

文章编号:1005-1538(2018)03-0033-08

# 陶质彩绘文物保护材料有效寿命预测方法的探索性研究

杜维莎<sup>1,3</sup>, 杨晨<sup>2</sup>, 张秉坚<sup>1,2</sup>, 容波<sup>3</sup>, 周铁<sup>3</sup>

(1. 浙江大学文博系, 浙江杭州 310028; 2. 浙江大学化学系, 浙江杭州 310027; 3. 秦始皇帝陵博物院, 陕西西安 710600)

**摘要:** 文物保护材料有效寿命的预测是文博领域十分关注的科学问题。为此, 本研究通过对仿真样品进行多组平行老化实验, 借鉴动力学方法探究环境对纯丙(纯丙烯酸乳液)、硅丙(有机硅-丙烯酸乳液)及B72(Paraloid B72)等保护材料有效寿命的影响。实验包括三个部分内容: 一、测量仿真样品上保护材料在不同老化条件下的接触角及色度变化, 以表征其耐候性; 二、测量紫外光照射时间不同保护材料的可逆率变化, 以表征其耐光性; 三、对三种材料做热重分析, 并利用热动力学原理预测其热老化寿命。所得结果如下: 一、通过对仿真样品的老化循环可以直观地表达三种保护材料的耐候性, 发现与文物本体的“相容性”是三种材料失效的主要原因, 在不同组的老化实验中, 可以看出三种材料各有优劣; 二、通过测量几种保护材料的“可逆率”发现, 紫外光照射下纯丙、硅丙、B72均符合二级反应, 可以此为依据通过计算的方法推测保护材料在紫外老化条件下的耐久性; 三、通过数据可知, 在稳定、低温环境下, 高分子材料的耐久性均非常优异。随着环境温度升高, 保护材料的有效寿命会明显缩短。本研究探索的结果, 可为现阶段较常使用的文物保护材料的寿命预测提供一些思路。

**关键词:** 陶质彩绘; 保护材料; 寿命预测; 光降解; 热降解; 反应动力学

**中图分类号:** K876.3 **文献标识码:** A

## 0 引言

陶质彩绘文物, 如秦兵马俑和西汉彩绘陶俑都是非常珍贵又极脆弱的文化遗产<sup>[1]</sup>, 出土时需在第一时间对其采取必要措施进行保护。上世纪中叶开始, 高分子材料陆续被应用于文物保护中<sup>[2]</sup>。几十年的探索, 研究人员逐渐意识到作为良好的陶质彩绘文物保护材料, 要求除了能够在文物表面和内部起到很好的黏结作用, 提高其强度外, 还应与文物之间存在很好的相容性<sup>[3-4]</sup>。目前常用的保护材料主要有: B72<sup>[5-6]</sup>、纯丙<sup>[7-8]</sup>和硅丙<sup>[9-11]</sup>。

但是, 这些保护剂应用于文物上的长远效果如何? 会随着外界环境产生怎样的变化? 它们在陶质文物基底上的有效寿命为多久? 这些问题目前还缺乏系统的研究, 存在很大不确定性。急需采用系统、准确的方法对于高分子保护材料应用于文物本体后的有效寿命进行预测。

文物保护材料的耐久性评估相较于纯材料的

研究有很大不同, 在所处环境的影响下, 材料与文物之间的相互作用显得十分复杂。本研究选取较为典型的纯丙、硅丙及B72, 制作文物仿真样品并设计实验, 加速老化, 分别探讨宏观性质变化与动力学方法应用于保护材料耐久性评估的可行性。通过测量仿真样品上保护材料在不同老化条件下的接触角及色度变化表征其耐候性; 通过测量紫外光照射下保护材料的“可逆率”表征其耐光性; 利用热动力学动力学方法评价保护材料的耐久性。本研究作为一种方法的探索, 旨在为现阶段较常使用的文物保护材料的寿命预测提供一些思路。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器设备

实验仪器: 冷藏冷冻转换柜(BC/BD(W)-70, 宁波辰佳), 电热鼓风干燥箱(DUG-9070A, 上海精宏), 电子分析天平(FA1004, 0.1mg, 200g, 上海恒

收稿日期: 2016-02-24; 修回日期: 2018-01-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助(2012CB720902), 国家科技支撑计划资助(2012BAK14B05)

作者简介: 杜维莎(1992—), 女, 浙江大学文博系硕士研究生, 现就职于秦始皇帝陵博物院。E-mail: dwsvickey@163.com

通讯作者: 张秉坚, 教授/博导, 浙江大学化学系, E-mail: zhangbj@zju.edu.cn

平),恒温水浴,玛瑙研钵。UV 紫外老化箱(UV 功率 1kW,紫外辐照度  $16.85\text{k}\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,光照面积  $14\text{cm} \times 25\text{cm}$ ,中冉益坤机械厂,定制)。

### 1.2 实验材料

实验材料: B72(德国)、纯丙、硅丙(秦兵马俑陶制彩绘文物保护单位提供)、明胶、乙酸乙酯、脱脂棉、对二甲苯、硫酸钠、氧化钙。

### 1.3 仿真样品制作

1) 陶质基底。选择物理性质(体积密度、吸水率、显气孔率和抗压强度)<sup>[12]</sup>与汉代北方地区陶器相仿的陶砖作为模拟陶本体。

2) 白灰层。用天平称取氧化钙粉末,与蒸馏水以 1:5 比例<sup>[13]</sup>混合并搅拌均匀。取明胶溶液(30%)与氧化钙溶液按 1:2 混合配制石灰乳,在陶质基底上涂刷,使其平整、光滑、遮盖陶砖本色即可,于室温下晾干。

3) 颜料层。用天平称取矿物颜料朱砂,研磨 30 次,按照 1:1 质量比分别与 10% 明胶溶液、10% 纯丙乳液、10% 硅丙溶液以及 10% B72-丙酮溶液混合成颜料。分别用毛笔蘸取配置好的颜料在陶质基底白灰层表面涂刷,使其平整、光滑、遮盖白灰层即可,于室温下晾干,得到有颜料层的仿真样品。用显微法测量白灰层和颜料层的厚度<sup>[14]</sup>,并与文献中数据进行对比。

### 1.4 老化循环实验设计

老化循环实验分 4 个环节: 1) 紫外灯照射模拟自然光照; 2) 纱布包裹渗水模拟毛细吸水润湿; 3) 放入冷冻箱模拟严寒冻融; 4) 放入烘箱模拟酷暑加热<sup>[15]</sup>。老化循环实验按表 1 实验环节和条件对仿真样品进行老化循环破坏,每组 4 块样品,每日循环 1 轮,观察和记录样品状况。同时设置轮空环节对照样品以作比较。

表 1 老化循环实验环节和条件

Table 1 Aging conditions of experimental samples

组编号	紫外光照 <50℃ (10min)	水润湿(30min)	冻融 -20℃ (2h)	加热 40℃ (2.5h)
A	√	√	√	√
B	√	√	√	
C	√	√		√
D	√		√	√
E		√	√	√

### 1.5 老化表征方法

1) 外观变化。用相机记录每个老化周期后仿真样品的宏观表现;用超景深显微镜记录保护材料的微观形貌。

2) 接触角。每个老化周期结束后,使用接触角测量仪检测样品的防水性能。

3) 可逆率。按照文献[16]方法,测量保护材料在老化循环实验前后的可逆率。

4) 热重分析。在空气气氛下,选择升温速率分别为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,流量为  $30\text{mL}/\text{min}$  进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仿真样品制作工艺分析

实验用陶砖平均含水率为 15.6%,烧成温度在  $900^\circ\text{C}$  至  $1000^\circ\text{C}$  之间,与文献记载的汉代北方地区陶本体性质(烧成温度为  $800 \sim 900^\circ\text{C}$ ,吸水率在 15.0% ~ 22.0% 之间)<sup>[17]</sup>基本符合。

通过显微镜测量样品白灰层和颜料层厚度,分

别为  $96.92 \sim 110.80\mu\text{m}$  和  $33.57 \sim 40.50\mu\text{m}$ ,厚度值与文献[16]报道值(白灰层  $36 \sim 260\mu\text{m}$ ,颜料层  $96.92 \sim 110.80\mu\text{m}$ )相符。

制作的仿真样品经老化循环实验后会出现起翘、开裂、脱落等病害,其状况与出土陶制彩绘文物病害类似,说明仿真样品制作工艺可行。

### 2.2 老化循环实验及相容性评估

随着老化循环实验的进行,仿真样品宏观性质,如接触角、颜色都出现了不同程度的改变,并伴随有彩绘层脱落的现象,如图 1~3。

接触角可以表征样品表面防水性能。从图 1 数据变化可知光照、润湿、冻融和加热对三种保护材料防水性均有影响,将各组样品所得数据绘制成图表发现各环境因素对接触角影响趋势大体相同,在这里以纯丙为例如图 2 进行分析。如图,可看出 B、C 组与 A 组变化规律相近,而 E 组与 A 组差别最大,光照影响最大,润湿次之,冻融和加热在单独作用时影响最小。

颜料层剥离是材料性能不相容的重要证据。在

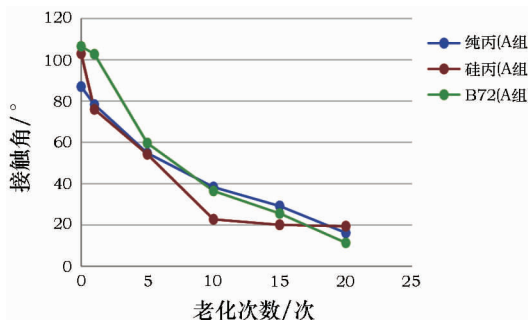


图1 接触角随老化循环次数变化关系图

Fig.1 Relationship diagram of contact angle with aging cycle

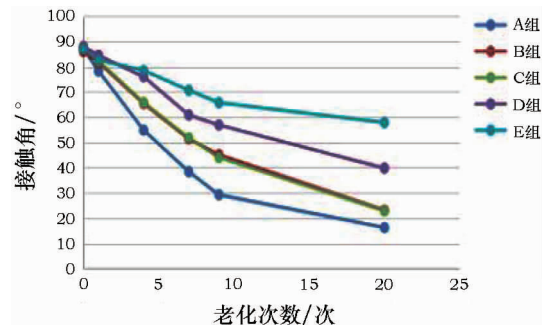


图2 接触角随老化循环次数变化关系图(纯丙)

Fig.2 Relationship diagram of contact angle with aging cycle (acrylic)

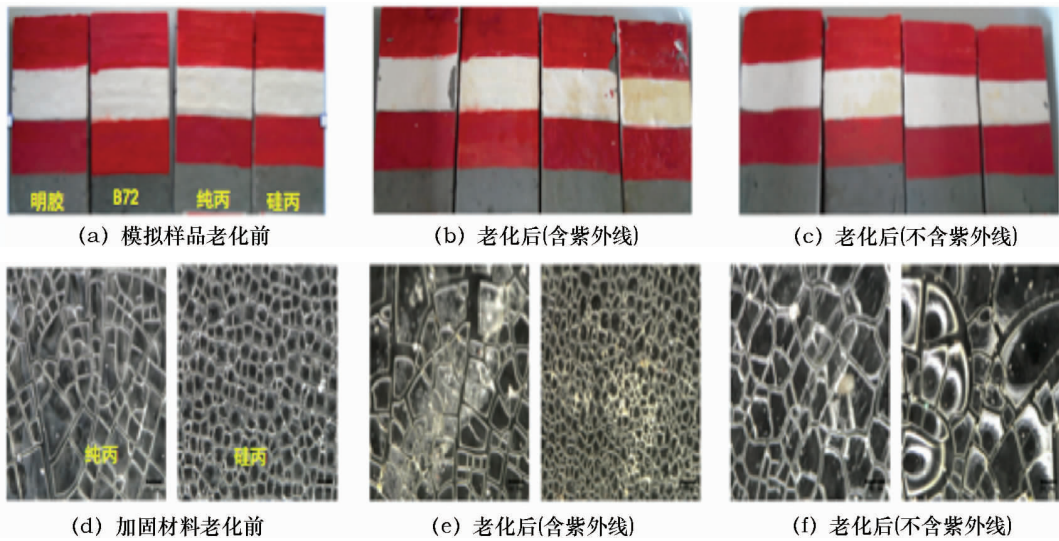


图3 老化循环实验前后样品表面宏观(上)和显微照片(下)

Fig.3 Macrographs (upper row), and micrographs (lower row) of the conservation materials before (a,b) and after (b,c,e,f) aging tests

第5个老化周期时,仿真样品组开始脱落;在第14个老化周期,纯丙组开始脱落;在第18个老化周期,硅丙组开始脱落;在20次循环中,B72组样品始终没有出现脱落现象。

表面颜色改变是材料老化的标志之一。如图3所示,通过对多组平行老化实验的结果观察,可以看出,样品含紫外光照的一组,色差最为明显。而其他组的样品色差,仅凭肉眼无法识别。该实验结果表明,紫外光对样品表面颜色的变化,有显著影响。这一推断从老化前后的放大100倍的显微照片也可得到验证,照片显示紫外光照射下纯丙表面变黄明显,裂痕清晰可见。同时,实验也表明,无紫外光影响的纯丙样品和硅丙样品宏观虽无差别,但在显微镜下仍可看到发黄,裂痕依旧清晰可见,即表明紫外对色度的变化影响最大,却不是唯一原因,其余条件也可对表面颜色产生影响。

接触角降低、颜料层剥离、表面颜色改变从不同

角度反映了保护材料使用后的相容性和耐老化性。当然,也应注意其具体结果还与保护剂的浓度和样品制作工艺有关。

### 2.3 可逆率测量及耐光性能评估

对不同紫外照射时间下仿真样品内所含保护材料的可逆率  $w$  进行测量,并绘制  $w/t$  曲线如图4。

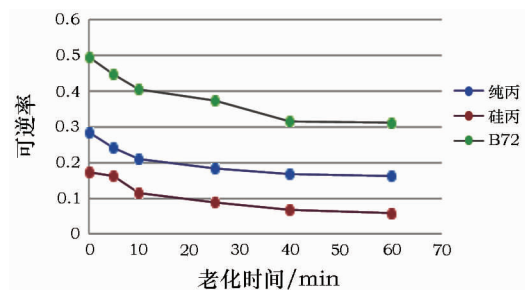


图4 保护材料可逆率与紫外光照时间关系图

Fig.4 Relationship diagram between reversible rate of conservation materials and UV irradiation time

将所得曲线按照动力学方程的“不同反应级数”进行拟合<sup>[18]</sup>,可得表 2。由表 2 可知,四种材料在紫外光照条件下的  $w/t$  曲线与“二级反应”方程的相关

系数  $r$  最大,计算出四种材料光降解反应速率常数分别为, $k_{\text{纯丙}}=0.04$ 、 $k_{\text{硅丙}}=0.19$ 、 $k_{\text{B72}}=0.02$ 。 $k_{\text{硅丙}} > k_{\text{B72}} > k_{\text{纯丙}}$ 。

表 2 光降解动力学曲线拟合结果

Table 2 Photo-degradation kinetic functions of conservation materials

保护剂种类	反应级数	反应速率方程	相关系数
纯丙	零级反应	$w = -0.0017t + 0.2429$	0.73
	一级反应	$\ln w = -0.0081t - 1.4196$	0.80
	二级反应	$1/w = 0.04t + 4.1453$	0.90
硅丙	零级反应	$w = -0.0019t + 0.1538$	0.85
	一级反应	$\ln w = -0.0185t - 1.8515$	0.93
	二级反应	$1/w = 0.1982t + 6.0891$	0.98
B72	零级反应	$w = -0.0029t + 0.4585$	0.86
	一级反应	$\ln w = -0.0076t - 0.7778$	0.90
	二级反应	$1/w = 0.0201t + 2.1684$	0.92

本研究选择“可逆率”的 1/2 作为寿终界限,根据上述结果计算得到各保护材料寿终时需要接受的紫外光辐射能,以杭州地区夏季日紫外辐射能为参考值,计算光老化寿命,结果见表 3。本方法计算光老化寿命时需要设置“寿终标准”和“当地紫外辐射能”两个标准,因此随着标准选取的完善会得到更为合理的结论。

表 3 不同保护材料组耐光性能比较

Table 3 Aging prediction for different conservation materials

保护剂种类	可逆率最大值 /w	失效标志 /0.5W	日紫外光照能 /kuw · s · cm <sup>-2</sup>	老化寿命 /d
纯丙	0.282	0.141	1944	38
硅丙	0.172	0.086	1944	14
B72	0.496	0.248	1944	48

## 2.4 热重分析法对保护材料热老化寿命的预测

1) 热重数据分析及材料活化能计算。热重数据分析及材料热分析仪测量中以空气为保护气体,分别以 5、10、15、20℃ · min<sup>-1</sup> 速率升温,测量明胶、纯丙、硅丙和 B72 的 TG/DTG 数据。从实验数据中可以看出,四种材料均包含 2 ~ 3 个快速失重阶段。其中明胶分别在 312.98 ~ 327.98℃、480.48 ~ 547.97℃、555.48 ~ 587.97℃ 存在三个快速失重阶段;纯丙在 359.61 ~ 385.33℃ 和 474.11 ~ 515.33℃ 存在两个快速失重阶段;硅丙在 360.33 ~ 381.80℃ 和 480.33 ~ 511.80℃ 存在两个快速失重阶段;B72 只有在升温速率为 5℃/min<sup>-1</sup> 时在 303.50 ~ 347.21℃ 和 358.50℃ 存在两个快速失重阶段。数

据还表明,随着升温速率的提高,四种材料均表现出与大多数高分子材料相当的性质,即失重峰逐渐向高温推移。利用 DTG 法计算分解动力学各个参数的依据是:分子链运动及分解活化能的数值可间接地表达分子链松弛与温度之间的关系<sup>[19]</sup>。

聚合物热分解失重率( $\alpha$ )与  $t$  的关系一般可用方程(1)表示<sup>[20]</sup>,式中, $E$  和  $A$  分别为活化能和指前因子,这是化学动力学的两个重要参数。活化能  $E$  表示化学反应发生所需要的最小能量,反映出高分子材料热分解的难易程度;指前因子  $A$  表示分子碰撞频率,数值越大反应越容易进行。利用文献[19]、[21]的 TG 法和等失重法对四种保护材料的热重数据进行分析,即利用公式(1) ~ (4)分别求得不同失重率下的  $E$  和  $A$ ,得到表 4。从表 4 的热分解活化能看出,四种保护材料都具有较好的耐热性。在失重率一定的情况下,计算对应的指前因子,可以发现不同保护材料的  $E$  和  $A$  与  $\alpha$  之间存在一定的关系,即材料失重会随着百分率的增加而减少。

$$\frac{da}{dt} = A(1-a)^n e^{-E/RT} \quad (1)$$

$$\frac{da}{dT} = \frac{A_0}{\beta} T^{1/2} e^{-E/RT} (1-a)^n \quad (2)$$

$$\lg[\lg(1-a^{1/2})^{-1}] = \lg \frac{AE}{2.3R\beta} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\lg\beta = \lg \frac{AE}{-R \ln(1-a)} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中, $A$  为前因子; $E$  为活化能; $\beta$  为升温速率; $a$  为失重率; $T$  为绝对温度; $R$  为气体常数。

表4 保护材料热分解的动力学参数

Table 4 Thermal decomposition kinetic parameters of conservation materials

明胶活化能计算						纯丙活化能计算					
TG法			等失重法			TG法			等失重法		
<i>a</i>	<i>E</i>	lnA	<i>a</i>	<i>E</i>	lnA	<i>a</i>	<i>E</i>	lnA	<i>a</i>	<i>E</i>	lnA
0.32	194	53.3	0.1	99.4	37.8	0.58	129	35.51	0.1	115	39.2
0.33	254	60.2	0.2	113	27.5	0.56	140	36.22	0.2	93	24.1
0.31	187	45.8	0.3	103	52.3	0.57	136	36.86	0.3	138	31.9
0.32	222	53.5	0.4	227	55.7	0.56	165	36.23	0.4	146	33.3
0.64	157	32.1	0.5	253	30.6	0.95	169	31.39	0.5	142	32.5
0.69	151	34.9	0.6	138	25.7	-	-	42.15	0.6	171	32.9
0.70	134	27.6	0.7	122	23.8	-	-	31.48	0.7	176	33.5
0.87	124	26.0	0.8	117	34.7	-	-	32.12	0.8	220	33.9
0.88	181	33.7	0.9	195	34.7	-	-	-	0.9	298	33.6
0.84	181	33.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B72 活化能计算						硅丙活化能计算					
TG法			等失重法			TG法			等失重法		
<i>a</i>	<i>E</i>	lnA	<i>a</i>	<i>E</i>	lnA	<i>a</i>	<i>E</i>	lnA	<i>a</i>	<i>E</i>	lnA
0.35	136	35.3	0.1	126	31.3	0.59	122	32.2	0.2	111	34.7
0.50	143	36.4	0.2	139	34.2	0.61	139	32.2	0.3	89.3	22.7
0.49	136	34.8	0.3	147	35.8	0.62	145	36.2	0.4	121	28.6
0.52	134	34.3	0.4	126	31.3	0.64	144	49.4	0.5	110	26.7
0.98	135	30.9	0.5	133	32.7	0.94	217	52.6	0.6	116	27.8
-	-	-	0.6	138	33.5	0.94	225	51.3	0.7	135	25.4
-	-	-	0.7	147	35.1	0.95	219	51.3	0.8	137	31.9
-	-	-	0.8	167	38.7	0.98	219	7.8	0.9	126	30.1
-	-	-	0.9	192	43.3	-	-	-	-	-	-

表5 保护材料在不同温度下的热老化寿命预测

Table 5 Thermal aging predictions for conservation materials at different temperatures

(年)

寿命	10℃	20℃	30℃	40℃
明胶	3227	626	135	32
纯丙	5033	951	200	46
硅丙	3808	761	169	41
B72	1586	209	31	5

注: 寿终曲线斜率  $k_{明胶} = 5.91, k_{纯丙} = 6.00, k_{硅丙} = 5.80, k_{B72} = 7.29$ 。

2) 不同保护材料热老化寿命预测。温度是影响保护材料寿命的重要因素。根据 Pakin 法: 材料寿命的对数( $\log\tau$ )与温度  $T$  的倒数( $1/T$ )成直线关系, 表示为方程(5)

$$\lg\tau = a/T + b \quad (5)$$

式中,  $\tau$  为材料在温度( $T$ )时, 性能到达失效临界时所需时间( $h$ );  $T$  为环境温度( $K$ );  $a, b$  为常数, 分别为寿终曲线的斜率和截距)。

由热分解反应关系式可得式(6)

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A\alpha^n e^{-E/RT} \quad (6)$$

积分得

$$\int_1^a -\frac{d\alpha}{\alpha^n} = Ae^{-E/RT} \int_0^\tau dt \quad (7)$$

当  $n = 1$  时, 得

$$\lg\tau = E/2.303RT + \lg[(-\ln\alpha_\tau)/A] \quad (8)$$

当  $n \neq 1$  时, 得

$$\lg\tau = \frac{E}{2.303RT} + \lg\left[\frac{(1-\alpha_\tau^{1-n})}{A(1-n)}\right] \quad (9)$$

分别比较式(5)和式(8)、式(9), 可以得出当  $n = 1$  时,  $a = E/2.303RT, b = \lg[(-\ln\alpha_\tau)/A]$ , 当

$n \neq 1$  时,  $a = E/2.303RT$ ,  $b = \lg \left[ \frac{(1 - \alpha_r^{(1-n)})}{A(1-n)} \right]$ 。式中  $\alpha$  为残留百分数,  $\alpha_r$  为寿终残留百分数。

反应级数  $n$  可以根据 Crane<sup>[22][23]</sup> 方程式求得。

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/r_{pt})} = \frac{E}{12R} - 2T_{pi} \quad (10)$$

计算得, 四种材料的  $n$  均接近 1, 故计算时可直接将表 4 中最小失重率对应的  $E$  和  $A$  带入式(9), 求出  $a$  和  $b$ 。本研究选择失重 5%<sup>[24]</sup> 作为寿终临界, 分别计算出不同材料在此条件下的有效寿命, 如表 5, 寿终曲线如图 5。根据寿终曲线以及寿命计算结果可以看出:

1) 纯丙、硅丙及明胶在失重 5% 时热老化寿命曲线相近, 而 B72 相差较远。

2) 低温环境下保护材料的老化非常缓慢。

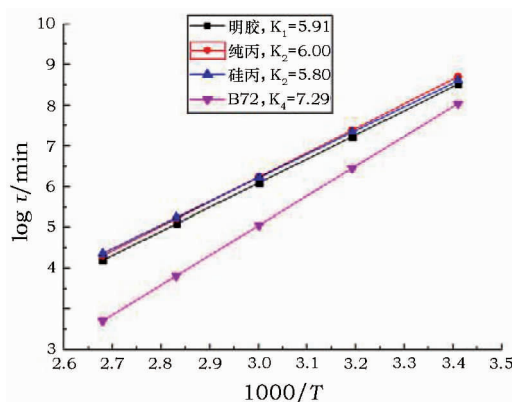


图 5 四种保护材料失重 5% 时的热老化寿命曲线

Fig. 5 Estimated lifetime prediction curves of conservation materials in air based on  $\alpha_r = 95\%$

### 3 结论

1) 根据汉代文物的工艺特点, 模拟制作了陶质彩绘文物仿真样品, 在施加保护材料以后, 通过紫外光照、润湿、冻融、加热四种破坏因素的老化破坏循环实验, 发现紫外光照的破坏性最强, 润湿次之, 冻融和加热单独作用影响较小。四种因素的协同作用对保护材料的失效影响最大, 其次是紫外光照、冻融和润湿的协同作用。对于 B72、纯丙、硅丙和明胶四种保护材料, B72 的抗脱落性优于纯丙、硅丙和明胶。从颜色变化看, B72 的色差变化相对较小。

2) 在本课题组前期研究方法的基础上, 利用“可逆率”来表征保护材料的老化程度。通过紫外光照射下保护材料“可逆率”的变化数据, 计算发现纯丙、硅丙、B72 的光降解规律符合表观二级反应速

率方程。本研究以保护材料最大可逆率的 1/2 为寿终标志, 推算保护材料的光老化寿命得到: B72 > 纯丙 > 硅丙。

3) 该研究使用热分析仪测量不同保护材料的热重数据, 并借鉴热动力学方法计算热老化寿命。发现低温环境下保护材料的老化非常缓慢。从四种保护材料寿终曲线(失重 5%) 可看出, 纯丙、硅丙及明胶老化寿命曲线斜率相近, 而 B72 相差较远。

4) 本研究作为陶质彩绘文物保护材料有效寿命预测方法的探索性研究, 选择了三种典型的保护材料, 并结合实际制作文物模拟样品进行实验, 得到了一些结果。希望随着研究的深入, 可以建立普适性更强、准确度更好的保护材料寿命预测方法。

### 参考文献:

- [1] 秦始皇兵马俑博物馆. WW/T 0021—2010 陶质彩绘文物病害分类及图示[M]. 北京: 文物出版社, 2010.  
The Museum of Terracotta Warriors and Horses of Emperor Qin Shihuang. WW/T 0021—2010 the criterion of classifying and icon of the fault of ancient polychrome pottery[M]. Beijing: Relics Press, 2010.
- [2] 和 玲, 梁国正. 聚合物在文物保护中的应用进展[J]. 文博, 2003(1): 70-76.  
HE Ling, LIANG Guo-zheng. The progress in the application of polymer in the conservation of cultural relics[J]. Relics and Museology, 2003(1): 70-76.
- [3] 容 波, 周 铁. 陶质彩绘文物保护材料研究新进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(11): 16-21.  
RONG Bo, ZHOU Tie. Research development of ancient polychrome pottery conservation material[J]. Materials China, 2012, 31(11): 16-21.
- [4] 周 铁, 容 波. 陶质彩绘文物保护用加固材料新进展[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(增刊): 68-72.  
ZHOU Tie, RONG Bo. Research progress of consolidation for the painting layers of ancient polychrome pottery arts[J]. Sciences of Conservation and Archeology, 2008, 20(Suppl): 68-72.
- [5] 周宗华. 用于文物保护的高分子材料[J]. 高分子通报, 1991(1): 41-46.  
ZHOU Zong-ha. Polymer materials for the conservation of cultural relics[J]. Polymer Bulletin, 1991(1): 41-46.
- [6] 杨 璐, 王丽琴, 王 璞, 等. 文物保护用丙烯酸树脂 Paraloid B72 的光稳定性研究[J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19(3): 54-58.  
YANG Lu, WANG Li-qin, WANG Pu, et al. Investigation of photo-stability of acrylic polymer paraloid B72 used for conservation[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2007, 19(3): 54-58.
- [7] 苏伯民, 张化冰, 蒋德强, 等. 壁画保护材料纯丙乳液的性能表征[J]. 涂料工业, 2014(2): 54-59.  
SU Bo-min, ZHANG Hua-bing, JIANG De-qiang, et al. Study

- and characterization on properties of pure acrylic emulsion used as mural paintings conservation materials[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2014(2):54-59.
- [8] SHENHAV Dodo Biegelajzen David. Conservation of a wall—painting from a Jewish monumental tomb of the first century CE at Jericho [J]. *Israel Museum Journal*, 1982(1):75-78.
- [9] 孙中新, 李继航, 李毅, 等. 硅丙乳液的结构表征及性能研究[J]. *化学建材*, 2001(2):21-24.  
SUN Zhong-xin, LI Ji-hang, LI Yi, *et al.* Study of structural attribute and performance of silicon acrylate emulsion[J]. *Chemical Materials for Construction*, 2001(2):21-24.
- [10] 王蕙贞, 宋迪生. 汉阳陵出土的陶质文物保护研究[J]. *文博*, 2009(6):244-250.  
WANG Hui-zhen, SONG Di-sheng. The Hanyang Mausoleum unearthed ceramic research of the protection of cultural relics[J]. *Relics and Museology*, 2009(6):244-250.
- [11] 王芳. 有机高分子文物保护材料稳定性研究[D]. 西安:西北大学, 2005.  
WANG Fang. Stability study of organic polymer conservation materials[D]. Xi'an: Northwest University, 2005.
- [12] 何诗敏. 秦俑陶质彩绘原始工艺和剥落过程的探索性研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2014, 26(4):14-24.  
HE Shi-min. An exploratory study on the traditional craft of polychrome terracotta warriors and their flaking process[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2014, 26(4):14-24.
- [13] 王璞. 壁画修补用石膏材料加工工艺与使用性能研究[D]. 西安:西北大学, 2009.  
WANG Pu. Research on craft and properties of plaster materials used in murals conservation [D]. Xi'an: Northwest University, 2009.
- [14] MINGYUAN S, JIAHE W, HUI Z, *et al.* Study on the reversibility and reversible rate of cultural relics preservation materials[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2015, 16(5):719-727.
- [15] 李佳珉. 莫高窟壁画病害和已用典型保护材料的调查研究[D]. 杭州:浙江大学, 2012.  
LI Jia-min. Investigation research of the Mogao Grottoes Murals' diseases and several typical conservation materials [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [16] 张秉坚, 张栋梁, 铁景沪. 测量文物保护材料可逆率的探索性研究[J]. *中国材料展*, 2012(11):33-36.  
ZHANG Bing-jian, ZHANG Dong-liang, TIE Jing-lu. Study on the measurement of reversible rate for cultural relics preservation materials[J]. *Materials China*, 2012(11):33-36.
- [17] 张尚欣, 付倩丽, 王伟锋, 等. 山东香山汉墓出土陶质彩绘文物材质及制作工艺的初步研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2014, 26(1):46-53.  
ZHANG Shang-xin, FU Qian-li, WANG Wei-feng, *et al.* Preliminary study of materials and fabrication processes of polychrome pottery unearthed from Han Dynasty tombs in Xiangshan, Shandong province[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2014, 26(1):46-53.
- [18] 王君, 李玮, 胡育筑. 氟罗沙星在不同浓度溶液中的光降解动力学[J]. *药物分析杂志*, 2012(8):1448-1452.  
WANG Jun, LI Wei, HU Yu-zhu. Kinetic study on photo-degradation of fleroxacin in different concentration solutions[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2012(8):1448-1452.
- [19] 李爱玲, 熊金平, 左禹, 等. 聚氨酯胶粘剂的热分解动力学[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(10):1622-1626.  
LI Ai-ling, XIONG Jin-ping, ZUO Yu, *et al.* Thermal decomposition kinetics of polyurethane adhesive [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(10):1622-1626.
- [20] 曾文茹, 李疏芬, 周允基. 聚甲基丙烯酸甲酯热氧化降解的化学动力学研究[J]. *化学物理学报*, 2004, 16(1):64-68.  
ZENG Wen-ru, LI Shu-fen, ZHOU Yun-ji. Chemical dynamics research of poly (methyl methacrylate) thermal's oxidative degradation [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004, 16(1):64-68.
- [21] 张利娜, 薛奇, 莫志深, 等. 高分子近代物理研究方法[M]. 武汉: 武大出版社, 2003:233-234.  
ZHANG Li-na, XUE Qi, MO Zhi-shen, *et al.* Modern physics research methods of polymers [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2003:233-234.
- [22] 尚建丽, 米钰. EPDM防水卷耐久性的热老化及动力学预测[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011(5):157-162.  
SHANG Jian-li, MI Yu. Thermal ageing and dynamic forecast of durability of EPDM waterproof roll [J]. *Civil Architecture and Environmental Engineering*, 2011(5):157-162.
- [23] 王锦艳, 栾国栋, 宋蕾, 等. 含氮杂环二胺固化双酚F环氧胶粘剂的研究[J]. *热固性树脂*, 2012(4):51-54.  
WANG Jin-yan, LUAN Guo-dong, Song Lei, *et al.* Study on bisphenol F epoxy adhesive using DHPZ-DA as curing agent [J]. *Thermosetting Resin*, 2012(4):51-54.
- [24] 赵静. 高分子文物保护涂层材料的稳定性及在彩绘文物保护中的应用研究[D]. 西安:西北大学, 2007.  
ZHAO Jing. Study on the stability and the application of the polymer coating materials for the conservation of polychrome culture relics [D]. Xi'an: Northwest University, 2007.

## Exploratory research on prediction of effective lifetimes of several typical materials used for the conservation of polychrome potteries

DU Wei - sha<sup>1,3</sup>, YANG Chen<sup>2</sup>, ZHANG Bing - jian<sup>1,2</sup>, RONG Bo<sup>3</sup>, ZHOU Tie<sup>3</sup>

(1. Department of Cultural Heritage and Museology, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum, Xi'an 710600, China)

**Abstract:** Evaluation of the failure of typical polymeric materials used to conserve polychrome potteries has long been a focus of conservators. In contrast to the pure polymers themselves, the rules for failure of these polymers when used for repair of polychrome potteries are more complicated. In this study, we explored the effective lifetimes of three typical conservation materials, namely pure acrylic emulsion, silicone acrylic emulsion and paraloid - B72. The macroscopic properties of the samples were measured to determine the strength of these materials. Reversible rates of the conservation materials were analyzed by photodecomposition curves and linear regression method to calculate the ages of the three materials in UV irradiation environments. Thermogravimetric analysis methods were used to predict thermal aging lifetimes. The results show that the conservation materials are more durable in stable environments than in those with variation in UV light, water or temperature. The study provides theoretical guidance for storage of fragile polychrome potteries which have been conserved using polymeric materials. Although the experiments and calculations in this paper have some limitations, this exploratory work offers a way to predict the lifetimes of cultural relic conservation materials.

**Key words:** Polychrome potteries; Conservation materials; Lifetime prediction; Light degradation; Thermal degradation; Kinetics

(责任编辑 谢 燕)