



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101870841 B

(45) 授权公告日 2013.01.02

(21) 申请号 200910136017.9

CN 101033360 A, 2007.09.12,

(22) 申请日 2009.04.23

CN 101402827 A, 2009.04.08,

(73) 专利权人 中国文化遗产研究院

审查员 赵雅飞

地址 100029 北京市朝阳区北四环东路高原
街2号

(72) 发明人 沈大娟 马清林

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 周长兴

(51) Int. Cl.

C09D 133/06 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1712458 A, 2005.12.28,

US 5688853 A, 1997.12.18,

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于铁器保护的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护

材料

(57) 摘要

一种用于铁器保护的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料，是以纳米 SiO₂为核，丙烯酸酯共聚物为壳的纳米复合乳液，其聚合体系组份及质量百分比为：乳化剂1为0.4-0.5%；乳化剂2为0.5%；缓冲剂为0.15-0.2%；引发剂为0.15-0.2%；单体1+单体2为30%，其中单体1与单体2的摩尔比为1：1-1.5：1；Nano-SiO₂为1.5%-3%；其余为去离子水。本发明的制备方法是在水、乳化剂、水溶性引发剂和少量单体存在的条件下，预乳化形成乳胶粒种子，再补加单体进一步聚合。

1. 一种用于铁器保护的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料的制备方法,该封护材料是以纳米 SiO₂ 为核,丙烯酸酯共聚物为壳的纳米复合乳液,其聚合体系组份及质量百分比为:

乳化剂 1 0.4-0.5%;

乳化剂 2 0.5%;

缓冲剂 0.15-0.2%;

引发剂 0.15-0.2%;

单体 1+ 单体 2 30%,其中单体 1 与单体 2 的摩尔比为 1 : 1-1.5 : 1;

Nano-SiO₂ 1.5% -3%;

其余为去离子水;

其中,乳化剂 1 为十二烷基硫酸钠;

乳化剂 2 为 OP-10;

缓冲剂为 NaHCO₃;

引发剂为 (NH₄)₂S₂O₈;

单体 1 为甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯;

单体 2 为丙烯酸正丁酯或丙烯酸甲酯;其制备方法如下:

步骤 1) 将十二烷基硫酸钠水溶液、缓冲剂 NaHCO₃ 水溶液与 Nano-SiO₂ 水分散液混合,搅拌 10-30 分钟后于 75-85℃恒温 10 分钟,得混合溶液;

步骤 2) 将单体 1、单体 2、十二烷基硫酸钠水溶液和 OP-10 加水搅拌,得到单体预乳化液;

步骤 3) 将步骤 2 中得到的单体预乳化液的 1/4-1/5 部分加入到步骤 1 的混合溶液中,再加入部分引发剂水溶液,搅拌后于 75-85℃恒温至出现蓝色荧光;

步骤 4) 滴加剩余的单体预乳化液,于 75-85℃恒温反应,再分数次补加引发剂水溶液;单体预乳化剂滴加完毕后恒温反应 1-3 小时,停止加热,待反应体系温度降至室温,加入氨水调节 pH 值至 7-7.5,得到纳米复合乳液。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其中,氨水的浓度为 5%。

用于铁器保护的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铁器保护材料，具体地说涉及一种用于铁质文物保护的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料。

背景技术

[0002] 中国是世界上较早使用铁器的国家之一，铁器在促进生产力发展的过程中，起到了重要的推动作用。由于铁的化学性质相对于金、银、铜等金属更为活泼，化学稳定性差，因而更容易腐蚀。所以对于铁质文物，特别是出土、出水的铁质文物，要视其情况采用不同的方法进行科学的保护，一般包括清洁、除锈、脱盐、干燥、补配、粘接与加固、缓蚀等步骤，最后，大多数铁器表面都要涂一层防护层，构建一个相对稳定的微环境，以防止铁质文物继续受到水、酸性气体、粉尘中的可溶盐等诸多有害物质的侵蚀而再度腐蚀。由于文物保护的特殊需要，一般要求涂层材料对铁质文物基底附着力要强，材料的收缩率要小，在器物表面形成的封护膜要无色透明、无炫光，能阻止大气的腐蚀并有较好的耐老化性能，能够较容易地去除，处理工艺简单等。

[0003] 微晶石蜡是一种在文物特别是铁质文物保护中应用较早、较广泛的材料。但是微晶石蜡适于处理较小的器物，对于大型的器物，例如铁炮和铁锚，由于目前工艺条件的限制难以操作。除了微晶石蜡，其它天然蜡如棕榈蜡、蜂蜡、虫白蜡以及虫胶等也可以作为封护材料使用。

[0004] 硝基清漆、聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、丙烯酸树脂、聚硅氧烷等多种合成聚合物都在铁质文物的封护保护过程中使用过。对于合成聚合物，存在一个普遍问题，涂层的强度和耐候性越好，可逆性就越差，将来去除就越困难。

[0005] 硝基清漆干燥快、坚硬耐磨，但附着力和耐酸碱性能较低。随着合成材料的发展进步，目前硝基漆已经逐渐不被文物保护工作者所采用，而代以性能更好的材料。

[0006] 丙烯酸类材料是用于铁质文物封护一类重要材料。丙烯酸类材料的优点是常温干燥、附着力强、透明性好，基本上能使文物保持原有的面貌。如果漆膜长久暴露在环境中遭受破坏后还可以重新涂刷。但是实验结果证明，并非所有的丙烯酸类产品都能使用于金属文物的表面保护。一些丙烯酸类材料老化后会产生酸性基团，促进铁质文物的腐蚀。有些丙烯酸类材料如聚甲基丙烯酸酯成膜后会产生炫光，需要采用其它方法消去炫光。为了克服丙烯酸类材料的缺点，研究人员将纳米二氧化硅或纳米二氧化钛粉体添加到丙烯酸乳液中，获得的复合材料的憎水性、耐紫外老化性能、耐水性、耐酸碱性能均有所提高。

[0007] 环氧树脂在金属文物的保护中作为涂层使用。但由于环氧是热固性树脂，交联后基本无可逆性，因而在一定程度上限制了其使用范围。

[0008] 聚乙烯醇缩丁醛为白色粉末，聚乙烯醇缩丁醛通常作为有机质文物的粘结、加固材料使用，也有将聚乙烯醇缩丁醛作为馆藏铁质文物封护材料使用的例子。

[0009] 聚氨酯清漆也是一类在铁质文物保护中应用的封护材料。聚氨酯的耐候性和耐紫外老化性能优良，因而涂层的使用寿命较长，在室外环境下的使用寿命最长可以达到 15

年。在采用多层封护材料保护的时候，一般使用聚氨酯材料作为最外层的涂层，可以增加封护层的寿命。但聚氨酯材料在固化后无法用溶剂去除，只能采用机械方法，如喷砂方法去除。

[0010] 有机氟涂料具有优良的耐热、耐候、耐化学品的性能。这一材料也被应用于铁质文物的保护，可以起到良好的防腐蚀作用。但氟碳树脂涂料成膜后难以去除并且常常产生炫光，为了消除炫光，一般需加入适当的消光剂。

发明内容

[0011] 本发明是基于“十一五”国家科技支撑计划项目课题：铁质文物综合保护技术研究（课题编号：2006BAK20B03）而提出的专利申请。

[0012] 本发明的目的在于提供一种用于铁质文物保护的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料。

[0013] 为实现上述目的，本发明提供的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料，是以纳米 SiO₂为核，丙烯酸酯共聚物为壳的纳米复合乳液，其聚合体系组份及质量百分比为：

[0014] 乳化剂十二烷基硫酸钠 0.4-0.5%；

[0015] 乳化剂 OP-10 0.5%；

[0016] 缓冲剂 NaHCO₃ 0.15-0.2%；

[0017] 引发剂 (NH₄)₂S₂O₈ 0.15-0.2%；

[0018] 单体 1+ 单体 2 30%，其中单体 1 与单体 2 的摩尔比为 1 : 1-1.5 : 1；

[0019] Nano-SiO₂ 1.5% -3%；

[0020] 其余为去离子水；

[0021] 单体 1 为甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯；

[0022] 单体 2 为丙烯酸正丁酯或丙烯酸甲酯。

[0023] 本发明提供的制备纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料的方法，主要制备步骤为：

[0024] 步骤 1) 将十二烷基硫酸钠水溶液、缓冲剂 NaHCO₃ 水溶液与 Nano-SiO₂ 水分散液混合，搅拌 10-30 分钟后于 75-85℃ 恒温 10 分钟，得混合溶液；

[0025] 步骤 2) 将单体 1、单体 2、十二烷基硫酸钠水溶液和 OP-10 加水搅拌，得到单体预乳化液；

[0026] 步骤 3) 将步骤 2 中得到的单体预乳化液的 1/4-1/5 部分加入到步骤 1 的混合溶液中，再加入引发剂水溶液，搅拌后于 75-85℃ 恒温至出现蓝色荧光；

[0027] 步骤 4) 滴加剩余的单体预乳化液，于 75-85℃ 恒温反应，再分数次补加引发剂水溶液；单体预乳化液滴加完毕后恒温反应 1-3 小时，停止加热，待反应体系温度降至室温，加入 5% 稀氨水调节 pH 值至 7-7.5，得到纳米复合乳液。

[0028] 本发明制备的纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯封护材料用于铁质文物的保护取得了较好的效果。

附图说明

[0029] 图 1 是本发明纳米 SiO₂ 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液乳胶粒的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

[0030] 图 2 是本发明纳米 SiO_2 改性涂层的电化学阻抗谱 (EIS) 图, 其中曲线 a 为无涂层, 曲线 b 为 PB-72 涂层, 曲线 c 为本发明的纳米复合乳液涂层。

具体实施方式

[0031] 种子乳液聚合技术是乳液聚合中较常用的方法。在水、乳化剂、水溶性引发剂和少量单体存在的条件下, 预乳化形成乳胶粒, 乳胶粒数量大、尺寸小。再补加单体进一步聚合。这一方法可以有效控制聚合速率和粒子尺寸。

[0032] 纳米 SiO_2 分散液物理特性如表 1 所示。

[0033] 表 1 :

[0034]

外观	SiO_2 含量 (wt%)	pH 值 (25°C)	密度 g/cm ³	粘度 (25°C) (cp)	粒径 (nm)	水溶性
半透明液体	15.5	8.2	1.119	34	13	与水 1 : 1 混溶

[0035] 向丙烯酸酯聚合体系添加纳米 SiO_2 进行原位乳液聚合, SiO_2 的添加量是有限制的, 添加的量依赖于体系乳化剂和水的含量以及自身颗粒的大小。将粉末纳米 SiO_2 在有限的水量里进行高 SiO_2 粉体含量分散时, 即使小含量分散后粒径最小也只能达到 70nm 左右, 所以很难采用原位乳液聚合的方法提高纳米 SiO_2 的含量, 往往会导致大量的 SiO_2 沉析出来。采用 YD-12 纳米 SiO_2 水分散液, 可以在一定程度上克服这一缺点。YD-12 纳米 SiO_2 水分散液中 SiO_2 的平均粒径为 10nm 左右, 与一般乳胶粒 100–500nm 粒径相差一个数量级, 因此乳胶粒内能容纳的纳米 SiO_2 粒子的数量较多, 同时有利于聚合的稳定性。实验发现, 当 SiO_2 的质量分数大于 12% 后, 乳液聚合才会不稳定, 出现破乳现象。

[0036] 本发明合成了纳米 SiO_2 复合的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 与丙烯酸正丁酯 (n-BA) 共聚乳液, 纳米 SiO_2 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液, 纳米 SiO_2 复合的丙烯酸正丁酯 (n-BA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液等三种共聚物。共聚物乳液的性能以单体 MA (丙烯酸甲酯) : EMA (甲基丙烯酸乙酯) 摩尔比 1.5 : 1 反应, 添加相当于总单体质量分数为 0.08 的纳米 SiO_2 , 保持其它反应条件不变, 所得的共聚物的性能指标较好。

[0037] 本发明制备的 SiO_2 /聚丙烯酸酯复合乳液微观结构的表征可参阅图 1, 图 1 是纳米 SiO_2 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液乳胶粒的 TEM 照片, 可以看到, 通过种子乳液聚合方法得到的乳胶粒粒径细且均匀, 约在 100nm 左右。乳胶粒的粒径细而均匀, 可以得到固含量高的乳液, 同时乳液也易于成膜。

[0038] 实施例一

[0039] 步骤 1) 0.45g 十二烷基硫酸钠用 10ml 去离子水溶解。

[0040] 步骤 2) 0.18g NaHCO_3 用 5ml 去离子水溶解。

[0041] 步骤 3) 取 2ml 十二烷基硫酸钠水溶液及 5ml 缓冲剂 NaHCO_3 水溶液与 9.67g NaO-SiO_2 水分散液 (含纳米 SiO_2 约 1.5g) 在 500ml 三口瓶中混合, 高速搅拌 15min 后, 在 82°C 恒温 10 分钟。

[0042] 步骤 4) 甲基丙烯酸甲酯 12.0g、丙烯酸正丁酯 18g、剩余的 (8ml) 十二烷基硫酸钠水溶液、0.5g OP-10 置于烧杯中, 加入 30ml 去离子水, 高速搅拌, 得到单体预乳化液。

[0043] 步骤 5) 引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.18g 用 10ml 去离子水溶解。

[0044] 步骤 6) 取步骤 4 中得到的单体预乳化液总量的 1/5, 加入到步骤 3 的混合物中, 加

入 2ml 步骤 5 得到的引发剂水溶液, 高速搅拌, 在 82℃ 恒温反应。

[0045] 步骤 7) 待步骤 6 的反应液出现蓝色荧光, 滴加剩余的单体预乳化液(总量的 4/5), 82℃ 恒温反应, 其中分四次补加剩余的 (8ml) 步骤 5 所得引发剂水溶液。

[0046] 步骤 8) 单体预乳化液滴加完毕后, 82℃ 恒温反应 2 小时, 停止加热, 待反应体系温度降至室温, 加入 5% 的稀氨水调节反应体系 pH 值至 7.5, 得到复合乳液。

[0047] 实施例二

[0048] 步骤 1) 0.45g 十二烷基硫酸钠用 10ml 去离子水溶解。

[0049] 步骤 2) 0.18g NaHCO₃ 用 5ml 去离子水溶解。

[0050] 步骤 3) 取 2ml 十二烷基硫酸钠水溶液及 5ml NaHCO₃ 水溶液与 16.5g Nano-SiO₂ 水分散液(含纳米 SiO₂ 约 2.5g) 在 500ml 三口瓶中混合, 高速搅拌 15min 后, 在 82℃ 恒温 10 分钟。

[0051] 步骤 4) 丙烯酸甲酯 16.9g, 甲基丙烯酸乙酯 15g, 剩余的十二烷基硫酸 钠水溶液、0.5g OP-10, 置于烧杯中, 高速搅拌, 得到单体预乳化液。

[0052] 步骤 5) 引发剂 (NH₄)₂S₂O₈ 0.18g 用 10ml 去离子水溶解。

[0053] 步骤 6) 取步骤 4 中得到的单体预乳化液的 1/5, 加入到步骤 3 的混合物中, 加入 2ml 步骤 5 得到的引发剂水溶液, 高速搅拌, 在 82℃ 恒温反应。

[0054] 步骤 7) 待步骤 6 的反应液出现蓝色荧光, 滴加剩余的单体预乳化液, 82℃ 恒温反应, 其中分四次补加剩余步骤 5 所得引发剂水溶液。

[0055] 步骤 8) 单体的预乳化滴加完毕后, 82℃ 恒温反应 2 小时, 停止加热, 待反应体系温度降至室温, 加入 5% 的稀氨水调节反应体系 pH 值至 7.5, 得到复合乳液。

[0056] 实施例三

[0057] 步骤 1) 0.45g 十二烷基硫酸钠用 10ml 去离子水溶解。

[0058] 步骤 2) 0.18g NaHCO₃ 用 5ml 去离子水溶解。

[0059] 步骤 3) 取 2ml 十二烷基硫酸钠水溶液及 5ml NaHCO₃ 水溶液与 9.67g Nano-SiO₂ 水分散液(含纳米 SiO₂ 约 1.5g) 在 500ml 三口瓶中混合, 高速搅拌 15min 后, 在 82℃ 恒温 10 分钟。

[0060] 步骤 4) 甲基丙烯酸乙酯 14.25g、丙烯酸正丁酯 16g、剩余的十二烷基硫酸钠水溶液和 0.5g OP-10 置于烧杯中, 高速搅拌, 得到单体预乳化液。

[0061] 步骤 5) 引发剂 (NH₄)₂S₂O₈ 0.18g 用 10ml 去离子水溶解。

[0062] 步骤 6) 取步骤 4 中得到的单体预乳化液的 1/5, 加入到步骤 3 的混合物中, 加入 2ml 步骤 5 得到的引发剂水溶液, 高速搅拌, 在 82℃ 恒温反应。

[0063] 步骤 7) 待步骤 6 的反应液出现蓝色荧光, 滴加剩余的单体预乳化液, 82℃ 恒温反应, 其中分四次补加剩余步骤 5 所得引发剂水溶液。

[0064] 步骤 8) 单体的预乳化滴加完毕后, 82℃ 恒温反应 2 小时, 停止加热, 待反应体系温度降至室温, 加入 5% 的稀氨水调节反应体系 pH 值至 7.5, 得到复合乳液。

[0065] 本发明的纳米 SiO₂/ 聚丙烯酸酯复合乳液的性能研究

[0066] (1) 涂层物理机械性能测试

[0067] 聚合单体以 MA : EMA 摩尔比 1.5 : 1 为基准, 加入质量分数为 8% 的纳米 SiO₂ 进行原位种子乳液聚合, 制备纳米 SiO₂/ 聚丙烯酸酯复合乳液, 得到涂层的机械性能如表 2 所

示。

[0068] 表 2 :

[0069]

涂层	涂层厚度 (μm)	60° 光泽	附着力	铅笔硬度
复合乳液	18.7	17.5	0	H
PB-72	9.1	18.2	0	F

[0070] 由表 3 结果可知, 添加纳米 SiO_2 的涂层各项物理机械性能指标均与罗门哈斯公司的聚丙烯酸酯产品 PB-72 相当, 都具有较低的光泽和较强的附着力。而且纳米 SiO_2 / 聚丙烯酸酯复合乳液涂层的硬度有所提高, 光泽度也有所降低。

[0071] (2) 耐水及酸碱盐性能测试

[0072] 纯聚丙烯酸酯涂层易受酸碱的侵蚀, 特别是碱对涂层的影响很大。由表 3 可以看出, 纳米 SiO_2 / 聚丙烯酸酯复合乳液涂层具有较好的耐水及酸碱和盐溶液性能。其原因是 SiO_2 的纳米尺寸效应, 在涂层中可以形成致密的物理交联网, 可以缓冲水的渗入和酸碱的侵蚀, 从而提高了耐水及酸碱和盐溶液性能。

[0073] 表 3 :

[0074]

样品名称	去离子水 48 小时未见腐蚀	3.5% (wt%) 氯化钠 48 小时边缘点蚀	0.1mol/L 氢氧化钠 48 小时未见腐蚀	0.05mol/L 硫酸 48 小时有少量气泡, 边缘有少量黑色点蚀
复合乳液				

[0075] (3) 涂层抗紫外性能测试

[0076] 纳米 SiO_2 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液涂层的湿相紫外老化测试结果见表 4。可以看到, 涂层耐紫外老化性能大大提高。

[0077] 紫外光强烈的光子能量是促使涂料老化的关键原因之一, 纳米 SiO_2 具有紫外光吸收、红外线反射的光学特性, 对波长在 400nm 以内的紫外线吸收率可达 70% 以上, 对于波长为 800nm 以内的红外线反射也可达 70% 以上。通过纳米 SiO_2 对丙烯酸树脂进行改性, 可以明显降低紫外光的透光率, 使涂层具有良好的紫外线防护功能。

[0078] 表 4 :

[0079]

样品名称	测试结果
复合乳液	412h 未见明显腐蚀
PB-72	312h 腐蚀面积约 10%

[0080] (4) 涂层耐盐雾及冻融性能测试

[0081] 表 5 是 EMA 和 MA 共聚乳液涂层盐雾试验和冻融试验的结果。通过纳米 SiO_2 对丙烯酸树脂进行改性, 增加了涂层物理交联点的密度, 纳米粒子 SiO_2 分散在涂层中, 也弥补了涂层中的微小缺陷, 因而使得涂层的防护性能得到提高。

[0082] 表 5 :

[0083]

样品名称	盐雾实验结果	冻融实验结果
PB-72	16.2h 腐蚀面积约 90%	3 个循环后腐蚀面积 > 10%
复合乳液	16.2h 锈蚀面积约 50%	第 4 次循环锈蚀面积约 40%

[0084] (5) 涂层电化学阻抗谱测试

[0085] 参阅图 2 所示, 采用 EIS 比较空白样、PB-72 涂层、纳米 SiO_2 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液涂层的耐腐蚀性能。从图中可以看出, 在低频区,

涂层的总阻抗有数量级的差异,复合乳液> PB-72 >空白;在高频区,涂层的总阻抗都相应降低,但纳米复合乳液的总阻抗仍大于 PB-72 的总阻抗。如图 2 的 EIS 结果表明,纳米 SiO₂ 的加入,提高了涂层的耐腐蚀性能,使得改性后的聚丙烯酸酯具有比 PB-72 更好的耐腐蚀性。

[0086] (6) 暴晒试验

[0087] 对纳米 SiO₂ 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液涂层和 PB-72 涂层进行了暴晒试验。暴晒 3 个月后, SiO₂ 复合的丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 的共聚乳液涂层产生仅由于没有封边而发生的边缘腐蚀, PB-72 样品腐蚀面积超过了 10%。说明纳米 SiO₂ 的加入使得丙烯酸酯涂层的耐候性大大提高。

[0088] (7) 涂层应用于铁质文物保护示范

[0089] 延庆县博物馆馆藏铁器在除锈、脱盐后采用纳米 SiO₂/ 聚丙烯酸酯复合乳液进行了封护。喷涂 1 遍,表干后喷涂第二遍。具有较好的外观效果。

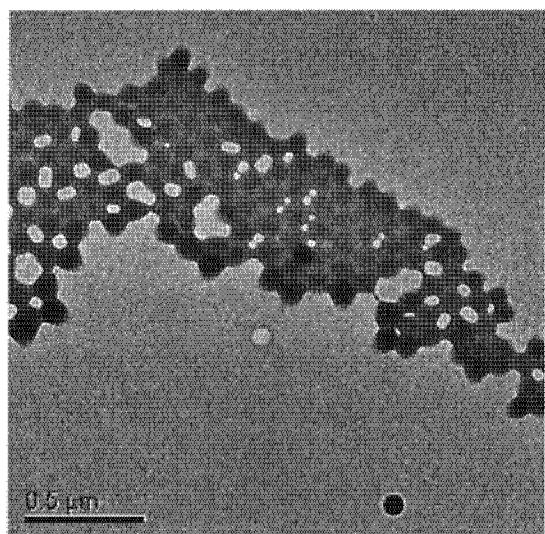


图 1

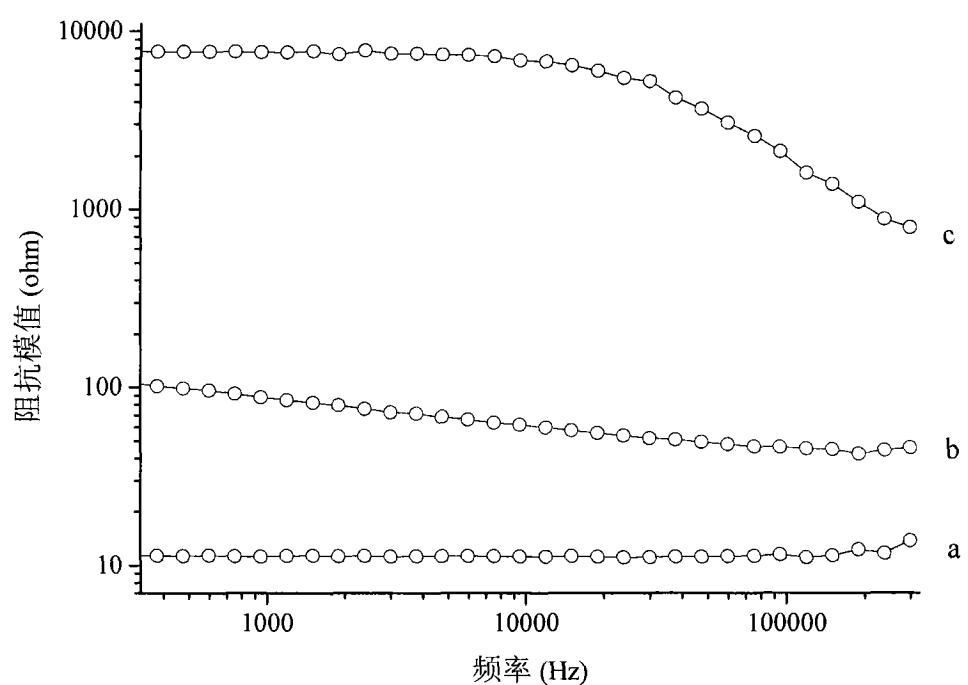


图 2