

有机硅改性丙烯酸树脂非水分散体的制备及在土遗址保护中的试用

周双林, 原思训

(北京大学考古文博学院, 北京 100871)

摘要: 为找到耐候性良好并对土遗址有良好保护效果的材料, 以工业品的有机硅改性丙烯酸树脂乳液为原料, 采用转化法制备了有机硅改性丙烯酸树脂非水分散体材料。对形成的非水分散体进行了外观检验和老化性能检验。通过对土样的加固试验和实地应用发现, 浓度为 0.8% 的加固剂 25IM 具有良好的固结效果, 表面颜色基本不变, 证明这种材料是一种有应用前景的土遗址防风化加固保护材料。

关键词: 有机硅改性丙烯酸树脂; 非水分散体; 土遗址; 防风化

中图分类号: G264 **文献标识码:** A

1 前言

采用化学材料对土遗址表面进行加固是防止土遗址风化的一种重要方法, 国内外使用的保护材料有多种类型, 包括无机材料, 有机材料等。无机材料有氢氧化钙、氢氧化钡溶液, 钾、钠水玻璃等; 有机材料包括有机树脂溶液, 各种具有反应性基团的树脂体系如聚氨酯、聚酯、有机硅等。在实际工作中还可以采用多种材料进行复配以达到最佳保护效果^[1]。

根据土遗址保护的要求, 我们开发了丙烯酸树脂非水分散体材料^[2], 称为 BU 系列土遗址加固剂, 这类材料经过在多个土遗址如陕西秦兵马俑一号坑、秦陵铠甲坑、汉阳陵、北京法源寺等的试用和应用, 证明该材料具有好的防风化加固保护效果, 基本符合文物保护的要求。

丙烯酸树脂非水分散体材料是高分子量的丙烯酸树脂微粒在有机溶剂中的胶态分散体, 当有机载体挥发后可形成丙烯酸树脂的膜状物。由于丙烯酸树脂具有良好的耐候性, 可以满足文物保护材料的需要。但是文物保护的要求是尽量延长文物的寿命, 对优良耐候性材料有永恒的需求。

根据目前材料研究的动向, 有机硅改性丙烯酸树脂乳液是一种耐候性更好的材料, 其耐候性超过了丙烯酸树脂乳液, 并且开发已经进入成熟阶段, 有不同的品种可以商品的形式提供, 将有机硅改性丙

烯酸树脂乳液转化为非水分散体, 预期较丙烯酸树脂乳液有更为良好的性能。因此以工业品的有机硅改性丙烯酸树脂乳液为原料, 采用转化法制备了有机硅改性丙烯酸树脂非水分散体, 并对其应用性能进行了初步检验和实地应用试验, 证明这种材料具有好的保护效果。

为了方便起见, 我们将有机硅改性的丙烯酸树脂非水分散体类加固剂称为 BW 系列土遗址防风化加固剂。

2 有机硅改性非水分散体的制备

2.1 原料

2.1.1 有机硅改性丙烯酸树脂乳液 目前国内生产的有机硅改性丙烯酸树脂乳液很多, 并且性能各有特点, 选择了其中的 5 种: ①BC-25IM 硅丙乳液, 北京东方化工厂生产; ②GHS-98A 高光泽硅丙乳液, 江苏江阴国联化工有限公司生产; ③ASE-310 硅丙乳液, 江苏吴江合力树脂厂生产; ④KX-2002 硅丙建筑乳液, 北京科信工贸有限公司生产; ⑤TD-1 丙烯酸硅乳液, 江苏日出集团公司生产。

2.1.2 阳离子表面活性剂 根据文献, 许多阳离子表面活性剂都可以起到聚沉阴离子表面活性剂稳定的有机树脂乳液的作用。在美国专利^[3]中提到的这些表面活性剂为季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺。推荐的材料有甲基三辛酰基氯化铵 (methyltricaprylyl ammo-

收稿日期: 2003-08-04; 修回日期: 2004-06-08

作者简介: 周双林(1965-), 男, 2000 年毕业于北京大学, 文物保护专业, 博士, 北京市海淀区白颐路 5 号 100871。

E-mail: zslin@pku.edu.cn

nium chloride)、月桂胺(laurylamine)、肉豆蔻胺(myristylamine)、双十二烷基二甲基氯化铵(dilauryl dimethyl ammonium chloride)、三辛基胺(trioctylamine)、C₁₈-脂肪胺(primary C₁₈ aliphatic amine)等,类似的胺和季铵盐,甚至一些其它类型的阳离子表面活性剂都有可能使用。

阳离子表面活性剂是否最适合于进行水性乳液向非水分散体的转变,需要进行选择,选择合适的阳离子表面活性剂的方法是用一系列乳液对所选的阳离子表面活性剂进行聚沉反应,观察记录聚沉一定量乳液的用量。一般用量少者为好,这样可以尽量少地改变聚合物的特性。

通过初步选择,我们发现阳离子表面活性剂 NT-11 和 NT-8 比较适合。其中 NT-11 在进行转化中的用量较大,而 NT-8 的用量约是前者的 1/4。少的用量对所成有机硅改性丙烯酸树脂膜影响较小,使加固的效果更好。

2.2 制备方法

经过对前述有机硅改性丙烯酸树脂乳液进行转化试验,找到了以这类材料为原料制备非水分散加固剂的工艺。以有机硅改性丙烯酸树脂乳液为原料制备有机分散体的工艺方法与制备丙烯酸树脂非水分散体的工艺方法相似。工艺过程如下:

(1)用去离子水(也可使用自来水)将乳液稀释至固含量在 5%~10% 的范围;(2)将阳离子表面活性剂(NT-11、NT-8)溶于环己烷,体积比为 1:(3-4)左右;(3)将 NT-11 或 NT-8 的环己烷溶液在高速搅拌下缓慢加入稀释过的乳液中至乳液产生分相为止,表现为在乳液中出现颗粒状的聚集体,与水分离,待水变得清晰,停止搅拌,静置使混合物分层,上层为环己烷,下层为水,中间层为有机硅改性丙烯酸树脂颗粒的凝聚体。滤去水,回收环己烷,固体物是有机硅改性的丙烯酸树脂颗粒的凝聚体;(4)将这种凝聚体在高速搅拌下分散于丁酮或其它溶剂中,成为均匀的分散体;(5)测量分散体的固体含量,储存备用。

2.3 各种乳液的可用性

通过以上的制备工艺对各种有机硅改性丙烯酸树脂乳液进行的转化,表明有些乳液在转化中分离聚沉容易,最后形成的非水分散体均匀,所成膜透明而有弹性。而有些不能聚沉,或形成的非水分散体容易凝聚,最后不能成膜或形成团块状的颗粒。前者比较适合于做加固剂,如由 BC251M 制备的非水分散体,而后者则不宜使用,如 ASE-310 乳液等。

采用前述 BC-251M 等 5 种乳液,每次 100mL,分别用 NT-11, NT-8 进行转化,结果如表 1。

表 1 采用阳离子表面活性剂聚沉乳液的用量及效果

Table 1 Dosage of cationic surfactants and their effect on agglomeration

	树脂乳液	稀释比例	聚沉用量/mL	成膜效果	评价
阳离子表面活性剂 NT-11	BC-251M	1/4	140	柔软	可用
	GHS-98A	1/4	78	柔软	可用
	TD-1	1/4			
	KX-2002	1/4	78	柔软	可用
	ASE-310	1/4	不聚沉		不可用
阳离子表面活性剂 NT-8	BC-251M	1/4	21	无色透明坚韧膜	好
	GHS-98A	1/4	50 凝	无色透明稍软膜	好
	TD-1	1/4	16-21.5	无色透明膜硬	好
	KX-2002	1/4	50 放置沉	微黄色膜,软、裂	不好
	ASE-310	1/4	不聚沉		不可用

3 有机硅改性非水分散体的特性及加固效果

3.1 有机硅改性丙烯酸树脂非水分散体加固剂的性能

采用转化法制备的各种有机硅改性丙烯酸树脂非水分散体加固剂,是无色透明的液体,高浓度时粘稠,通常要进行稀释后使用,稀释用有机溶剂为酮类或酯类。稀释后的非水分散体黏度降低,在很低的

浓度就具有加固作用。

加固液当分散剂挥发后形成膜状物质,透明而柔韧。

为了了解 BW 系列材料所成膜的耐老化能力,用 251M(由 BC-251M 乳液转化而来的非水分散体的简称)和 31J 两种材料所成的膜进行了热老化试验,结果发现二者的耐热老化能力都很好, BW 系列的 251M 性能更为优越。

分别取 2% 的 31J 和 251M 加固剂 50mL,倒入直

径 9cm 的培养皿中,使溶剂挥发,成膜,将试样在 100℃的烘箱中老化。

从外观看,31J 加固剂在 100 小时后变黄,并且逐步加深,最后成为红黑色,而 251M 加固剂在 1000 小时没有色泽变化,直到 2000 小时才有微微的黄色。但两个样品的膜都完整,没有破裂或粉碎现象,两个膜的硬度提高了,尤其是 31J 加固剂,原来有柔性的膜变得坚硬。由此说明有机硅改性丙烯酸树脂非水分散体的耐热老化能力强于原有的 31J 加固剂。

用 251M 和 31J 及常用的 Paraloid B-72 进行了光老化试验,结果发现二者的耐老化能力都很好,251M 的耐老化能力与 Paraloid B-72 接近。

3.2 加固效果的实验检验

3.2.1 制样 取昌平的黄土粉碎,然后过筛(8目),喷水使潮湿,含水率为 13.2%。用制抗压试模将土样压成重 290g,高 100mm,直径 50mm 的土样,待干燥后用加固剂从上部滴注至土样饱和,使固化。

选用 BU 系列非水分散体 21J 与 BW 系列非水分散体 TD,251M,98A 对比。它们使用的浓度都是 1.5%。

3.2.2 效果检验 从四个方面进行了检验。

表 2 BU、BW 系列加固剂加固强度对比

Table 2 Compress strength of BU, BW series consolidants

加固剂	断裂最大位移/0.01mm				破坏 载荷/KN	抗压 强度/MPa
	1	2	3	平均		
空白	154	163	144	154	0.460	0.235
BU-21J	253	219	253	242	0.726	0.370
BW-TD	237	217	213	222	0.664	0.338
BW-251M	250	274	293	272	0.813	0.415
BW-98A	315	357	336	336	1.004	0.512

(1) 颜色变化。经加固的土样当分散体溶剂基本挥发完成后,颜色与空白差别很小,目测不易区

别。

(2) 抗压强度。加固 3 天后采用南京土壤仪器厂生产的 DW-1 应变式无侧限压缩仪对土样的抗压强度进行测试。结果如表 2。

由表 2 可见,三种新型加固剂 TD、251M、98A 的抗压强度都比较好,尤其是 98A 的抗压强度,是所有材料中最好的,加之它们优良的耐候性,在室外使用,应该具有很好的加固效果,以及长久的使用期。

(3) 耐水能力。经过加固的土样在水中浸泡,不出现崩解现象,部分样品已经过 60 天的浸泡,仍没有变化。

(4) 耐冻融试验。将 251M、TD 两种材料加固的土样进行冻融试验,发现经过 10 个循环只有部分粉土脱落。

3.3 在土遗址上的试用

在室内试验的基础上,将该系列材料中的 251M 在辽宁凌源牛河梁红山文化遗址的二号地点进行了小面积(60cm×60cm)试验,发现浓度为 0.8%的加固剂就具有良好的固结效果,使被加固的土体在水中稳定而不崩解,并具有一定强度,同时不堵塞孔隙,表面颜色基本不改变。证明是一种有应用前景的土遗址防风化加固保护材料。

参考文献:

- [1] 周双林. 土遗址防风化保护概况[J]. 中原文物, 2004(4): 82-88.
ZHOU Shuang-lin. Survey of conservation and preservation of earthen archaeological sites[J]. Cult Relics Centr China, 2004(4): 82-88.
- [2] 周双林, 原思训, 郭宝发. 几种常温自交联丙烯酸非水分散体的制备[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2001, 37(6): 869-874.
ZHOU Shuang-lin, YUAN Si-xun, GUO Bao-fa. Manufacture of several room-temperature self-curing non-aqueous acrylic dispersions[J]. Acta Sci Nat. Univ Pekinensis, 2001, 37(6): 869-874.
- [3] US Patent 3, 733, 294.

Silicone modified non-aqueous dispersion of acrylic latex: its preparation and test on its ability of anti-weathering on earthen archaeological site

ZHOU Shuang-lin, YUAN Si-xun

(Institute of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Silicone modified acrylic latex has excellent anti-weathering ability. This paper discusses the preparation of silicone modified acrylic non-aqueous dispersion based on silicone modified acrylic latex. The anti-weathering ability of this kind of material was examined and shown good result. The consolidation effect is good when used to consolidate earthen loess samples and earthen archaeological site. The conclusion shows that non-aqueous dispersion modified by silicone is suitable for consolidate earthen archaeological site and monument.

Key words: Silicone modified; Non-aqueous dispersion; Earthen archaeological site; Anti-weathering