

PVAc 和 PVB 改性硅溶胶 加固保护陶质文物的研究

袁传勋

(安徽省文物考古研究所 合肥 230061)

摘要 为加固保护陶质文物,用以硅溶胶为主体,PVAc(白乳胶)和 PVB(聚乙烯醇缩丁醛)对其共混改性制成的无机-有机复合材料作为陶质文物的增强保护材料,用最佳材料配方(硅溶胶 30%~50%、PVAc20%~40%、PVB0.5%~1%),在常温、常压下通过浸泡工艺对古陶片进行浸渗处理。结果表明:处理后陶片的吸水率由原来的 14.74% 下降到 5.06%,耐酸度由原来的 95.53% 提高到 98.73%,耐碱度由原来的 97.61% 提高到 99.34%,抗压强度提高 47.09%,抗折强度提高 107.9%,同时不影响陶片的外观。该材料制备简单,使用方便(浸、涂、喷均可),价格低廉,水作溶剂,无毒无害,把它作为陶质文物的增强保护材料是目前最佳的选择,具有一定的社会效益和经济效益。

关键词 陶质文物,硅溶胶,PVAc,PVB,改性

中图分类号 K876.3, K854.3, G264.3, TB324 **文献标识码** A

1 前言

我国是一个历史悠久的文明古国,在漫长的岁月中,各族人民创造了光辉灿烂的民族文化,留下了无数瑰丽的文物古迹。这些珍贵的文物是我国政治、军事、科学、文化、经济和社会历史发展进程的见证,具有极其重要的价值。陶质文物亦不例外,它是人类创造的第一个新物质,是了解和认识没有文字记载的史前社会的重要实物资料之一;陶器的各种用途,不仅涉及先民的日常生活和习性,也反映了古代艺术、技术、战争和贸易活动,古陶器是世界各地古代文明的重要标志之一,它是文物宝库中的重要组成部分。人们都知道,陶器的烧制温度比较低,一般在 800~1000℃ 之间,在此温度下,石英、长石只是熔融,粘土中有机质被氧化,生成二氧化碳逸出;再者,由于粘土中各种成分的耐热缩变性能不同,因此,烧成后器物的孔隙度很大,一般在 15%~35%^[1],结构不致密,吸水性强,易破碎、酥粉。长期埋葬于地下的陶质文物由于受地下水的不断侵蚀和盐的结晶与溶解的交替变化,其自身抵抗力减弱,出土后暴露在空气中,温湿度的平衡被打破,加之日晒、雨淋、大气污染、霉菌、震动等多种因素的影响,

使它们很难完好无损地保存下来。对于年代久远的陶器,其烧制温度低,质地差,强度小,更容易受到破坏。针对这些情况,必须采取科学的保护措施,使这些留传了数千年的文物得以妥善保存。

国内的文物保护工作者在陶质文物的加固与保护方面取得了一定的成绩,但存在的问题还是比较多,材料的选取单一化,没有优势互补性,材料的渗透性差,加固效果不显著,系统性方面欠缺等,有很多工作值得人们去研究。本研究是采用价廉且对陶质渗透性强的硅溶胶作为保护材料,通过 PVAc 和 PVB 对其共混改性制成一种无机-有机复合材料,在常温常压下,利用陶质文物的多孔性,依靠浸润、渗透等作用,将改性后硅溶胶渗透到陶器的内部,硅溶胶和陶器本身相互作用,相互结合,形成一个整体,使其吸水性明显降低,力学性能大大提高。

2 陶质文物的前处理

陶质文物在用高分子材料渗透加固之前必须经过去污、除盐、干燥等处理,其目的是提高保护材料的渗透性,增强加固效果。

2.1 污垢的去除

陶器或陶片表面多半带有泥土、灰尘等,其中大

作者信息:袁传勋,男,1963年生,1991年毕业于中国科学技术大学、高分子材料专业,硕士,副研究员,合肥市金寨路409号230061, E-mail:ycx608@sohu.com

收稿日期:2001-11-02;修回日期:2002-06-06

部分泥土和污垢可用水冲洗,对于一时难以去除的污垢,可先在水中浸泡一段时间,再刷洗,或者用低浓度的洗衣粉液刷洗,洗衣粉液刷洗之后一定要用清水冲洗干净,再用蒸馏水冲洗。对于强度较弱的陶器或陶片,刷洗时一定要小心,必要时用小竹片轻轻地剔除或用棉球蘸水从局部到整体慢慢清除,保证万无一失。彩绘陶器或陶片不要贸然用水洗刷,必要时可试用酒精或丙酮润湿后再清除附土,以免损伤彩绘纹饰。遇到水除不了的污垢,可能是不溶盐的沉积膜、碳黑及有机脂类等物质,必须对症下药,方能解决问题。有机脂类可用乙醇、丙酮、乙醚及苯类等有机溶剂去除;碳黑可用强氧化剂如过氧化氢的水溶液将其氧化成二氧化碳,达到清除的目的。

2.2 盐份的去除

可溶性盐的去除方法是用水浸泡,定期换水,通过测定水溶液的电导率来判断是否已清除干净。也可用电渗法来加速清洗速度,即在饱和槽的两头插入电极,以5%的稀氨水作为电解液,通入直流电,使陶器中的金属离子的运动速度加快,用电导率来判断清洗程度。对于表面较为疏松的陶器,可用湿滤纸或湿吸墨纸敷上作为保护层,放入水中,陶器中的金属离子能经过滤纸进入水中,达到清除的目的。难溶性的盐类可分为碳酸盐、硫酸盐和硅酸盐等。碳酸盐用稀弱酸(如醋酸、柠檬酸等)去除;硫酸盐用热饱和硫酸铵溶液去除;硅酸盐用氢氟酸去除(需及时用水冲洗干净)或用螯合剂(如六偏磷酸钠、EDTA二钠盐等)清洗由钙、镁、钡等离子形成的沉积物。

2.3 水份的去除

经过去垢、除盐后的陶片或陶器再用蒸馏水冲洗干净,冲洗之后放在干净的滤纸上,置入通风橱里,让其自然晾干,每天翻动一次,过10天左右至恒重。然后将陶片放入烘箱,对于强度较大的陶片烘箱的温度设在 $120 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为5-6小时,对于强度较小的陶片烘箱的温度设在 100°C 以下,干燥时间为10小时左右,冷却至室温后取出,放入装有硅胶的干燥器中备用。

以上做法的目的是除去陶器或陶片中的水份、盐份以及表面的污垢,一方面是消除这三方面因素对陶器或陶片的影响,一方面是尽可能疏通陶器或陶片中所有的孔隙,有利于高分子材料的渗透与结合。

3 实验材料与方法

3.1 材料与试剂

3.1.1 材料 硅溶胶:江苏江阴助剂厂生产,工业

级,外观为无色粘稠液体, $\text{pH} = 9.0$, 粘度(T-4) $10.70\text{S}(25^\circ\text{C})$, 固含量(30 ± 2)%。

白乳胶:安徽维尼纶厂出品,工业级,外观为乳白色粘稠液体, $\text{pH} = 5.5$, 粘度(T-4) $72.8\text{S}(25^\circ\text{C})$, 固含量(30 ± 2)%。

聚乙烯醇缩丁醛(PVB):天津市生产,工业级,外观为白色固体粉末。

3.1.2 试剂 碳酸钠,草酸,丙酮,醋酸,硫酸,氢氧化钠,EDTA,OP-10,氨水,硫酸铵,邻苯二甲酸二丁酯,6501,酒精,尿素。

3.1.3 陶片试样 1.望江县出土,属于新石器时代晚期,距今约5300年,强度很低,较薄(2-4mm),用手能掰断,表面已风化。2.时代为西周时期,强度比陶片试样1大得多,用手很难掰断,较厚(8-10mm),表面有部分风化。

3.2 试样吸水率的测定^[2]

将未处理的试样和处理后的试样各五块,放入烘箱中 120°C 下干燥至恒重(0.2mg),取出,放入盛有自来水的容器中,煮沸3小时,煮沸期间水面应保持高于试样10mm,用已吸水饱和的布揩去表面附着的水,并迅速在天平上称量。

$$\text{试样吸水率计算公式如下: } W = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \times 100$$

式中, W 为试样的吸水率(%), G_0 为试样干重(g), G_1 为试样吸水饱和后的重量(g)。

3.3 试样耐酸、碱性能测定^[3]

将未处理的试样和处理后的试样各十块,编号后置于 $105 - 110^\circ\text{C}$ 干燥箱内干至恒重,取出存放在干燥器中待测。准确称量干燥后的试块,小心放入三角烧瓶中,试块间留有一定的间隔,平放在烧瓶底面。测酸度时,注入40%氢氧化钠溶液,注入量以高出试块约1cm为限,放置一周后取出,用布揩去表面的液体,晾干后,再放入烘箱中干燥至恒重,准确称量。

试样耐酸度的计算公式如下:

$$R_H = \frac{G_1}{G_0} \times 100$$

式中, R_H 为试样的耐酸度(%), G_1 为酸腐蚀后试样重量(g), G_0 为试样原始重量(g)。

试样耐碱度的计算公式如下:

$$R_{OH} = \frac{G_1}{G_0} \times 100$$

式中, R_{OH} 为试样的耐碱度(%), G_1 为碱腐蚀后试样重量(g), G_0 为试样原始重量(g)。

3.4 试样的抗压、抗折强度测定^[4,5]

3.4.1 实验条件 仪器为 DKZ500 型电动抗折试验机,加载速度 50N/s(不可调),灵敏度 5N/格。测抗折时,跨度为 30mm,压头半径为 3mm,采用三点加载法,试验温度为 12℃。

3.4.2 试样制备 古陶片存在大小不等,厚薄不匀,凹凸不平,质差较大等缺点,这给制样工作带来一定的难度。在实际制样过程中尽可能选取同一块陶片,其次是选用同一时期,质地、厚薄较为接近的陶片去做实验对比,要选完全相同的试样非常困难。试样的尺寸大小和数量参照(GB4740-84)日用陶瓷抗压强度测定方法和(GB4741-84)日用陶瓷抗弯强度测定方法中所规定标准。抗压尺寸为 20mm×20mm×hmm,抗弯尺寸为 20mm×50mm×hmm,h 为厚度,每组试件的数目为 5 个,取中间 3 个。具体的制样过程是:将未处理和已处理的古陶片在岩石薄片切割机上切成比规定的尺寸稍大的坯块后,于磨片机磨成规定的尺寸,6 个面尽可能磨平,烘干后测试。

3.4.3 结果计算 抗压强度的计算公式为

$$\sigma_c = \frac{P}{ab}$$

式中, σ_c 为抗压强度(N/m²), P 为破坏时压力值(N), a 、 b 分别为试样的长和宽(m)。

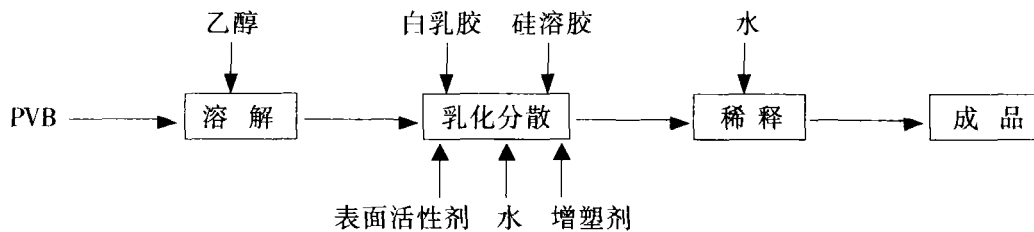
抗折强度的计算公式为

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2}$$

式中, σ_f 为抗折强度(Pa), P 为破坏荷载(N), L 为支撑刀口之间的距离(即跨度)(m), b 为试样断口处宽度(m), h 为试样断口处厚度(m)。

3.5 材料的制备

3.5.1 制备步骤及工艺流程 在装有温度计,滴液装置及搅拌装置的反应器中加入白乳胶和适量的水,边加热边搅拌待温度上升到 50℃左右时,慢慢滴加非离子表面活性剂,当温度上升至 80℃时,加入硅溶胶和尿素少许,最后加入聚乙烯醇缩丁醛(事先用乙醇溶解)和足量的水,85℃左右恒温 30-40min,冷却至室温,出料。材料的制备工艺流程如下:



3.5.2 材料的性能指标 外观:乳白色粘稠液体;pH 值:6.5;粘度:10-15S(涂-4,25℃);固含量:(9±2)%。

3.6 试样的渗透加固处理

3.6.1 常温、常压渗透 将经过前处理的陶片从干燥器中取出,一一准确称量后,按大小、厚薄、质地、年代进行归类。对于小的陶片在常温常压下可直接浸入到所制备的材料中;对于大的陶片可放入塑料袋中再加入浆液,在常温、常压下,采用浸泡与涂覆相结合的方法来处理。所有的试样间留有一定的空

隙,并定时翻动,放置 24 小时左右取出,擦去陶片表面多余的物质,放入通风橱中室温下晾干。

3.6.2 加压渗透 将经过前处理的陶片放入橡皮袋中,每块陶片间留有一定的间隙,加入所制备的浆液,扎好橡皮袋,放入事先装满水的高压釜中,拧紧所有的螺丝,用注塞泵加压至(35±2)kg,5-6 小时后取出,擦去表面多余的物质,放入通风橱中,在室温下晾干。

3.6.3 试样处理的工艺流程 工艺流程见图 1 所示。

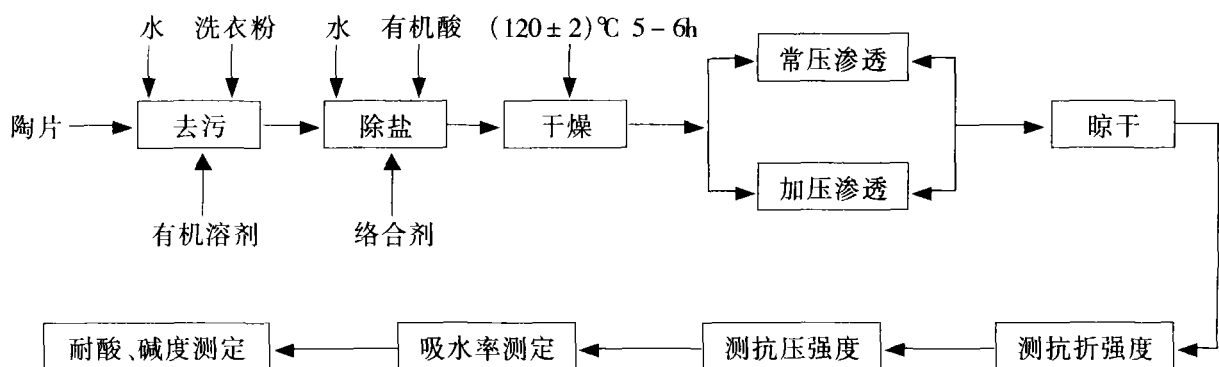


图 1 试样处理工艺流程

Fig.1 The process of the treated pottery-piece

4 结果与讨论

4.1 增强保护材料的选取

选取什么样的材料作为陶质文物的增强保护材料是本研究的关键。为此,我们根据陶质文物保护材料的选取原则,从陶质文物的自身结构特点和损坏病因出发,同时考虑了文物的特殊性,我们曾选用了聚乙二醇1000,聚乙二醇2000,NQ-703胶,717粘合剂,聚乙烯醇缩丁醛,屏障无光剂、防水剂、硅溶胶、苯丙乳液、白乳胶、聚乙烯醇缩甲醛等材料。这些单一的材料或多或少都存在这样或那样的问题。经过实验、分析、对比,确定了以硅溶胶为主体,白乳胶和PVB共混对其改性制成的一种无机-有机复合材料。该材料的特点是分散性好,稳定性强,加固陶器后无色无光,不影响陶质文物的外观;渗透性强,其渗透深度可达15~20cm,而陶器的厚度一般都小于15cm,这样可使陶器或陶片全渗透;材料中含有许多的功能基团,如羟基、酯基、羧基、醛基等,因而结合强度高,加固效果显著;耐老化,即便老化,老化后的最终产物是二氧化硅,不会损伤陶器;耐水、耐酸碱,无污染,价格很低,可以说它是目前最理想的陶质文物保护材料。究其原因:硅溶胶本身具有很多优异的性能:无色无光、价格很低,粒径小(10~20nm),粘度低(10mPa),水能渗透的地方它都能渗透,其渗透深度可达25cm,与其它物质混合时分散性好,稳定性强,耐老化,老化后的最终产物为二氧化硅,单一使用硅溶胶的缺点是:处理后的试样耐水性差,强度(抗压、抗弯)提高不显著。为了克服其美

中不足,我们选用了白乳胶和PVB对其改性。白乳胶以胶膜坚韧,粘度可自由调节,室温固化,价格低廉,使用方便,水作溶剂,无毒无害等优点、受到文物保护工作者的青睐,在文物保护上的应用相当广泛,如纸张、木材、纤维、陶瓷、混凝土的粘结与加固,该材料的缺点是耐老化性差,耐水性差,渗透性较差。加入白乳胶的目的是提高该材料的粘合强度,保证良好的分散性和稳定性。聚乙烯醇缩丁醛,具有无色透明,性能稳定,耐水性极强等优点,广泛用于玻璃、金属、木材及硅酸盐材料的粘结,缺点是渗透性差,乙醇作溶剂,价格相对偏高,加入PVB的目的是改善该材料的耐水性。最后选用硅溶胶、PVAc、PVB三种材料制成复合材料作为增强保护材料。三种材料相互作用,相互协同形成一个高度分散体系,达到了优势互补的目的。

4.2 浸渗处理

4.2.1 浸渗率 浸渗率是指浸渗后试样中树脂的重量与原始试样重量的百分比。它与树脂的粘度、被浸物的密度、厚度、浸渗条件(温度、压力)、浸渗时间等有关,浸渗率的高低直接影响处理结果的好坏。

4.2.2 浸渗时间 浸渗时间对浸渗率及表现性能的影响见表1所示。本实验选用的陶片为陶片2。从表1可以看出,浸渗初期,随着浸渗时间的增加,浸渗率急剧增加,到了24h以后,基本上进入一个平台期,直至达到极限值。浸渗率越高,越有利于提高试样的物理力学性能,但浸渗率太高会影响样品的表现性能,使其泛白,甚至有光亮。结论是样品的浸渗时间以不超过24h为宜。

表1 浸渗时间对浸渗率及表现性能的影响

Table 1 The permeability rate and apparent of pottery-piece influenced by permeability time

浸渗时间/h	固化条件	浸渗率/%	表现性能
6	常温、常压	6.9	基本上无变化
12	常温、常压	9.2	看不出涂层存在
24	常温、常压	10.5	有一点泛白,晾干后看不出涂层存在
48	常温、常压	11.0	附有白色物

4.2.3 树脂的粘度 树脂的粘度太大,很难使其渗透到陶器的内部,这样不利于整体性能的提高;树脂的粘度小,其渗透速度快,渗透效果好,但树脂的粘度太小,树脂在陶器中固化时,收缩力大,往往在陶器中形成孔隙,不利于提高陶器的整体物理力学性能。因此,我们选用树脂的粘度以10~15S为宜,最好的办法是采用逐渐增加树脂的粘度进行渗透处理。

4.2.4 浸渗条件(温度、压力) 从分子运动论的观

点可知,温度升高,分子的动能增加,有利于分子向内渗透,但温度太高,分子向内渗透的能量和向外逸出的能量均增加,由于分子渗透过快往往会堵塞陶器的孔隙,其渗透深度反而降低,浸渗率亦随之降低,同时会使加固材料出现凝胶现象。但温度太低,树脂分子的动能降低,流动性减弱,尤其是在0℃以下,加固材料的粘度明显加大,这样不利于提高浸渗率,从实验得知,以40~50℃为最佳,考虑到文物的特殊性,尤其是一些大件陶器,使其保持一定的温

度,所需的设备条件过高。因而在实际施工中室温下还是可行的。

压力对浸渗率的影响是显而易见的,随着压力的增加,其渗透速度明显加快,当压力超过 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 时,浸渗速度基本上进入一个平台区,从实验得知,压力为 $35\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右最佳,处理时间仅需 5-6h 就可以达到常温、常压下 24h 的浸渗率。加压实验对设备的要求较高,它需不锈钢高压釜和注塞泵,陶瓷的体积越大相对应设备费用也就越高,对一些体积大,强度弱的陶器,使用该方法处理是不适宜的。因

此,在实际施工中还是选择常压。

另外,被浸物的密度、厚度对浸渗率也有一定的影响,结构致密、壁厚、渗透效果相对较差。各种施工方法比较,其浸渗率由大到小的顺序是:浸泡、喷淋、涂覆、涂刷。

4.3 处理后陶片的性能比较

试样的吸水性比较见表 2,试样的耐酸性能比较见表 3,试样的耐碱性能比较见表 4,试样的抗压性能比较见表 5,试样的抗折性能比较见表 6。

表 2 处理后试样的吸水性

Table 2 The water absorbency of the pottery - piece after treatment

试样编号	重量/g	水浸后重量/g	吸水率/%	平均吸水率/%
未处理试样 1	3.05	3.52	15.40	14.75
未处理试样 2	6.40	7.33	14.53	
未处理试样 3	9.10	10.40	14.28	
处理后试样 1	4.90	5.10	4.08	5.06
处理后试样 2	8.55	9.05	5.85	
处理后试样 3	5.70	6.00	5.26	

表 3 试样的耐酸性

Table 3 The acid resistance of the pottery - piece

试样编号	重量/g	酸腐蚀后重量/g	耐酸度/%	平均耐酸度/%
未处理试样 1	4.45	4.26	95.73	95.53
未处理试样 2	9.00	8.54	94.89	
未处理试样 3	5.70	5.47	95.97	
处理后试样 1	12.10	11.88	98.18	98.73
处理后试样 2	7.46	7.39	99.06	
处理后试样 3	8.68	8.59	98.96	

表 4 试样的耐碱性

Table 4 The alkali resistance of the pottery - piece

试样编号	重量/g	碱腐蚀重量/g	耐碱度/%	平均耐碱度/%
未处理试样 1	11.50	11.29	98.17	97.61
未处理试样 2	12.25	11.90	97.14	
未处理试样 3	8.46	8.25	97.52	
处理后试样 1	3.86	3.83	99.22	99.34
处理后试样 2	9.83	9.81	99.80	
处理后试样 3	10.05	9.95	99.01	

表 5 试样的抗压性能

Table 5 The compressive strength of the pottery - piece

试件编号	试件尺寸(长×宽×厚)/mm ³	破坏荷载/kN	抗压强度/MPa	平均抗压强度/MPa	提高率/%
未处理试件 1	20.5×21.0×8.5	25.0	58.07	55.40	47.09
未处理试件 2	21.0×19.0×8.0	21.1	52.88		
未处理试件 3	21.0×20.0×9.5	23.2	55.24		
已处理试件 1	20.0×20.0×8.5	33.8	84.50	81.49	
已处理试件 2	19.5×20.0×10.0	32.1	82.31		
已处理试件 3	21.0×20.0×9.0	30.1	77.67		

表6 试样的抗折性能

Table 6 The tensile strength of the pottery - piece

试件编号	试件尺寸(宽×厚)/mm ²	跨度/mm	破坏荷载/N	抗折强度/MPa	平均抗折强度/MPa	提高率/%
未处理试件1	20.0×9.5	30.0	70.0	1.75		
未处理试件2	21.0×8.5	30.0	52.5	1.56	1.51	
未处理试件3	20.0×8.0	30.0	35.0	1.23		
已处理试件1	20.0×6.5	30.0	57.5	3.06		107.9
已处理试件2	20.0×9.5	30.0	120.0	2.99	3.14	
已处理试件3	20.0×8.5	30.0	108.5	3.38		

注:提高率 = [(已处理试样的强度 - 未处理试样的强度) / 未处理试样的强度] × 100%

从表2-6得知,陶片经树脂处理后,其吸水性由原来的14.74%降低至5.06%,耐酸度由原来的95.53%提高到98.73%,耐碱度由原来的97.61%提高到99.34%,抗压强度提高47.09%,抗折强度提高107.9%。究其原因:①陶片经去污、除盐、脱脂、去水份处理后,陶片中所有的通道都得到疏通,有利于加固材料的渗透与结合。②加固材料中加入非离子表面活性剂后,降低了材料的表面张力,提高了材料的渗透性。③加固材料中含有羟基(-OH)、醛基(-RCHO)、酯基(-COOR)、羧基(-RCOOH)和烷基(-R)等功能基团,这些基团协同作用,优势互补,既增强了粘合强度,又提高了耐水性和抗腐蚀性。④失水成膜后的硅溶胶空间网络结构与PVAc和PVB的空间网络结构形成错综叠合的交联网络而复合成为一体,这种复合的交联网络较之复合前3种单一的网络具有更大的结构强度,这样,陶片用加固材料处理时,胶液能沿着陶片的孔隙向内渗透,固化

后,结合牢固,像“钉子”一样钉在陶片中,在陶片的表面像一张网,网络所有的“钉子”形成了一种以陶质为基体,以加固材料为增强剂的复合材料,使内部结构更加紧密,这样水、酸、碱等有害物质很难渗透到陶片的内部,因此,陶片经加固材料处理后,其耐水性、耐酸碱性、抗压强度和抗折强度得到显著提高。

4.3.1 试样的前处理对其结果的影响 加固材料与陶片之间的粘合力主要靠胶的内聚力和胶与陶片之间的粘附力,而粘附力又主要靠界面上两种分子的相互作用而构成,两种分子要能相互作用,必要条件是胶液在陶片表面要能很好的浸润,浸润性越好,其粘附力也就越大,渗透力越强,加固效果就越显著。陶片或陶器(刚出土和馆藏)的表面多半带有泥土、灰尘、盐份、油脂和大量的水份等,这些因素将会阻碍胶液的浸润、渗透和固化,为此我们进行了陶片的前处理工作,具体的处理结果见表7。

表7 前处理前后试样的性能比较

Table 7 The pottery - piece property before treatment and after treatment

试样编号	浸渗率/%	平均浸渗率/%	抗折强度/MPa	平均抗折强度/MPa
未经前处理的试样1	4.8		2.29	
未经前处理的试样2	6.5	5.5	2.90	2.68
未经前处理的试样3	5.2		2.85	
前处理后的试样1	8.3		3.06	
前处理后的试样2	9.5	9.2	2.99	3.14
前处理后的试样3	9.8		3.38	

从表7可以清楚地看出,前处理后试样的平均浸渗率和平均抗折强度分别由原来的5.5%提高到9.2%和由2.68MPa提高到3.14MPa。

4.3.2 PVAc和PVB改性硅溶胶对其结果的影响

图2为浸渗率与材料配方及浸渗时间的关系,图3为试样吸水率与材料配方及浸水时间的关系,图4为试样的抗折强度与PVAc含量的关系。

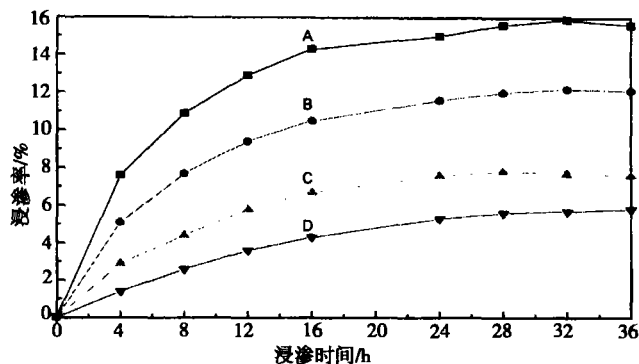


图 2 浸渗率与材料配方及浸渗时间的关系

Fig. 2 The relation between permeability rate and materials prescription or permeability time

A. 纯硅溶胶, B. 40% 硅溶胶 + 30% PVAc + 30% 其它, C. 35% 硅溶胶 + 35% PVAc + 0.5% PVB + 29.5% 其它, D. 20% 硅溶胶 + 45% PVAc + 1% PVB + 34% 其它

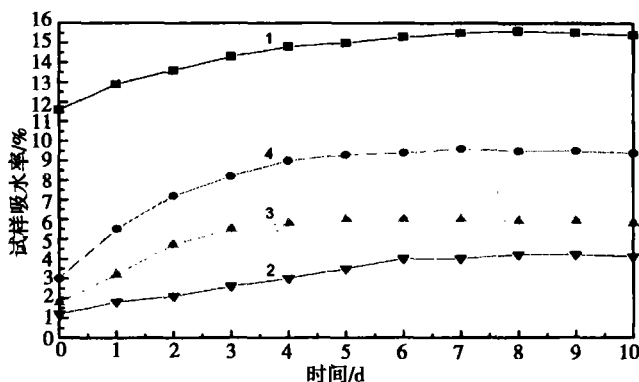


图 3 试样吸水率与材料配方及浸水时间的关系

Fig. 3 The relation between water absorbency rate of pottery - piece and materials prescription or immersion water time

1. 未处理试样, 2. 35% 硅溶胶 + 35% PVAc + 1% PVB + 29% 其它, 3. 35% 硅溶胶 + 35% PVAc + 0.5% PVB + 29.5% 其它, 4. 35% 硅溶胶 + 35% PVAc + 30% 其它

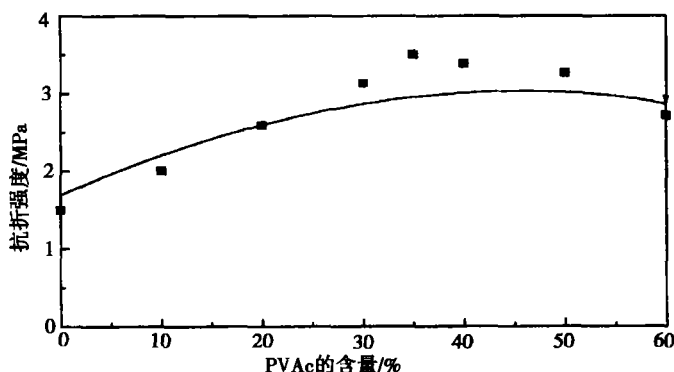


图 4 试样的抗折强度与 PVAc 含量的关系

Fig. 4 The relation between tensile strength of pottery - piece and content of PVAc

从图 2 我们可以看出, 浸渗初期, 4 种配方的浸渗率都急剧增加, 到了 24h 以后, 基本上进入一个平台期, 直至达到极限值。纯硅溶胶的浸渗率极限可达到 16%, 与水的浸渗率相差无几, 硅溶胶表现出了优异的渗透性能, 但随着 PVAc 和 PVB 含量的增加, 其浸渗率有着明显的下降, 但 PVAc 和 PVB 的含

量分别增加到 45% 和 1% 时, 其浸渗率与纯硅溶胶相比下降了近 50%。

从图 3 可以看出, 试样浸水初期, 其吸水率增加很快, 过了 3 天之后基本上进入一个平台期, 以后随着时间的增加, 几乎不再增加。处理后试样的耐水性明显增强, 未处理试样的吸水率是处理后试样的

2 倍之多。材料的配方不同,处理后试样的吸水率也不同,随着 PVB 含量的增加,试样的吸水率明显降低,但 PVB 的含量增加到 1% 时,其吸水率与未加 PVB 相比下降近 50%。

从图 4 可以看出,PVAc 的含量小于 20% 时,处理后试样的抗折强度几乎没有提高,当 PVAc 的含量大于 20%,并逐渐升高时,图中的曲线斜率明显加大,达到 35% 左右时,试样的抗折强度达到一个峰值,当 PVAc 的含量大于 35% 时,试样的抗折强度又开始下降。

4.3.3 原因分析 ①相溶性。硅溶胶为无定形二氧化硅粒子在水中的分散体系,与水性体系和水乳型体系混合时,分散性好,稳定性强,PVAc 和 PVB 的溶解度参数较为接近,且结构上有一定的相似性,因此,三者共混后能形成均一、稳定的混合物,尤其经重新乳化分散后,能形成一种高度分散更加稳定的体系,这样就能保证体系中的每种组分发挥它应有的功能,同时降低了表面能,增加了浸润性。人们都知道,PVAc 的 pH 值为酸性,而硅溶胶的 pH 值大

都是碱性,两者混合时,由于加入的次序和加入量的不同有可能会出凝胶现象,因此,在实验中一定要严格控制。

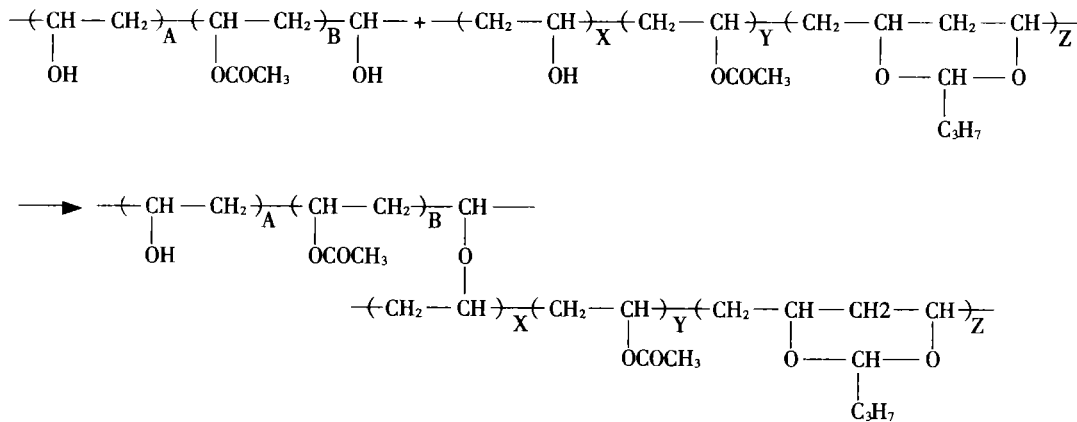
当硅溶胶的含量较大时,材料的渗透性增加,但量过大会使浆液的 pH 值升高,导致相溶性不好,PVAc 凝胶,PVAc 的用量太小,很容易出现凝胶现象,用量太大其渗透性变小,这些都会造成试样加固后的强度下降(见图 4);PVB 的水溶性较小,它只能溶解在无水乙醇等有机溶剂中,要实现它在水中分散只能使其成为水包油型分散在体系中,它的量必须适中方可实现。从实验中得知,要实现较好的相溶性,三种材料的最佳用量为:硅溶胶 20% - 60%,PVAc 20% - 50%,PVB ≤ 1.5%。

②反应机理。硅溶胶的分子结构中含有羟基,PVAc 的分子结构中含有羟基和酯基,PVB 的分子结构中含有羟基和缩醛基,这样三者混合时有可能产生如下反应:

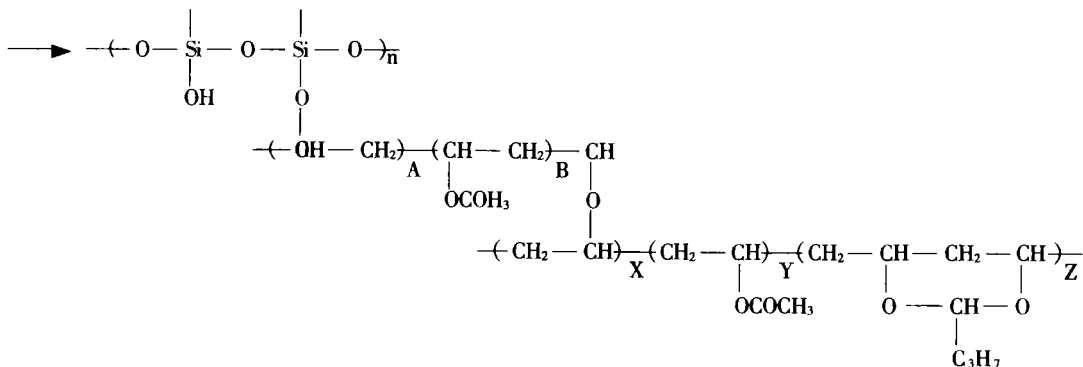
PVAc 的水解:



水解后的 PVAc 与 PVB 反应:



进一步与硅溶胶反应:



这样共混后的 3 种物质,一方面表现出各自独立性,另一方面表现出相互之间的结合反应性,使得长链分子中含有众多的功能基团(羟基、酯基、羧基、醚基、醛基等)^[6-8],增强了树脂本身及与陶质文物之间的粘合力,提高了材料本身的疏水性和耐老化性,因此,处理后试样的抗压强度,抗折强度及耐水性等得到增强。

③ 材料的老化。材料的老化主要是胶液固化时,水分子向外扩散,往往会形成非均一不连续的皮肤,存在一定的孔隙^[9],这微小的孔隙为日后的水分子进出提供了方便,PVAc 分子中或多或少都有一定数量的羟基,羟基是亲水性的,因此,在潮湿的环境中很容易引起 PVAc 的老化,为此,我们加入 PVB, PVB 本身的耐水性很好,它一方面能阻止水分子的自由出入,另一方面与 PVAc 水解中产生的羟基结合生成醚,提高材料的整体耐水性。当陶质文物被该材料渗透加固后,陶质表面的很多孔隙已被树脂填满,且结合牢固,这样,水很难渗透到陶质文物的内部,这一点我们可以把加固后的陶片放在显微镜下观察得到证实(使浆液带有颜色)。由于树脂的粘度小,固化时,内聚力较大,一次处理不可避免地在陶片的表面或缺口处形成孔隙,孔隙的存在不仅影响其强度,也是造成耐水性和耐热性差的原因,为此,我们经过了两次或两次以上的处理,从实验结果看,两次处理的效果比一次好。

材料老化的另一方面是由于空气中的氧气和臭氧能使高聚物分子链中易被氧化的化学键氧化,使材料的性能发生改变;紫外光不仅能直接引起分子链的分解外,还能使高聚物分子吸收光能加速氧化的反应进程,这些老化因素是有机高聚物分子本身不可避免的,为了提高材料的老化性,我们选用以硅溶胶为主体的无机材料,硅溶胶能耐 1600—1800℃ 的高温,即便老化,老化的最终产物为 SiO₂,对陶器本身没有影响,因此,硅溶胶的选用极大地提高了材料的耐老化性。

综上所述,改性的硅溶胶用于陶质文物的加固与保护,从各方面来讲,都是较为理想的材料。

5 结 论

1. 陶质文物疏松的主要原因是陶器在烧制过程中粘土中的有机质被氧化,生产 CO₂ 逸出和粘土中的水份变成水蒸气逸出,造成烧制后的陶器存在一定的孔隙度,其次是烧制温度、内外部的盐份、水份和外部环境等的影响。

2. 陶器或陶片的内部和表面含有水份、盐份、

有机质、泥土和灰尘等有害成分,因此,陶质文物在用浆液渗透加固之前必须经过去污、除盐、干燥等处理,其目的是除去这些有害成分对陶质文物的影响,疏通所有的通道有利于浆液的浸润、渗透和结合,增加加固效果。

3. 硅溶胶经 PVAc 和 PVB 共混改性后制成的无机—有机复合材料,具有渗透性强,结合力好,耐水、耐酸碱、耐老化,稳定性强及分散性好等特点。其最佳配方为硅溶胶 30%—50%,PVAc20%—40%,PVB0.5%—1%,水 10%—30%,非离子表面活性剂 0.5%—1%,增塑剂 10%—20%,尿素 1%—3%。

4. 陶片经材料处理后,24h 后的浸渗率为 10.5%,晾干后表面看不出任何变化,其吸水率由原来的 14.74% 下降到 5.06%,耐酸度由原来的 95.53% 提高到 98.73%,耐碱度由原来的 97.61% 提高到 99.34%,抗压强度提高 47.09%,抗折强度提高 107.9%。

5. 处理后的陶片在显微镜下观察发现,浆液已渗透到内部,很多孔道已被树脂填满,且结合牢固。

6. 浆液的粘度小,固化时内聚力大,收缩性强,一次处理不可避免地在陶片的孔隙或缺陷处形成凹坑,必须经过两次或两次以上处理方可解决。从实验结果看,两次处理的效果比一次好。

7. 施工条件还是以常压为好,这是因为加压虽然能提高浸渗速度增加浸渗率,从实验结果看,提高的不是想象的那么显著,况且对于一些质地较差,器形较大的陶器是不可行的。

8. 本工作仅选用了两个时期的古陶片进行加固处理,是否适合其它时期和其它各种类型的陶片或陶器的加固,加固后陶器的实际力学性能和其它性能等的改变情况,还未做定论。

9. 加固后陶器的实际老化问题及老化机理,还有待于进一步研究。

10. 材料价格低廉,施工方便(浸、喷、涂均可)无毒无害无污染。它不仅能用于陶质文物加固与保护,还能用于生产内外墙涂料,具有一定的社会效益和经济效益。

参 考 文 献

- 1 袁传勋.东南文化,1997,(1):133-136
YUAN Chuanxun. Southeast Culture, 1997,(1):133-136
- 2 日用陶瓷器吸水率测定方法.GB3299-82
Standard test method for water absorption of domestic ceramic ware.
GB3299-82
- 3 日用陶瓷材料耐酸、耐碱性能测定方法.GB4738.1-84

- | | |
|--|--|
| Standard test method for acid, alkaline resistance for ceramic materials of daily use. GB4738.1-84 | Standard test method for bending strength of domestic ceramic. GB4741-84 |
| 4 日用陶瓷抗压强度测定方法. GB4740-84 | 6 Brewis D M <i>et al.</i> J Adhesion Adhesives, 1987, 7 (1):43 |
| Standard test method for compressive resistance of domestic ceramic. GB4740-84 | 7 Sivanandas Jada, <i>et al.</i> J Appl polym Sci, 1988, 35:1573-1502 |
| 5 日用陶瓷抗折强度测定方法. GB4741-84 | 8 Moon G Kim <i>et al.</i> Ind Eng Chem Res, 1990, 29:208-212 |
| | 9 Tomita B <i>et al.</i> J polym Sci, 1976, 14:387 |

Study on PVAc and PVB modified silica sols used as reinforcing materials for the cultural relic of pottery

YUAN Chuanxun

(Anhui Institute of Cultural Relics Archaeology, Hefei 230061)

Abstract

A reinforcing material for the cultural relics of pottery that mixed inorganic and organic compound materials was prepared with PVAc and PVB modified - silica sols. PVAc - modified silica sols are used for the first time to enhance preserving cultural relics of pottery because of its permeability in the normal ambient temperature and pressure. After a great quantity of systematic experimental study (silica sols 30% - 50%, PVAc 20% - 40%, PVB 0.5% - 1%), the optimum content of silica sols was determined. Comparing treated pottery and a piece of pottery untreated, the rate of water absorbency from 14.74% dropped to 5.06%, acid fastness from 95.53% increased to 98.73%, fastness to alkali from 97.61% increased to 99.34%, the compression strength increased 47.09%, the bending strength increased 107.9%, and the appearance of cultural relics of pottery was not affected. The materials have some advantages: simple preparation, low price, easy operation, water solvent, nonpoisonous, and so on. Used as a reinforcing materials for cultural relics of pottery, it can be the optimum selection, which has some social and economic benefits.

Key words The cultural relics of pottery, Silica sols, PVAc, PVB, Modified

· 通 讯 ·

第十届中国造纸学会纸史年会在浙江省富阳召开

中国造纸学会纸史委员会举办的第十届纸史年会于 2002 年 11 月 9 日—10 日在浙江省富阳举行。来自全国各地有关单位的近 30 名代表参加了会议。会议议程主要有:(一)中国造纸学会纸史委员会十年来的工作总结;(二)选举产生新一届纸史委员会委员;(三)研究隆重纪念蔡伦发明造纸术 1900 周年活动的总体安排;(四)开展纸史学术研究与交流。

在这次年会中,与会代表以及因故未能出席的一些委员,都积极地为会议的召开撰写了文章,共收到近二十篇的学术论文和史料文稿。与会代表在会上进行了交流,并就有关问题展开了讨论。

会议期间,还组织参观了华宝斋富翰文化有限公司筹建的“中国古代造纸印刷文化村”,让与会代表去体会感受宋、元、明、清古代造纸印刷文明对世界的历史文化和科技信息的传播与发展所作的巨大贡献。

通过研讨,会议认为,东汉蔡伦发明造纸术,这早已为全世界所公认,这是中华民族历史上的极大光荣,永远值得纪念。为了继承和弘扬祖国宝贵文化遗产,需要加强舆论宣传力度,注重广泛吸纳各界人士加入纸史研究队伍,并加强与台湾纸史学界以及国际纸史界朋友们的交流。

(徐文娟)