

高分子彩绘类文物保护涂层材料的性能及应用研究^{*}

赵 静¹, 王丽琴^{1,2}, 何秋菊¹, 刁阿磊¹

(1. 西北大学文博学院考古系, 陕西西安 710069; 2. 西北工业大学化学工程系, 陕西西安 710072)

摘要: 针对彩绘类陶器保护的的特殊要求, 筛选性能优良的保护材料。在人工气候箱中对所选择的 9 种有机高分子文物保护涂层材料进行人工老化试验, 分别采用傅立叶红外光谱仪测量试验材料的分子结构, 分光光度仪测量颜料的主波长、色纯度和高度的变化, 粘接强度仪测量颜料的粘接强度变化。结果表明: PrimaLAC33、B72、有机硅的耐老化性能好, 颜色变化小, 粘接强度高, 能很好的起到保护彩绘文物的作用, 建议在文物保护领域推广使用。

关键词: 高分子涂层材料; 人工老化; 傅立叶红外光谱分析; 粘接强度

中图分类号: 0631.3 K 876.3 文献标识码: A

由于彩绘陶器的颜料颗粒之间及彩绘各层间的粘附力很微弱, 特别是颜料层对失水非常敏感, 在出土后的干燥过程中彩绘层剧烈收缩, 由此引起的高内应力导致彩绘层起翘卷曲, 脱离陶体, 秦兵马俑彩绘的变化就是一典型代表^[1,2]。因此在彩绘类文物出土后对彩绘颜料进行及时的保护显得尤为重要。目前高分子材料被广泛使用, 但随着使用时间的延长, 高分子材料发生老化降解, 有些降解后的材料本身会使文物颜色改变^[3], 并导致粘接性能下降^[4]。目前有关高分子材料稳定性的研究报道很多, 有人采用 X 衍射分析、扫描电镜、红外光谱等手段检测了涂层在光、热老化过程中分子结构、降解深度及理化性能^[5-13]等方面的变化, 也有用于文物保护的丙烯酸聚合物^[14,15]、B72^[16]等的研究, 但对用于保护彩绘类文物的高分子材料稳定性的报道却很少。关于用作彩绘类文物的保护材料加固后颜料粘接强度的定量测量更是至今未见报道。本研究以目前广泛用于文物保护领域的 9 种高分子材料为研究对象, 试验了它们对不同颜料的影响(包括主波长、色纯度、亮度); 采用傅立叶红外变换-衰减全反射法(FIR-ATR)跟踪老化降解期间化学结构的变化; 首次采用粘接强度仪定量测量颜料表面高分子材料的粘接强度, 为同类研究提供了一种新的检测途径。

1 实验器材和方法

1.1 仪器设备

收稿日期: 2005-10-20; 修回日期: 2006-12-27

作者简介: 赵 静(1981-), 女, 文物保护专业, 西北大学硕士生, 西安市太白路 229 号, 西北大学文博学院, 710069 E-mail: zhaojing1003@126.com

HPG-320 人工气候箱(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司); CM-2600d 分光光度仪(日本 Minolta 公司); Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); AB-140N 电子天平(Mettler-Toledo 仪器有限公司); 粘接强度仪(自制, 见 1.2 所述)。

1.2 粘接强度仪的研制

为了检测不同加固材料对颜料的粘接性能, 采用自制的粘接强度仪进行测量, 仪器改装方法如下: 将 II-1 型定时电动搅拌器(江苏金坛国华仪器厂)的搅拌器头改装为 I、II、III 号不同硬度的刷头(其中 I、II、III 号硬度渐增), 保持刷头紧贴待测颜料表面进行反复转动磨刷。仪器的电机功率为 100W, 转速 0-5000r/min, 可调。

粘接强度测量方法: (1) 首先使用 I 号刷头以 84r/min 旋转磨刷 5 转, 观察颜料表面状态的变化, 如是否有划痕、脱落等, 并用天平准确称量出脱落颜料的质量(M); (2) 对采用 I 号刷头转动磨刷后颜料无脱落者, 则继续选用 II 号刷头, 保持相同转速磨刷 10 转, 后续步骤同(1); (3) 对采用 II 号刷头转动磨刷后颜料无脱落者, 则改用 III 号刷头磨刷 10 转, 步骤同上。由此评估高分子保护材料对颜料粘接强度的大小。

1.3 颜料、涂层材料及试剂

1.3.1 颜料 所用全部颜料均为北京金碧斋美术颜料厂产品。根据古代彩绘颜料的种类, 选取了 5 种不

* 该项目获陕西省高等学校科学技术二等奖

同颜色的常用矿物颜料, 分别是白色的铅白、绿色的石绿、蓝色的石青、朱红色的朱砂和橙红色的铅丹。

1.3.2 涂层材料 本着研究工作应具有实用性的原则, 选择了目前普遍使用、并具有代表性的 9 种材料, 它们分别是 PrimalAC33、B72、PU 乳液(均取自秦俑博物馆, 德国产); GR1320 有机硅(成都晨光化工厂); E44 环氧树脂(西安树脂厂); 聚醋酸乙烯酯(西安海礁王化工有限公司); 聚乙烯醇(上海三浦化工有限公司); 芳香族聚氨酯(西安近代化学研究所); 丙烯酸清漆(西安市油漆厂)等。

PrimalAC33、B72、丙烯酸清漆属于丙烯酸类树脂, 具有良好的化学稳定性、耐热性、耐候性。目前, 除丙烯酸清漆材料处于试验阶段, PrimalAC33、B72 作为艺术品的加固、粘结剂^[17], 在国际上广泛流行^[18]; 有机硅树脂的渗透性、憎水性和耐候性相对较好, 不仅具有加固作用, 同时具有防水性能, 已用于铁质等金属文物的保护^[19]; PU 乳液、芳香族聚氨酯属于聚氨酯树脂, 因具有良好的机械性能和耐候性、抗腐蚀、抗盐雾、防霉菌等性能, 已用于秦俑彩绘的加固保护; 环氧树脂具有优良的物理机械性能和电绝缘性能, 广泛用于龙门石窟、云岗石窟等的灌浆加固; 聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇使用方便, 价格低廉, 机械稳定性好, 粘度可自由调节, 早在十多年前就应用于敦煌壁画的保护中。

1.3.3 试剂 甲苯(天津化学试剂厂); 二甲苯(天津百世化工有限公司); 醋酸丁酯(扬中县化剂厂); 乙酸乙酯(天津化学试剂有限公司); 丙酮(天津化学试剂有限公司)。所有试剂均为分析纯。

B72、有机硅、E44 环氧树脂、聚醋酸乙烯酯、丙烯酸清漆分别使用乙酸乙酯、甲苯、丙酮、二甲苯作溶剂, 其余加固材料使用蒸馏水作溶剂, 稀释成 2% 浓度的溶液或乳液待用。

1.4 实验方法

将上述 9 种 2% 的有机高分子溶液或乳液分别涂刷于铅白、石绿、石青、朱砂、铅丹五种颜料板上(颜料板为 2.0cm×2.0cm×0.8cm), 待其自然干燥后置于人工气候箱中进行光照老化。箱内条件: 温度 35℃, 相对湿度(RH)约 65%, 光照强度 7750-9000Lx。采用分光光度仪每隔 1 周测量颜料颜色的变化, 老化 6 周后采用自制的粘接强度仪测其粘接强度。

傅立叶红外光谱分析样品为薄膜, 其制备方法见文献[20]。老化方法同上。

2 结果与讨论

2.1 颜色变化分析

颜色有三种特征, 每种特征既可以从客观刺激方面来定量, 也可以从观察者的感觉方面来描述。从客观刺激方面来说, 颜色的三个特征是亮度、主波长和色纯度; 从观察者感觉方面来说, 颜色的三个特征是明度、色调和饱和度, 它们三者彼此相对应。亮度取决于物体对光谱反射率的大小, 在色度学中它的大小就等于三刺激值中的 Y 值。颜色的主波长是指当某一光谱色按一定比例与一种确定的参照光源相加混合产生某种颜色时这一光谱色的波长^[21], 它与分光光度仪所测结果(x, y)有关。可通过两种方法确定主波长: (1)作图法: 根据分光光度仪所测样品色品坐标 P(x, y)和参照光源点的坐标 O(x₀, y₀), 连接 OP 两点作一直线, 向外延长与光谱轨迹相交于 Q 点, 这一相交点的光谱轨迹波长就是样品的主波长; (2)计算法: 根据色度图上连接参照光源点与样品点的直线的斜率查表得出, 或根据公式计算求出^[22]。

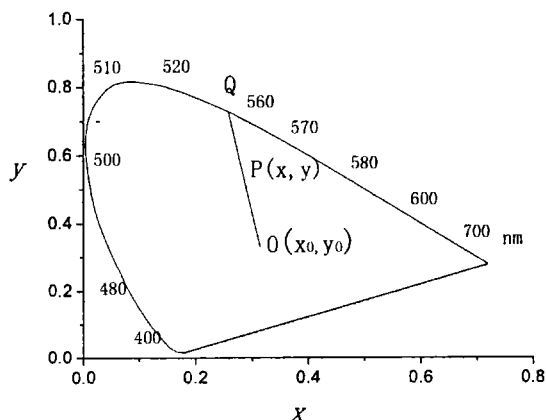


图 1 CIE 色品图

Fig. 1 CIE chromaticity diagram

样品颜色的色纯度^[21]是指样品的颜色接近同一主波长光谱色的程度, 其数值为图 1 中的 OP/OQ。色纯度可以形象地描述颜色的深浅或纯洁程度, 决定于物体反射或透射特性。对于同一主波长的颜色, 其色纯度越大, 颜色就越深或越纯; 反之亦然。使用主波长和色纯度表示颜色色品比只采用色品坐标表示颜色色品的优点在于给人具体印象, 能准确地表征颜料的颜色在加固、老化前后的变化, 为寻找颜料颜色变化小的加固保护材料提供科学依据。

2.1.1 颜料主波长的变化 采用分光光度仪测量颜色的 Y、x、y 值, 按照以上方法进行计算可求出主波长和色纯度的大小。涂刷加固材料后 5 种颜料主波长的变化示于表 1。由表 1 可见, 除几种加入不同保护材料的石绿、朱砂变化较大外, 9 种材料加固的颜料颜色主波长变化的平均值一般在 2nm 以内,

变化幅度较小, 说明涂刷保护材料后基本上不改变颜色的色调。若比较 9 种保护材料, 用丙烯酸清漆、

PrimalAC33 加固的颜料平均改变最小, 而 PU 乳液加固的颜料变化最大, 平均值在 2nm 以上。

表 1 涂刷加固材料后颜料颜色主波长的变化

Table 1 The change of major wavelength for pigments before and after coated with the adhesive materials (nm)

颜料	PrimalAC33	B72	有机硅	PU 乳液	环氧树脂	聚醋酸乙酯	聚乙烯醇	芳香族聚氨酯	丙烯酸清漆
铅白	0.6426	-1.8555	-0.8740	-0.0304	-0.6468	-0.1109	0.2756	-0.2034	-0.2418
石绿	1.2586	5.2628	4.3967	4.8678	4.3486	1.1414	3.1455	4.1559	1.0470
石青	0.1305	0.0439	0.1620	-0.1507	0.0352	0.3875	-0.1458	0.1456	0.0289
朱砂	-0.6528	1.7636	1.8600	3.5990	0.0379	4.2375	-0.1861	-0.4662	0.1768
铅丹	2.0379	0.6990	1.5276	2.6305	0.2898	0.0592	1.5775	0.1247	0.2180
平均值	0.9445	1.9250	1.7641	2.2557	1.0717	1.1873	1.0661	1.0192	0.3425

注: 平均值指不同颜料的变化绝对值的平均值

表 2 给出涂刷加固材料老化 4 周后与涂刷加固材料而未老化的颜料颜色主波长的变化比较。可以看出, 老化 4 周后的颜色主波长改变不大。聚醋酸乙酯、环氧树脂的变化平均值大于 1nm, 其他均在

1nm 以内。可能的原因是老化时间较短(只有 4 周)。随着老化时间的延长, 各种颜料的主波长变化幅度增大。

表 2 老化 4 周后颜料主波长的变化

Table 2 The change of major wavelength for pigments after four week ageing (nm)

颜料	PrimalAC33	B72	有机硅	PU 乳液	环氧树脂	聚醋酸乙酯	聚乙烯醇	芳香族聚氨酯	丙烯酸清漆
铅白	0.5771	0.4638	-0.2620	0.7062	-1.5101	-0.2994	0.4939	-1.2111	0.5137
石绿	0.7587	0.5895	1.4823	1.7158	2.5138	3.4222	1.8118	1.8831	-0.0828
石青	-0.1031	0.0274	0.0498	0.2938	0.0219	0.0132	0.1209	0.1149	0.0337
朱砂	-1.1738	0.2437	1.3624	0.4968	0.0714	-0.9126	0.0914	0.4166	-1.3266
铅丹	0.4782	0.0505	0.7770	0.0881	1.1722	3.6459	1.0699	0.4032	0.2205
平均值	0.6182	0.2750	0.7867	0.6601	1.0579	1.6587	0.7176	0.8058	0.4355

注: 平均值指不同颜料的变化绝对值的平均值

2.1.2 颜料色纯度的变化 从涂刷加固材料及老化 4 周后颜料色纯度的变化(表 3、表 4)可以看出, 加固后聚醋酸乙酯、聚乙烯醇的色纯度改变相对较

大, 其他加固材料的改变相对较小, 老化 4 周后不同加固材料的色纯度均改变较小, 随着老化时间的延长, 色纯度的变化也在增加。

表 3 涂刷加固材料后颜料颜色色纯度的变化

Table 3 The change of color purity of pigments before and after coated with the adhesive materials (%)

颜料	PrimalAC33	B72	有机硅	PU 乳液	环氧树脂	聚醋酸乙酯	聚乙烯醇	芳香族聚氨酯	丙烯酸清漆
铅白	5.36	-0.60	0.26	0.31	0.17	-0.55	0.39	0.70	0.92
石绿	1.29	1.21	1.49	1.14	0.71	0.08	1.38	0.90	0.84
石青	-0.99	0.50	-1.98	1.80	-0.58	-8.26	-7.50	-0.43	-1.45
朱砂	3.39	-1.71	2.22	-3.63	-0.01	-8.90	3.63	-0.07	-0.86
铅丹	-2.88	-4.04	-3.59	-6.12	-7.92	-1.81	-4.16	-2.91	-1.38
平均值	2.78	1.61	1.91	2.60	1.88	3.92	3.41	1.00	1.09

表 4 老化 4 周后颜料颜色色纯度的变化

Table 4 The change of color purity for pigments after four week ageing (%)

颜料	PrimalAC33	B72	有机硅	PU 乳液	环氧树脂	聚醋酸乙酯	聚乙烯醇	芳香族聚氨酯	丙烯酸清漆
铅白	-0.48	-0.01	-0.27	0.66	2.21	0.29	0.44	-0.02	-0.01
石绿	-0.07	0.01	-0.14	0.28	-0.49	0.64	0.09	0.20	-0.30
石青	-0.71	-0.70	-0.14	-1.88	1.80	3.65	0.14	-1.91	0.60
朱砂	-0.08	-0.43	0.51	-0.40	-0.46	0.67	-1.60	-0.54	0.37
铅丹	0.08	0.43	-0.28	2.81	4.53	-3.11	0.89	3.00	-1.65
平均值	0.28	0.32	0.27	1.21	1.90	1.67	0.63	1.13	0.59

2.1.3 颜料亮度的变化 材料加固后及其老化前后颜料表面状态有所改变,从而导致颜料的亮度有所差异。一般说来,亮度取决于物质反射率的大小,老化后有机高分子材料颜色变黄、变暗,其反射率将逐渐降低。图 2 为老化过程中采用聚醋酸乙烯酯处理铅丹颜料后的反射率变化曲线。由图 2 可见,在高波长处颜料的反射率明显降低。例如:老化 6 周,570nm 波长处反射率变化高达 32.20%。随老化时间延长,颜料反射率逐渐降低。不同加固材料的铅丹反射率变化不相同,聚醋酸乙烯酯、PU 乳液的反

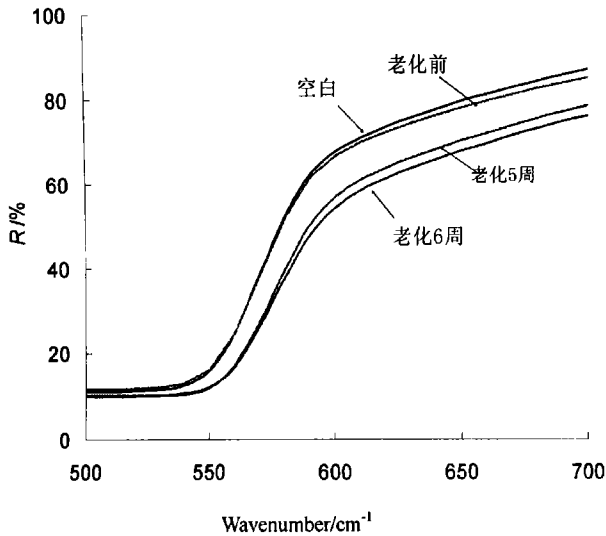


图 2 用聚醋酸乙烯酯保护的铅丹颜料在老化过程中的反射率曲线

Fig. 2 The reflectance curves for red lead pigment protected by poly(vinyl acetate) in ageing process

射率变化较大,芳香族聚氨酯、环氧树脂的反射率变化次之,而其他加固材料对铅丹颜料的反射率影响相对较小。

从以上对颜料主波长、色纯度及亮度的考察可以看出它们的变化并不完全一致。主波长的改变反映了颜色色调的变化,色纯度的变化反映了颜色饱和度的变化,即颜色深浅的变化,而亮度则反映了样品反射能力的大小,三变量从不同角度反映老化前后颜料颜色的变化。加固材料对铅白的亮度改变较大,这与颜料表面对光的反射、颜料对加固材料的吸收特性有关。石绿的主波长变化相对较大,而色纯度、亮度变化相对较小,说明加固材料对光的反射和透射较小,颜料本身的变化相对较大;铅丹的主波长、色纯度变化小,但亮度变化相对较大,说明颜料本身的变化小,加固材料对光较强的反射和吸收作用使得颜料颜色有较大的改变。总之,老化后铅丹、朱砂的变化大于其它颜料的变化,原因有待于进一步探讨。

2.2 粘接强度变化分析

高分子涂层材料对彩绘类文物保护后,颜料颗粒之间及彩绘层与彩绘基体的粘接强度有所提高,但随着保护材料的逐渐老化其粘接功能不断降低。粘接强度的测试作为检验高分子材料老化降解后物理性能的一种手段,可辅证分子结构的变化。本实验采用自制的粘接强度仪测量了老化 6 周后不同加固材料对 5 种颜料粘接强度的影响(表 5),排序中从 1 至 10 粘接强度依次减小。由表 5 得出以下结论:

表 5 粘接强度实验结果

Table 5 The result of adhesive strength for different materials

颜料	加固材料	测试条件	磨刷掉的颜料质量 m/g	粘接强度排序	表面状况
铅白	空白	I 号刷	0.0306	10	掉粉严重
	PrimalAC33	III号刷	0.0032	1	仅有少量划痕
	B72	II号刷	0.0094	5	掉粉较少
	有机硅	II号刷	0.0098	7	掉粉较少
	PU 乳液	II号刷	0.0096	6	掉粉较少
	环氧树脂	III号刷	0.0073	2	有少量划痕
	聚醋酸乙烯酯	III号刷	0.0125	4	掉粉一般
	聚乙烯醇	III号刷	0.0083	3	掉粉较少
	芳香族聚氨酯	I 号刷	0.0095	9	掉粉较少
	丙烯酸清漆	II号刷	0.0121	8	掉粉一般
石绿	空白	I 号刷	0.0061	10	掉粉较少
	PrimalAC33	III号刷	0.0063	1	掉粉较少
	B72	III号刷	0.079	2	掉粉较少
	有机硅	II号刷	0.0089	6	掉粉较少
	PU 乳液	II号刷	0.0084	5	掉粉较少
	环氧树脂	III号刷	0.0093	3	掉粉较少

(续表 5)

颜料	加固材料	测试条件	磨刷掉的颜料质量 m/g	粘接强度排序	表面状况
石膏	聚醋酸乙烯酯	II 号刷	0.0111	8	掉粉一般
	聚乙烯醇	III号刷	0.0182	4	掉粉一般
	芳香族聚氨酯	II 号刷	0.0093	7	掉粉较少
	丙烯酸清漆	II 号刷	0.0225	9	掉粉较多
	空白	I 号刷	0.0458	10	掉粉很严重
	PrimalAC33	II 号刷	0.0071	3	掉粉较少
	B72	II 号刷	0.0112	6	掉粉一般
	有机硅	I 号刷	0.0174	8	掉粉一般
	PU 乳液	II 号刷	0.0061	2	有少量划痕
	环氧树脂	II 号刷	0.0109	5	掉粉一般
朱砂	聚醋酸乙烯酯	I 号刷	0.0149	7	掉粉一般
	聚乙烯醇	III号刷	0.0063	1	有少量划痕
	芳香族聚氨酯	I 号刷	0.0215	9	掉粉较严重
	丙烯酸清漆	II 号刷	0.0087	4	掉粉较少
	空白	I 号刷	0.0123	10	掉粉一般
	PrimalAC33	III号刷	0.0060	1	仅有少量划痕
	B72	III号刷	0.0060	2	仅有少量划痕
	有机硅	III号刷	0.0075	4	仅有少量划痕
	PU 乳液	III号刷	0.0071	3	仅有少量划痕
	环氧树脂	III号刷	0.0139	8	掉粉一般
铅丹	聚醋酸乙烯酯	III号刷	0.0283	9	掉粉较多
	聚乙烯醇	III号刷	0.0079	5	仅有少量划痕
	芳香族聚氨酯	III号刷	0.0096	7	掉粉较少
	丙烯酸清漆	III号刷	0.0082	6	掉粉较少
	空白	I 号刷	0.0270	10	掉粉较多
	PrimalAC33	III号刷	0.0091	5	掉粉较少
	B72	III号刷	0.0059	1	仅有少量划痕
	有机硅	III号刷	0.0134	6	掉粉一般
	PU 乳液	III号刷	0.0087	4	掉粉较少
	环氧树脂	III号刷	0.0072	3	掉粉较少
铅白	聚醋酸乙烯酯	II 号刷	0.0228	9	掉粉较多
	聚乙烯醇	III号刷	0.0064	2	仅有少量划痕
	芳香族聚氨酯	III号刷	0.0235	7	掉粉较多
	丙烯酸清漆	III号刷	0.0354	8	掉粉较多

1) 空白的 M 值均大于所有加固材料处理样品的 M 值, 说明所有加固材料均提高了颜料的粘接强度。

2) 不同加固材料的 M 值不同, 说明它们对颜料的粘接强度的改善作用有差别。PrimalAC33、聚乙烯醇、B72 的粘接性能相对较好, PU 乳液、环氧树脂、有机硅的粘接性能次之, 而丙烯酸清漆、聚醋酸乙烯酯、芳香族聚氨酯的粘接性能较差。

3) 在加固材料相同的条件下, 不同颜料粘接强度提高的程度也不相同。总的来说, 加固老化后的朱砂、铅丹的粘接强度大于石绿、石膏, 铅白处于中间, 这与颜料特性、颗粒度、颜料颗粒与加

固材料之间的结合力等因素有关。因此, 对蓝、绿色颜料加固处理时, 应适当提高保护剂的浓度或增加涂刷次数。

2.3 保护材料稳定性研究

傅立叶变换红外光谱法 (FTIR) 通过官能团的检测确定分子结构的基础研究, 从而进行化学反应机理研究。由于高分子有机聚合物老化降解主要发生在表面^[9], 因此选用傅立叶变换-衰减全反射技术 (FTIR-ATR) 法作为定量跟踪老化降解期间发生化学变化、鉴定降解产物的强有力手段^[23]。

本试验采用 FTIR-ATR 连续监测了用于秦俑彩绘保护的 PU 保护剂的光降解过程。PU 属

二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 类聚氨酯, 其结构式如下:

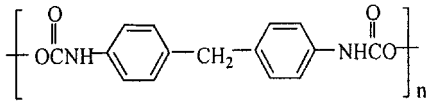
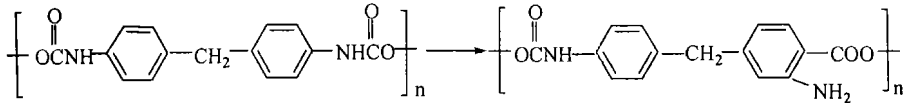


图 3 为 PU 乳液未老化与老化 107 天的红外光



由 C=O 键、C—O—C 键、N—H/C—N 键的减少可推断降解时氨基甲酸酯基键可能发生了断裂。断裂的形式^[24]有两种: 一种是 N—C 键断裂, 形成氨基自由基和烷基自由基, 并释放出 CO₂; 另一种形式是 C—O 键断裂, 形成氨基甲酰基自由基和烷氧基自由基, 而氨基甲酰基自由基又分解成氨基自由基和 CO₂。

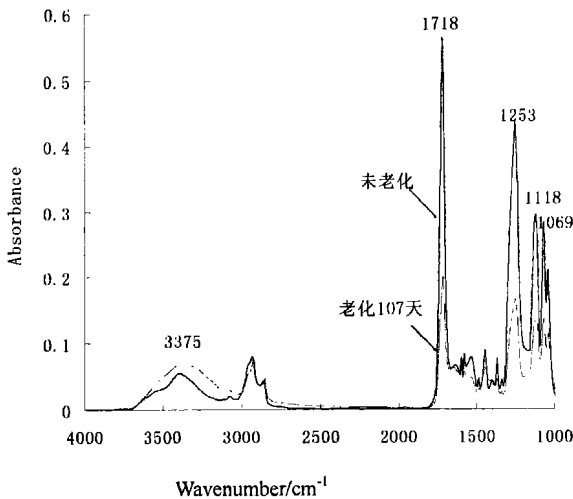


图 3 PU 乳液的老化红外谱图

Fig. 3 Evolution of the spectra of the polyurethane investigated during irradiation in the artificial weatherometer

芳香族聚氨酯属甲苯二异氰酸酯 (TDI) 类聚氨酯, 它在老化 46 天时结构发生变化, 老化机理与 PU 乳液的老化机理类似^[25]; 聚乙烯醇在 200—400nm 处有强吸收, 在光照下形成羰基和凝胶^[26]; 聚酯酸乙烯酯老化 32 天后有起翘现象, 同时伴有断链和交联反应, 即通过乙酸酯生成过渡 7 元环的夺氢反应造成断链, 同时乙酸酯基与邻近链上的氢原子反应产生两个自由基复合引起交联^[26]; 环氧树脂在老化 32 天谱峰发生明显下降, 但以后的改变不大。以上这些材料在老化 46 天时红外谱峰 (如 PU 乳液的老化红外光谱及图 3) 都发生变化, 说明它们的稳定性较差。

PrimalAC33、B72、丙烯酸清漆均属于甲基丙烯

谱图, 可以看出: 吸收峰增加的有: 3375cm⁻¹的 N—H 键; 吸收峰减小的有: 1718cm⁻¹酯基中的 C=O 键, 1253cm⁻¹的 N—H/C—N 键 (酰胺 II), 1118cm⁻¹和 1069cm⁻¹的 C—O—C 振动。由 N—H 键增加及 N—H/C—N 键 (酰胺 II) 减少, 推断可能发生重排反应, 生成伯芳香胺:

酸或丙烯酸的脂肪酯, 具有优良的耐光性及耐老化性能; 有机硅以 Si—O 键为主链, 键能极高, 也具有良好的光稳定性能。老化 120 天后它们的谱峰基本没有发生变化。

3 结 论

通过分析应用于不同颜料的 9 种高分子材料老化前后的颜色主波长、色纯度、亮度以及高分子材料粘接强度、红外光谱等指标的变化, 综合对比可以看出: 随着老化时间的延长, 聚酯酸乙烯酯的颜色变化大、粘接强度小, 分子结构发生变化大, 其稳定性差; PU 乳液、环氧树脂、聚乙烯醇虽粘接性能较好, 但引起颜料颜色变化大; 丙烯酸清漆和芳香族聚氨酯虽颜色改变不大, 但老化后粘接强度小, 粘接性能不好; PrimalAC33、B72 和有机硅的耐老化性能好, 而且颜色变化小, 粘接强度高, 能够很好地起到加固和保护彩绘文物的作用, 建议在文物保护领域推广使用。总而言之, 在筛选彩绘文物及壁画的加固材料时, 不仅要掌握材料本身的耐老化特性, 而且把加固材料对文物颜色的影响及与文物结合力的大小作为衡量加固材料优劣的重要指标。

参考文献:

- [1] Perez - Rodriguez. Effect of pollution on polychromed ceramic statues [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32, 993 - 998.
- [2] 雷 勇, 原思训, 郭宝发. 秦兵马俑表层风化状况的研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16(4): 36 - 42.
LEI Yong, YUAN Si - xun, GUO Bao - fa. Study on the weathering of the Emperor Qin' s Terracotta [J]. Sci Conserv Archaeol, 2004, 16(4): 36 - 42.
- [3] Falcial. Continuous monitoring of wooden works of art using fiber Bragg grating sensors [J]. J Cult Herit, 2003, 4: 285 - 290.
- [4] 和 玲, 姜宝莲, 梁国正. 含氟聚合物用于陕西户县出土新石器彩陶的保护研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(3): 35 - 38.
HE Ling, JIANG Bao - lian, LIANG Guo - zheng. Fluorinated polymers for the conservation of painted pottery in Neolithic Age [J]. Sci Conserv Archaeol, 2003, 15(3): 35 - 38.
- [5] Francesco A Bottino. Chemical modifications mechanical properties and surface photo - oxidation of films of polystyrene (PS) [J]. Polymer Test-

- ing, 2004, 23; 405 - 411.
- [6] Kupper L, Gulmine J V, Janissek P R, *et al.* Attenuated total reflection infrared spectroscopy for micro - domain analysis of polyethylene samples after accelerated ageing within weathering chambers [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, 34; 63 - 72.
- [7] WANG Hua - dong. Studies on the thermal degradation of poly(phenylene sulfide sulfone)[J]. *Polym Degrad Stab*, 2004 83; 229 - 235.
- [8] Iryna Yakimets. Effect of photo - oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples [J]. *Polym Degrad Stab*, 2004, 86; 59 - 67.
- [9] Nagai N, Matsunobe T, Imai T. Infrared analysis of depth profiles in UV - photochemical degradation of polymers [J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 88; 224 - 233.
- [10] HE Peng, YAN Xiao, ZHANG Ru - ming, *et al.* Thermal degradation of syndiotactic polypropylene and the influence of stereoregularity on the thermal degradation behaviour by in situ FTIR spectroscopy [J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 88; 473 - 479.
- [11] Reala. Solar energy materials [J]. *Solar Cells*, 2004, 84; 255 - 2774.
- [12] Orelovitch. Preparation of porous polymer samples for SEM combination of photo oxidation degradation with a freeze fracture technique [J]. *M at Chem Phys*, 2003, 81; 349 - 351.
- [13] Bierwagen G P. Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties [J]. *Progr Org Coat*, 2001, 41; 201 - 216.
- [14] Melo M J, Bracci S, Camaiti M, *et al.* Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone [J]. *Polym Degrad Stab*, 1999, 66; 23 - 30.
- [15] Lucia toniolo Tpmmaso Poli, Valter Castelvetro, *et al.* Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble [J]. *J Cult Herit*, 2002, 3; 309 - 316.
- [16] Emiliano Carretti, Luigi Dei. Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest [J]. *Prog Org Coat*, 2004 49; 282 - 289.
- [17] Cocca M. Polyacrylates for conservation, chemico - physical properties and durability of different commercial products [J]. *Polymer Testing*, 2004 23; 333 - 342.
- [18] Braccia S, Melo M J. Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone [J]. *Polym Degrad Stab*, 2003 80; 533 - 541.
- [19] 杨璐, 黄建华, 刘成. 唐代铁佛残块及汉代铁剑的科学分析及有机硅在其保护中的应用[J]. *文物保护与考古科学*, 2004 16 (1); 33 - 38.
YANG Lu, HUANG Jian - hua, LIU Cheng. Analysis of iron culture and the use of organic silica for conservation [J]. *Sci Conserv Archaeol*, 2004 16(1)33 - 38.
- [20] 王芳, 党高潮, 王丽琴. 几种有机文物保护聚合物涂料光降解的研究[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2005, 35(3); 21 - 25.
WANG Fang, DANG Gao - chao, WANG Li - qin. A study on the photodegradation of several poly(organic - coatings) used in relic conservation [J]. *J Northwest Univ(Natu Scie Ed)*, 2005, 35(3); 21 - 25.
- [21] 汤顺青. 色度学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1990; 77 - 99.
TANG Shun - qing. Chromaology [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1990; 77 - 99.
- [22] 伍洪标. 材料色度的测定与解析计算法[J]. *玻璃*, 2003 4; 25 - 27.
WU Hong - biao. The determine and measure of material chromaticity [J]. *Glass*, 2003 4; 25 - 27.
- [23] Almeida E. Some relevant aspects of the use of FTIR associated techniques in the study of surfaces and coatings [J]. *Progr Org Coat*, 2002, 44; 233 - 242.
- [24] 刘冰凉. 聚氨酯弹性体的紫外线稳定性[J]. *弹性体*, 2001, 11 (1); 13 - 17.
LIU Bing - liang. Polyurethane elastomer ultraviolet stabilization [J]. *elastomers*, 2001, 11(1); 13 - 17.
- [25] WANG L Q, LIANG G Z, DANG G C. Photochemical degradation study of polyurethanes as relics protection materials by FTIR - ATR [J]. *Chin J Chem*, 2005, 23; 1257 - 1263.
- [26] 钟世云. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002 88.
ZHONG Shi - yun. *Polymer Degradation and Stability* [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2002; 88.

The research on property of organic - coatings and its application in the conservation of cultural heritage

ZHAO Jing¹, WANG Li - qin^{1, 2}, HE Qiu - ju¹, XI A - lei¹

(1. Department of Archaeology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. College of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The most suitable organic - coatings used as protection were selected for the special requirements of the colored pottery. In the experiment of the artificial ageing irradiation, the changes of molecular structure, color determinations and adhesive strength were respectively investigated by a Tensor 27 FTIR spectrometer with the ATR accessory, spectrophotometer and adhesive - strength testing apparatus(made by ourselves). The results indicated that the changes of stabilization, the color and adhesive strength in Primal AC33, B72 and organic - silicon were less than those of others. In conclusion, Primal AC33, B72 and organic - silicon have excellent performance in the conservation of the colored pottery and can be widely used as protective materials in the relic conservation.

Key words: Macromolecule organic - coatings; Artificial ageing; Fourier transform infrared spectroscopy; Adhesive strength