉易得, 室温固化, 无毒、无腐蚀、无污染。(6) 施工工艺简单易行。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

三聚氰胺: 工业级, 合肥化肥厂生产; 多聚甲醛: 工业级, 上海溶剂厂生产; 甲醇: 化学纯, 蚌埠电化试剂厂生产; 尿素: 化学纯, 江苏徐州化学试剂二厂生产; 草酸: 化学纯, 金山县兴塔化工厂生产; 氢氧化钠: 化学纯, 蚌埠电化试剂厂生产; 聚乙二醇: 分析纯, 上海化学试剂厂生产;

### 1.2 合成工艺

在装有回流冷凝管、温度计、滴液装置和搅拌装置的反应器中加入多聚甲醛和甲醇, 用氢氧化钠调节 pH=7.5~8.5, 边加热边搅拌, 当温度上升至 70℃ 左右时, 恒温反应 40~60min, 使多聚甲醛完全溶解。加入三聚氰胺, 调节 pH 为 8~9, 75℃ 左右恒温反应 30min 后, 再加入甲醇继续恒温反应 ~60min。加入尿素, 恒温反应 ~50min。加入聚乙二醇恒温反应 30min, 加入甲醇, 用草酸调节体系的 pH 值为 4.5~5.5, 75℃ 左右继续反应至反应物呈疏水状态(即反应物滴入清水时有少许白色的雾状物出现), 立即用氢氧化钠调节 pH 值至 7.5~8.5。真空

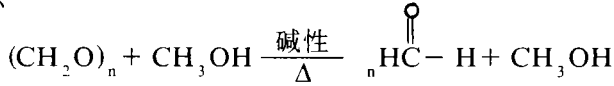
脱除甲醇和水至反应物到一定粘度时,冷却至室温出料。

### 1.3 水性氨基树脂的性能指标

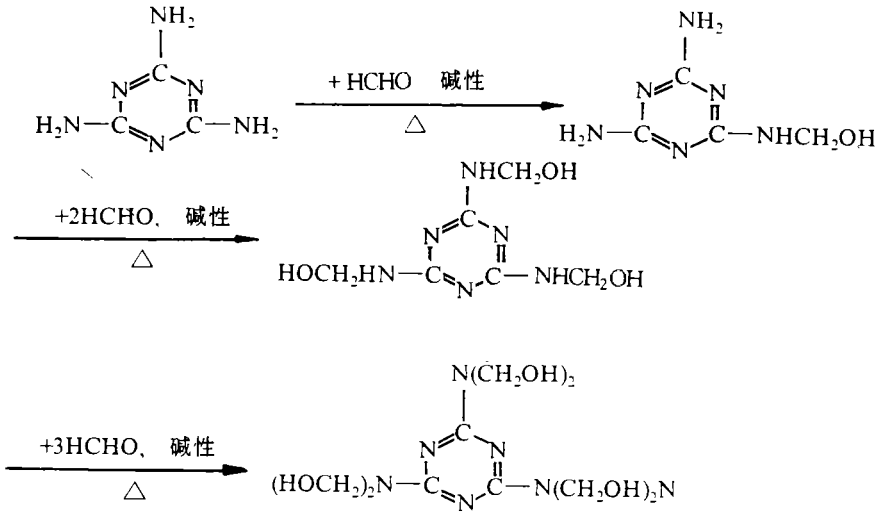
外观为无色粘稠透明液体;粘度 60~100S(涂-4, 25℃);固含量: 60%~80%<sup>[1]</sup>; pH 值: 7.5~8.0; 游离醛: < 0.5%<sup>[2]</sup>; 表干时间: < 1h(25℃, 加入固化剂); 实干时间: 24h(25℃, 加入固化剂); 水溶性: 良好

### 1.4 反应原理

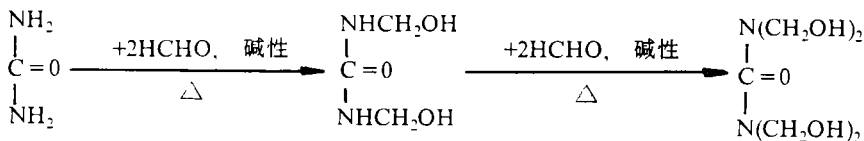
1.4.1 多聚甲醛的解聚 多聚甲醛是白色或浅黄色粒状或粉末状固体,分子式为  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ,  $n$  约为 6~100, 醛含量为 93%~95%, 难溶于冷水, 易溶于热水、甲醇, 溶解时发生水解和解聚, 稀酸和稀碱可显著地加快固体甲醛的溶解速率。文献[3]报道, pH 在 2~5 之间溶解速率最小, 在这个范围的两侧, 溶解速率很快增大。在酸性条件下, 大分子链中的醚键也可被水解, 大分子分解成较小的链段<sup>[4]</sup>。在碱性条件下, 甲醛单元从线型大分子的端基上逐步脱落而解聚, 生成的甲醛分子在甲醇溶液中的活性较高, 与三聚氰胺和尿素的反应性强, 其反应可用下式表示



1.4.2 羟甲基化反应 三聚氰胺与甲醛在弱碱性的条件下, 发生加成反应, 生成羟甲基三聚氰胺。根据投料比的不同, 羟甲基的数目可为 1~6 个。其反应式为

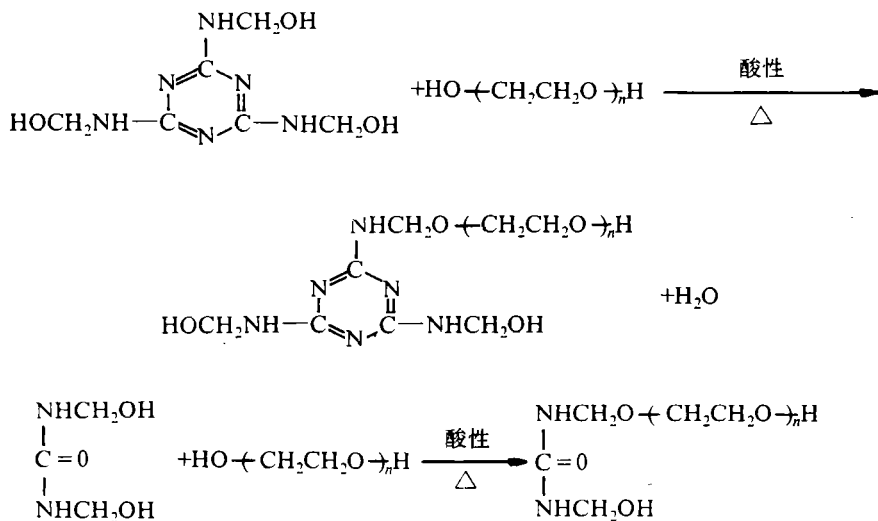


尿素与甲醛的反应和三聚氰胺与甲醛的反应相类似, 其反应为:

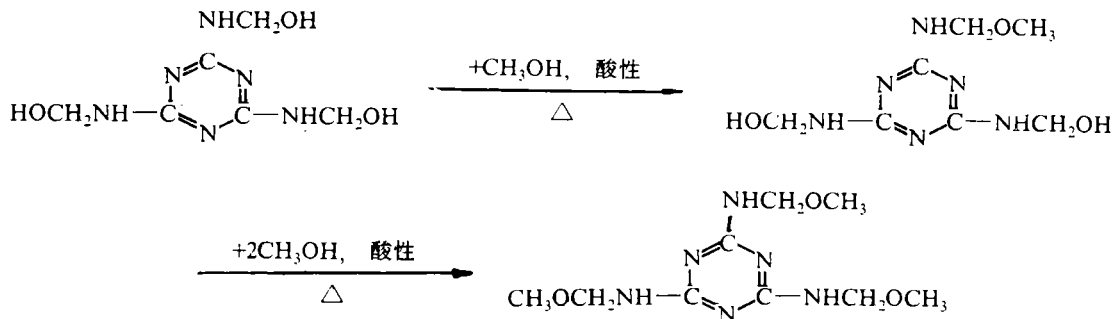


尿素与甲醛的反应活性比三聚氰胺与甲醛的反应活性大,其主要目的是用来结合游离的甲醛,降低树脂中甲醛的含量。

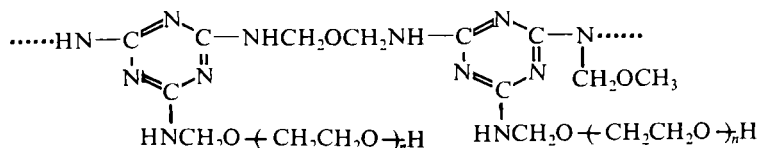
1.4.3 醚化反应 羟甲基三聚氰胺和羟甲基脲能分别进行缩聚和共缩聚反应而制得氨基树脂。由于这类树脂性脆,附着力差。因此,必须对其进行改性方能用于实际中去<sup>[5]</sup>。聚乙二醇分子中含有大量的醚键,而分子两端又具有能与羟甲基化合物反应的活性羟基,以聚乙二醇作为改性剂,既能改善树脂的韧性和附着力,又能保持其具有较好的水溶性,其具体反应可用下式表示



在酸性条件下,甲醇与羟甲基化合物也要发生醚化反应,其反应式为:



同时,体系中也存在羟甲基化合物间的缩聚反应,先生成醚键,再进一步脱去一分子甲醛或次甲基,其分子结构可用下式表示:





### 3 结 论

(1) 本树脂为无色粘稠液体, 作为文物保护用高分子材料, 能满足不改变文物原貌的要求。

(2) 它具有良好的水溶性, 具有减少污染, 消除中毒, 避免火灾, 降低成本等特点, 用于文物的保护与加固, 其施工方便, 后续工作易于处理。

(3) 树脂中有很多活性基团(羟甲基、烷氧甲基、亚胺基和氨基等)<sup>[10]</sup>。这些活性基团对木材、纸张、织物及金属等亲和力大, 结合力强。尤其用于糟朽和虫蛀的古建筑木构件加固, 其强度明显提高。

(4) 固化速度快, 在不加固剂的情况下也可进行加热固化和常温固化, 固化后的树脂为热固性树脂。强度高(冲击强度  $50\text{kg} \cdot \text{cm}$ , GB1732-79), 韧性好、耐冷、耐热、耐水、耐有机溶剂、耐酸碱。

(5) 施工方法简便灵活, 涂刷、喷涂、浸渍、灌注均可。

(6) 本文研制的高分子材料其性能基本上能满足文物保护的要求, 鉴于文物的复杂性和多样性, 必须从实践中反复证实, 才能用于文物保护。

### 参 考 文 献

- 1 涂料工业用原材料技术标准汇编, 技术标准出版社, 1987
- 2 JOCCA, 1982, 65(2), 54
- 3 甘肃油漆厂涂料研究所二室, 上海新华树脂厂, 涂料工业, 1977: (4), 2
- 4 J. Frederic Walker Formaldehyde, 142
- 5 原燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写, 涂料工艺, 第二分册, 化学工业出版社, 1989:
- 6 周宇华, 高分子通报, 1991: (1), 41, 27
- 7 (日) 沢田正昭著, 李虹译, 文物研究, 1990: (6), 373
- 8 吴天才, 全国第二届考古及文物保护化学学术交流会议论文集, 1992: 9
- 9 宋迪生等编, 文物与化学, 四川教育出版社, 1992:
- 10 G. Christensen, Prog.org.Coat, 1977: (5), 255

## A study of the water soluble amino resin for Preservation of Cultural relics

Yuan Chuanxun

(Anhui Provincial Research Institute of Cultural Relics Archaeology, Hefei 230061)

### Abstract

Proceed from the angle of preservation of cultural relics, polymeric material—the water soluble melamine formaldehyde resin is synthesised by the reaction of melamine paraformaldehyde, urea methanol & PEG, the properties of the resin will meet the basic requirement of preservatiov of cultural relics. The synthelic process of the resin & the reaction principle of the resin are discribed, the relationships between the characteristic of the resin & the M / F of ratio, temperature of reaction, the value of pH, the amount of modifier—PEG are discussed it is feasible for apply resin to preservation of cultural relics.

**Key words** Preservation of cultwral relics Water soluble melamine formaldehyde resin Modified

1993-08-02 收到

1995-10-11 修回