



用于宣纸书画保护的水性聚氨酯 保护液制备及性能分析

刘洋,李霄峰,张秀梅,马东升,廖旭

(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018)

摘要:以纳米 ZnO 粒子和丙烯酸酯(PA)单体为改性剂,通过乳液聚合法制备纳米 ZnO 粒子/丙烯酸酯改性的水性聚氨酯(PU)保护液,并将其应用于宣纸以模拟书画作品的保护与老化过程。采用 FT-IR、UV-Vis 和接触角测试等手段分析保护液和保护液膜的性能,分析保护液对宣纸微观形貌和作品外观的影响,探究保护液对宣纸的加固和抗老化性能。结果表明:PA 改性降低了保护液的稳定性,增强了保护液膜的耐水性,纳米 ZnO 粒子和 PA 改性则降低了保护液膜的紫外光透过率;保护液对宣纸外观无明显影响,符合书画作品保护液的要求;保护液涂覆具有良好的宣纸加固效果,当保护液中 PA 与 PU 质量比为 50/50 时,宣纸的抗张指数和撕裂指数为 23.26 N·m/g 和 1.51 mN·m²/g,相较空白宣纸增加了 53.2%和 69.7%,同时提高了纸张的抗紫外老化和抗干热老化性能。研究结果可为抗老化书画作品保护液的制备提供有益参考。

关键词: 纳米 ZnO;丙烯酸酯;聚氨酯;保护液;宣纸;书画保护;抗老化

中图分类号: TS79

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 03-0205-09

引文格式:刘洋,李霄峰,张秀梅,等. 用于宣纸书画保护的水性聚氨酯保护液制备及性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(2):205-213.

Reference Format: LIU Yang, LI Xiaofeng, ZHANG Xiumei, et al. Preparation and performance analysis of waterborne polyurethane protective solution for painting and calligraphy protection of Xuan paper[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(2): 205-213.

Preparation and performance analysis of waterborne polyurethane protective solution for painting and calligraphy protection of Xuan paper

LIU Yang, LI Xiaofeng, ZHANG Xiumei, MA Dongsheng, LIAO Xu

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A waterborne polyurethane protective solution modified with nano-ZnO particles/acrylate was prepared via emulsion polymerization method with nano-ZnO particles and acrylate monomer as modifiers. The protective solution was applied to the Xuan paper to simulate the protection and aging of calligraphy and painting works. The properties of the protective solution and film thereof were analyzed by using methods such as FT-IR, UV-Vis, and contact angle tests. The effect of the protective solution on the microscopic morphology and appearance of Xuan paper were tested, and the strengthening and anti-aging properties of the protective solution were explored. The results showed that the modification of acrylate reduced the stability of the protective solution but enhanced the water resistance of the protective solution film, and the modification with nano-ZnO particles and acrylate reduced the UV transmittance of the protective solution film; the protective solution had no significant impact on the appearance of Xuan paper, meeting the requirements for the protection of calligraphy and painting works; the application of

the protective solution effectively strengthened the Xuan paper and when the weight ratio of PA to PU in the protective emulsion was 50/50, the tensile index and tear index of Xuan paper were 23.26 N·m/g and 1.51 mN·m²/g, respectively, which were 53.2% and 69.7% higher than those of blank paper. Meanwhile, the ultraviolet aging resistance and dry heat aging resistance of Xuan paper were improved. The results can provide valuable reference for the preparation of aging-resistant protective solution for calligraphy and painting works.

Key words: nano-ZnO; acrylate; polyurethane; protective solution; Xuan paper; protection of calligraphy and painting works; aging resistance

0 引言

纸张是艺术和文化的重要载体之一,在信息保存与传递过程中起到了至关重要的作用。然而,纸张在保存过程中,会因为一些外部环境因素,例如紫外光、虫害、微生物和潮湿等,发生老化或损坏等现象^[1]。紫外光照射致使纤维素链发生断裂是纸张老化的重要因素,长期被紫外光照射的纸张会泛黄、脆化,同时纸张的机械性能下降^[2],因此在书画作品保护工作中,提高纸张的力学性能和抗紫外性能是显著延长书画作品寿命的主要途径^[3]。

宣纸具有良好的润墨性能,是传统书画的主要材料。在宣纸作品表面涂覆可与纸张纤维发生交联作用的加固保护液是提升宣纸作品强度常用的方法。水性聚氨酯(WPU)是一种水性环保树脂材料,含有氨基甲酸酯基团和羟基,可以与纸张内的纤维素形成氢键,对纸张起到加固作用;同时合成 WPU 的原料含有异氰酸根,易于进行各种改性^[4]。然而,WPU 固化速度慢、耐水性差、热稳定性低的特性限制了其在书画作品保护方面的应用^[5]。丙烯酸酯(PA)拥有更好的耐水性、机械性能及固化速度,与水性聚氨酯具有互补性^[6],两者结合的水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)乳液更加适用于书画作品保护。由于物理混合的 WPUA 乳液存在稳定性不高的问题,通过引入封端剂使水性聚氨酯和丙烯酸酯之间通过化学键相连,是改善乳液稳定性的有效途径。烯丙氧基聚乙醚(APEG)同时拥有羟基和乙烯基,能够分别与聚氨酯和丙烯酸酯反应,使 WPUA 乳液在较高的 PA 添加量下仍能保持稳定,是一种优异的封端剂。

在书画作品保护液的研究中,对保护液的加固性能研究较多,而对保护液的抗紫外老化性能研究较少。纳米 ZnO 粒子是一种多功能纳米材料,具有较好的热稳定性、紫外线吸收能力和抗菌性能^[7]。因此,使用纳米 ZnO 粒子作为紫外屏蔽剂对

WPUA 乳液进行改性,可以使保护液同时具备抗紫外老化功能和加固功能。

本文将纳米 ZnO 粒子和丙烯酸酯作为改性剂,通过乳液聚合法制备纳米 ZnO 粒子/丙烯酸酯改性的水性聚氨酯书画作品保护液,分析保护液与保护液胶膜的结构与性能;然后将制备的保护液应用于宣纸,模拟书画作品的保护与老化过程,探究保护液中丙烯酸酯和聚氨酯的质量比($m(\text{PA})/m(\text{PU})$)对宣纸性能的影响。本文的研究结果可为制备抗老化的书画作品保护液提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

主要材料:纳米氧化锌粒子(ZnO,平均粒径 90 nm±10 nm)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550,质量分数 99%)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,质量分数 99%)、聚丙二醇(PPG, $M_n=1000$,分析纯)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,质量分数 95%)、2,2-双(羟甲基)丙酸(DMPA,质量分数 98%)、1,4-丁二醇(BDO,质量分数 98%)、烯丙氧基聚乙醚(APEG, $M_n=1000$,质量分数 99%)、三乙胺(TEA,分析纯,质量分数 99%)、甲基丙烯酸甲酯(MMA,质量分数 99%)、丙烯酸丁酯(BA,分析纯)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,质量分数 99.5%)购自上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(分析纯,质量分数 99.7%)购自杭州高晶精细化工有限公司;丙酮(分析纯)购自杭州双林化工试剂有限公司;手工生宣纸(定量 34 g/m²)购自安徽泾县。

主要设备:红外光谱仪(Nicolet 5700,美国热电公司);视频接触角测量仪(DSA 20,德国 Kruss 公司);紫外可见分光光度计(Carry 60,美国安捷伦);激光粒度仪(ZetaSizer Nano-ZS90,英国 Malvern 公司);扫描电镜(Sigma 300,德国蔡司);电脑测控抗张试验机(DC-KZ300C,四川长江造纸仪器有限公司);撕裂度测定仪(J-SLY1000A,四川长江造纸仪器有限公司);白度测定仪(YQ-Z-48B,杭州轻通仪

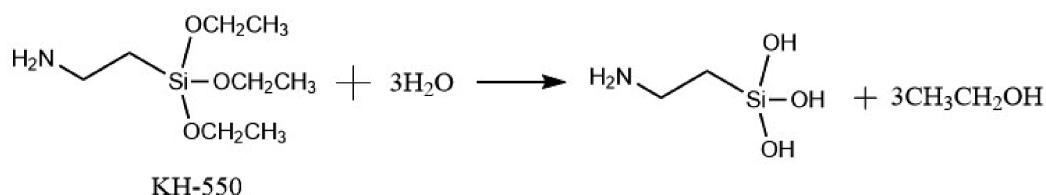
器开发公司);高速台式离心机(T616-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)。

1.2 实验方法

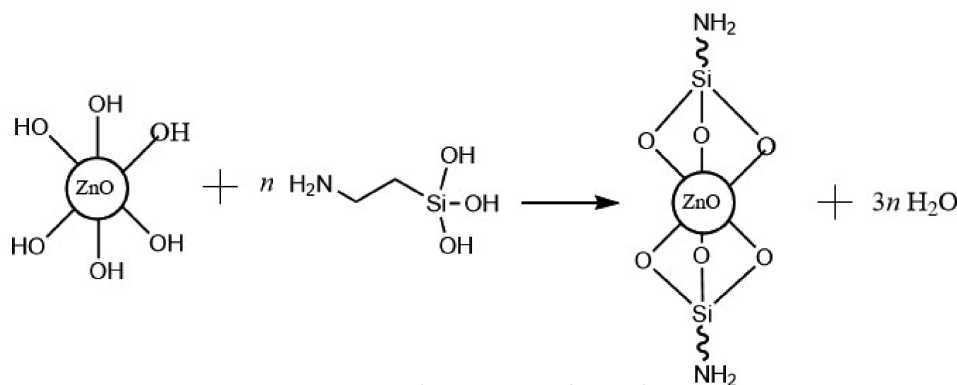
1.2.1 改性纳米 ZnO 粒子的制备

用量筒量取 15 mL 去离子水和 30 mL 无水乙醇置于 250 mL 三口烧瓶中,加入 1.00 g 纳米 ZnO 粒子,调节溶液 pH 值为 8~9,超声分散 30 min;然后将 5 mL KH-550 均匀分散于 20 mL 无水乙醇中,用恒压滴液漏斗将 KH-550/乙醇溶液缓慢加入

到纳米 ZnO 粒子分散液中,在 80 °C 下于装有冷凝装置的三口烧瓶内反应 8 h;将反应后的纳米 ZnO 粒子分散液分别用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 3 次;接着将洗涤后的沉淀在 60 °C 真空干燥箱中真空干燥 4 h,研磨,得到 KH-550 改性的纳米 ZnO 粒子,封装备用。KH-550 改性纳米 ZnO 粒子的原理如图 1 所示,首先硅烷偶联剂 KH-550 通过水解反应得到硅醇,然后硅醇与纳米 ZnO 脱水缩合得到改性的纳米 ZnO 粒子。



(a) 硅烷偶联剂KH-550的水解反应



(b) 纳米ZnO的脱水缩合反应

图 1 KH-550 改性纳米 ZnO 粒子的原理

1.2.2 纳米 ZnO/丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备

WPU 的合成在 250 mL 四口烧瓶中进行,烧瓶装有搅拌器、回流冷凝器,反应时有氮气保护。将 10.49 g IPDI 于 110 °C 下真空干燥 2 h 除去水分,加入 0.06 g 硅烷偶联剂 KH-550 改性后的纳米 ZnO 粒子,85 °C 下反应 2 h;用恒压滴液漏斗缓慢加入 16.20 g PPG,滴加几滴 DBTDL 作为催化剂继续反应 2 h;反应体系降温至 75 °C,加入 1.17 g DMPA 和 0.59 g BDO 进行扩链反应,反应 4 h;加入 7.32 g APEG 反应 2 h 进行封端;反应体系降至 40 °C,滴加适量 TEA 中和,中和时间为 1 h;扩链反应阶段根据反应物的黏度加入适量丙酮进行调节;反应体系降至室温后,加入去离子水高速搅拌(约 1200 r/min)乳化 30 min,得到固含量 30% 的水性聚氨酯,常温下封存备用。

在 250 mL 的四口烧瓶中加入上述制备的 WPU 40.00 g,按比例加入不同质量的 BA 和 MMA 常温搅拌 1 h;接着将反应体系升温至 75 °C,

并在 3 h 内缓慢滴加质量分数为 0.1% 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液;将反应体系升温至 80 °C,反应 4 h,加去离子水调节固含量为 15%,得到纳米 ZnO 粒子/丙烯酸酯改性 WPU 乳液。WPUA 的合成反应方程式见图 2。

1.2.3 保护液膜的制备

取 20 mL 制备的保护液倒入聚四氟乙烯板模具中,于 25 °C 下干燥 72 h 使其自然成膜,然后置于 60 °C 烘箱中处理至膜可以顺利揭下,制成厚度约为 1 mm 的膜。

1.2.4 宣纸的处理

将外购宣纸裁剪为长 200 mm、宽 160 mm 的样品,置于 50 °C 烘箱中干燥 30 min 作为原纸;将纸样置于保护液中浸泡 3 min,取出后在室温下悬挂 2 h,放入烘箱中干燥至恒重,封装保存。

1.2.5 宣纸的紫外光老化实验

将原纸与保护液处理后的纸样放入自制的紫外老化箱中,调节光源高度使纸样距离光源约 10 cm,光源为 254 nm 紫外光,照射时长 72 h。

1.2.6 宣纸的干热老化实验

实验参照《纸和纸板的干热加速老化》(GB/T

464—2008)进行,将原纸和处理后的纸样放入恒温干燥箱中,老化温度 105 ℃,老化时间 72 h。

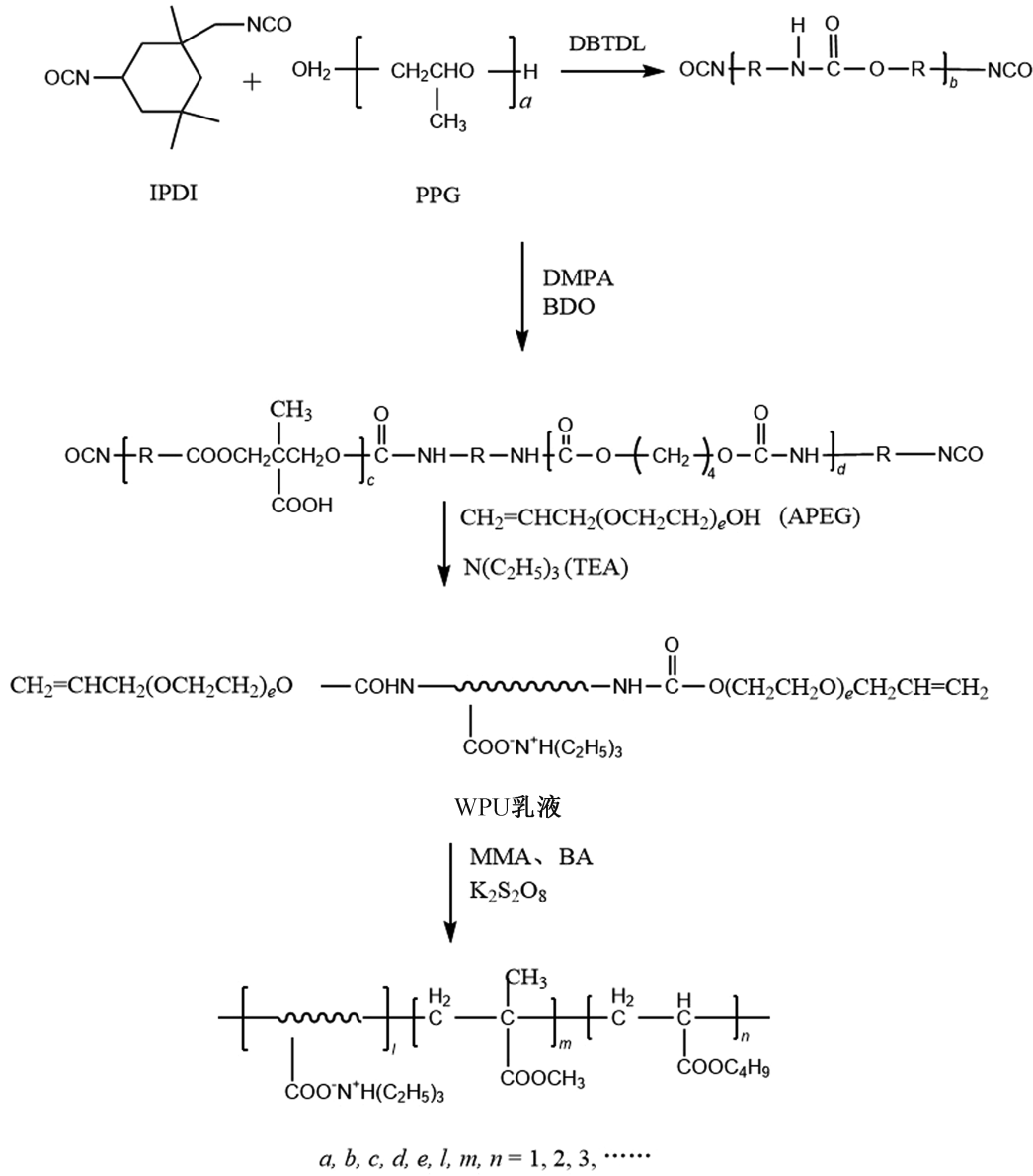


图 2 WPUA 的合成过程图

1.2.7 可逆性实验

保护液的可逆性是指对使用保护液后的书画作品采取洗脱操作后,可以使之回到使用保护液前的状态,是评价保护液的指标之一。将涂覆保护液并干燥后的宣纸作品置于丙酮中,浸泡 4 h 洗去宣纸上的保护液,取出后在室温下悬挂晾干,观察宣纸作品的外观,并与涂覆保护液之前的宣纸作品进行对比。

1.3 保护液和保护液膜的性能表征

1.3.1 保护液胶膜的红外光谱

利用红外光谱仪对保护液膜进行傅里叶红外光谱测试,分析保护液膜的结构和官能团,测试的范围为 4000~500 cm⁻¹,扫描次数为 32。

1.3.2 保护液胶膜的接触角

采用视频接触角测量仪对保护液膜进行接触角

分析,每个保护液膜取 6 个样进行测量,取平均值为最终的接触角。

1.3.3 保护液胶膜的紫外可见光透过率

利用紫外可见分光光度计对不同丙烯酸酯添加量的保护液膜进行紫外可见光透过率测试分析;波长 200~800 nm,扫描速率 200 nm/min。

1.3.4 保护液的粒径

使用激光粒度仪对制得的保护液进行粒径测试分析,将不同丙烯酸酯含量的保护液稀释至 1%并超声分散 15 min 后进行测试,测试温度 25 ℃,每个样品测量 3 次后取平均值。

1.3.5 保护液的稳定性

将保护液在 250 mL 透明大口瓶中密封,存放在干燥阴凉处 1 个月以上,观察保护液是否出现分层和沉淀现象。

1.4 宣纸性能表征与测试

1.4.1 纸张微观形貌

使用扫描电镜对未处理的宣纸和保护液处理后的宣纸进行微观形貌分析。

1.4.2 纸张白度

依照《纸和纸板 CIE 白度的测定,C/2°(室内照明条件)》(GB/T 22879—2008),将待测纸样裁剪为长 750 mm 宽 150 mm 大小,用白度测定仪测定纸样的 R_{457} 白度,多次测量后取平均值。

1.4.3 纸张抗张强度

依照《纸和纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(20 mm/min)》(GB/T 12914—2018),将纸样裁剪为长 160 mm 宽 15 mm 大小,调整电脑测控抗张试验机夹距为 90 mm,测试至试样断裂,记为抗张强度,多次测量后取平均值。

1.4.4 纸张撕裂强度

依照《纸和纸板撕裂度的测定》(GB/T 455—2002),将纸样裁剪为长 63 mm 宽 50 mm 大小,使用撕裂度测定仪测试纸样撕裂强度,一次撕裂测试使用 4 张纸样,多次测量后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 保护液和保护液膜的性能分析

2.1.1 保护液的稳定性分析

表 1 是聚氨酯组分为 12.00 g 时加入不同比例丙烯酸酯单体制备的乳液的配方和性能。其中,丙烯酸酯单体 MMA 和 BA 用量比为 3:2。由表 1 可以看出,随着丙烯酸酯含量的增加,乳液粒径逐渐增大,粒径分布变宽,乳液逐渐变得不透明,乳液的稳定性也随之下降。当 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 时,乳液的平均粒径为 108.6 nm,乳液静置 1 个月后出现沉淀。亲水扩链剂 DMPA 为聚氨酯提供—COOH 亲水基团,为预聚体提供自乳化能力,同时能够让聚氨酯均匀地分散在水中,为乳液提供稳定性。随着 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 的增大,由于 PA 单体为疏水性,WPUA 中的亲水基团占比不断减小,为了维持乳液的稳定性,小粒子之间相互结合以获得足够的亲水基团稳定分散在水中,乳液粒径逐渐变大^[8]。乳液粒径过大不利于保护液的存储和应用,因此不宜继续增大乳液的 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 。

表 1 WPUA 复合乳液的配方与性能

样品名称	$m(\text{PA})/m(\text{PU})$	乳液外观	稳定性(1 个月)	平均粒径/nm	分散系数
WPUA0	30/70	微透明泛蓝光	稳定	63.9	0.143
WPUA1	30/70	微透明泛蓝光	稳定	70.7	0.179
WPUA2	35/65	微透明泛蓝光	稳定	83.0	0.243
WPUA3	40/60	乳白色	稳定	90.5	0.276
WPUA4	45/55	乳白色	少量沉淀	103.7	0.296
WPUA5	50/50	白色	有沉淀	108.6	0.382

注:样品 WPUA0 是合成过程中没有添加纳米 ZnO 的乳液。

2.1.2 保护液膜接触角分析

保护液涂覆在宣纸上之后可以在纸张表面形成一层保护液膜,为研究保护液膜的耐水性能,对不同 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 的胶膜进行接触角测试。WPU 成膜后因为分子链上存在亲水基团导致耐水性能不佳,加入 BA 和 MMA 可以改善保护液膜的耐水性^[9]。图 3 显示不同 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 保护液膜的接触角,随着保护液 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 的增大,保护液膜的接触角不断增大,当 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 时,保护液膜的接触角为 101.4°。疏水基团的数量和大分子间的作用力可影响 WPUA 膜的疏水性,MMA 和 BA 与封端剂反应后连接到聚氨酯链段上,分子链变长、疏水链段增加是保护液膜耐水性提高的主要原因^[10]。

2.1.3 保护液膜的红外光谱分析

图 4 是 WPUA 膜、PPG 和 IPDI 的红外光谱

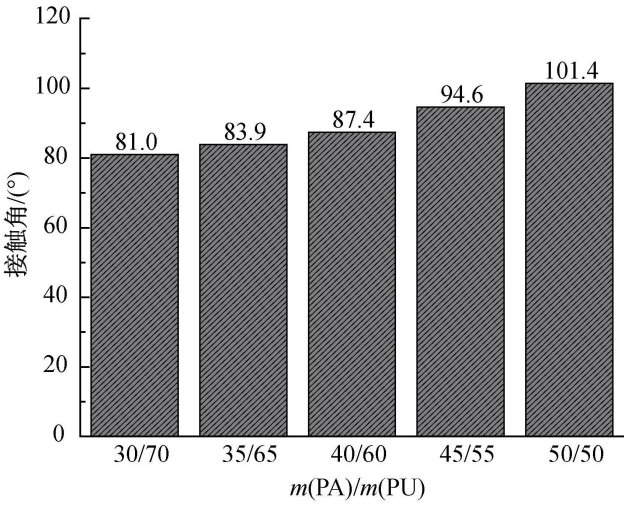


图 3 不同 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 的 WPUA 膜的水接触角

图。从图 4 的 WPUA 谱图可见:IPDI 在 2260 cm^{-1} 左右的异氰酸酯基团(—NCO)特征峰和 PPG 在 3500 cm^{-1} 左右的羟基(—OH)特征峰消失,说明 IPDI 中的—NCO 基团和 PPG 中的—OH

基团已经全部反应; 3328 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰, 1727 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯基团 (—NHCOO—) 和 PA 中的羰基 (C=O) 伸缩振动峰, 1541 cm^{-1} 附近为 —NHCOO— 的吸收峰, 1244 cm^{-1} 附近为氨酯基中 C—O—C 的伸缩振动峰, 说明成功合成了水性聚氨酯。MMA 和 BA 的吸收峰出现在 1453 cm^{-1} 和 962 cm^{-1} 左右, 同时在 844 cm^{-1} 左右出现了 PA 的特征峰 $\text{—OC}_4\text{H}_9$, 说明成功合成了 WPUA^[11]。

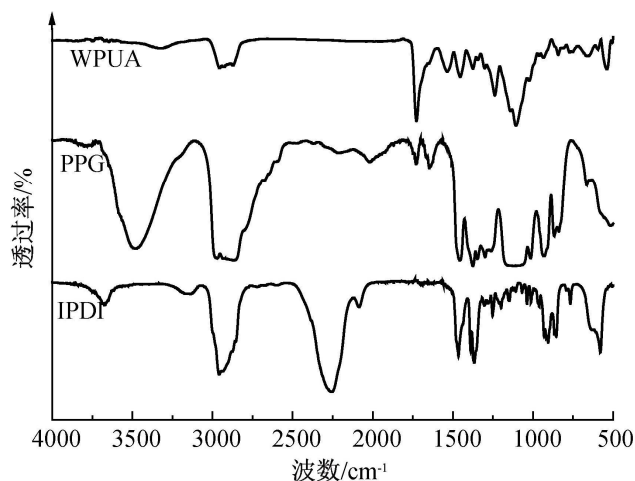


图4 WPUA膜、PPG、IPDI的红外光谱图

2.1.4 WPUA膜的紫外可见光透过性分析

根据保护液的抗紫外作用机理, 通过测试保护液膜的紫外光透过率可以判断保护液涂覆宣纸后的抗紫外老化效果。图5为不同丙烯酸酯添加量的保护液膜的紫外可见光透过率谱图。在可见光区域 ($400\sim760\text{ nm}$), 随着膜中 PA 添加量的上升, 透过率逐渐下降, 这是因为乳液的粒径增大, 成膜后的透明度下降, 直接对可见光产生了屏蔽作用^[12]。在近

紫外光区域 ($200\sim400\text{ nm}$), 纳米 ZnO 粒子对长波紫外线 (UVA, $320\sim400\text{ nm}$) 和中波紫外线 (UVB, $280\sim320\text{ nm}$) 的屏蔽效果较好, 不同保护液膜在这个波段的透过率均在 30% 以下, 而未添加纳米 ZnO 粒子的保护液膜的透过率在 50% 左右, 说明纳米 ZnO 粒子增强了保护液的紫外屏蔽功能^[13]。

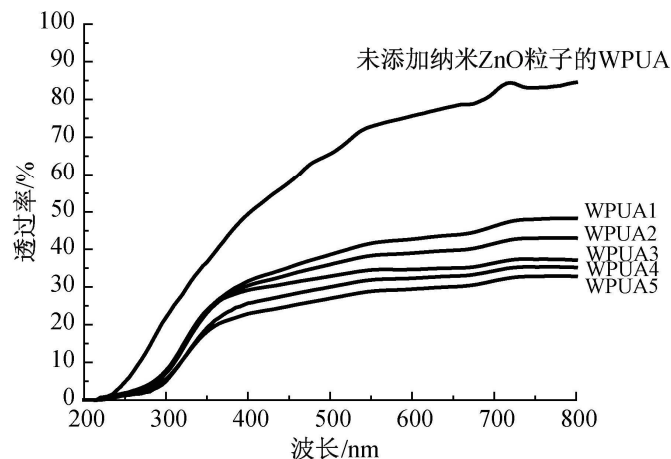
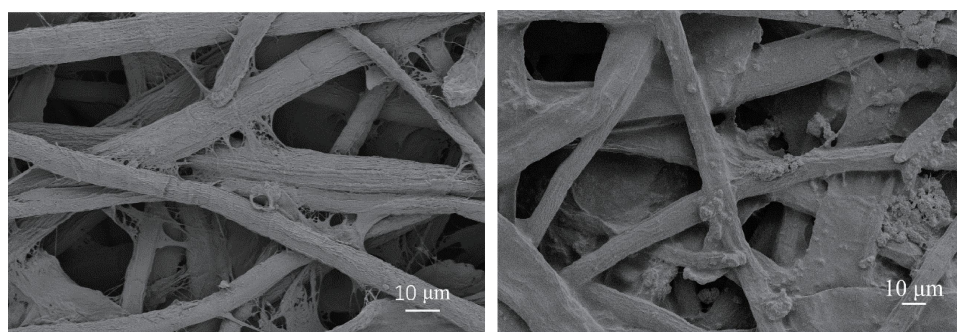


图5 WPUA膜的紫外可见透过光谱图

2.2 保护液对宣纸微观形貌和作品外观的影响

宣纸被保护液涂覆前后的 SEM 图如图6所示。从图6中可以看出: 未处理的宣纸纤维表面纹路清晰, 纤维之间有丝线相连; 保护液处理后的宣纸纤维纹路较浅, 表面光滑, 说明保护液成功包裹住了纤维并在表面形成了一层保护膜; 保护液处理后, 纤维间的空隙得到了一定程度上的填充, 纤维在保护液作用下也发生了交联; 纤维上分布着纳米 ZnO 粒子。保护液膜的形成可以增强纤维间的结合力, 防止纤维发生断裂, 同时可以减少外界因素对纤维的损害, 这是纸张机械强度提高和抗老化能力增强的主要原因^[14]。



(a) 未处理的宣纸

(b) 保护液处理后的宣纸

图6 未处理的宣纸和保护液处理后的宣纸的 SEM 图

图7为宣纸作品经过不同方式处理后的外观图。对比图7(a)未处理的宣纸和图7(b)保护液处理后的宣纸, 发现保护液涂覆后字迹无明显变化, 没有发生明显的图案遮盖和洇墨现象; 图7(c)为纸张抗水性测试的宣纸作品外观, 水滴可以在处理后的宣纸上保持相当长的时间而不润湿纸张, 其抗水性优

于未处理的宣纸, 说明纸张表面形成的保护液膜可以有效阻止水分的渗透; 图7(d)为可逆性实验后的宣纸作品外观, 结合表2中未涂覆保护液的宣纸和进行可逆性实验后的宣纸的白度分别为 74.2%、74.0%, 说明用丙酮洗去保护液后没有对宣纸作品的外观造成明显的影响, 保护液的可逆性良好。



图 7 宣纸作品外观图

表 2 宣纸可逆性实验前后的白度

纸样	未处理宣纸	保护液处理后的宣纸	可逆性实验后的宣纸
白度/%	74.2	69.8	74.0

2.3 保护液对宣纸的加固和抗老化性能分析

宣纸内部的纤维素和半纤维素组分在干热条件或紫外光照射下极易发生氧化,使纸张变黄,纸张机械强度下降。本文通过对宣纸进行加速干热老化实验和紫外老化实验来模拟书画作品在存放过程中的老化过程,测试了空白宣纸老化实验前后的抗张指数、撕裂指数和白度。由表 3 可得,空白宣纸经过干热老化后,白度损失率为 26.7%,抗张指数损失率为 32.1%,撕裂指数损失率为 44.9%;经过紫外老化后,白度损失率为 34.2%,抗张指数损失率为 53.3%,撕裂指数损失率为 64.1%。

表 3 空白宣纸老化前后的白度、抗张指数和撕裂指数

纸样处理	白度/%	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)	撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹)
未老化处理	74.2	15.18	0.89
干热老化	54.4	10.32	0.49
紫外老化	48.8	7.09	0.32

图 8 (a)为涂覆保护液的宣纸老化前后白度的变化,从图中可以看出:较高的 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 会降低涂覆后宣纸的白度;保护液涂覆后白度下降幅度较小,不影响纸张外观。当保护液的 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 时,处理后的宣纸干热老化后白度

为 65.4%,损失率为 3.9%;紫外老化后白度为 60.4%,损失率为 11.3%。随着 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 的增大,干热老化后的白度不断增大,这是因为丙烯酸酯的热稳定性高于水性聚氨酯^[15];紫外老化后, $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 对白度无明显影响,损失率都在 11%左右。

图 8 (b)和(c)为涂覆保护液的宣纸老化前后抗张指数和撕裂指数的变化,从中可以看出:随着保护液中 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 的提高,宣纸的抗张指数和撕裂指数增加;当保护液 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 时,加固效果最好,此时涂覆后的宣纸的抗张指数和撕裂指数是 23.26 N·m/g 和 1.51 mN·m²/g,相较空白宣纸增加了 53.2%和 69.7%。涂覆保护液的宣纸力学性能优于空白宣纸,说明保护液被填充在纸纤维中,起到一定的联接作用,使纤维之间的结合力增大,同时在纸表面形成薄膜,纸张抵抗外力冲击的能力增强,提高了纸张的机械强度。

当保护液 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 时,处理后的宣纸干热老化后的抗张指数和撕裂指数最大,分别为 17.61 N·m/g、1.22 mN·m²/g,损失率为 24.3%、19.6%;紫外老化后的抗张指数和撕裂指数也达到最大,分别为 20.46 N·m/g、1.25 mN·m²/g,损失率为 12.0%、17.0%。与表 3 中空白宣纸老化后的数据对比,涂覆保护液可以有效降低紫外老化和干热老化对纸张带来的损伤。保护液中丙烯酸酯用量增加可以提高抗老化能力,但进一步增加丙烯酸酯的比例将使乳液的稳定性下降。

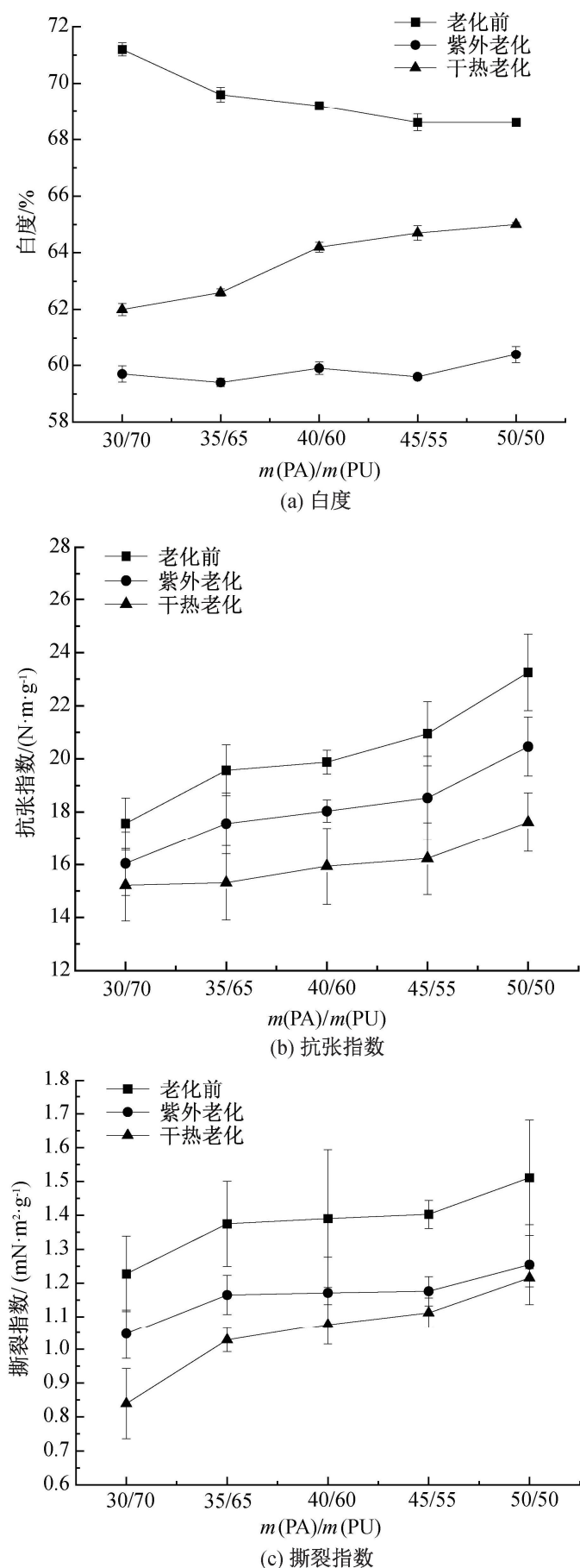


图8 不同 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 保护液涂覆的宣纸老化实验前后的性能变化

3 结论

本文使用纳米 ZnO 粒子和丙烯酸酯作为改性剂,通过乳液聚合法制备了用于宣纸书画的水性聚

氨酯保护液,分析保护液与保护液胶膜的结构与性能,并将制备的保护液应用在宣纸上模拟书画作品的保护与老化过程,系统分析宣纸在老化实验前后的性能变化,所得主要结论如下:

a)保护液的 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 增加会使聚合物粒径增大,稳定性下降,保护液膜的接触角增大。当保护液中 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 时,乳液粒径为 108.6 nm,保护液膜的接触角为 101.4° ,胶膜的疏水性良好。经纳米 ZnO 和 PA 改性的 WPU 胶膜紫外光透过率都在 30% 以下,保护液拥有良好的紫外光屏蔽能力。

b)宣纸作品在涂覆保护液之后外观无明显变化,没有出现文字遮盖现象;水滴滴在经保护液涂覆的宣纸表面后,不会润湿宣纸;宣纸作品经可逆性实验后外观没有明显变化。说明保护液对宣纸作品外观无明显影响,保护液的抗水性能和可逆性良好,符合书画保护液的要求。

c)随着丙烯酸酯用量的增加,保护液的抗水性、加固性能和抗老化性能增加,但继续增加丙烯酸酯用量会导致乳液稳定性下降,因此保护液丙烯酸酯与聚氨酯的最佳质量比是 50/50。宣纸经 $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 的保护液涂覆后,抗张指数和撕裂指数分别为 $23.26 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 和 $1.51 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,相较空白宣纸增加了 53.2% 和 69.7%。保护液对宣纸有良好的加固效果。涂覆保护液后纸张白度降低了 5.6%,不影响外观。

d)保护液涂覆后的宣纸的抗老化能力相较于空白宣纸有了很大的提高, $m(\text{PA})/m(\text{PU})$ 为 50/50 的保护液处理的宣纸在干热老化后的白度、抗张指数、撕裂指数分别为 65.0%、 $17.61 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 、 $1.22 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,与空白宣纸干热老化后对比,分别提高了 19.4%、70.6%、149.0%,说明涂覆保护液可以降低干热老化对纸张带来的损伤;经紫外老化后涂覆保护液的宣纸的白度、抗张指数、撕裂指数分别为 60.4%、 $20.46 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 、 $1.25 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,与空白宣纸对比,分别提高了 23.8%、188.6%、290.6%,说明涂覆保护液可以降低紫外光老化对纸张带来的损伤。这表明保护液在抗紫外老化和干热老化方面有很好的效果,对书画作品的保护具有积极作用。

纳米 ZnO/PA 改性 WPU 保护液可以从多方面对宣纸书画作品进行保护,增强宣纸书画作品的力学性能、抗水能力和抗老化性能,同时对宣纸书画作品外观无明显影响,符合书画作品保护液

的要求。研究结果可为抗老化水性聚氨酯基书画作品保护液的研究和应用提供有益参考,对保护液进一步进行安全评估后可实际应用于书画作品保护工作中。

参考文献:

[1] 夏蔓,李豪豪,张力源,等. 纳米 SiO₂/水性聚氨酯复合液的制备及其在模拟纸质文物保护中的应用[J]. 中国造纸, 2023, 42(1): 51-58.

[2] Ma X, Halim A, Li X, et al. Performance assessment of nanocellulose hydroxypropyl methyl cellulose composite on role of nano-CaCO₃ for the preservation of paper documents[J]. Paper and Biomaterials, 2022, 7(2): 1-9.

[3] Zhang X, Yan Y E, Yao J J, et al. Chemistry directs the conservation of paper cultural relics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 207: 110228.

[4] Li K B, Shen Y D, Fei G Q, et al. Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 146-154.

[5] Tsupphayakorn-aeek P, Suwan A, Tulyapitak T, et al. A novel UV-curable waterborne polyurethane-acrylate coating based on green polyol from hydroxyl telechelic natural rubber [J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 163: 106585.

[6] Li G, Tan Y, Li Z J, et al. Advances in waterborne

polyurethane matting resins: A review[J]. Applied Surface Science Advances, 2024, 19: 100557.

[7] 夏月,孙辉,于斌. ZnO/CS@M-PP 复合熔喷材料的制备及其抗菌抗紫外性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(6): 674-680.

[8] 孙若楠,张晶书,洪成宇,等. 交联网络的构建及其对 WPUA 性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2022, 37(5): 24-27.

[9] Yi T F, Ma G Z, Hou C Y, et al. Polyurethane-acrylic hybrid emulsions with high acrylic/polyurethane ratios: Synthesis, characterization, and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(8): 44488.

[10] 朱乐平,李明明,邓剑如. 水性聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的制备及性能研究[J]. 中国涂料, 2022, 37(9): 15-21.

[11] 伊廷法. 水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液的合成、表征与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017: 25-36.

[12] 陈佳琪,夏蔓,李豪豪,等. 水性聚氨酯复合加固液的制备及涂覆宣纸抗紫外光老化性能研究[J]. 中国造纸, 2022, 41(9): 74-80.

[13] 张金猛,张秀梅,郭大亮,等. 木质素/TiO₂ 复合纳米颗粒合成及纳米纤维素基紫外屏蔽膜制备[J]. 中国造纸, 2021, 40(5): 16-22.

[14] Zhang J J, Qi Y P, Shen Y F, et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose-acrylate-OvPOSS graft copolymer and its application in paper protection[J]. Materials Science, 2023, 29(1): 58-64.

[15] Wei J, Ma Y C, Cai Y Q, et al. Synthesis of high-toughness waterborne polyurethane utilizing self-emulsifying CO₂-based polyols[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107167.

(责任编辑:刘国金)