

·研究报告·

一种新型有机硅改性的丙烯酸树脂在加固糟朽丝织品中的应用*

张晓梅 原思训

(北京大学考古文博学院 北京 100871)

摘要 用加固剂加固保护已经严重糟朽的丝织品是一种延长丝织品寿命的有效方法。用一种新型有机硅改性的丙烯酸树脂SA-6对丝织品进行加固保护,结果表明SA-6在耐老化、耐沾污性、耐霉菌等方面具有优良的特性,不只是对于丝织品的保护,而且在其它类文物保护中有望得到广泛应用。

关键词 丝织品,加固保护,有机硅改性丙烯酸树脂

中图分类号 G264 文献标识码 A

1 引言

中国是世界上文明发祥地之一,有着悠久的历史和丰富的民族文化遗产。栽桑、养蚕和利用蚕丝织造丝绸,是中国古代人民的伟大发明。考古出土的丝绸实物是丝绸起源、织造工艺、纺织技术、丝绸艺术的忠实记录。

但是丝织品由其本身的材料属性决定了它的“弱质”、易损、保存困难。古代丝织品主要是由蚕丝织成的,蚕丝是含氮的高分子化合物,属天然蛋白质纤维,因而易受到光、热、湿度和微生物的侵害。光,尤其是紫外光可以引起蛋白质中的分子间氢键、肽键的断裂,造成丝纤维的变色和脆损,同时光氧化作用可引起聚合物氧化变质。高温会引起丝纤维变性、收缩、脆裂、黄变等。高湿环境不仅能引起蛋白质的缓慢水解而降低蛋白质的平均分子量,使丝纤维强度降低,而且能促进霉菌和细菌的生长和繁殖,霉菌和细菌分泌的酶可将蛋白质分解成小分子而成为其养料,导致丝纤维进一步霉腐,强度损失殆尽。纤维降解产物、微生物代谢产物可使织物褐腐并引起板结。埋藏环境中的盐、酸、碱也能在潮湿作用下侵蚀丝纤维,加速各种腐变降解过程。考古发掘出土的丝织品往往老化严重,糟朽破损。而老化程度严重的丝织品,因为没有完全令人满意的处理方法,长期以来都是纺织品保护工作者的难题。编织加固要求丝织品的强度较高,不适于特别糟朽的丝织品

的加固;装裱只能适用于单面图案的织物;丝网膜加固对酥粉、脆化的丝织品来说有局限性。接枝共聚从根本上改变了文物的组成结构,不符合文物保护原则,且在加固过程中的化学反应及其反应条件是否对文物会造成损伤,尚有待于进一步的工作予以证明。

高分子材料对丝织品的加固由于一些失败的例子而颇受微词。低分子量聚乙烯醇会使纺织品颜色加深,发粘、吸湿性强,因此易于吸尘及粘上其它污物。用聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛处理的织物发硬,织物会受到老化后坚硬、开裂的加固剂峰利的边缘的摩擦损伤。据报道^[1],在同样的老化条件下,用聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛处理的织物比未处理的织物老化降解得更快。20世纪50年代用聚甲基丙烯酸甲酯处理的明定陵出土的丝织物,失去了光泽、柔软和弹性,并发硬变脆。可溶性尼龙耐老化性能不好,易发生交联,从而失去柔韧性^[2]。在加固剂老化过程中,经过处理的丝纤维的柔韧性会降低。可再溶解性也很难或者根本就不可能。例如,在老化过程中,聚乙二醇、聚乙烯醇缩丁醛和可溶性尼龙会发生交联,使柔韧的线型聚合物变成网状聚合物,使柔韧性和溶解度降低。派拉纶对光氧化敏感,受到光照时丝织物会变黄。进一步的深入研究表明,经过派拉纶-C处理的丝织物明显变硬,悬垂性降

* 国家文物局文物科研项目(200010)

第一作者信息:张晓梅,女,1966年生,2001年毕业于北京大学文物保护专业,博士, E-mail: Zxm @ pku. edu. cn

收稿日期:2002-01-10 修回日期:2002-04-20

低。还有一点也应考虑到的是派拉纶处理是不可逆的^[3]。此外,派拉纶的使用需要特殊的设备。可见高分子材料加固的主要问题是性能优良、使用方便的材料。

我国出土的古代丝织品中有相当部分劣化变质非常严重,有许多保存单位又不能提供适宜的保存环境,不对其进行保护处理会很快毁掉。因此,用性能优良的加固材料对糟朽丝织品进行加固保护,使其能够继续保存下去而被研究、利用,具有广泛的应用前景。

2 对加固剂的要求及现有加固剂状况

2.1 对加固剂的要求

当将新材料用于文物保护时,必须考虑到其对文物本身的影响。对于丝织品来说,所用的加固剂应符合以下要求:(1)具有柔韧性,且不会随时间而失去;(2)耐老化性能好;(3)无色透明,不黄变;(4)当分解时不会散发出有毒产物;(5)尽可能具有可逆性,或可再处理性;(6)不会加速丝织品材料的老化或退色;(7)可增加丝织品的强度;(8)不会改变丝织品的色泽、质地和外观;(9)粘度低以确保良好的渗透性;(10)不会使纤维膨胀;(11)不发粘,不吸灰,耐粘污性好。而对于特别脆弱的丝织品来说,可逆性并不具有实用意义,因为即使材料可逆,加固剂的去除必然伴随着丝织品的瓦解。因此,材料的耐老化性及可再处理性就显得尤为重要。

2.2 现有加固剂研究概况

Verdu 等^[4]对一些丝织品加固剂的耐老化性能进行了系统、详细的研究,所评估的加固剂有:A. 醋酸乙烯/丙烯酸酯共聚乳液;B. 醋酸乙烯/马来酸丁酯共聚乳液;C. 乙烯/醋酸乙烯共聚物;D. 聚甲基丙烯酸丁酯;E. 甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物;F. 丙烯酸树脂;G. 部分酯化的聚丙烯醇;H. 淀粉。经光、热老化试验的结果表明,聚甲基丙烯酸丁酯性能最好,具有很好的热、光稳定性。

Masschelein - Kleiner^[5]则就丝织品保护中所用的粘合剂对丝绸的影响进行了研究。使用的粘合剂有聚醋酸乙烯乳液,聚乙烯醇缩丁醛,甲基纤维素,羟甲基纤维素,羧甲基纤维素,羟乙基纤维素,水解小麦淀粉。该研究主要是从光老化的角度来进行对比分析,研究结果表明淀粉是最好的加固剂。

对丝织品加固保护的较新的材料是派拉纶^[6-8]。将对二甲苯二聚体气化并在 670℃热裂解后产生活性反应单体,这些单体在一个低压室中沉积并聚合于纺织品表面,形成的聚合物膜完全与所

处理物的外形一致。该膜无色透明,具有较高的抗拉强度和伸长率,对氧气的渗透性低,不溶于水和有机溶剂,耐热老化性能优良,但对紫外光敏感。其玻璃化转变温度(T_g)分别为 80℃(派拉纶 N)、110℃(派拉纶 C),由于 T_g 较高,所以处理后的织物明显变硬。另外该方法需要特殊的设备。

Feller^[9]对纤维素醚进行了系统、详尽的研究,结果表明羟丙基甲基纤维素具有较大的侧链,因此 T_g 较低,比甲基纤维素醚和乙基纤维素醚更轻柔,与其它的纤维素醚相比,具有优良的长期稳定性。

3 对加固剂改进的思考

综上所述,聚甲基丙烯酸丁酯、羟丙基甲基纤维素相对于使用的其它加固剂来说,是性能较为优良的加固材料。但是考虑到丝织品文物的特殊性,对于那些因非常脆弱而需加固的样品来说,可逆性有时很难做到。因此耐老化性能对于丝织品的加固保护来说就尤为重要。聚甲基丙烯酸丁酯有吸附灰尘的现象,而羟丙基甲基纤维素成的膜仍略嫌硬,它们的耐老化性虽然相对较好,但仍需要进一步改进。因此,本研究从耐老化性好、抗沾污性优、成的膜柔软、耐霉菌、实施工艺简单、对操作人员毒性小和对环境污染小等的角度来寻找性能更为优良的加固材料。

在众多的高分子材料中,丙烯酸树脂具有透明性好、耐热、耐光和耐氧化降解的特性等优点,而且通过调整丙烯酸及其共聚单体的种类、比例、聚合物的分子量以及聚合工艺等一系列措施,可制得性能和应用范围非常广泛的高分子材料。聚丙烯酸类纺织品整理剂能够形成柔软而富有弹性的薄膜,聚合物中的酯基具有相当强的氢键结合力,对织物产生一定的粘附性,使其能固化在纺织品上,因此,广泛地应用于纺织品加工领域中^[10]。

聚硅氧烷是第一个在工业上获得应用的元素高分子材料,它具有优良的耐高低温性、高度的疏水性、优良的耐候性、耐沾污性,缺点是粘附性差,固化温度高。为了克服这些缺点可进行改性,以获得性能优良的高分子材料。新近开发的有机硅改性丙烯酸树脂兼备以上两种材料的优点。有机硅改性丙烯酸酯乳液也称为硅丙乳液,是通过向丙烯酸酯乳液中引入有机硅的方法而制得,其耐候性远优于纯丙烯酸树脂^[11]。其中有机硅起到改性丙烯酸酯的作用,提高其耐沾污、耐老化和耐水性能。有机硅只占体系的次要量,丙烯酸酯仍是乳液的主体。在硅丙乳液所形成的涂膜中,由于有机硅与丙烯酸酯的相

容性差别较大,二者一般都各自形成独立的相区,其中丙烯酸酯基体是连续相,而有机硅则形成分散相分散在丙烯酸酯基体中,处于表面附近的有机硅相则依靠分子链的铺展作用而在基体表面上形成有机硅薄层(图 1)^[2];这一有机硅薄层也可能是基体内部的有机硅分子通过向表面的链段迁移作用而形成的。正是由于这一薄层的存在,使得硅丙乳液(涂料)呈现出与众不同的高性能。

有机硅通过与丙烯酸酯相结合,可同时赋予丙烯酸如下 3 种性能:

(1) 优良的耐沾污性。有机硅与无机颗粒如灰尘等之间的亲合力(分子间作用力)极低,本身又几乎不产生任何静电,而且有机硅的疏水性极高(无法形成液膜),润滑性能非常好(粘附的灰尘易脱落),所以经过有机硅改性的丙烯酸酯涂膜表面具有“自

洁”的特性,耐沾污性能大幅度提高。

(2) 高的耐老化性。丙烯酸酯聚合物在可见光,尤其是可见光中微量的紫外光的照射下,会因为发生化学反应而出现变色或粉化等现象。由于有机硅的耐老化性高,引入有机硅后,无论是在表面还是在基体中它都能代替丙烯酸酯聚合物而吸收相当部分的老化冲击,因而减缓了丙烯酸酯聚合物的老化速度,提高了丙烯酸酯聚合物基体的耐老化性。

(3) 强的耐水性。通过改性,有机硅分子在丙烯酸酯基体表面铺展,形成一个疏水的保护膜,可有效地阻断因膜内残留的乳化剂而形成的亲水通道,抑制水分子对基体的直接侵蚀,改善其耐水性。疏水的有机硅膜可以有效地防止霉菌的产生。

有机硅改性丙烯酸树脂目前主要应用于建筑涂料上,在纺织品保护中的应用尚未见报道。



图 1 有机硅微区在丙烯酸酯基体中的分散情况

Fig. 1 The dispersion of organic - silicon in acrylic ester

4 SA - 6 硅丙乳液的制备与性能

根据对丝织品保护材料的性能要求,我们委托中国建筑科学研究院硅丙涂料研究室进行专用于纺织品加固保护的硅丙乳液的合成。

通常,硅丙乳液的制备方法主要有物理法和化学法两种。

中国建筑科学研究院硅丙涂料研究室的研究人员采用化学法,即有机硅活性聚合物法来合成硅丙乳液,使丙烯酸酯单体与具有自由基聚合反应活性的有机硅活性单体接枝共聚,成功地解决了物理混合法存在的缺陷,提高了硅丙乳液中的有机硅含量,并改善了缩孔现象及提高了硅丙乳液的附着力。另外,通过乳化剂的复配,显著降低了乳化剂的用量。最后合成了一种适用于丝织品保护代号为 SA - 6 的硅丙乳液。

以失重法测试 SA - 6 的固含量为 51%。乳化剂含量为 2.1%,而有机硅含量为 8%(计算时基于乳液的干重)。经 Nano - Sizer Coulter 粒度仪测得乳液粒子的数均粒径在 0.1 - 0.3 μ m 的范围内,以气相色谱法测定乳液中游离单体的含量 < 0.1%。可见 SA - 6

的固含量高、有机硅含量高,且乳化剂用量少。

SA - 6 的各种稳定性能(离子稳定性、机械稳定性、稀释稳定性和贮存稳定性)都非常良好。在常温下能形成均匀致密的透明膜体。

SA - 6 还可用有机溶剂如醇类、酮类进行稀释,从而获得含有少量水分的有机分散体系,因此在不能用水基加固材料的情况下,可用有机分散体系来加固。SA - 6 用甲醇、乙醇、异丙醇稀释到 5%,呈半透明状乳液,可成均匀透明的薄膜;用丙酮、丁酮稀释到 5%时,接近透明状,也可成均匀透明的薄膜。

5 SA - 6 等加固剂膜性能测试及对比

加固剂成膜后耐受自然破坏的能力是关系到加固剂能否用于丝织品保护的重要因素,这些性能包括耐光、耐热、耐霉菌等的能力。加速老化试验通常用于研究加固剂可能经受的老化行为,并可对不同的加固剂性能进行比较。

5.1 几种加固剂的基本性能

为了检验 SA - 6 加固剂固结后的耐老化性能,并与其它加固剂比较,选择了聚甲基丙烯酸丁酯、羟

丙基甲基纤维素(HPMC)、乙烯-醋酸乙烯共聚乳液、醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚乳液几种加固剂对它们的成膜性、耐沾污性及耐老化性能进行了检测与比较。这些加固剂的基本性能见表 1。

5.2 成膜性及耐沾污性

成膜性是观察材料在常温下干燥后的状态。将 HPMC 配置成 2% 的水溶液, 将各种加固剂乳液用水

稀释到 5%。用移液管吸取等量的加固剂液体均匀涂于载玻片上, 室温下(20℃)成膜, 并在空气中放置 10 天, 观察其吸尘情况及是否易于去除。结果如表 2。由表 2 可知这些材料均能成无色透明的薄膜, HPMC 成的膜较硬, 其它薄膜均柔软, HPMC 与 SA-6 成的膜不发粘, 且耐污性好, 而其它的加固材料均吸尘, 且难以去除。

表 1 几种加固剂的基本性能

Table 1 The properties of some consolidants

加固剂名称	代号	固含量/ %	pH	T _g / °C	生产厂家
有机硅改性丙烯酸乳液	SA-6	51	6.0	6	中国建筑科学研究院
聚甲基丙烯酸丁酯乳液	PBMA	50	6.0	15	中国建筑科学研究院
羟丙基甲基纤维素	HPMC		5.1		濰州三和贸易发展有限公司
乙烯-醋酸乙烯共聚乳液	705	54	4.5	-3	北京有机化工厂
醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚乳液	BC350	60	5.0	12	东方化工厂

注: HPMC 的粘度为 1535mPa·s(20℃, 2%)

表 2 加固材料的成膜性及耐沾污性

Table 2 The film-forming property and dirt resistant

加固剂名称	成膜情况	耐沾污性
SA-6	膜呈无色透明状, 光滑平整, 柔软, 不发粘	不吸尘, 落上的灰易于去除
PBMA	膜呈无色透明状, 均匀, 光滑平整, 柔软, 发粘	吸尘, 难以去除
HPMC	膜呈无色透明状, 均匀, 光滑平整, 较硬, 不发粘	不吸尘, 落上的灰易于去除
705	膜呈无色透明状, 均匀, 光滑平整, 柔软, 发粘	吸尘, 难以去除
BC350	膜呈无色透明状, 柔软, 发粘	吸尘, 难以去除

5.3 耐热老化性

采用检测老化过程中色差变化与将膜对折至断的方法来判断膜的耐热、耐光老化能力与失效时间。

为了便于观察黄变性, 将 2% 的 HPMC 水溶液及 5% 的各种加固剂乳液用移液管吸取等量液体均匀涂于白瓷片上, 使其成膜。另将同上量的加固剂涂于剥离纸上, 成膜后将其剥取下来制成自由薄膜以判断失效时间。将制成的膜分别于 136℃ 进行热老化, 每隔一段时间测量一次白瓷片上膜的色差。同时将自由薄膜对折看其是否失效, 其失效时间见表 3。

表 3 加固剂的失效时间

Table 3 The failure time of consolidants

加固剂名称	136℃热老化/ d	光老化/ h
SA-6	100	300
PBMA	85	36
HPMC	3.16	24
705	90	1100
BC350	3.33	167

由表 3 可知, SA-6 比别的材料耐热老化性优。

图 2 为 SA-6 在 136℃ 老化时的色差变化图, 测量仪器为北京光学仪器厂生产的 TC-1 型测色色差计。由图 2 可知 SA-6 的色差变化很小, 且变化主要在老化的前 20 天随后基本上不变。因为硅丙材料本身稳定, 所以老化前期色差的变化主要是由于

其中少量的表面活性剂的黄变造成的。

聚甲基丙烯酸丁酯的色差变化也很小, 且主要是在前 10 天, 随后基本上不变, 如图 3。它老化前期色差的变化同样主要是由于其中少量的表面活性剂的黄变造成的。

705 在热老化时的色差随老化时间而不断增加, 如图 4 所示。HPMC 和 BC350 的色差在热老化时基本上不变(图略)。

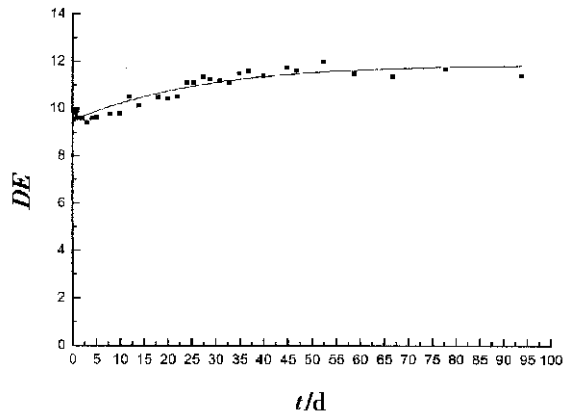


图 2 SA-6 在热老化时的色差变化

Fig. 2 The color difference change of SA-6 as a function of heating time

5.4 耐光老化性

样品的制备与耐热老化试验相同。将制好的

样品置于自制的光老化装置^[13]中进行光老化,紫外光波长为 365nm,到达样品表面的辐照量为 $800\mu\text{W}/\text{cm}^2$,温度约 $38\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度约为 10%。然后测量颜色变化及观察失效时间。光老化失效时间见表 3。从失效时间来看 705 最好,其次是 SA-6。色差测定的结果表明,SA-6、PBMA、HPMC 的色差值

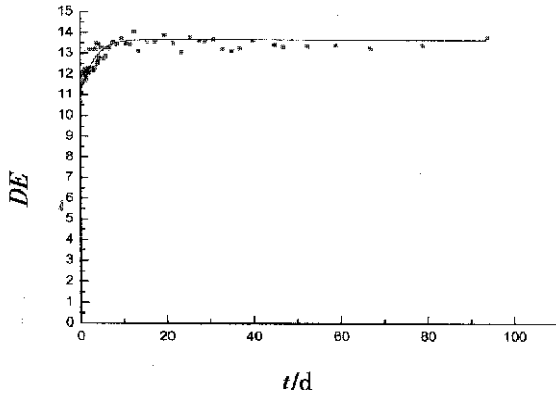


图 3 PBMA 在热老化时的色差变化

Fig. 3 The color difference change of PBMA as a function of heating time

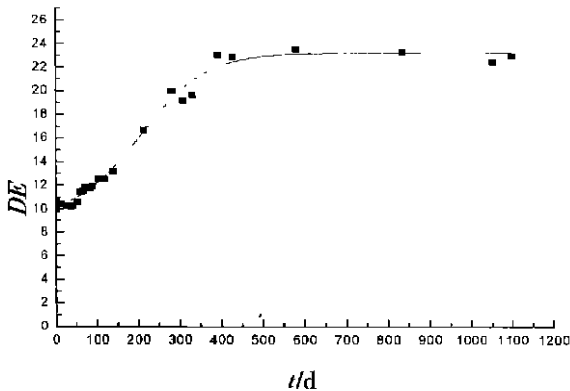


图 5 705 在光老化时的色差变化

Fig. 5 The color difference change of 705 as a function of irradiation time

6 加固方法、加固效果试验

6.1 加固试验所用丝绸样品

选用未增重、脱胶的白色丝绸作为老化材料,对其进行光、热、水解老化。热老化在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风对流烘箱内进行。用 365nm、375W 的紫外灯作为光源,用自制的光老化装置对样品进行光老化。 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,用 5%NaOH 溶液进行水解老化。

6.2 加固方法

通常需要加固的丝织品均高度老化,脆化严重,需要使用温和的加固实施方法及化学反应条件。浸渍法是最常用的方法,对于那些无法用浸渍法加固

基本上保持不变(图略),而 BC350、705 的颜色发生了黄变,其色差图见图 5 和图 6。说明 SA-6 的光老化性也较其它材料好,705 虽然失效时间长,但黄变较 SA-6 严重。

综合加固剂的成膜情况、耐污性、耐热及耐光老化能力,SA-6 的性能优良。

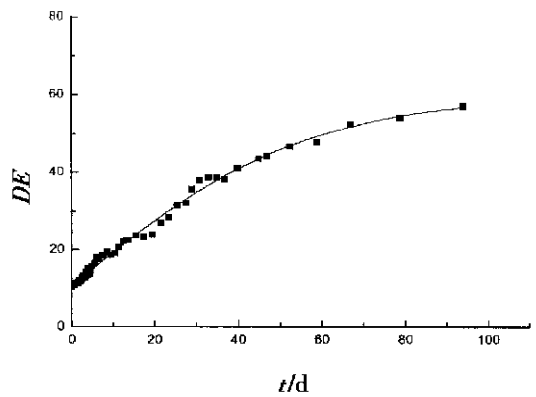


图 4 705 在热老化时的色差变化

Fig. 4 The color difference change of 705 as a function of heating time

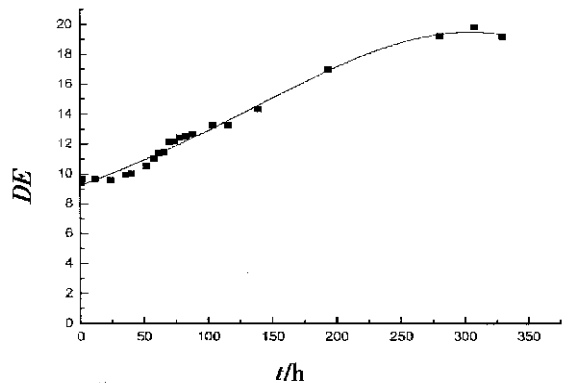


图 6 光老化时 BC350 色差的变化

Fig. 6 The color difference change of BC350 as a function of irradiation time

的材料,可使用雾化效果好的喷雾装置来实施。

6.2.1 稀释剂的选择 光老化严重的样品在水中失重现象严重,干后发硬。而将光老化丝绸样品分别用乙醇、丙酮、丁酮浸泡后,不发硬,变化很小,因此试验将 SA-6 分别用乙醇、丙酮、丁酮稀释成 1%、3%、5%,然后对光老化严重的丝绸样品进行加固,但是加固后的丝绸样品发硬、酥脆、无柔韧性,说明用非水分散体系加固的效果并不好。用水乳液加固光老化样品虽然有失重现象,但加固后强度有所提高,且有一定的柔韧性,因此考虑用喷雾法。

热老化与水解老化的样品由于在水中无严重失重现象,因此可用水作为乳液的稀释剂。

6.2.2 加固剂浓度的选择 在摸索加固实施工艺时,分别用浓度为 1%、3%、5%、7%、10% 的 SA-6 加固未老化的丝绸样品,观察其外观、手感。7%、10% 的 SA-6 加固的丝绸手感发硬、粗糙,1%、3%、5% SA-6 加固的丝绸手感均柔软,不发脆。5% 的 SA-6 加固的老化样品与 3% SA-6 加固的样品相比,前者比后者手感略差一些。1% SA-6 加固的样品虽然手感好,但通过抗拉强度测试可知,加固前后强度增加仅为 0.64%;而同样样品用 3% SA-6 加固前后强度增加 118%,因此最后决定选用 3% 作为加固剂浓度。

6.2.3 工艺条件的选择 分别试验了 3 种工艺条件考察其加固效果,并对加固前后的抗拉强度进行了测定。

1) 将老化丝绸放于滤纸上,再用 3% SA-6 浸泡约 30min,然后将滤纸取出叠放于另一滤纸上,让其自然干燥。加固后观察:局部有炫光,略发硬,强度增加 123%。

2) 将丝绸置于白色的确良布上用 3% SA-6 浸泡 30min,然后将的确良布取出置放于滤纸上,让其自然干燥,半干时揭开。加固后观察:效果好,强度

增加 128%。

3) 将丝绸置于白色的的确良布上用 3% SA-6 浸泡 30min,将有丝绸的一面向下放于滤纸上,半干时揭取下来。加固后观察:效果好,强度增加 118%。

对比上述 3 种工艺,1) 显然不合适,由于 3) 揭取比 2) 更为方便,因此最后决定使用工艺 3)。

6.3 加固效果检验

如前所述,光老化严重的样品在水中失重现象严重,可用喷雾法来加固。对于考古出土的纺织品来说,一般光老化并不是主要因素,通常情况下可使用浸渍法加固。

用 3% SA-6 水乳液浸渍加固经热老化和水解老化后的样品,并检验其加固效果。

6.3.1 强度变化 加固前后强度的变化见图 7。图 7 中 RC1、SC1 分别为加固前的热老化、水解老化样品,RC1'、SC1' 分别为加固后相应的老化样品。由图 7 可知,经 SA-6 加固后的老化样品强度均有显著提高。

6.3.2 色差变化 加固前后色差的变化见图 8,图 8 中样品代号同图 7。由图 8 可知,经 SA-6 加固老化样品的颜色没有显著变化。

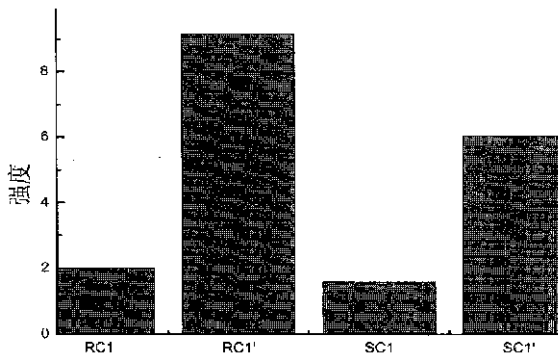


图 7 加固前后强度的增加

Fig. 7 The tensile strength adds of silk samples before and after consolidation

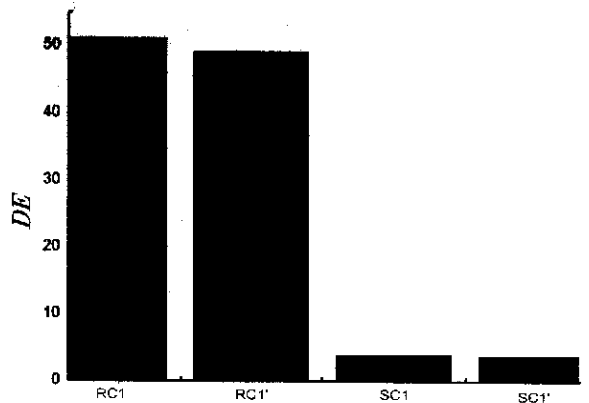


图 8 加固前后色差的变化

Fig. 8 The color difference change of silk samples before and after consolidation

6.3.3 扫描电子显微分析 图 9、图 10 为经过加固处理与未经加固处理的纤维的形貌图像(见彩版插页 1)。对比图 9 和图 10 可知,加固后的纤维较未加固丝纤维表面略粗糙一些,纤维之间并没有粘连,说明加固剂膜较好地附着于丝纤维上,且没有改变丝纤维的形貌。

6.3.4 外观 从外观上看,色泽、手感都比较好。图 11、图 12 为加固前后的照片(见彩版插页 1),照片显示加固前后变化较小。

6.3.5 耐光和热老化性 将经过加固的热老化与水解老化样品与未加固的样品进行热老化及紫外老

化,然后测其强度和色差并进行对比,结果见表 4 和表 5。热老化在 100℃进行,光老化条件同前面加固剂的光老化方法。

从表 4 看出,经加固的热老化样品在热老化过程中,强度与色差变化均不大;未加固的热老化样品在热老化过程中,强度变化不大,但色差变化较加固过的样品大。加固与未加固的水解老化样品在热老化过程中,强度变化均不大,而色差均有增加,但经加固的样品变化幅度小一些。可见 SA-6 加固不会加速被加固的丝织品在老化过程中强度的降低,且

表 4 加固与未加固的老化样品 100℃热老化的强度与色差

Table 4 The tensile strength and color difference of consolidated and un-consolidated samples aged by heating

热老化时间/d	热老化样品				水解老化样品			
	强度/N		色差/CDU		强度/N		色差/CDU	
	未加固	加固	未加固	加固	未加固	加固	未加固	加固
0	2.56	7.89	49.22	49.23	2.86	7.95	3.56	3.75
3	2.30	7.97	51.42	48.91	2.00	7.19	3.62	3.63
6	2.48	7.55	55.36	51.53	2.15	6.88	5.76	4.21
9	1.95	6.29	57.45	51.74	2.10	6.32	7.91	6.78

表 5 加固与未加固的老化样品老化的强度与色差变化

Table 5 The tensile strength and color difference of consolidated and un-consolidated samples aged by light

光老化时间/d	热老化样品				水解老化样品			
	强度/N		色差/CDU		强度/N		色差/CDU	
	未加固	加固	未加固	加固	未加固	加固	未加固	加固
0	2.56	7.89	49.22	49.23	2.86	8.09	3.56	3.75
3	1.22	6.28	50.66	51.31	1.30	6.27	3.74	15.74
6	1.21	2.29	49.26	49.65	1.34	3.20	18.74	18.82
9	0.87	1.46	49.28	49.72	0.88	1.22	24.90	23.67

经加固的样品的色差变化小于未加固的样品。

从表 5 可以看出,未加固与加固过的热老化及水解老化样品在光老化过程中,强度均有显著降低,但经过加固的样品在老化初期降低并不明显,而未加固的样品在老化初期就显著降低;热老化样品的色差没有显著变化,而水解老化样品的色差均有增加,且加固与未加固的水解老化样品的色差变化速率相似。说明经过 SA-6 加固的样品对紫外光有一定的耐受能力。

总之,经过 SA-6 加固的老化样品,不仅在强度上有所改善,而且对丝织品抗拒光、热老化有一定的作用。

6.3.6 耐霉菌 霉菌在自然界中分布很广,大量存在于土壤中,空气中也含有大量霉菌孢子。由于丝是蛋白质纤维,蛋白质及其降解产物能为霉菌提供氮源,同时可作为微生物的能量和碳源。因此,蛋白质类物质易被微生物污染。但是蛋白质是高分子化合物,不能通过微生物的细胞膜为微生物直接摄取,一般是微生物分泌胞外蛋白酶,把蛋白质水解成氨基酸和其它简单的有机氮化物才能被微生物吸收和利用。

将未加固与加固过的丝绸样品直接放置于土样上,在 30℃、RH 为 99.2% 的霉菌箱中进行培养,经过 20 天后,未加固的样品长出了霉菌,而加固过的样品没有。图 13 为 20 天时加固与未加固样品的霉菌生长情况(见彩版插页 1)。

6.4 应用

从前面的测试结果可以看出,SA-6 对于丝织品的抗老化和加固有明显的效果,而且手感和外观较好。因此选择一小块酥粉较为严重的陕西出土的

古代丝绸样品 SX 进行了加固处理,经过加固处理的样品,质感没有明显改变,但不再掉碴,可以用手拿起来观察(图 14(见彩版插页 2))。这样不只是文物得到了保护,而且方便了保管、陈列及研究。

7 讨论

7.1 SA-6 的几个特性与丝织品加固

7.1.1 玻璃化转变温度 聚合物从玻璃态转变成弹性态的温度称为玻璃化转变温度(T_g)。

T_g 对聚合物的性能(如成膜性、粘附性、吸尘性及被处理纺织品的柔韧性)影响很大。自由体积是指总体积中未被聚合物链占据的部分。自由体积越大,则其 T_g 越低,聚合物的柔韧性越好。自由体积主要取决于侧链的大小。

长的侧链不利于聚合物紧密排列,因此自由体积大。聚甲基丙烯酸甲酯的 T_g 为 105℃,而聚甲基丙烯酸丁酯的 T_g 为 20℃,说明了大的侧链的影响。在 SA-6 的合成过程中,通过选择适当的丙烯酸单体进行共聚获得了 T_g 为 6℃ 的共聚物。

7.1.2 成膜性 乳液通过聚合物颗粒合并成膜,这个过程与 T_g 有很大关系。最低成膜温度比 T_g 略高几度。如果在干燥过程中环境温度低于 T_g ,聚合物颗粒处于较硬的玻璃态,难以合并而成膜。SA-6 的 T_g 较低,因此常温下易于成膜,且成的膜柔软。

7.1.3 粘附性 粘附性主要取决于聚合物与纺织品纤维之间的二级键,而聚合物及纤维中极性官能团的数目及其相互之间的距离对成键起着决定性的作用。由于 SA-6 中的丙烯酸酯和丝纤维中均有大量的极性集团,在成膜过程中丙烯酸酯的一些极性集团吸附于丝纤维基体的极性集团上,因此具有较

好的粘附性。

7.1.4 聚合物膜的老化 聚合物的老化主要取决于聚合物的化学组成、添加剂、成膜方法及环境因素。由于物理和化学老化过程的影响, 聚合物膜的几种性能如颜色、抗拉强度、柔韧性、粘附性、pH、耐沾污性和冷流动性会发生变化。

玻璃化转变温度对于老化过程具有重要的作用: 当外界温度低于 T_g 时, 玻璃态物质由于气体或液体难以渗入而较难以腐化; 高于 T_g 时, 由于自由体积增加, 聚合物骨架链和侧链中较敏感的键易于受到影响, 聚合物通常变得发粘、吸尘, 从而引起化学腐变和变形。

聚合物膜的老化是一个复杂的过程, 特别是存在添加剂时, 聚合物本身的老化只是一部分, 添加剂的老化也是需要考虑的问题。

1) 乳化剂在乳液胶体颗粒周围形成一保护层, 阻止固体颗粒聚集。乳液的老化或黄变通常是乳化剂而不是高聚物老化的结果。例如 Primal AC634 丙烯酸乳液的加速老化试验表明聚合物膜黄变是由于添加剂的结果而不是聚合物本身^[4]。SA-6 在热老化初期略有黄变, 随后黄变值保持不变, 推测应主要是聚合物中少量的乳化剂所致。

2) 有机硅是以 Si-O 键为主链的硅氧烷聚合物。聚硅氧烷有许多优良性质如高温稳定性、耐候性及良好的防水性, 这是和聚硅氧烷的分子结构相对应的。Si-O 键的键能 (452kJ/mol) 大于 C-C 键的键能 (356kJ/mol), 也大于 C-O 键的键能 (360kJ/mol), 因此耐老化性好。聚硅氧烷的整个分子是非极性的这使得它的表面张力很低, 反应活性低, 因而耐老化; 但由于分子间作用力小, 它的机械性能也差, 仅用有机硅一般加固强度不高。

纺织品的加固需要 T_g 较低的加固剂, 但低 T_g 聚合物的耐老化性较高 T_g 的聚合物差, 而有机硅改性则弥补了这个缺点。有机硅改性的丙烯酸树脂由于成膜后包附于丙烯酸树脂的外表, 既提高了丙烯酸树脂的耐老化性, 又不影响与纺织品的结合, 且也改善了有机硅本身机械性能差的缺陷。

7.1.5 吸尘性 当灰尘颗粒落在 T_g 较低的加固剂表面时, 聚合物将会逐渐在灰尘颗粒周围流动, 这种现象称为冷流动, 灰尘颗粒被夹在膜之中从而难以清除, 这就是普通的低 T_g 聚合物膜难以清污的原因。

SA-6 由于在表面形成有机硅薄层, 有机硅极性低, 可降低被处理表面的表面能, 使得灰尘不易吸附。由于有机硅 Si-O 主链旋转自由, 链上的烷基

在表面定向排列, 使有机硅的润滑性能非常好, 落在其上的灰尘易于脱落, 易于去除, 因此改善了一般低 T_g 聚合物的吸尘且难以去除的缺陷。

7.1.6 耐霉菌性 有机硅可在基材表面形成一层憎水膜, 这层膜只有几个分子厚。微观上 Si-O 主链旋转自由, 链上的烷基是定向朝向界面排列, 阻止水分子进入内部起疏水作用。正是因为这层膜, 使得有机硅具有极好的憎水性。SA-6 由于表面有一有机硅薄层, 具有憎水性, 因此使霉菌难以生长。

7.2 加固机理及存在的问题

扫描电镜分析表明在处理工艺得当的情况下, SA-6 在丝纤维表面形成了一层保护层, 不会加剧织物发硬、发脆。但严重脆化的丝织品本身不会因使用了 SA-6 而变得具有弹性。

丝纤维对水有很强的亲和性, 因此用水乳液加固时加固剂可渗入织物内部在纤维表面形成保护膜; 而用有机溶剂时, 由于亲和性小, 加固剂主要在织物表面成膜, 使丝纤维之间不能相互移动, 失去柔软性, 因此导致织物发硬发脆。

SA-6 可对一些腐变严重的脆弱丝织品加固, 使其能够完整地保存下去, 而免于因酥粉而崩溃掉。但该处理是不可逆的, 使用时应非常谨慎。

SA-6 耐热老化的能力高于耐紫外光老化能力, 加固层虽然有一定的耐紫外光的能力, 但长时间的暴露于紫外光下, 强度会显著降低, 因此经过加固的织物应该保存于无紫外光的保存环境中。

8 结论

无论是何种加固剂, 在使用前必须对其耐老化性、老化机理进行评估与研究, 才能决定是否适用。

各种实验结果表明 SA-6 在耐光老化、热老化、耐沾污性、耐霉菌等方面具有多种有价值的特性, 不只是对丝织品的保护, 并且可能应用于其它类文物保护中。当然, 在广泛的应用之前进行严格的评估是需要的。

致谢 硅丙乳液由中国建筑科学研究院孙秀武先生研制并提供, 孙秀武先生为了制备出适合于我们需要的材料, 多次改进其工艺流程, 付出了艰辛的劳动, 特致衷心的感谢。

参考文献

- 1 Masschelein - kleiner L, Bergiers F. Influence of adhesives on the conservation of textiles. In: Bromelle N S, Pye E M, Smith P *et al* ed. Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress. 2-8 Septemser 1984 II C, 1984. 70-73
- 2 Bockhoff Frank J, Guo Ker - min Richards George E *et al*. Infrared

- studies of the kinetics of insolubilization of Soluble nylon. In: Bromelle N S, Pye E M, Smith P *et al* ed. Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2 - 8 September 1984, II C, 1984. 81 - 86
- 3 Halvorson B, Kerr N. Effect of Parylene - C on selected properties of silk. In: 11th Symposium of Harper' s Ferry Regional Textile Group, 1992. 73 - 77
 - 4 Verdu J, Bellenger V, Kleitz M O. In: Bromelle N S, Pye E M, Smith P *et al* ed. Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2 - 8 September 1984, II C, 1984. 64 - 69
 - 5 Masschelein - kleiner L, Bergiers F. Influence of adhesives on the conservation of textiles. In: Bromelle N S, Pye E M, Smith P *et al* ed. Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2 - 8 September 1984, II C, 1984. 70 - 73
 - 6 Hansen Eric F, Ginell William S. The conservation of silk with Parylene - C. In: Historic textile and paper materials II: Conservation and characterization. Washington, D C: American Chemical Society, 1989. 108 - 133
 - 7 Grattan D W, Bilz M. The thermal aging of Parylene and the effect of antioxidant. *Stud Conserv*, 1991, **36**: 44 - 52
 - 8 Halvorson B, Kerr N. Effect of Parylene - C on selected properties of silk. In: 11th Symposium of Harper' s Ferry Regional Textile Group, 1992. 73 - 77
 - 9 Feller R L, Wilt M. Evaluation of cellulose ether for conservation. The Getty Conservation Institute, 1990.95
 - 10 董永春, 滑约凯. 纺织品整理剂的性能与应用. 北京: 中国纺织出版社, 1999. 12 - 17
DONG Yongchun, HUA Junkai. The property and application of textile finishing reagents. Beijing: Chinese Textile Industry Press, 1999. 12 - 17
 - 11 章基凯. 有机硅材料. 北京: 中国物资出版社, 1999. 303 - 308
ZHANG Jikai. Organic silicone materials. Beijing: Chinese Goods and Materials Press, 1999. 303 - 308
 - 12 孙秀武. 硅丙乳液研究报告, 中国建筑科学研究院资料, 2001
SUN Xiuwu. Research report on silicone-modified acrylic resin. The data in Chinese Architectural Academy of Sciences, 2001
 - 13 胡东波, 张晓梅. 自制的一种经济、实用的风冷光老化装置(未发表). 北京大学考古文博学院
HU Dongbo, ZHANG Xiaomei. A light - aging system made by ourselves that is economical and practical (unpublish work)
 - 14 Howells R, Burnstock A, Hedley G *et al*. Polymer dispersions artificially aged. In: Bromelle N S, Pye E M, Smith P *et al* ed. Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2 - 8 September 1984, II C, 1984. 36 - 43

The application of a new kind of silicone - modified acrylic resin for the consevidation of fragile silk fabrics

ZHANG Xiaomei YUAN Sixun

(Institute of archaeology and museology, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

For the very fragile silk fabrics, the consolidation is still a choice for prolonging the life of the aged silk fabrics. A new kind of silicone - modified acrylic resin SA - 6 is used for the consolidation of fragile silk fabrics, the results show that the SA - 6 is of good properties in anti - aging, anti - mold, stain - resistance. Not only in the conservation of silk fabrics, but also in the conservation of other kinds of archaeological objects, will the silicone - modified acylyc resin have a prospective application.

Key words Silk, Consolidation, Silicone - modified acrylic resin



图 9 加固后老化丝的扫描电镜图
Fig.9 The SEM image of silk samples after consolidation

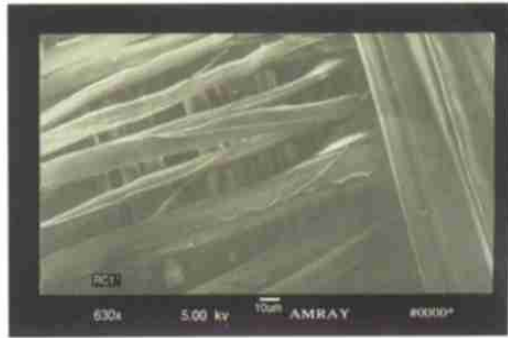


图 10 加固前老化丝的扫描电镜图
Fig.10 The SEM image of silk samples before consolidation

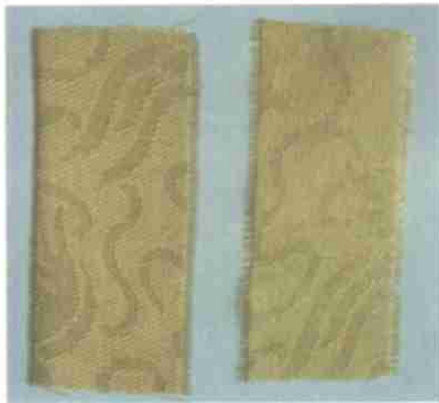


图 11 热老化样品
左. 加固前, 右. 加固后
Fig.11 The heat-aged sample
Left: before consolidation Right: after consolidation



图 12 水解老化样品
左. 加固后, 右. 加固前
Fig.12 The hydrolyzation-aged sample
Left: after consolidation Right: before consolidation



图 13 霉菌试验
左. 加固前, 右. 加固后
Fig.13 The mildew experiment
Left: before consolidation Right: after consolidation

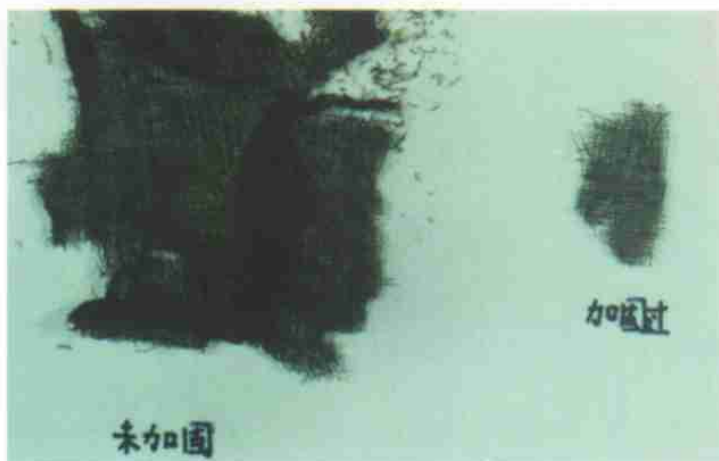


图 14 加固处理前后的古丝绸样品 SX

Fig.14 The silk sample SX before and after consolidation



(a)



(b)

图 2 不同焊接方法焊接的青铜剑试样

(a) 断裂的青铜剑 (b) 深熔焊的青铜剑

Fig.2 Bronze sword sample with different welding way

(a) Fractured bronze sword. (b) Bronze sword with deep penetration welding