

特约专栏

# 石质文物保护用有机硅材料的 防开裂问题研究进展

罗宏杰<sup>1,2</sup>, 刘 溶<sup>1</sup>, 黄 晓<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 古陶瓷国家重点实验室, 上海 200050)

(2. 上海大学, 上海 200444)

**摘 要:** 由于石质文物具有特殊的结构, 所以易遭受来自环境的侵蚀。有机硅是常用的石质文物保护材料, 它作用于基体孔隙, 凝胶化, 增强矿物粒子间作用力, 可提高石质基体耐候性能, 起到一定的加固作用。然而, 有机硅材料作用在基体上后, 在干燥收缩过程中常常发生开裂, 这样反而加速石质基体受到的水盐破坏, 严重时甚至造成基体的崩解。对有机硅进行化学改性可以在一定程度上抑制这种开裂, 如添加弹性链段, 添加纳米粒子, 通过增大保护材料弹性模量或降低有机硅收缩过程中的毛细应力, 可以起到一定的防开裂效果。简要回顾了有机硅运用于石质文物保护的历史, 阐述了凝胶化干燥过程中的开裂机理, 对近些年来防开裂的探索进行了分析。同时展望了不开裂的复合保护材料的应用前景, 为今后的石质文物保护材料研究提供了思路。

**关键词:** 有机硅; 石质文物保护; 防开裂; 纳米粒子

**中图分类号:** K854.3; TQ264.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)11-0001-08

## Progress in Research of Crack-Free Organosilane Consolidants for Stone Conservation

LUO Hongjie<sup>1,2</sup>, LIU Rong<sup>1</sup>, HUANG Xiao<sup>1</sup>

(1. Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics, State Administration for Cultural Heritage,  
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Stone relics tend to be corroded by environment, due to their special porous structures. Organosilane consolidants are frequently used in protecting stone relics. The gels formed in stone porous by organosilanes can enhance strength of stone and improve its resistance to weathering. However, it is known that the resulting silica gel tends to develop cracks inside the stone as the gel shrinks during aging and drying, which may accelerate the erosion from environment and lead to serious problems. Modifying of organosilanes may control the issue to certain extent, by adding flexible segments or nanoparticles for instance. In this report, we first give a brief review on the history of development and use of organosilanes as consolidants and then demonstrate the possible mechanisms of gel cracking during drying and aging, and further discuss potential ways of obtaining crack-free silicate consolidants.

**Key words:** organosilane; stone conservation; crack-free; nanoparticle

### 1 前 言

石质文物是文化遗产的重要组成部分, 是考古学的重要资料, 国家的珍贵财富, 是社会文明的重要载体。石质文物主要包括石碑、石塔、石窟寺、古建筑等, 由于其疏松多孔的结构特点, 以及以碳酸盐或硅酸盐为

主要组成, 所以易受到来自环境中水、盐、风等作用的不利影响。随着近年来工业的发展, 环境污染和酸雨对石质古迹的破坏也日趋严重, 如果不采取有效的保护措施, 这些珍贵的文物将不复存在<sup>[1]</sup>。石质文物一般分布在室外且不可移动, 不能像室内或馆藏文物一样可以人为调控环境来达到保护的目, 相对可取的办法是在文物表面施加一层保护材料, 迅速达到加固防护的目的, 进而争取进行长久的保护, 保护材料的选择和保护技术的研究一直是国际文化遗产保护领域的关注热点。

一般来说, 要求石质文物保护材料粘度低、渗透性

收稿日期: 2012-05-25

基金项目: 科技部 973 计划项目(2012CB720904、2012CB720901)

第一作者及通信作者: 罗宏杰, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.11.01

好、耐候性好,与文物基体应有较好的粘结力、附着力和相容性,有一定的可逆性,无毒、环境友好,不改变文化遗产外观。另外,考虑其劣化过程中可能发生的性质变化,材料发生老化后不应产生对文物有破坏作用的新物质。就目前而言,国际上还没有一种保护材料能达到完美的持久保护效果。尽管如此,有机硅类材料以其高渗透性、与石材相容性好且对紫外照射稳定的优点,从各类保护材料中脱颖而出,在石质文物保护中得到了广泛的研究和应用,被认为是目前最有前景的保护材料之一<sup>[2]</sup>,至今已使用一个多世纪。各种商用防护剂中以正硅酸乙酯 (TEOS) 及其低聚体使用最为广泛,该材料粘度低,易渗透到多孔的石质文物中,作用于石材上与环境水汽反应聚合,生成的胶态的硅在岩石孔结构中沉积,或者与亲水石材中的羟基反应,生成稳定的 Si-O-Si 键,起到砂岩中原有胶结物的作用,增强矿物粒子间作用力,从而明显增强原劣化石材的强度,起到很好的加固保护作用<sup>[3]</sup>。

本文简要回顾了有机硅运用于石质文物保护的历史,从有机硅的作用机理入手,解析保护材料的开裂问题,讨论关于改善开裂的研究,总结防开裂手段,为今后的石质文物保护材料研究提供思路。

## 2 有机硅的应用

烷氧基硅烷类材料包括一系列单体和低聚体,如正硅酸乙酯 (TEOS)、Conservare OH 等,用于文物保护已有一个多世纪的历史<sup>[4]</sup>,从 1861 年 Hoffman<sup>[5]</sup> 使用硅酸乙酯保护石头开始,到 20 世纪 20 年代硅酸乙酯用于石质文物保护成为主流材料,有机硅的应用案例越来越多<sup>[6]</sup>。1947 年英国 Thomson-Houston 公司首次使用烷基烷氧基硅烷材料<sup>[7]</sup>,聚硅氧烷取代硅酸酯类做保护材料。70 年代末德国和美国研究了基于正硅酸乙酯 (TEOS) 和甲基三乙氧基硅烷 (MTMOS) 的保护材料,Wacker OH 和 Wacker H 公司成功地实现了制品的商品化<sup>[8]</sup>。

在有机硅材料的使用中常被提到的两大特性是低粘度和形成 Si-O-Si 键的能力<sup>[9]</sup>。以一种最常用的商品化保护剂配方 Conservare OH (~74% TEOS, 25% 甲基乙基酮, ~1% DBTL 催化剂)<sup>[2]</sup> 为例,20 °C 时粘度约为 2 mPa·s,仅仅是水的 2 倍<sup>[10]</sup>。低粘度使保护溶液易于渗透到多孔的石质基体中,具有一定的加固深度。Zendri 等<sup>[11]</sup> 通过压汞实验发现纳米硅溶胶改性后的 TEOS 保护剂渗到砂岩中后改变了样品的孔分布,证明其有很好的渗透能力。Si-O-Si 键键能较大为 422.5 kJ/mol,键合作用强,具有一定的热稳定性、抗氧化性、光稳定性和好的耐候性<sup>[9]</sup>,这与大多数有机树脂类保护剂不

同,有机硅类材料非常适用于户外文物保护。

最近 20 年,研究人员越来越多地关注到有机硅使用中的一些缺陷,一是与钙基石头的相容性并不令人满意,对钙基缺乏键合作用<sup>[12]</sup>。Wheeler 等<sup>[13]</sup> 用 MTMOS 分别作用于富含石英的砂岩和钙基大理石,结果表明,砂岩的模量、强度增长明显,大理石性能变化不大。Weiss 等<sup>[14]</sup> 通过化学改性得到多羟基的钙基石头表面的结果表明,新的基体表面有羟基,能与有机硅聚合,生成 Si-O-C 键,同样具有加固作用。缺点之二是保护材料的脆性,导致材料渗透到基体中之后在凝胶化干燥的过程中发生开裂<sup>[15]</sup>,引起一系列问题。

## 3 有机硅的开裂

### 3.1 开裂机理分析

#### 3.1.1 毛细应力

在文物现场通常采用喷涂、涂刷或注射工艺,实验室常对样品进行浸泡处理,尽管不同的工艺对保护效果均有影响<sup>[16]</sup>,但是都要求保护材料通过毛细作用渗透到石质基体中一定深度,产生一定附着力,这样才能提供足够的保护强度。有机硅起保护作用时的水解和缩聚问题已有较多研究,而凝胶化和干燥过程却少为人关注。

保护剂作用于石质基体后自然干燥,溶剂蒸发,形成半月形的弯曲界面,如图 1 所示。

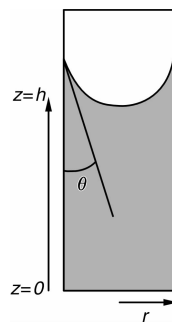


图 1 溶剂蒸发液面弯曲,与孔壁形成接触角

Fig. 1 Liquid rising in a capillary with radius  $r$ , a contact angle with the wall equal to  $\theta$

此时液体内部产生负压,若凝胶填充于砂岩的柱状孔隙中,其各个方向上的受力等于毛细压力<sup>[17]</sup>,如式(1)。用 Young-Laplace 方程表示毛细压力如式(2):

$$\partial_r = \partial_z = -p_c = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_p} \quad (1)$$

$$P_{\max} = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_p} \quad (2)$$

式中:  $R$  和  $z$  分别为径向和轴向压力,  $\gamma_{LV}$  为气液界面张力,  $\theta$  为接触角,  $r_p$  为凝胶孔径。

毛细压力与孔径、气液表面张力和接触角有关,毛

细压力梯度表达式见式(3), 随着蒸发的进行, 这个梯度增大, Mosquera 等<sup>[18]</sup>发现毛细压力梯度而非毛细压力绝对值是造成开裂的主要原因, 这种现象带来的变化由凝胶的收缩来平衡。当压力梯度达到一定程度时, 将导致凝胶即保护材料本身的开裂<sup>[19-20]</sup>。由式(3)可知, 毛细压力梯度与凝胶孔径  $r$  成反比, 这与实验结果是一致的。Scherer 等<sup>[21]</sup>用激光弯曲试验(Beam-Bending)测一种 TEOS 基商品配方 WackerOH (TEOS < 50%) 湿凝胶的孔径, 结果表明, TEOS 基凝胶网络的小孔 ( $\sim 3.6$  nm) 是引起高毛细应力的原因。Mosquera 等<sup>[22]</sup>用压汞法(MIP)研究凝胶的收缩行为, 发现凝胶孔太小汞侵入困难。值得说明的是, 石质文物保护材料研究中常用的 MIP 测孔方法不能来说明凝胶的孔结构, 但可以预测凝胶的收缩行为, 而 TEOS 凝胶的极小孔径同样解释了其干燥过程中的高毛细压力值。

$$\nabla p = \frac{p_{\text{cap}} - p_{\text{atm}}}{h} = - \frac{2\gamma_{\text{LV}} \cos(\theta)/r}{h} \quad (3)$$

### 3.1.2 其他原因

除了毛细作用, 缩聚反应的产物——水和乙醇的挥发带来的收缩也是造成开裂的原因, 这是不可避免的物理现象。图 2 显示了凝胶材料的宏观开裂状况<sup>[23]</sup>。

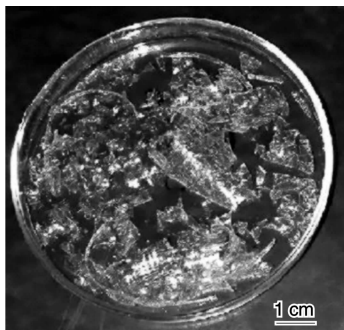


图 2 Conservare OH 凝胶在培养皿中开裂

Fig. 2 Cracked gel from Conservare OH on a glass substrate

有机硅类保护剂的高固含量(Conservare OH 固含量( $\varphi$ )达 46%)也可能加速干燥过程中的开裂。Evans 等<sup>[24]</sup>发现了临界厚度的存在, 保护材料凝胶膜低于这个厚度时不可能开裂, 此时产生裂纹需要的应变能小于裂纹本身的界面能, 大于这个厚度时裂纹则不可避免。醇盐的氧化物凝胶膜临界厚度为  $1 \mu\text{m}$ <sup>[25]</sup>。实际上, 石质基体内部凝胶的开裂是非常常见的, 在矿物粒子边界处凝胶膜相对较厚, 故更易开裂, 如图 3。

### 3.2 开裂的影响

保护材料的开裂碎片会在石质基体中形成二次毛细网络, 使石头吸水率增大, 可能加速水作用造成的各种劣化<sup>[23]</sup>。开裂碎片还会阻塞石质基体中的孔隙, 影响水

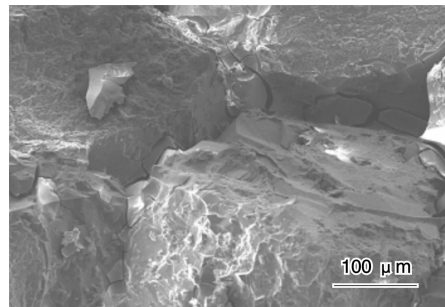


图 3 ConservareOH 作用在砂岩中, 边界处凝胶膜开裂

Fig. 3 Dried film of Conservare OH desposited in the pores of sandstone, showing cracks near grain boundaries

汽的正常流通。裂纹还会增大基体比表面积。Scherer<sup>[26]</sup>从结晶角度分析了盐晶体的应力增长和开裂问题对文物的破坏, 裂纹将加速水盐运动。Moropoulou 等<sup>[27]</sup>实验证明, 保护剂在一定程度上能阻碍盐运动, 但是, 一旦保护剂出现裂纹, 相比未保护处理的石头, 保护后的石头反而盐害加剧。

## 4 防开裂途径

### 4.1 改善干燥条件

最直接的避免开裂的方法就是降低凝胶蒸发速度, 缓和固液界面来中和过多的表面张力。降低蒸发速度可通过改善干燥条件来实现, 例如, 工业上可利用高压釜中的超临界干燥获得 Crack-Free 薄膜<sup>[28]</sup>。但是这种方法在文物保护中不可行, 因为实验室或文物遗址处施加保护时, 保护剂都必须在室温凝胶化, 即 TEOS 基的有机硅保护剂靠环境湿气凝胶化, 得到稳定的聚合物硅氧主链, 保护现场不具备超临界干燥所需的高温、高压条件。

### 4.2 引入弹性链段

针对有机硅凝胶的脆性, 可以引入弹性链段对其改性, 增加柔性, 抵抗毛细压力<sup>[29]</sup>。80 年代 Rhone-Poulenc<sup>[9]</sup>就曾在硅酸乙酯中添加甲基苯基硅油或二甲基硅油, 得到了商品化并改善了开裂的 RC80 和 RC90。Wendler<sup>[30]</sup>将线性的亲水硅氧烷链段引入到有机硅网络中, 改善了凝胶弹性, 在此基础上制备出的 Remmers 系列产品目前仍是石质文物保护中常用的保护材料。

Mackenzie 等<sup>[31]</sup>制备出 TEOS 与端羟基的  $\alpha, \omega$ -聚二甲基硅烷(PDMS-OH)复合材料(也称有机改性硅酸盐 ORMOSILs), 表现出某些类似橡胶的性能。PDMS 含硅氧烷骨架中, 每个硅原子连接两个甲基, 赋予复合材料额外的柔性, 端羟基能与凝胶通过硅氧硅化学键合。PDMS 具有低分子质量(500 ~ 700)、低粘度( $\sim 4\text{cp}$ )、透明性好等特点。Zarraga 等<sup>[23]</sup>也在 TEOS 中添加

PDMS-OH, 结果表明, 随 PDMS 量增加, 粘度微增, 但不影响渗透。用 SEM 观察开裂状况结果如图 4 所示, 改性后的 TEOS 基保护剂没有裂纹。Si 核磁实验结果表明, 添加 PDMS 使凝胶结构更为致密(图 5), 硅醇

在 PDMS 中比在 TEOS 中活性更高, 故保护剂反应活性也得到增强。压缩的应力应变曲线如图 6, 斜率与弹性模量成正比, PDMS 加的越多, 模量越小, 弹性越好。

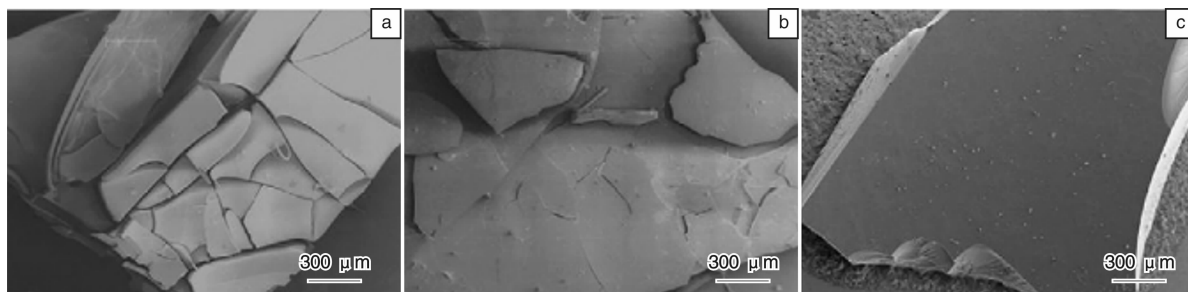


图 4 凝胶 SEM 照片: (a) Conservare OH, (b) TEOS, (c) TEOS + 5% PDMS-OH

Fig. 4 SEM images of three different gels obtained from (a) Conservare OH, (b) TEOS, and (c) TEOS + 5% PDMS-OH

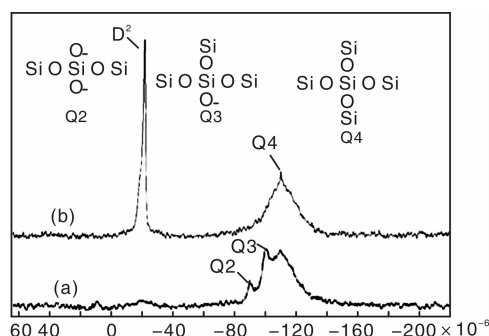


图 5 TEOS(a)和 TEOS + 5% PDMS-OH(b)的  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS 谱

Fig. 5  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS spectra of gel from (a) TEOS and (b) TEOS + 5% PDMS-OH

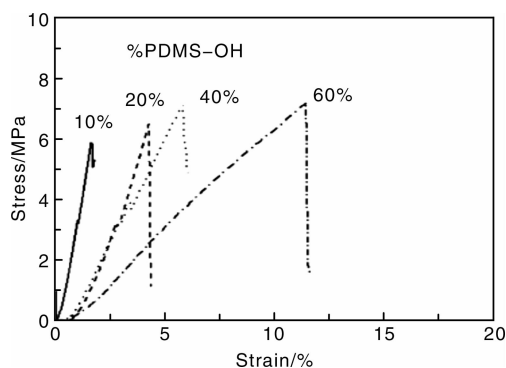


图 6  $\text{SiO}_2/\text{PDMS}$  复合凝胶的抗压应力应变曲线

Fig. 6 Stress-strain plot from compressive strength measurement of  $\text{SiO}_2/\text{PDMS}$  hybrid monoliths

### 4.3 降低毛细压力

#### 4.3.1 引入表面活性剂

最近, 有研究在 TEOS 中引入表面活性剂, 利用其模板作用得到多孔的纳米结构<sup>[32]</sup>, 降低毛细压力防止开裂。但是这种方法需要加固后的煅烧热处理或化学处

理来去除表面活性剂。Mosquera 等<sup>[33]</sup>利用表面活性剂 n-辛胺造孔, 实验中选择中性去除法去除表面活性剂, 不需要煅烧而是溶剂萃取, 这样所需温度较低, 真空或室温干燥即可。使用不同乙醇溶剂比的复合保护剂处理砂岩, 孔径分布如图 7 所示, 均呈双峰分布。未处理的砂岩孔径峰值在  $1\ \mu\text{m}$  和大孔  $48\ \mu\text{m}$  处, 处理后孔隙度全部下降, 大孔孔径降低, 小孔孔径增加或维持不变, TEOS 处理和高乙醇配比 1:22 2 组孔隙度大于 1:7 和 1:11 2 组, 证明前 2 组凝胶干燥收缩、开裂更严重。对于高乙醇配比组, 可以用高乙醇含量引起的挥发体积改变解释, 对于 TEOS 组, 可以用致密的凝胶(孔极小)引起高毛细压力, 造成收缩开裂解释。利用表面活性剂和恰当的溶剂配比可有效降低开裂。Xu 等<sup>[34]</sup>使用 n-辛胺做催化剂, 十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)做防水添加剂, 得到大孔凝胶网络保护剂, 凝胶不开裂。但是以上复合材料制备需采取两步法, 先是盐酸催化水解, 再加 n-辛胺, 而制备文物保护材料应避免盐酸催化, 以防酸残留对文物造成无法预测的破坏。

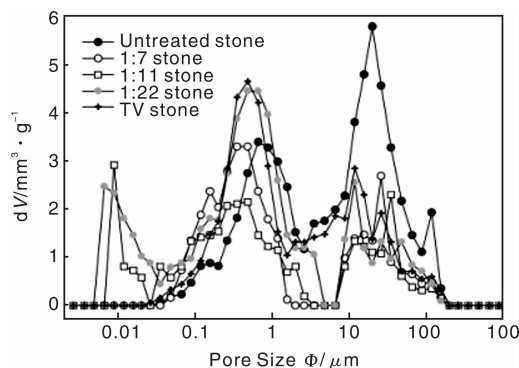


图 7 空白和不同配比保护剂保护后的石质基体孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution for the untreated and consolidated stone samples under study

### 4.3.2 引入纳米粒子

Escalante 等<sup>[35-36]</sup>发现凝胶的开裂是毛细压力驱使下的收缩和凝胶本身弹性模量竞争的结果。随着蒸发的进行, 毛细压力导致的收缩变形越来越大, 最终产生裂纹。在硅溶胶中引入纳米粒子有效地增加了弹性模量和凝胶孔径, 降低毛细压力, 改善了开裂, 同时不影响渗透。 $N_2$  吸附结果证明随复合材料中硅溶胶的量增多, 孔体积和孔径增加。从结晶学考虑, 大孔中结晶应力比小孔中低, 小孔占主导的岩石基体老化时病害更严重<sup>[37]</sup>, 大孔也有利于耐候性。Bellanger 等<sup>[38]</sup>发现孔径大于  $3\ \mu\text{m}$  占主导时耐冻融明显好, 大孔中空气压缩会降低水结冰体积增大引起的应力带来的损害, 起到应力缓冲作用。

80 年代后期就有人通过在 TEOS 中加溶胶硅粒子的方法获得了不开裂的膜用于光学研究<sup>[39]</sup>。在不团聚的粒子之间形成均匀的大孔, 可减小毛细应力, 同时大孔也有利于渗透, 减小了毛细压力梯度, 从而有效地防止开裂。2000 年左右有人采用别的前驱体醇盐, 如丙基三甲氧基硅烷 (EDAS), 做形核剂诱导凝胶中大硅粒子的形成<sup>[40]</sup>。

理想的文物保护材料应该与石质基体具有完美的相容性, 如机械性能相容, 热膨胀性能相容, 颜色匹配等<sup>[41]</sup>。Scherer 等<sup>[41]</sup>将纳米粒子改性的 TEOS 基保护剂称为 Particle-Modified Consolidant (PMC), 这类 Crack-Free 保护材料以其防开裂和较好的相容性得到了研究者们大量的关注。Robert Flatt 等<sup>[42]</sup>使用  $10\sim 20\ \text{nm}$  的  $\text{SiO}_2$  包覆几百微米的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 复合材料中粒子体积比达到  $20\%\sim 30\%$  时凝胶的干燥收缩现象几乎消失, 且加固后石质样品的弹性模量随纳米粒子体积比增加而增大。Lavinia de Ferri 等<sup>[43]</sup>研究发现, 纳米粒子防开裂的同时还增加了凝胶网络粗糙度, 起到了很好的防水作用。

Miliani 等<sup>[44]</sup>使用  $\text{TiO}_2$  ( $10\%, \varphi$ ),  $\text{SiO}_2$  ( $5\%, \varphi$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $5\%, \varphi$ ) 改性 Conservare OH, 溶胶粘度增加约  $0.7\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 对渗透性影响不大。凝胶热膨胀系数从  $14\times 10^{-5}$  降到  $8\times 10^{-5}$ , 尽管仍远大于石质基体本身膨胀系数, 但匹配性得到优化。SEM 观察结果如图 8, 显示 PMC 改性后避免了裂纹产生, 凝胶呈多孔网络结构。保护剂作用于砂岩样品后的 SEM 像如图 9, 仅使用 Conservare OH 保护的砂岩开裂严重, PMC 保护后的砂岩只在穿过砂岩粒子界面时发生开裂。

Aggelakopoulou 等<sup>[45]</sup>也在 Conservare OH 中添加了氧化物纳米粒子 ( $\text{SiO}_2$  和被  $\text{SiO}_2$  包覆的  $\text{TiO}_2$ ), 复合改性后降低了 Conservare OH 凝胶本身的热膨胀系数, 与石头基体更加匹配, 一定程度上也起到了防开裂的作用。

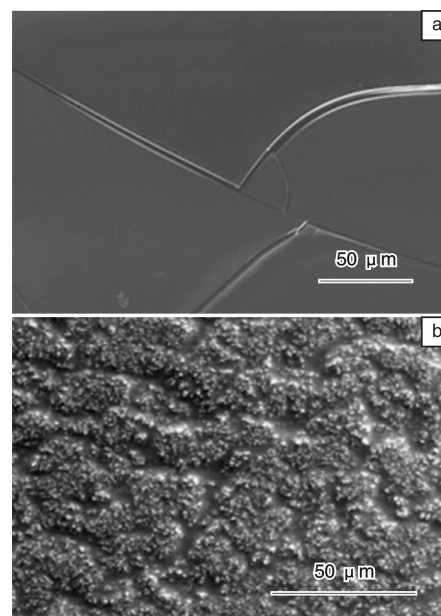


图 8 (a) Conservare OH 干凝胶和 (b)  $\text{SiO}_2$ -PMC 干凝胶的二次电子 SEM 图像

Fig. 8 Secondary electron SEM micrograph of unfilled Conservare OH (a) and  $\text{SiO}_2$ -PMC (b)

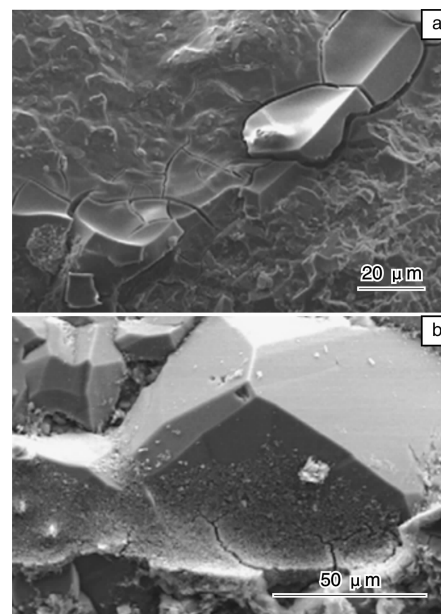


图 9 (a) Conservare OH 和 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PMC 加固的砂岩断面 SEM 照片

Fig. 9 Fracture surface of sandstone consolidated with (a) Conservare OH and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PMC

实验发现这种 PMC 保护剂耐干湿循环性增强, 弹性模量增大 3 倍, 如图 10。尤为突出的是, 与单纯有机硅材料相比取得了很好的防盐害效果。如图 11 所示, PMC 处理后的砂岩在历经 8 个干湿盐循环后的破坏仍很小, 与此同时, 不经改性的保护材料 (纯 Conservare OH) 处

理的砂岩在 5 个循环时即开始崩解。原因可能是纳米粒子造成的粗糙表面促进了盐溶液的毛细流动, 具体机理还有待进一步研究。

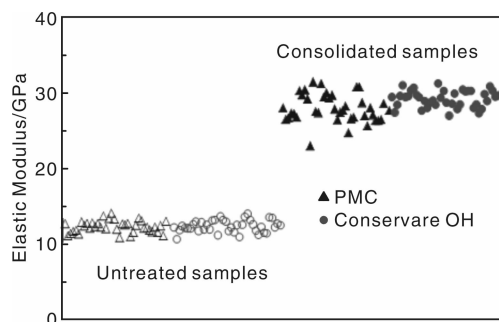


图 10 砂岩用 PMC 和 ConservareOH 处理前后动态弹性模量变化

Fig. 10 Dynamic elastic modulus of sandstone before and after consolidation with PMC and Conservare OH

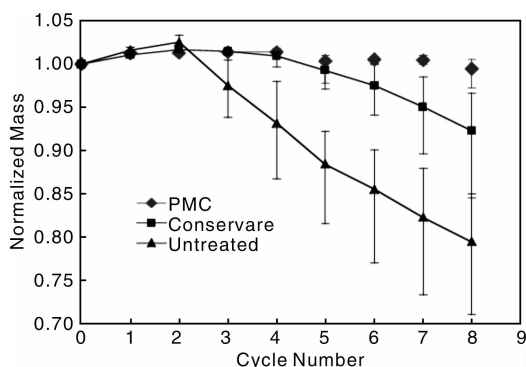


图 11 干湿盐循环实验中质量变化与循环数关系图

Fig. 11 Normalized mass of stone versus number of cycles in sodium sulfate test

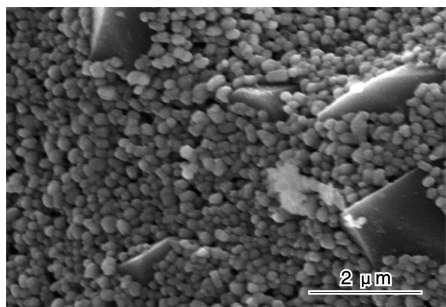


图 12 PMC 作用于砂岩后的 SEM 图。小粒子为包覆有纳米硅的氧化钛 (~250 nm), 带棱角的为砂岩基体

Fig. 12 PMC in sandstone. Small spheroidal particals are titania pigment

然而, 由于纳米粒子具有高反射系数, 所以 PMC 作用于砂岩样品后会引起一定程度的色差, 不利于实际应用。这在 Miliani 和 Aggelakopoulou 等的工作中都有提

及<sup>[44-45]</sup>。文物保护中对于保护材料可能带来的色差, 接受范围  $\Delta E$  值需小于 5, Conservare OH 带来的色差值为 4.3, 氧化钛  $\Delta E = 29$ , 氧化铝  $\Delta E = 8.0$ , 氧化硅  $\Delta E = 7.4$ <sup>[44]</sup>。另外, 纳米粒子必需在保护剂中达到一定的固含量才会有明显的防开裂效果, 纳米粒子量增多带来的粘度上升问题不容忽视, 因为粘度增大将影响保护剂的渗透性。因此, 固含量增大或团聚造成的粘度上升问题仍值得关注, 调整固含量和粒子尺寸是否能降低色差还有待进一步研究。

#### 4.4 其他防开裂工作

还有一些改性工作也取得了较好的防开裂效果, 如 Tulliani 等<sup>[46]</sup>利用 TEOS 和环氧聚硅氧烷制备了有机无机复合保护剂, TEOS 降低了环氧树脂粘度, 无定形的  $\text{SiO}_2$  取代原有胶结物质, 重新粘结晶粒, 提供了较好的机械强度和耐候性, 提高了与基体的相容性, 同时没有开裂。但环氧类高分子的耐候性、耐老化性仍不理想。

综合运用以上多种手段防开裂的工作也取得了一些进展, Kim 等<sup>[47]</sup>同时使用丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 和纳米硅溶胶改性 TEOS, 得到了不开裂的保护材料, 防水性能好。同时发现随 GPTMS 比例变化, 复合材料作用于砂岩后表面接触角降低 (趋于亲水), 且伴随吸水率的降低, 这与文保材料实验常识相悖, 作者认为, 保护材料降低了砂岩孔隙度, 从而降低了吸水率。Son 等<sup>[48]</sup>在 TEOS 中引入 GPTMS 和聚倍半硅氧烷 POSS, POSS 类似纳米二氧化硅粒子, 但是有更多的纳米级孔隙, 有利于水汽透过。GPTMS 降低缩聚反应速度, XRD 结果显示 POSS 并未使晶体结构发生改变。弹性链段 GPTMS 和纳米级 POSS 的共同存在使该有机-无机复合材料防开裂效果更好。保护后的砂岩弹性模量增强 3 倍, 拉伸强度增加 60%, 色差  $\Delta E < 5$  在可接受范围内, 且盐害循环实验显示防盐能力提高。

## 5 结 语

随着越来越多的珍贵文物面临严重的破坏, 保护材料的研究越显紧迫与重要, 有机硅保护剂已被证明能减少环境对文物的不利影响, 加固保护作用长达数十年。为应对其进入石质基体后凝胶化干燥过程中出现的裂纹, 引入弹性链段, 纳米粒子改性等方法皆被证明能够对抗或者降低毛细压力, 从而有效地防止开裂。今后的工作一方面应该探索能增加 TEOS 基柔性的弹性链段, 另一方面解决纳米粒子导致的色差和粘度增大问题仍是有机硅保护剂应用研究中的重点。

#### 参考文献 References

- [1] Watt D, Colston B. Investigating the Effects of Humidity and Salt

- Crystallisation on Medieval Masonry [J]. *Building and Environment*, 2000, 35(8): 737–749.
- [2] Wheeler G. *Alkoxysilane Sand the Consolidation of Stone* [M]. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2005.
- [3] Brinker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* [M]. New York: Academic Press, 1990: Ch. 3.
- [4] Grissom C, Charola A E, Boulton A. Evaluation over Time of an Ethyl Silicate Consolidant Applied to Ancient Time Plaster [J]. *Studies in Conservation*, 1999, 44(2): 113–120.
- [5] Hoffman A W Von. Conserving the Materials and Practice of Traditional Stone Slate Roofing in England [J]. *The Builder*, 1861 (19): 103–105.
- [6] Cogan H D, Setterstrom C A. Properties of Ethyl Silicate [J]. *Chemical Engineering News*, 1946, 24(18): 2 499–2 501.
- [7] Thomson-Houston Company. *Improvements in and Relating to Methods of Preparing Alkyl-Orthosilicates*: UK Patent Application, 16234/47 [P]. 1947(19).
- [8] Bosch E, Roth M, Gogolok K. *Bindemittel auf Grundlage von Alkylsilikaten für Anorganische Stoffe*, Wacker-Chemie GmbH: German Patent Application, 2, 318, 494 [P]. 1973(12).
- [9] Scherer G W, Wheeler G S. Silicate Consolidants for Stone [J]. *Key Engineering Materials*, 2009(391): 1–25.
- [10] Miliani C, Velo-Simpson M L, Scherer G W. Particle-Modified Consolidants: A Study on the Effect of Particles on Sol-Gel Properties and Consolidation Effectiveness [J]. *Journal of Culture Heritage*, 2007, 8(1): 1–6.
- [11] Zendri E, Biscontin G, Nardini I. Characterization and Reactivity of Silicatic Consolidants [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(5): 1 098–1 106.
- [12] Goins E S. The Acid/Base Surface Characterization of Sandstone, Limestone and Marble and Its Effect upon the Polymerization Etraethoxysilane [J]. *Papers from the Institute of Archaeology*, 1994 (5): 19–28.
- [13] Wheeler G, Shearer G L. *Materials Issues in Art and Archaeology II* [R]. Pittsburgh, PA: MRS, 1991: 209–232.
- [14] Weiss N R, Slavid I, Wheeler G. *9th Int. Con. on the Deterioration and Conservation of Stone* [C]. Amsterdam: Elsevier, 2000: 533–540.
- [15] Brus J, Kotlik P. Craking of Organosilicone Stone Consolidants in Gel Form [J]. *Studies in Conservation*, 1996, 41(1): 55–59.
- [16] Pinto A P, Rodrigues J D. Stone Consolidation: The Role of Treatment Procedures [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, 9(1): 38–53.
- [17] Mosquera M J, Pozo J. Stress during Drying of Two Stone Consolidants Applied in Monumental Conservation [J]. *J of Sol-Gel Sci Technol*, 2003, 26(1): 1 227–1 231.
- [18] Mosquera M J, Bejarano M. Producing Crack-Free Colloid-Polymer Hybrid Gels by Tailoring Porosity [J]. *Langmuir*, 2003 (19): 951–957.
- [19] Scherer G W, Smith D M, Qiu X. Compression of Aerogels [J]. *Journal of Non-Cryst Solids*, 1995(186): 316–320.
- [20] Brus J, Kotlik P. Cracking of Organosilicon Stone Consolidants in Gel Form [J]. *Studies in Conservation*, 1996, 41(1): 55–59.
- [21] Houck J, Scherer G W. *Fracture and Failure of Natural Building Stones* [M]. Springer: Dordrecht, 2006: 299–312.
- [22] Mosquera M J, Pozo J, Esquivias L. Application of Mercury Porosimetry to the Study of Xerogels Used as Stone Consolidants [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 311(2): 185–194.
- [23] Zarraga R, Cervantes J, Wheeler G, et al. Effect of the Addition of Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxane to TEOS-Based Stone Consolidants [J]. *J of Cultural Heritage*, 2010, 11(2): 138–144.
- [24] Evans A G, Drory M D, Hu M S. The Cracking and Decohesion of Thin Films [J]. *Journal of Material Research*, 1988, 3(5): 1 043–1 049.
- [25] Guppy R M, Atkinson A. *Br Ceram Proc. N49 (Spec Ceram 9)* [C]. Shanghai: The Institute of Ceramics, 1992: 203–214.
- [26] George W Scherer. Crystallization in Pores [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999(29): 1 347–1 358.
- [27] Moropoulou A, Haralampopoulos G, Th Tsiourva. Artificial Weathering and Non-Destructive Tests for the Performance Evaluation of Consolidation Materials Applied on Porous Stones [J]. *Materials and Structures*, 2003(36): 210–217.
- [28] Antonietti M, Berton B, Goltner C, et al. Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating of Polymer Lattices [J]. *Advance Materials*, 1998 (10): 154–159.
- [29] Maravelaki P, Kalaitzaki. Evaluation of Silicon Based Streghtening Agents on Porous Limestone [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 57(2): 140–148.
- [30] Wendler E, Klemm D D, Snethlage R. *Proceedings of Fifth International Conference on Durability of Building Materials and Components* [C]. Brighton: Chapman and Hall, 1991: 203–212.
- [31] Mackenzie J D. Structures and Properties of Ormosils [J]. *Journal of Sol-Gel Science &Tech*, 1994(2): 81–86.
- [32] Brinker J, Scherer G. *Sol-Gel Science: the Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing* [M]. San Diego: Academic Press, 1990.
- [33] Mosquera M J, DM Santos de los, Montes A. New Nanomaterials for Consolidating Stone [J]. *Langmuir*, 2008, 24(6): 2 772–2 778.
- [34] Xu Feigao, Li Dan, Zhang Hean, et al. TEOS/HDTMS Inorganic-Organic Hybrid Compound Used for Stone [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 61(2): 429–435.
- [35] Escalante M, Valenza J, Scherer G W. *9th Int. Con. on the Deterioration and Conservation of Stone* [C]. Amsterdam: Elsevi-

