

特约专栏

软物质材料用于文化遗产的保护

和 玲, 梁军艳, 王 娜, 屈 佳

(西安交通大学理学院 化学系, 陕西 西安 710049)

摘 要: 近年来, 聚合物 (Polymers)、微乳液 (Microemulsion)、胶束 (Micelles)、凝胶 (Gels) 和无机纳米胶体粒子 (Inorganic Colloidal Nanoparticles) 等被称为软物质 (Soft Matter) 的材料广泛应用于文化遗产保护的领域, 之所以被称为软物质, 是相对于人类最初使用的硬物质 (Hard Matter) 材料 (如构成文物的砖石、土、陶、彩绘、玻璃、金属、骨质等) 而言。随着材料科学的飞速进展, 软物质因在砖石、土、陶、彩绘、玻璃、金属、骨质等各类硬物质构成的文化遗产的保护与加固或修复方面取得了良好的保护效果而受到关注。作为保护材料应用的软物质, 其应用的安全性、有效性和持久性是实现文化遗产科学保护的前提, 而系统、合理、客观的评价方法可使其有效地避免“保护性破坏”的发生。就目前文化遗产保护中涉及的主要软物质的特性、发展前景, 以及软物质在吸水性、水蒸气渗透性、表面性能、力学性能、渗透性及耐老化性能等方面的评价方法进行了介绍。同时, 受软物质和纳米材料特殊理化性质的启发, 还对软物质材料用于壁画的清洗和加固保护方面所取得的重要进展进行了介绍。

关键词: 软物质; 文化遗产保护; 保护性能; 评价方法

中图分类号: O631.4; K854.3; G264.3 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2012)11-0022-11

The Application of Soft Matter in the Protection of Cultural Heritage

HE Ling, LIANG Junyan, WANG Na, QU Jia

(Department of Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The soft matter materials used in the conservation of cultural relics can be classed as the synthetic polymers, microemulsion, micelles, gels and inorganic colloidal nanoparticles. As protective materials, the soft matter should ensure maximum security, efficiency and durability. Meanwhile, the unexpected damage to cultural heritage should be avoided as much as possible by systematic, rational, objective methods for performance evaluation. This paper summarized the characteristic and application prospect for the soft matter of polymers, microemulsions, micelles and colloidal particles which are widely used for the protection, restoration and consolidation. Moreover, the evaluation methods for protective performance are also presented in terms of the water absorption, water vapor permeability, surface properties, mechanical properties, penetration and age resistance. Meanwhile, inspired by the special physical and chemical properties of soft matter and nanomaterials, a new challenge for soft matter used as the cleaning and consolidate materials of patinings is discussed.

Key words: soft matter; conservation of cultural relics; protective performance; evaluation methods

1 前 言

文化遗产保护的核心工作之一是保护材料的研究。在不改变文化遗产本身原始形态及信息的前提下实现科学合理的保护, 是实施保护的基本要求。因此, 保护材料具有所需的物理化学性能及优异的耐老化性能, 是保护学家关注的焦点。

人类文明的发展是伴随着新材料的发现和应用而来

的, 人类最初学会使用的都是硬物质 (Hard matter) 材料, 如构成文物的砖石、土、陶、彩绘、玻璃、金属、骨质等。随着材料科学的飞速进展, 许多新的领域展现在人们面前, 软物质就是其中之一。1991年, 诺贝尔奖获得者, 法国物理学家德热纳 (Pierre Gilles de Gennes) 在诺贝尔奖授奖会上以“软物质”为演讲题目, 用“软物质”一词概括复杂液体等一类物质, 得到广泛认可。软物质是由无规则移动的大分子团组成的特殊流体, 而大分子团中大量的小分子是相对固定在一起的。因此, 软物质是由大量的大分子团组成的特殊流体, 其状态处于液体和固体之间。软物质的种类繁多, 主要包括聚合物、胶体、两亲分子、液晶和生物材料等。

材料制备技术的发展和分子结构的可控赋予合成聚合物、两亲分子和胶体类软物质材料优越的物理性质及

收稿日期: 2012-05-25

基金项目: 国家基础研究计划 (973) 项目 (2012CB720904); 国家自然科学基金项目 (51073126); 国家科技支撑计划项目 (2010BAK67B12)

第一作者及通信作者: 和 玲, 女, 1962年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.11.04

可根据应用目标调节的化学性能,因此可被广泛用于砖石、土、陶、彩绘、玻璃、金属、骨质等各类硬物质构成的文化遗产的保护、加固或修复。目前应用于文化遗产保护的材料主要包括聚合物、胶体、两亲分子和生物材料。当软物质应用于硬物质构成的文化遗产保护时,由于其与一般硬物质的运动变化规律有许多本质区别,因此是目前值得关注的重要研究方向。

本文就目前广泛应用于文化遗产保护的软物质材料如聚合物溶液、乳液、微乳液、胶束、凝胶和无机纳米胶体颗粒等的特性、适用范围及发展前景进行了分析;对软物质保护材料在吸水性、水蒸气渗透性、表面性能、力学性能、渗透性及耐老化性能等方面的评价方法进行了总结。

2 聚合物类软物质用于文化遗产的保护

2.1 丙烯酸酯类软物质

丙烯酸酯类均聚物或共聚物具有良好的成膜性,膜通常呈透明状,并具有非润湿性,干化时间短,黄化率低,粘附力大,机械强度可控等特点,目前在土质、石质、砖、陶、瓷、木质、玻璃、彩绘、金属以及骨质等各类文物的加固、封护方面都有应用。表 1 列出了目前已商业化的部分丙烯酸酯类保护材料,其中表 1 中组分一栏各简写符号及其代表的物质为:EA-丙烯酸乙酯,MMA-甲基丙烯酸甲酯,BA-丙烯酸丁酯,iBMA-甲基丙烯酸异丁酯,EMA-甲基丙烯酸乙酯,nBA-丙烯酸正丁酯,nBMA-甲基丙烯酸正丁酯,2-EHMA-2-甲基丙烯酸乙基己酯。

表 1 常用丙烯酸酯类聚合物

Table 1 Acrylate polymers commonly used

Manufacturing company	Product name	Composition
Rhom & Haas	Paraloid B-44	EA-MMA
	Paraloid B-48	MMA-BA
	Paraloid B-48N	MMA-BMA
	Paraloid B-66	i-BMA
	Paraloid B-67	MA-EMA
	Paraloid B-72	MA-EMA
	Paraloid B-82	EA-MMA
	Primal AC33	EA-MMA
	Primal AC35	nBA-MMA
	Primal B-60	EA-MMA
	Primal E-330-S	nBA-nBMA-MMA
	Plextol D-498	nBA-MMA
	Plextol B-500	EA-MMA
Rhom	Plexisol P 550	nBMA
Kremer	Plexigum PQ 611	iBMA-2-EHMA
Du Pont	Elvacite 2044	nBMA
	Elvacite 2046	nBMA-iBMA
ICAP-SIRA	Acirlem IC15	EA-MMA
	Acirlem IC79	EA-MMA
	Acirlem IC79A	EA-MMA

近十年来,美国 Rhom & Haas 公司生产的 Paraloid B72 得到了广泛的应用,如 Vaz^[1]等采用 B72 保护 16 ~ 20 世纪装饰用古砖;Barajas^[2]等将 B72 用于莱切石(晶粒粒径分布在 100 ~ 200 μm 间的生物碎屑灰岩)的保护;Kapolos^[3]等选择 B72 作为古纪念牌的保护材料;Siedel^[4]等用激光清洗砂岩上的绘画后,对受到激光损伤的基材采用 B72 进行加固保护;Scott^[5]采用 B72 封护古埃及的青铜神像;Smith^[6]采用 B72 保护古埃及太阳神青铜雕像;此外,Carmona^[7]及 Lehmann^[8]在研究工作中分别指出,B-72 同时也是玻璃和木材的重要保护材料之一。

可是,人们逐渐发现丙烯酸酯类聚合物在使用过程中具有耐候性差,以及在光、热环境中老化速度较快的缺点。Carmona^[7], Vicini^[9], Casazza^[10], Toniolo^[11], Brugnara^[12]等在其研究论文中均提到丙烯酸酯类聚合物老化速度较快。Chiantore^[13]及 Lazzari^[14]等通过红外光谱(FTIR)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、体积排阻色谱(SEC)测定了 Paraloid B44, B66, B67, B72, B82 在光老化及热老化后的特征,即通过氧化反应和交联反应降解产生小分子和交联聚合物。此外,长烷基侧链,如丁基或异丁基等中由于含有不稳定氢原子因此会加速聚合物的氧化。同时,含有较长酯基的聚合物更容易与一些分子碎片交联。

2.2 有机硅类软物质

聚有机硅氧烷、聚硅烷和有机硅共聚物等属于有机硅类软物质保护材料(部分已商品化的有机硅类保护材料如表 2 所示)。作为文物保护材料,它们与基材的相容性较好,且具有优异的疏水性,同时由于有机硅分子链柔性较高,因此兼具透气性与疏水性。在文物保护过程中,有机硅类材料在与基材发生物理结合的同时,有时也会发生化学键合,形成稳定的硅化物,从而对基材起到明显的加固作用。对于分子量较小的低聚硅烷和硅氧烷,粘度较低的特征使其具有优异的基体渗透性。但此类物质的成膜性较差,甚至不能成膜,其保护机制不是在基材表面形成一层防水膜,而是渗透到基体中,稳定后形成支撑材料。

相对于其它有机硅保护材料,硅酸乙酯是一类应用很广泛的风化石材加固保护材料,如 Remmers 300, Wacker OH 100, RC70, Tegovakon, 以及 SH75 和 SH100 (表 2 所示)。Toniolo^[15]等采用 RC70 保护灰岩样块。Pinto^[16]等采用 Tegovakon 保护多种葡萄牙古建石材。硅酸乙酯应用于基材后,在外界湿气的作用下通过典型的溶胶-凝胶反应,在基材多孔结构内原位聚合生成稳定的主链为 Si-O-Si 的凝胶,从而起到良好的粘结

加固效果。

表 2 常用有机硅类保护材料

Table 2 Organosilicon protective materials commonly used

Manufacturing company	Product name	Composition
KIMIA	Kimistone Ibasil	Siloxane resins in water solution
	Kimistone Idorep	Siloxane resin in solvent
MAPEI	Antipluviol	Silicon resins in water solution
	Antipluviol S	Siloxane resins in solvent
Wacker Chemie	Wacker OH 100	Tetraethylsilicate
	Wacker 290	Mixture of silanes and siloxanes
PHASE Srl	PHASE PLUS 503	Tetraethylsilicate and silane
	Hydrophase-Plus	Oligomeric siloxan
SIKA	Sikagard 700S	Alchil-alcoxi-siloxane resins in solvent
Athens	Silo 111	Siloxanes
Remmers	Remmers-300	Tetraethylsilicate
Goldschmidt V Rhodia Siliconi	Tegovakon	Tetraethylsilicate Prepolymer
	Silirain 50	polydimethylsiloxane
KEIM FARBEN	KEIM-Silex OH	Tetraethylsilicate
GRACE	Ludox HS30	Colloidal silica (water solvent) 12 nm
Bayer GMB	Bayer LF	Siloxane/ acrylic copolymer
Rhodia Silicones	Rhodorsil 224	polymethylsiloxane
	SC	Dimethylsiloxane
Agricola Perazzo & Bresciani S. R. L.	RC 70	Tetraethylsilicate
FTB Restoration	SH75	Ethylorthosilicate bases * (75%) Methylethylketone (25%)
	SH100	Ethylorthosilicate bases
	Hydro10	10% Methylethoxypolysiloxane (mixture of silicone resin/ organosiloxane/modified silane)
		90% White spirit
Hubei Wuhan Uninersity Silcone	WD-02	Tetraethylsilicate dimer
	WD-10	Dodecyltrimethoxysilane
New Material Co. , Ltd	KSE 300	Tetraethylsilicate bases

在有机硅改性方面,或以简单的有机硅为单体合成侧链含有功能基团的复杂有机硅材料,或将有机硅与其它材料如丙烯酸、环氧和氟材料等进行物理或化学复合,以期同时发挥两者的优势。例如, Kim^[17]等通过溶胶-凝胶法,采用含有柔性链段的 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)改性硅酸乙酯,以克服硅酸乙酯在凝胶过程中出现的龟裂现象; Cardiano^[18]等通过端环氧基硅氧烷与端伯胺基硅氧烷反应以获得具有良好热稳定性和防水性的环氧-聚硅氧烷杂化材料; Simionescu^[19]等用 3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯(TM-SPMA)为原料,结合溶胶-凝胶法和自由基聚合法制备聚硅倍半氧烷纳米复合薄膜材料,在石质基体的保护应用中表现出良好的憎水性及加固性能。此外,用含氟材

料改性的有机硅可极大地增强耐候性。

2.3 含氟聚合物类软物质

含氟聚合物是以氟化物单体为基础,通过聚合(或共聚)而得到主链或侧链含有氟原子的一类合成高分子化合物。含氟聚合物中氟原子半径小、电负性大、C-F 键键能极强(高达 485 KJ/mol)。小的原子半径和高的电负性使聚合物中氟原子上负电荷比较集中, F 原子因互相排斥而沿着锯齿状的 C-C 键螺旋状分布,对碳主链起到高度的屏蔽保护作用。这些结构上的特点赋予含氟聚合物低的表面张力,以及优异的耐候性、耐热性和抗污染性。目前已商品化的含氟聚合物保护材料如表 3 所示。与丙烯酸酯类及有机硅类保护材料相比,含氟保护材料的种类还是很少,且未成体系。

表 3 含氟聚合物保护材料

Table 3 Fluoropolymer used for protective materials

Manufacturing company	Product name	Composition	Solvent
Syremont	Akeogard P	Perfluoropolyether	Isopropanol and water
Syremont	-	Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer	Acetone and butyl acetate
CTS S. R. L.	Fluormet CP	Mix of acrylic polymers and fluoropolymer	Acetone

含氟单体价格昂贵,因此目前很多科研组都致力于常规保护材料的氟改性,以期发挥两者之间的协同作用。Licchelli^[20]等通过氮丙啶交联改性侧链含有羧基的水性含氟聚氨酯 Fluorolink[®] P56,以提高材料的抗污性能、耐水性和耐溶剂性能; Toniolo 等^[11]采用自由基聚合法,选用丙烯酸酯类单体分别与 2, 2, 2-三氟乙基甲基丙烯酸甲酯(TFEM)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基甲基丙烯酸甲酯(XFDM)、1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙基甲基丙烯酸甲酯(HFIM)共聚制备含氟丙烯酸酯共聚物。此共聚物材料在常用有机溶剂中具有良好的溶解性能,且在较小的含氟量下表现出良好的防水性。除了改性研究,相关研究工作者还将市场上出现的含氟材料用于文物保护,以验证其作为文物保护材料的可行性^[21]。

3 软物质材料用于壁画清洗和加固保护

壁画的修复程序较为复杂,尤其是表面污染物的清洗以及前期保护材料的去除,直接决定了壁画的劣化速率和影响后续保护措施的实施。采用有机溶剂溶解壁画表面污染物和曾经使用的保护材料是清洗壁画的主要方法。但是,有机溶剂在清洗过程中不仅自身会渗透到壁画底层,而且还会将污染物引入到壁画底层,从而造成

更加严重的污染和破坏。此外, 由于聚合物类保护材料在使用过程中多发生降解而产生交联结构化合物, 因此难以通过有机溶剂清洗技术达到溶解和去除的目的^[22]。受软物质和纳米材料特殊理化性质的启发, 构建新型软物质纳米材料并将其应用于壁画表面清洗领域在目前已受到广泛关注, 并且已取得重要进展。

微乳液和胶束具有良好的热力学稳定性和去污功效, 可以用来溶解聚合物类保护材料^[23]。以水包油型微乳液作为壁画表面清洗材料, 不仅可在水相作用下无损有效地浸润壁画亲水性表面层, 还可利用油相“纳米容器”增溶交联结构降解产物, 进而达到洗净的目的(洗净机理如图 1 所示)^[24]。此外, 以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂, 戊醇(PeOH)为助表面活性剂, 将有机溶剂十二烷分散在水相中所形成的水

包油型微乳液对壁画表面蜡质污染物也具有显著的清洗效果(如图 2 所示)^[22]。

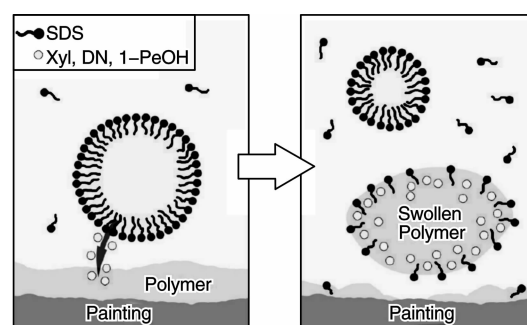


图 1 微乳液对壁画表面聚合物类保护材料的洗净机理

Fig. 1 Schematic representation of the hypothesized detergency mechanism of the classical systems



图 2 微乳液对壁画表面蜡质污染物的清洗: 清洗前(a)和清洗后(b)

Fig. 2 Photographs illustrating surfaces of mural painting before (a) and after (b) the cleaning with microemulsion

凝胶是清洗壁画的另外一种重要材料。相对于纯有机溶剂, 凝胶材料不仅可通过减缓活性溶剂(即对聚合物类保护材料具有溶解能力的有机溶剂)的释放以削弱对壁画层的渗透和溶胀作用, 而且还可通过自身特殊的网络结构使溶解的分子链段无法扩散出来^[25]。同时, 凝胶材料可与多种表面清洗剂如酶、螯合物和微乳液等

复合, 结构和种类的复杂多样性使得其在壁画清洗领域表现出明显的优势。由于凝胶材料在壁画表面层的难以去除性, 因此目前的研究多集中采用可逆性凝胶、磁凝胶和具有一定硬度的可剥离性凝胶作为壁画表面清洗材料^[26-27]。负载微乳液型磁凝胶的形成过程如图 3 所示, 磁凝胶的去除过程如图 4 所示。

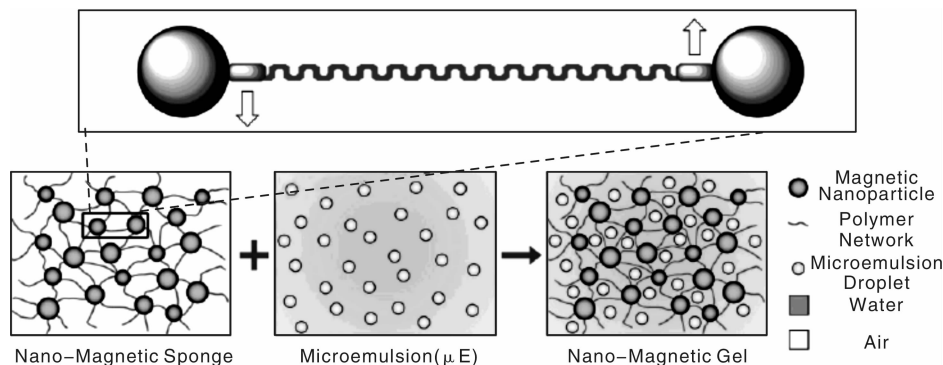


图 3 负载微乳液型磁凝胶的形成过程

Fig. 3 Schematic representation of the gel with a microemulsion and ferrite magnetic nanoparticles. The inset shows cross-linked nanoparticles (black spheres) bonded to methacrylate residues (blue rectangle) and a PEG chain (red line); arrows represent the binding group to the polymer network of acrylamide and bisacrylamide

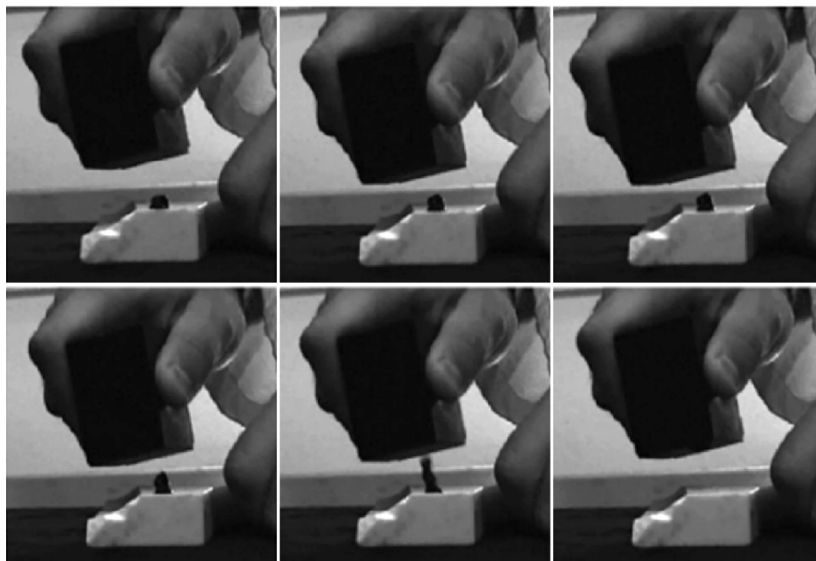


图 4 石质基材表面磁凝胶在磁性物质作用下的去除过程

Fig. 4 Sequence from top left to lower right illustrating the removal of a microemulsion-loaded gel from the surface of marble by an external magnet

此外, 通过均相反应制备粒径分布均匀的纳米碱土金属氢氧化物并在有机溶剂(如乙醇、丙醇)中分散, 不仅可增加氢氧化物(如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等)在分散介质中的浓度, 而且还可使其兼具软

物质、硬物质和纳米材料的特性, 进而提高材料的应用性能^[28]。目前, 此类物质已通过喷渗、刷涂或注射的方法广泛地应用于壁画表面加固(图 5)^[29], 纸张和木质文物的脱酸防腐等领域^[30-31]。

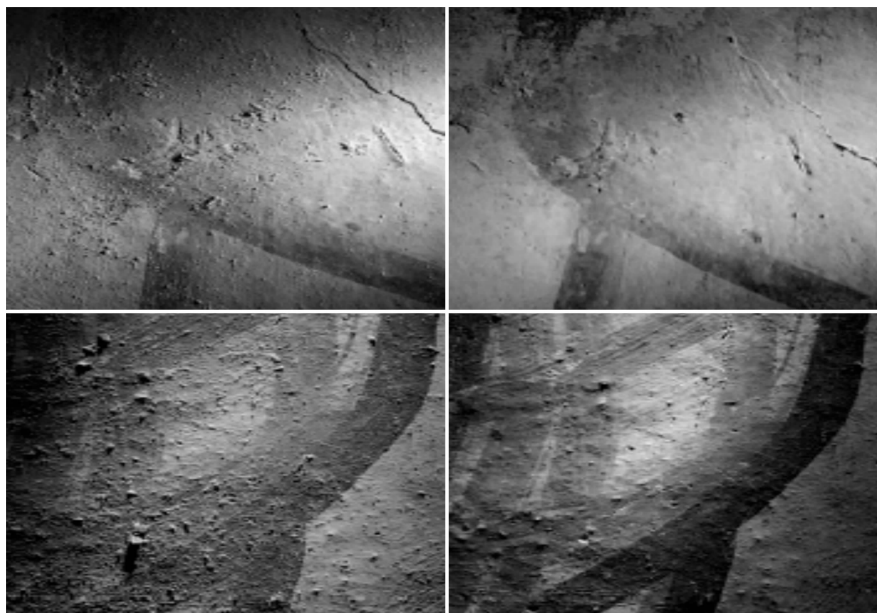


图 5 纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (粒径 100 ~ 140 nm) 混合物对壁画层的加固保护: 保护前(左), 保护后(右)

Fig. 5 Untreated (left) and treated (right) mural painting with mixture of nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (100 ~ 140 nm)

4 软物质材料保护效果评价

4.1 吸水性与水蒸气渗透性

吸水性与水蒸气渗透性反应了文物基体与水及外部

空气的相互作用关系。低吸水性表明基体不会从自然界中吸收过多的水分而影响其内部组分及性能, 而良好的水蒸气渗透性表明基体与外部环境相通, 对环境或其内部温湿度、应力等的变化可做出积极的反应。

吸水性参数包括浸泡吸水和毛细吸水参数 2 类。浸泡吸水参数反应的是样品整体的吸水性, 其测试方法是在常温、常压下将样品浸泡在去离子水中, 分别在不同时间段称重后计算其吸水率^[9,32]。毛细吸水性反应了样品吸水的速率, 常用的方法是将数张滤纸重叠至约 1 cm 厚浸于水中, 将样品置于滤纸上, 每间隔一定的时间记录样块质量, 绘制吸水量随时间的变化曲线并计算毛细吸水系数, 以单位接触面积的吸水量 $Q/(g \cdot cm^{-2})$ 为纵坐标, 以时间的平方根 $t^{1/2}/s^{1/2}$ 为横坐标作图, 获得毛细吸收曲线, 以此曲线来计算毛细吸收系数 $CA = \Delta Q / \Delta t^{1/2} (g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1/2})$ 。图 6 是 Vacchiano^[33] 等对未保护及经过不同保护材料处理过的灰色凝灰岩作出的毛细吸收曲线。Cardiano^[18] 等采用的方法是将样品悬置于威廉姆 (Wilhelmy) 天平挂钩上, 样品的侧表面用硅树脂涂封以阻止侧面吸水, 使样品的底面与水表面相接, 确保被测面的毛细吸水上移, 用计算机自动测出样块质量随时间的变化。Dei^[34] 等的测量方法是将样品与吸满水的海绵 (同样大小) 充分接触几分钟, 称量实验前后海绵的质量变化。

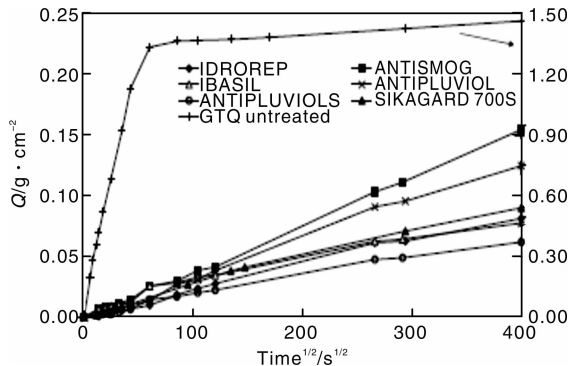


图 6 灰色凝灰岩 (未保护及经过不同聚合物材料保护过) 的毛细水吸收量对时间的曲线

Fig. 6 Curves of water capillary absorption vs. time for grey tuff samples untreated and treated by means of different polymeric materials

水蒸气渗透实验通常将样品置于盛水密封容器的顶部后, 放置在恒温、恒湿的干燥器中, 每隔 24 h 取出称质量, 直至连续两次测量结果相差小于 5%, 然后绘制水蒸气透过量随时间变化曲线。Vicini^[9] 将样块加工成 5 cm × 5 cm × 1 cm 尺寸后置于装有部分去离子水的圆柱形 PVC 容器口上, 样块与容器之间用 O 型橡胶密封圈和铝法兰固定, 再将样块及容器放在干燥器中 (干燥器的温度为 $(20 \pm 0.5)^\circ C$), 每 24 h 测量容器的质量, 至连续 2 天质量变化小于 5%, 结果用单位时间 (24 h)、单位面积 (m^2) 质量的减少来描述。Tsakalof^[35] 等将样块加工成 5 cm × 5 cm × 2 cm 尺寸后置于圆柱形 PVC 容器

顶端, 容器内加一半水, 再将带有“石盖”的容器放在干燥器中 (干燥器中温度为 $(30 \pm 0.5)^\circ C$, 湿度为 25%), 每 24 h 测量容器的质量, 实验进行至连续 2 天质量变化小于 5%。Rizzarelli^[36] 等则在 $25^\circ C$ 下, 通过测试毛细吸水已达到饱和的样块 (2 cm × 2 cm × 1 cm) 中水分蒸发情况以表征透湿性。图 7 是保护前后样块的质量损失曲线, 由此可以看出保护材料的存在并没有样块的透湿性。

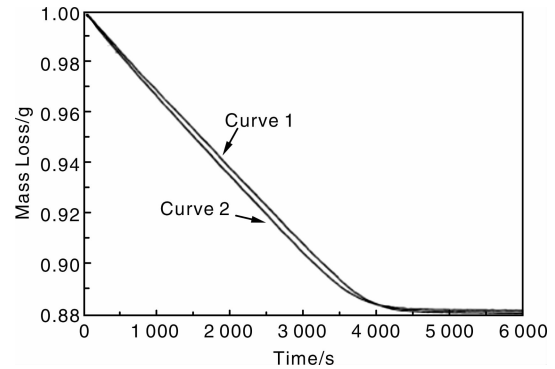


图 7 水蒸气渗透曲线: (1) 保护前, (2) 保护后

Fig. 7 Vapor permeability curves for: (1) untreated, (2) treated calcarenite samples

4.2 表面性能

表面性能包括保护前后色度变化、表面自由能及耐污性能等。

色度变化可以依靠色度仪测定保护前后表面的 $L^* a^* b^*$ 值, 并通过计算得到色差 $\Delta E^{[20,37]}$ ($\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$)。一般当 $\Delta E > 3$ 时肉眼即可觉察到颜色变化。

表面自由能是液体与固体间润湿性能的特征。对同一种液体, 其表面自由能大的与固体表面接触角小, 润湿性强。通常采用接触角测量仪分别测试样品表面对去离子水和十六烷的接触角, 进而计算得到表面自由能^[38-39]。Fowkes 认为, 物体的表面张力可以分解成色散和极性 2 部分:

$$r = r^d + r^p$$

式中: r —物体的表面张力; r^d —物体的色散力; r^p —物体的极性力。

Owens 和 Wendt 在此基础上得到了半经验方程:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 [(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}]$$

式中: γ_l —液体的表面张力; γ_l^d —液体的色散力; γ_l^p —液体的极性力; γ_s —固体的表面张力; γ_s^d —固体的色散力; γ_s^p —固体的极性力。

测量时, 水或十六烷液滴的体积一般在 5 ~ 10 μL , 每一个样块最少选取 3 ~ 5 个测量点^[20,40]。用联立方程

组求得固体表面的 r_s^d 和 r_s^p , 利用 $r = r_s^d + r_s^p$ 计算固体的表面自由能。

耐污性测试主要用于评价材料对污染源的黏附性和自洁性。Licchelli^[20]等在做耐污性测试时, 用 BIC 记号笔(黑墨)在保护前后的样块表面涂一直径约 2 cm 的黑色圆形污点。涂污 2 h 后开始清洗样块表面, 每种石材的耐污性测试均做 3 个平行样块。溶剂彻底挥发后, 再次测试石块表面接触角和色差(图 8)。对于大理石样块, 涂污/清洗程序重复 5 次, 每个循环结束后测试。同时, 借助显微镜技术直接观测黑墨在样块表面的残留情况(见图 9 和图 10)。由显微镜测试可以看出, 未处

理过的样块表面彻底吸收黑墨(图 a, c 中暗区域), 被保护过的表面对黑墨有隔离效果(图 b, d)。

Zielecka^[41]等通过观察清洗的难易程度来评估材料的耐污性。实验选用的涂污剂为玻璃砂、二氧化硅和 10% (质量分数) 炭黑混合物, 粒度 0.1 ~ 2.5 μm 。采用 3 种方式涂污: 0.025 g/cm^2 的量涂在干表面、湿表面, 以及 0.025 g/cm^2 的量兑水再涂在干表面。涂污之后, 首先喷水雾在样块表面, 如果清洗效果不好, 再用水和刷子清洗。如果水雾达到满意效果, 记为“1”; 水与刷子清洗效果良好, 记为“2”; 得不到理想结果, 记为“3”; 由此表示耐污性。

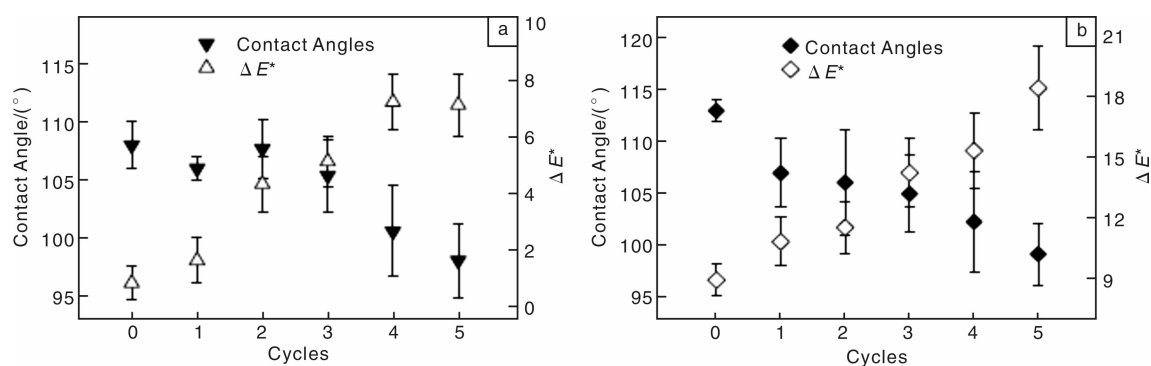


图 8 经过保护处理的 (a) Carrara Marble 和 (b) Pietra di Lecce 样块在涂污/清洁循环后的表面色差和接触角变化

Fig. 8 Variation of surface properties induced by repeated staining/cleaning cycles on (a) Carrara Marble and (b) Pietra di Lecce specimens treated with cured Fluorolink® P56; chromatic variations, ΔE^* (right axis) and contact angles (left axis)

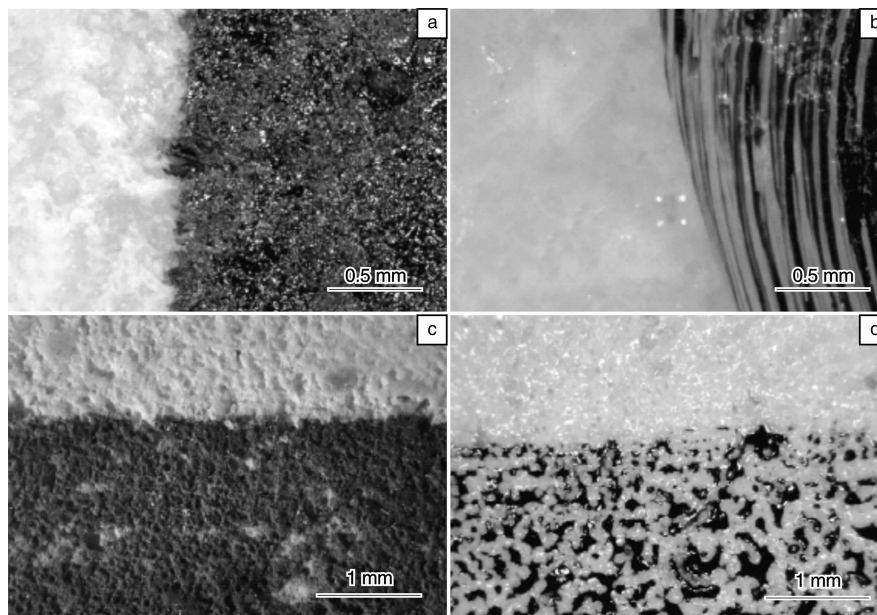


图 9 涂污石块表面的显微镜照片: (a) 未经保护的 Carrara Marble, (b) 保护过的 Carrara Marble, (c) 未保护的 Pietra di Lecce, (d) 保护过的 Pietra di Lecce

Fig. 9 Reflected light microphotographs illustrating surfaces of stone specimens after staining by black permanent marker: (a) untreated Carrara Marble, (b) Carrara Marble treated with crosslinked Fluorolink® P56 ($26 \pm 5 \text{ g}/\text{m}^2$), (c) untreated Pietra di Lecce, and (d) Pietra di Lecce treated with crosslinked Fluorolink® P56 ($62 \pm 7 \text{ g}/\text{m}^2$)

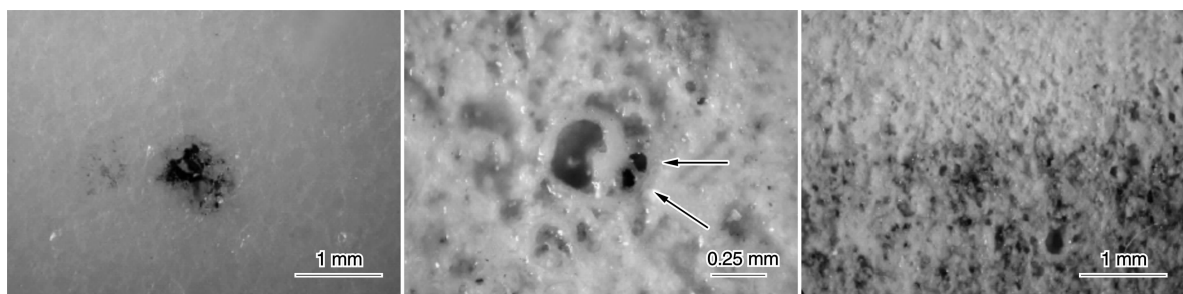


图 10 清洗后石块表面的显微镜照片：(a) 经保护处理的 Carrara Marble(黑点是由于黑墨通过不连续的保护膜渗透至基体表面形成)，(b) 经保护处理的 Pietra di Lecce(如图中白色箭头所示，残余微渍是由石材表面缺陷造成的)，(c) 未经保护处理的 Pietra di Lecce(黑墨未能彻底清除)

Fig. 10 Reflected light microphotographs illustrating surfaces of stones specimens after cleaning with Remover?: (a) Carrara Marble (CM) surface treated with cured Fluorolink® P56 after the cleaning step; the small black spot is due to the ink which has penetrated the coating through an occasional imperfection of the polymer layer; (b) Pietra di Lecce (PL) surface treated with cured Fluorolink® P56 after the cleaning step; residual micro-stains can be observed in correspondence of the stone imperfections as indicated by white arrows; (c) PL surface treated with uncured Fluorolink® P56; black ink is not completely removed by the cleaning procedure (see stains at the bottom of the picture)

4.3 力学性能

基体保护前后的力学性能，可采用冲击强度、三点弯曲实验和抗压强度等进行表征。Kalaitzaki^[37]等根据国际岩石力学学会 (ISRM) 的规范，以 200 N/s 的恒定负荷速率加样块直至石块破损。Martinez^[42]等采用冲击和三点弯曲试验评价保护过的天然石块的力学性能：测试冲击强度时，将一个 250 g 的钢球自由落体到置于沙床的石块上，初始高度 2.5 cm，随后间歇增加高度直至石块破碎 (UNE 22-196)。三点弯曲试验的压缩速率为 0.25 MPa/s。

4.4 渗透性

保护材料的渗透性体现在保护材料吸收率及渗透深度 2 个方面。保护材料吸收率可由保护前后样块的质量差计算^[1]。保护材料渗透深度的测试有多种途径：Kalaitzaki^[37]等结合微钻实验、无损能量色散 X 射线荧光光谱 (EDXRF) 和扫描电子显微镜 - 能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDX) 测试，研究硅类加固剂在多孔石灰岩中的渗透深度；Miliani^[43]等分别在样块保护前后的不同深度 (3 mm 和 10 mm) 取样，通过对比保护材料及保护前后样块的红外光谱 (FTIR) 图确定保护材料的渗透程度 (如图 11 所示)。

保护材料常含有 H 原子，有利于中子成像 (neutron imaging)，因此 Hameed^[44]将中子成像技术应用于观测聚合保护材料的渗透深度。图 12 是岩石样块保护前 (a) 及用 1% (质量分数) Paraloid B72 保护后 (b) 的中子成像图。其中，黑色区域表示存在含氢材料。图 12a 中黑色部分是由于样块中含水分或云母所致，而图 12b 中黑色区域已明显表明存在 Paraloid B72 保护材料。

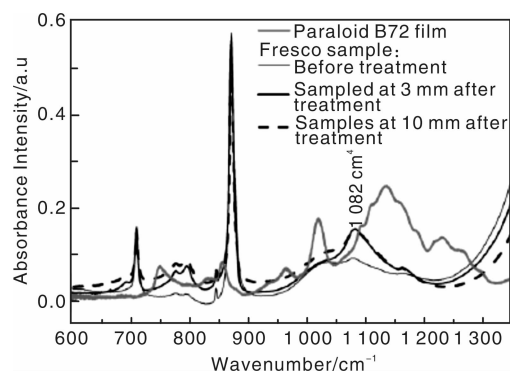


图 11 保护前后样块的 FTIR 图

Fig. 11 FTIR spectrum of stone samples before and after treatment with consolidant

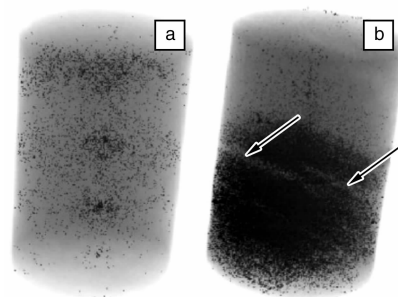


图 12 岩石样块保护前 (a) 及用 1% (质量分数) Paraloid B72 保护后 (b) 的中子成像

Fig. 12 Neutron imaging of stone sample; (a) NT before treatment, (b) NT after treatment with Paraloid B72 1%

4.5 耐候性

耐候性实验即老化实验，总体来说分为自然老化和人工老化 2 方面。

自然老化是将基体在自然环境中放置一段时间,使其接受自然光照、温湿度变化、大气污染物等,然后测试其各项性能参数变化。Bracci^[45]将处理过的石块放在坐落于佛罗里达中心的实验室屋顶上,石块放在阳极氧化铝上面,向西呈 30 度角,放置 60 个月,周期性测试色差和保护效率。

人工老化实验主要包括耐盐性、耐酸性、冻融循环、紫外光老化、热老化和生物降解性实验。Vacchiano^[33]等为了测试盐结晶对石块的破坏,首先将凝灰岩块浸泡在 Na_2SO_4 溶液(为模拟当地海水组分,在其中还添加了 NaCl)中浸泡 2 h,再依次分别在 20 ℃、湿度 85% 条件下干燥 14 h,和在 20 ℃、湿度 50% 条件下干燥 14 h,以此为一个循环,重复 7 次。每次循环结束后记录质量,以质量损失衡量破坏程度。Liu^[46]等根据中国天然石材防护剂行业标准 JC/T973-2005 对石块进行了耐酸性测试:首先记录石块的原始质量,然后将石块浸泡在 1% (体积分数)的 H_2SO_4 中 48 h,取出,清洗表面,再在 (60 ± 2) ℃ 条件下干燥 24 h,从烘箱中取出并在干燥器中降至室温,记录最终温度,以石块的质量损失率表征耐酸性。

耐冻融性^[47]是表征耐候性的重要指标之一。通常采用如下实验方法:常温下浸泡样块使其饱和吸水,然后擦干表面水分并低温冷冻,以此为一个循环,记录其性状发生恶化时经历的循环次数。Zhao^[48]等在保护研究故宫博物馆陶瓷彩釉时对古琉璃瓦进行冻融实验,测试条件为:25 ℃ 浸泡 3 h,拭去水分后 -30 ℃ 冷冻 3 h,如此循环 63 次后,样品表面出现了破损。

由于阳光中紫外波段的光可破坏某些化学键而造成材料老化失效,因此光老化主要是指紫外光老化。紫外光加速老化可用氙灯或特定波长的紫外灯,再选取适宜的照射强度、温度、相对湿度和照射时间等参数^[49-51]。

热老化在短时间内可观测到样品对热力学作用的反馈,热老化实验一般只需将样品放置在高温环境中如气候箱及不带鼓风的烘箱内进行。Poli^[49]等在气候箱中在 50 ℃ 分别老化样品 500 h 及 1 000 h。关于保护后基体的生物降解性,Torrisi^[21]及 Rizzarelli^[36]用绿藻和蓝藻进行了实验,检查藻类在保护前后样块的生长情况。

5 结 语

文化遗产保护是关乎人类文明传承的命脉,实现科学合理的保护是达到高效保护的前提。所以,保护材料的研究及应用显得十分重要。然而,任何保护材料都带有一定的风险,如果使用不当,可能对文化遗产的安全保存有害。软物质应用于文化遗产的保护也不例外。因

此,为了尽量减小保护材料的副作用,应在充分了解保护材料及保护对象特性的基础上,进行保护效果的合理评价研究。

参考文献 References

- [1] Vaz M F, Pires J, Carvalho A P. Effect of the Impregnation Treatment with Paraloid B-72 on the Properties of Old Portuguese Ceramic Tiles [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008 (9): 269 - 276.
- [2] Barajas M, Bosch P, Malvaéz C, et al. Stabilization of the Tlaltecuhli Monolith Pigments [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2010, 37: 2 881 - 2 886.
- [3] Kapos J, Bakaoukas N, Koliadima A, et al. Evaluation of Acrylic Polymeric Resin and Small Siloxane Molecule for Protecting Cultural Heritage Monuments Against Sulfur Dioxide Corrosion [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59: 152 - 159.
- [4] Siedel H, Neumeister K, Robert J. et al. Laser Cleaning as a Part of the Restoration Process: Removal of Aged Oil Paints From a Renaissance Sandstone Portal in Dresden, Germany [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003 (4): 11 - 16.
- [5] Scott D A, Dodd L S. Examination, Conservation and Analysis of a Gilded Egyptian Bronze Osiris [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2002 (3): 333 - 345.
- [6] Smith A, Botha H, deBeer F C, et al. The Examination, Analysis and Conservation of a Bronze Egyptian Horus Statuette [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2011, 651: 221 - 228.
- [7] Carmona N, Wittstadt K, Römich H. Consolidation of Paint on Stained Glass Windows: Comparative Study and New Approaches [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2009 (10): 403 - 409.
- [8] Lehmann E, Hartmann S, Wyer P. Neutron Radiography as Visualization and Quantification method for Conservation Measures of Wood Firmness Enhancement [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2005, 542: 87 - 94.
- [9] Vicini S, Mariani A, Princi E, et al. Frontal Polymerization of Acrylic Monomers for the Consolidation of Stone [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16: 293 - 298.
- [10] Casazza E, Mariani A, Ricco L, et al. Synthesis, Characterization, and Properties of a Novel Acrylic Terpolymer with Pendant Perfluoropolyether Segments [J]. *Polymer*, 2002, 43: 1 207 - 1 214.
- [11] Toniolo L, Poli T, Castelvetro V, et al. Tailoring New Fluorinated Acrylic Copolymers as Protective Coatings for Marble [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2002 (3): 309 - 316.
- [12] Brugnara M, Degasperis E, Volpe C D, et al. The Application of the Contact Angle in Monument Protection: New Materials and Methods [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241: 299 - 312.
- [13] Chiantore O, Lazzari M. Photo-Oxidative Stability of Paraloid A-

- rylic Protective Polymers [J]. *Polymer*, 2001, 42: 17–27.
- [14] Lazzari M, Chiantore O. Thermal-Ageing of Paraloid Acrylic Protective Polymers[J]. *Polymer*, 2000, 41: 6 447–6 455.
- [15] Toniolo L, Paradisi A, Goidanich S, *et al.* Mechanical Behaviour of Lime Based Mortars after Surface Consolidation [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25: 1 553–1 559.
- [16] Pinto A P F, Rodrigues J D. Stone Consolidation: The Role of Treatment Procedures [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008 (9): 38–53.
- [17] Kim E K, Won J, Do J Y, *et al.* Effects of Silica Nanoparticle and GPTMS Addition on TEOS-Based Stone Consolidants [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2009(10): 214–221.
- [18] Cardiano P, Ponterio R C, Sergi S, *et al.* Epoxy-Silica Polymers as Stone Conservation Materials[J]. *Polymer*, 2005, 46: 1 857–1 864.
- [19] Simionescu B, Aflori M, Olaru M. Protective Coatings Based on Silsesquioxane Nanocomposite Films for Building Limestones[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23: 3 426–3 430.
- [20] Licchelli M, Marzolla S J, Poggi A, *et al.* Crosslinked Fluorinated Polyurethanes for the Protection of Stone Surfaces from Graffiti [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2011(12): 34–43.
- [21] Torrisi A. Evaluation of Five Fluorinated Compounds as Calcarenite Protectives[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008(9): 135–145.
- [22] Baglioni P, Giorgi R, Dei L. Soft Condensed Matter for the Conservation of Cultural Heritage[J]. *C R Chimie*, 2009(12): 61–69.
- [23] Baglioni M, Giorgi R, Berti D, *et al.* Smart Cleaning of Cultural Heritage: a New Challenge for Soft Nanoscience[J]. *Nanoscale*, 2012(4): 42–53.
- [24] Giorgi R, Baglioni M, Berti D, *et al.* New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43: 695–704.
- [25] Baglioni P, Dei L, Carretti E, *et al.* Gels for the Conservation of Cultural Heritage[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 8 373–8 374.
- [26] Carretti E, Bonini M, Dei L, *et al.* New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43: 751–760.
- [27] Bonini M, Lenz S, Giorgi R, *et al.* Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 8 681–8 685.
- [28] Baglioni P, Giorgi R. Soft and Hard Nanomaterials for Restoration and Conservation of Cultural Heritage[J]. *Soft Matter*, 2006 (2): 293–303.
- [29] Giorgi R, Ambrosi M, Toccalfondi N, *et al.* Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2010, 16: 9 374–9 382.
- [30] Giorgi R, Bozzi C, Dei L, *et al.* Nanoparticles of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: Synthesis and Application to Paper Conservation[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 8 495–8 501.
- [31] Giorgi R, Chelazzi D, Baglioni P. Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 10 743–10 748.
- [32] Arienzo L D, Scarfato P, Incarnato L. New Polymeric Nanocomposites for Improving the Protective and Consolidating Efficiency of Tuff Stone[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008(9): 253–260.
- [33] Vacchiano C D, Incarnato L, Scarfato P, *et al.* Conservation of tuff-Stone with Polymeric Resins[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22: 855–865.
- [34] Dei L, Salvadori B. Nanotechnology in Cultural Heritage Conservation: Nanometric Slaked Lime Saves Architectonic and Artistic Surfaces from Decay [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2006 (7): 110–115.
- [35] Tsakalof A, Manoudis P, Karapanagiotis I, *et al.* Assessment of Synthetic Polymeric Coatings for the Protection and Preservation of Stone Monuments[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2007(8): 69–72.
- [36] Rizzarelli P, Rosa C L, Torrisi A. Testing a Fluorinated Compound as a Protective Material for Calcarenite [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2001(2): 55–62.
- [37] Kalaitzaki P M, Kontos N K, Agioutantis Z, *et al.* A Comparative Study of Porous Limestones Treated with Silicon-based Strengthening Agents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62: 49–60.
- [38] He L, Liang J Y, Zhao X, *et al.* Preparation and Comparative Evaluation of Well-Defined Fluorinated Acrylic Copolymer Latex and Solution for Ancient Stone Protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69: 352–358.
- [39] Liang J Y, He L, Zhao X, *et al.* Novel Linear Fluoro-Silicon-Containing Pentablock Copolymers: Synthesis and Their Properties as Coating Materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 6 934–6 943.
- [40] Kim E K, Won J, Do J, *et al.* Effects of Silica Nanoparticle and GPTMS Addition on TEOS-Based Stone Consolidants[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2009(10): 214–221.
- [41] Zielecka M, Bujnowska E. Silicone-Containing Polymer Matrices as Protective Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55: 160–167.
- [42] Martlnez V M, Coque R, Martlnez J M M. Addition of Unmodified Nanoclay to Improve the Performance of Unsaturated Polyester Resin Coating on Natural Stone[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2011, 31: 154–163.
- [43] Miliani C, Ombelli M, Morresi A, *et al.* Spectroscopic Study of Acrylic Resins in Solid Matrices[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 151–152: 276–280.
- [44] Hameed F, Schillinger B, Rohatsch A, *et al.* Investigations of

