

特约专栏

测量文物保护材料可逆率的探索性研究

张秉坚, 张栋梁, 铁景沪

(浙江大学 文物保护材料实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 在文物保护研究领域, 保护材料的“可逆性”是经常争议的问题之一: 什么样的材料是可逆性材料? 能否定量地表达可逆性? 可逆性材料渗入砖、石、陶等多孔性材质中还可取出来吗? 可逆性材料老化以后的可逆率会如何变化等等。为了探索这一类基础理论问题, 本实验室提出运用“可逆率”来定量地表征材料应用过程的可逆性, 可逆率可以通过清除实验来测量。通过测定 B72、氟橡胶、纯丙乳液、环氧树脂在釉面瓷片、光面大理石、山西砂岩、凝灰岩和四川沙岩表面的取出率, 计算出了它们的可逆率。实验表明许多保护材料都有一定的可逆性, 其可逆率的大小与被保护基底材料的孔隙率(吸水率)呈反比, 也与清除剂的种类和清除工艺有关, 同时保护材料的紫外光老化过程也会明显影响保护材料的可逆率。文物保护材料可逆率的测量将会是研究其功能和机理的重要方法。

关键词: 文化遗产; 保护材料; 可逆率

中图分类号: K875; K87 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)11-0033-04

Study on the Measurement of Reversible Rate for Cultural Relics Preservation Materials

ZHANG Bingjian, ZHANG Dongliang, TIE Jinghu

(Laboratory of Cultural Relics Conservation Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The reversibility of the preservation materials is often the controversy focus in the field of cultural heritage conservation; what kinds of materials are reversible materials? How to quantitatively express the reversible? Are reversible materials also desirable when penetrated into the microporous of brick, stone, clay, and other porous materials? How to change reversible rate after aging? In order to explore these basic theoretical problems, this work proposes that we can use the “reversible rate” to quantitatively character the reversibility of the preservation materials in the application process and the reversible rate can be measured through the clearance experiment. The reversible rate is experimentally measured by the Paraloid B72, fluorine rubber, acrylic emulsion and epoxy resin on the surface of glazed tiles, glossy marble, Sichuan sandstone, tuff and Shanxi sandstone. The experimental results show that all of these materials has a certain degree of reversibility. The removal rate of the protective materials is inversely proportional with the porosity of the basal substrate, and relates with the removing technology and scavenger species. The ultraviolet aging process is also significantly affecting the removal rate. The measurement technology of the reversible rate may be an important method to study the function and mechanism of cultural relic protection materials.

Key words: cultural relics; preservation materials; reversible rate

1 前言

一般认为, 可逆性材料是文物保护的理想材料, 例如作为其典型代表的聚合物材料 Paraloid B72 已被广泛应用于壁画、石刻、泥塑、陶器等文物的渗透加固和表面防护^[1-4]。但是, 在文物保护研究领域可逆性是一个概念模糊的名词, 常见的问题有: (1) 什么样的材料是可逆性材料? 一般的定义是: 可逆性材料是使用以后可

以去除的材料。(2) 能否定量地表达可逆性? 为了量化可以使用可逆率(或者说清除率)来表达, 即: 可逆率 = [(清除掉的量)/(原来使用的量)] × 100%。(3) 可逆率为多少才能称之为可逆性材料?(4) 可逆性材料渗入砖、石、陶、泥灰等多微孔性的文物材质中还会可逆吗?(5) 可逆性材料服役老化以后其可逆率会如何变化? 等等。这些关于可逆性的更深层次的定义和量化问题, 在国内外还未见到任何定量研究报道, 已经成为一些保护理念和方法争议的焦点之一^[5-6]。为了弄清这一类基础理论问题, 作为一种探索, 本实验室首先定性地研究了 B72、氟橡胶、纯丙乳液、环氧树脂等聚合物材料在釉面瓷片和山西沙岩上的可逆性问题; 在此基础上, 进一步定量地测定了 B72、氟橡胶、纯丙乳液、环

收稿日期: 2012-05-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(2012CB720902)和浙江省文物保护专项

第一作者和通讯作者: 张秉坚, 男, 1950 年生, 教授, 博士生导师
DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.11.05

氧树脂在釉面瓷片、光面大理石、山西砂岩、凝灰岩和四川沙岩表面的可逆率,为深入研究保护材料的可逆性问题提供了实验数据和新的思路。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

仪器设备 DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱 1 台, JM-B(0.001 g)电子天平 1 台;紫外老化箱 1 台。

试验样品 釉面瓷片 10 × 10 × 0.5 cm(浙江杭州)、光面大理石 5 × 5 × 2 cm(广西贺州)、四川沙岩 5 × 5 × 2 cm(四川荣县)、凝灰岩 5 × 5 × 2.5 cm(浙江宁波)、山西砂岩 5 × 5 × 2 cm(山西朔州)。

保护剂 Paraloid B72(德国产),氟橡胶(晨光,牌号 2311),水性环氧(江苏宜兴),纯丙乳液(三木,牌号 EA128)。

清除剂 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸甲酯、二氯甲烷,均为国药分析纯试剂。

2.2 实验方法

2.2.1 可逆率定性实验

将一定浓度(固含量 3% ~ 8%)的保护剂涂抹于试验样品表面,晾干并老化一定时间,用清除剂润湿的脱脂棉球放在样品表面,用保鲜膜包好,在保鲜膜上开小孔,利用溶剂挥发抽提吸附,12 h 后,去掉保鲜膜和脱脂棉,观察石样表面,比较保护剂的清除状况,拍照。该实验主要用于最佳清除剂的选择。

2.2.2 可逆率定量实验

①称取质量为 m_1 的保护剂,置于 80 °C 烘箱中烘至恒重,取出称量得到 m_2 ,计算保护剂的固含量($= m_2/m_1$);②再取保护剂,用小刷涂满试验样品表面,称量涂刷前后所用保护剂(包括一次性烧杯与小刷)的重量,记为 m_3 和 m_4 ;③将试验样品自然放置半天后,置于 80 °C 烘箱中烘至恒重;④剪取与试验样品表面大小基本相同的脱脂棉,置于 80 °C 烘箱中烘至恒重,取出称量得到所用脱脂棉的原始重量 N_1 ;⑤将脱脂棉用清除

剂润湿,置于已涂过保护剂的试验样品表面,用保鲜膜包好,在保鲜膜上开一定数量的小孔,使溶剂挥发抽提吸附,并用适当重量石块压在表面;⑥2 h 后揭掉保鲜膜取下脱脂棉,置于 80 °C 烘箱中烘至恒重,取出称量,得到脱脂棉和吸附的保护剂的重量 N_2 。

第一次取出率 $= (N_2 - N_1) / [(m_3 - m_4) \times m_2 / m_1] \times 100\%$,重复步骤④ ~ ⑥,可得到 2 次和多次取出率;

定义:可逆率 $= \sum_{n=1}^{\infty} (n \text{ 次取出率})$ 。

式中 n 为取出率为零的次数。为了便于比较,本实验每块样品都进行 3 次清除(第 4 次取出率都已为零), n 次取出率之和为可逆率。清除剂选用定性实验中得到的最佳清除剂。

2.2.3 吸水率实验

首先将待测试样样品放置在平底盘内,待测面朝下,向平底盘内加入蒸馏水,蒸馏水浸没样品的高度为 3 ± 1 mm。记录样品的质量随时间的变化率。水吸收系数按 $\Delta m = CA t^{0.5}$ 计算,其中 Δm 为吸水量,单位为 g; C 为水吸收系数,单位为 $\text{g}/(\text{m}^2 \text{s}^{0.5})$; A 为测试面的面积,单位为 m^2 ; t 为吸水时间,单位为 s。C 值可由 $(\Delta m/A)$ 对 $t^{0.5}$ 作图的斜率求得。

然后将待测样品在 50 ± 2 °C 条件下烘干至恒重,记录样品的吸水质量,记录时刻分别为:0 min(样品原始质量),1 min,3 min,5 min,7 min,9 min,11 min,13 min,15 min,17 min,19 min,25 min,30 min,40 min,50 min,60 min,80 min,100 min,120 min,150 min,180 min。

3 结果与讨论

3.1 可逆率定性实验分析

实验结果表明:在这 5 种溶剂中,B72 的最佳清除剂是乙酰乙酸乙酯,氟橡胶的最佳清除剂是苯甲酸甲酯,纯丙乳液的最佳清除剂是乙酸丁酯,水性环氧的最佳清除剂是乙酰乙酸乙酯。图 1 为五种清除剂(乙酸乙

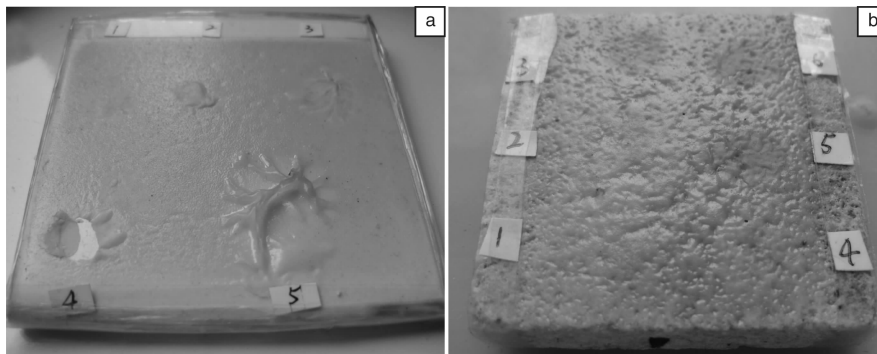


图 1 五种清除剂对水性环氧在釉面瓷板(a)和山西沙岩(b)表面上可清除性的定性实验结果展示

Fig. 1 The qualitative experiment for cleaning the epoxy resin on the glazed tiles (a) and Shanxi sandstone (b)

酯、乙酸丁酯、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸甲酯、二氯甲烷)对水性环氧的去除能力的定性实验结果,其中可以看出乙酰乙酸乙酯效果最佳。图 2 为五种清除剂对氟橡胶的去除能力的定性实验结果,其中可以看出苯甲酸甲酯效果最佳。

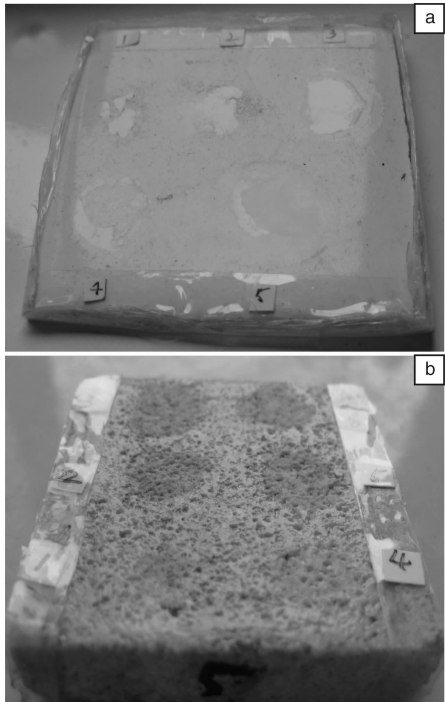


图 2 五种清除剂对氟橡胶在釉面瓷板 (a) 和山西沙岩 (b) 上可清除性的定性实验结果展示

Fig. 2 The qualitative experiment for cleaning the fluorine rubber on the glazed tiles (a) and Shanxi sandstone (b)

3.2 可逆率定量实验分析

实验得到 B72 在不同基底材料上的可逆率见表 1。氟橡胶在不同基底材料上的可逆率见表 2。纯丙乳液在不同基底材料上的可逆率见表 3。水性环氧在不同基底材料上的可逆率见表 4。

表 1 Paraloid B72 在不同基底材料上可逆率的实验结果 (以乙酰乙酸乙酯为清除剂)

Table 1 Reversible rate experiment results about Paraloid B72 on different substrate materials using ethyl acetoacetate as scavenger

Substrate materials	Glazed tiles	Glossy marble	Sichuan sandstone	Tuff	Shanxi sandstone
First removal rate/%	86.7	72.7	39.1	27.9	26.5
Second removal rate/%	12.7	24.2	6.0	16.5	0.4
Third removal rate/%	0	0	0	0	0
Reversible rate/%	99.4	96.9	45.1	44.4	26.9

表 2 氟橡胶在不同基底材料上可逆率的实验结果 (以苯甲酸甲酯为清除剂)

Table 2 Reversible rate experiment results about fluorine rubber on different substrate materials using methyl benzoate as scavenger

Substrate materials	Glazed tiles	Glossy marble	Sichuan sandstone	Tuff	Shanxi sandstone
First removal rate/%	48.5	41.7	31.5	33.3	17.7
Second removal rate/%	24.3	32.1	11.4	6.7	7.1
Third removal rate/%	2.0	0	0	0	3.5
Reversible rate/%	74.8	73.8	42.9	40.0	28.3

表 3 纯丙乳液在不同基底材料上可逆率的实验结果 (以乙酸丁酯为清除剂)

Table 3 The reversible rate experiment results about acrylic emulsion on different substrate materials using butyl acetate as scavenger

Substrate materials	Glazed tiles	Glossy marble	Sichuan sandstone	Tuff	Shanxi sandstone
First removal rate/%	4.3	2.6	1.0	0.4	0.4
Second removal rate/%	1.1	1.1	0.5	0.9	0.3
Third removal rate/%	1.0	0.7	0.1	0	0.1
Reversible rate/%	6.4	4.4	1.6	1.3	0.8

表 4 环氧树脂在不同基底材料上可逆率的实验结果 (以乙酰乙酸乙酯为清除剂)

Table 4 The reversible rate experiment results about epoxy resin on different substrate materials using ethyl acetoacetate as scavenger

Substrate materials	Glazed tiles	Glossy marble	Sichuan sandstone	Tuff	Shanxi sandstone
First removal rate/%	6.6	6.2	3.7	4.1	2.3
Second removal rate/%	2.1	3.1	2.5	2.2	2.2
Third removal rate/%	1.0	0	1.0	0.2	0.9
Reversible rate/%	9.7	9.3	7.2	6.5	5.4

从表 1~4 的结果可以发现: B72、氟橡胶、纯丙乳液和水性环氧在不同基底材料上都有一定的可逆性,对于同种保护材料在不同基底材料表面上的可逆率从大到小的排序都是釉面瓷片、光面大理石、四川沙岩、凝灰岩和山西砂岩。实验结果表明:基底材料的表面性质是影响保护材料可逆率的重要因素。很明显,将保护材料从基底材料上取出的逆向过程至少包含 2 个过程:保护材料本身溶于清除溶剂的过程以及溶解的保护材料从基底材料孔隙中迁移到吸附材料上的过程。因此测量得到的总可逆率应是上述两个过程可逆率之和,更深入的分析还可以用总可逆率减去在釉面瓷片上的可逆率得到不同保护材料在不同基底材料上迁移的信息。

为了探讨加固保护材料老化后其可逆率的变化情况,将表面涂有 B72 的山西砂岩样品放入紫外老化箱中,分别老化 0 d、3 d、6 d、9 d 以后,再进行可逆率的定量测定,具体结果见表 5。

表 5 涂于山西砂岩的 Paraloid B72 在紫外老化箱分别老化不同时间后的可逆率(以乙酰乙酸乙酯为清除剂)

Table 5 Reversible rate of Paraloid B72 on Shanxi sandstone after different UV aging time using ethyl acetoacetate as scavenger

Process	Without UV aging	UV aging (3 d)	UV aging (6 d)	UV aging (9 d)
First removal rate/%	26.5	49.4	62.0	34.0
Second removal rate/%	0.4	1.8	2.0	0.7
Third removal rate/%	0	0	0	0
Reversible rate/%	26.9	51.2	64.0	34.7

由表 5 数据发现, B72 在山西砂岩上经过紫外老化的可逆率随老化时间的增加, 先是增大, 然后变小。其原因可能是紫外线先使聚合物分子断裂, 分子量较小的高分子材料更容易溶于溶剂而被取出; 随着紫外光照时间的进一步增加, 分子链可能发生变异导致逐渐难以溶于溶剂。该结果还有待深入探讨和验证。

3.3 基底材料的吸水率实验分析

实验所得到 4 种基底材料(釉面瓷片不吸水未测), 即光面大理石、四川沙岩、凝灰岩、山西砂岩的吸水质量随时间变化曲线如见图 3 所示。

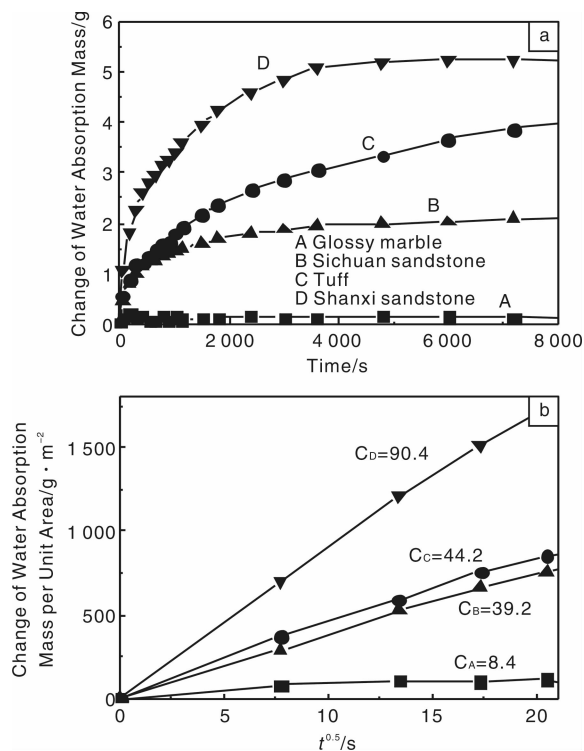


图 3 不同基底材料的吸水质量变化曲线(a)和吸水系数(b)

Fig. 3 The change curve of the water absorption quality with time (a) and absorption coefficient on different substrate materials (b)

从吸水率曲线可以计算得出每种石样的相应吸水系

数: 光面大理石为 8.4, 四川砂岩为 39.2, 凝灰岩为 44.2, 山西砂岩为 90.4。吸水系数越大, 石头孔隙率越大。与各种保护材料在不同基底材料上的可逆率定量实验数值相比, 其排序正好相反, 说明保护材料的可逆率与基底材料的孔隙率呈反比。

4 结 论

(1) 实验表明, 许多保护材料都有一定的可逆性, 或者说都有一定的不可逆性。可逆率是衡量保护材料可逆性的定量指标, 可以通过实验测量出来。本实验测得 Paraloid B72 和氟橡胶的可逆率较大, 而水性环氧和纯丙乳液也有一定可逆率。

(2) 将保护材料从基底材料上取出的可逆率至少是两个过程的可逆率之和, 即保护材料本身溶于清除溶剂的过程和溶解的保护材料从基底材料孔隙中迁移到吸附材料上的过程。

(3) 对于多孔性基材, 孔隙率越大, 上面的保护材料越不容易被清除, 或者说保护材料的可逆率与基底材料的孔隙率呈反比。

(4) 保护材料的可逆率也与清除剂的种类和清除工艺有关, 通过改进清除剂的种类和清除工艺等方法可以提高保护材料的可逆率。本实验发现乙酰乙酸乙酯对于 B72 和水性环氧、苯甲酸甲酯对于氟橡胶、乙酸丁酯对于纯丙乳液是较好的清除剂。

(5) 保护材料的紫外光老化过程会明显影响保护材料的可逆率, 其具体规律还有待进一步探索。

参考文献 References

- [1] Proietti N, Capitani D, Cozzolino S, et al. In Situ and Frontal Polymerization for the Consolidation of Porous Stones: A Unilateral NMR and Magnetic Resonance Imaging Study[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110 (47): 23 719 - 23 728.
- [2] Wang Na (王 娜), Liang Junyan (梁军艳), He Ling (和 玲), et al. 基于高分子聚合物保护砂岩雕像的研究[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2011(1): 100 - 102.
- [3] Wang Liqing (王丽琴), Yang Lu (杨 璐), Dang Gaochao (党高潮), et al. 改性 B72 文物保护材料耐光老化性能研究[J]. *Journal of Northwest University: Natural Science Edition* (西北大学学报: 自然科学版), 2006(5): 761 - 764.
- [4] Chen Genling (陈庚龄). 一尊天梯山石窟彩塑的修复保护[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology* (文物保护与考古科学), 2005(1): 49 - 53.
- [5] Zhang Bingjian (张秉坚), Wei Guofeng (魏国锋), Yang Fuwei (杨富巍), et al. 不可移动文物保护材料研究中的问题和发展趋势[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology* (文物保护与考古科学), 2010, 22(4): 102 - 109.