

古建维修中砖地面改性桐油钻生试验研究(一)

甄广全, 李婵娟

(教育部有机硅化合物及材料工程研究中心;

武大有机硅新材料股份有限公司;

武汉绿科文物建筑保护材料有限公司; 湖北武汉 430072)

摘要: 为克服古建维修中砖地面桐油钻生常有不均匀、易产生油皮、起皮脱落的缺点, 并提高其防水性, 通过用不同配方钻生液涂刷砖的浸水实验, 筛选出最佳改性桐油配方, 为桐油 50%+WD-10 10%+醋酸丁酯 40%。用此配方及有机氟配方和纯有机硅配方钻生砖样的吸水率都较低, 而斥水性都较高, 且持久性好。表明上述三个配方钻生液也可用于古建屋面及素砖外墙的保护。

关键词: 砖; 改性桐油; 钻生; WD-10; 吸水率; 斥水性

中图分类号: K928.71 **文献标识码:** A

1 引言

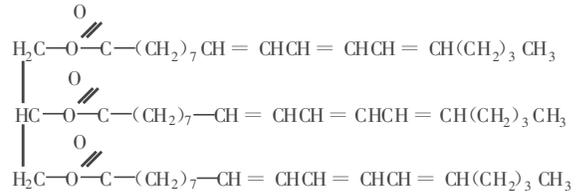
在古建维修中, 桐油是一种常用的传统材料。除了用于木材的保护, 油饰彩画的配料外, 主要用于砖地面, 所做细垠的“钻生”和旧地面的加固保护。宫廷或主要建筑的砖地面, 细垠后再用生桐油在表面涂刷加固, 俗称“钻生”, 一般刷生桐油 1-2 道即可^[1-3]。

但砖地面钻生(桐油)常有不均匀, 特别是产生油皮, 严重时遍地起皮脱落, 极其难看。这是一个应当解决的问题, 如何解决呢? 我们尚未见到这方面的研究报道。为了克服生桐油钻生的此种弊病, 并有效提高其防护性能, 我们进行了改性桐油钻生的试验研究。

我们的技术思路是: (1)溶剂稀释, 降低桐油粘度, 提高渗透性, 彻底防止产生油皮并增加防护范围。(2)添加优良的有机硅憎水剂(十二烷基三甲氧基硅烷, 武大代号 WD-10)提高桐油钻生的防水性。

2 材料及性能

1) 桐油^[4]。由桐树的果实冷榨或抽提而制得, 为黄褐色粘稠液体, 相对密度 0.9360-0.9395 (20℃), 折射率 1.5250 (20℃)。其基本组成为十八碳共轭三稀 9:11:13 酸(桐油酸)的甘油酯(约占 90%), 结构式为



桐油的相对分子量为 873, 它具有三个长分子链。每条长链上有三个共轭双键, 它具有很强的反应活性, 有很好的干燥及聚合性能。它易吸收空气中的氧产生硬膜, 变为干燥的状态, 属于干性油。这些是桐油保护性能的基础。

2) 十二烷基三甲氧基硅烷(WD-10)^[5,6]。其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 是甲基三甲氧基硅烷 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的同系物, 结构性能一致, 烷基 R 为保护基因, 而 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 为与基材发生成膜作用的结合基因, 其差别在于前者碳链比后者长, 属于长链烷基烷氧硅烷类。由于碳链长而具有更优异的保护性能。它是一种无色透明的中性液体, 沸点 122-123℃/226.6Pa, 折射率 1.4263 (25℃), 比重 0.8942 (25℃), 可溶于乙醇、乙醚、醋酸丁酯等有机溶剂, 其膜层具有良好的憎水性, 能抗多种腐蚀介质的作用。能阻止霉菌生长, 无毒, 涂施工工艺简便易行。

3) 醋酸丁酯。其分子式为 $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$, 为无

色有香味的液体, 沸点 125.1℃/98kPa, 比重 0.882 (20℃), 微溶于水(约 0.7%), 是一种常用的有机溶剂。

收稿日期: 2004-06-12; 修回日期: 2004-11-01

作者简介: 甄广全(1939-), 男, 1963年毕业于武汉大学化学专业, 高级工程师, 武汉市洪山区黄鹤路 15 号 430077, E-mail: Zhengq1225@

sina.com

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 试验方法及结果

3.1 探索试验

3.1.1 稀释桐油渗透性实验 ①渗透实验。将一块红砖的一个侧面在水泥地上磨平,擦除砖粉,左右两边分别用桐油和 50%桐油的醋酸丁酯溶液定点渗透。经稀释为 50%的桐油,9mL20 分钟滴渗透完;没稀释的同量的桐油经 35 分钟也没有滴渗透完。

②渗透深度测量。将上述红砖敲开,测量桐油渗透深度,桐油为 3.5mm,而 50%的桐油醋酸丁酯液为 8.7mm。

3.1.2 有机硅憎水剂 WD-10 的添加 ①先将 50mL 桐油溶于 40mL 醋酸丁酯内,再往其中滴加 10mL WD-10(十二烷基三甲氧基硅烷),不能完全混溶,只能得到浑浊液。②将 10mL WD-10 溶于 50mL 醋酸丁酯内,再往其中滴加 40mL 桐油,则能完全混溶,得到均匀棕黄的溶液。

3.1.3 青砖样品(小半块)实验 ①样品处理:将其五个平面(断面除外)在水泥地上磨平,先刷干净,再用湿刷刷一遍(模拟水磨),测算其表面积为 376cm²,用改性桐油钻生液(即上述 50%的桐油醋酸乙酯溶液,内含 10%WD-10),涂刷三遍,共用 40mL(用量约为 1L/m²)。②浸水实验:青砖样品处理前重 815g(未恒重),浸水前重 820g,从处理到作浸水实验时隔 28 天,实验数据列表 1。

表 1 砖的浸水实验

Table 1 The experiment with bricks soaked in water

	浸水时间			
	24h	48h	3d	7d
重量/g	825	830	840	865
吸水量/g	5	10	20	45
吸水率/g	0.6	1.2	2.4	5.5

而对照空白青砖浸水 24h 的吸水率为 22.2%。

3.1.4 小结 从上述实验结果可以看出,用醋酸丁酯对桐油进行稀释,并添加长链烷基有机硅憎水剂(WD-10)来改性桐油进行钻生是可行的。

3.2 改性桐油配方筛选

3.2.1 实验编号及钻生液配方(V/V) A 桐油; B 桐油 70%; WD-10 10%, 醋酸丁酯 20%; C 桐油 50%, WD-10 10%, 醋酸丁酯 40%; D 桐油 30%; WD-10 10%, 醋酸丁酯 60%; E 空白; F 有机氟 F₄SS10%, WD-10 10%, 醋酸丁酯 80%; C 水溶性有机硅, SO11 50%, 无水乙醇 50%。

3.2.2 砖样品处理 用西安大明宫含元殿复原用青砖切边片作钻生对象(每组 3 片, 表面积大约

300cm²); 钻生液使用量按 2L/m² 计, 每组使用 60mL; 钻生砖片采用刷涂(刷前试样称重)。

3.2.3 浸水实验 从处理至浸水实验时隔 20 天, 浸水实验结果按样品吸水率由低到高的排序, 见表 2 所示。

表 2 用 7 种钻生配方液处理的砖样品浸水实验结果

Table 2 The result with bricks treated by seven different pickling liquid and soaked in water (%)

浸水时间		排序						
		1	2	3	4	5	6	7
24h	配方	C	D	B	F	G	A	E
	吸水率	1.3	1.8	2.0	2.5	3.0	3.1	20.2
3 天	配方	C	B	D	F	A	G	E
	吸水率	2.2	2.8	3.3	3.7	3.9	5.1	20.9
7 天	配方	C	B	F	A	D	G	E
	吸水率	3.1	4.0	4.7	5.0	5.2	7.3	21.8
21 天	配方	C	F	B	D	A	G	E
	吸水率	4.6	5.1	5.9	7.4	7.5	9.4	24.3

3.2.4 小结 表 2 实验结果表明, 改性桐油的配方中, 以 C 为好, 也就是 50%桐油+10%WD-10+40%醋酸丁酯的配方。另外我们可以看到有机氟 F₄SS+WD-10 的钻生液的持久性较好, 随着浸水时间的延长其吸水率的排序逐渐前移。

3.3 故宫铺地砖实验

3.3.1 故宫砖饱和度测定 5 种砖样各 3 块, 测浸水 24h 吸水率及煮沸 5h 吸水率, 并计算饱和度, 结果如表 3 所示。

表 3 5 种砖样饱和度测定结果

Table 3 The result testing with saturation about

five different bricks (%)

测定项目	老砖	河北新砖	苏州砖	风化老砖	金砖
24h 吸水率	16.9	20.1	15.1	16.6	12.6
煮沸 5h 吸水率	22.7	25.2	16.6	22.4	14.1
饱和度	74.4	79.8	91.0	74.1	89.4

3.3.2 故宫砖钻生试验(一) ①材料及处理方法: 砖样选吸水率最大的河北新砖和饱和度最大的苏州砖各 6 块, 105℃烘干至恒重。②钻生液选最佳改性桐油配方: C 配方(桐油 50%+WD10 10%+醋酸丁酯 40%)和纯有机硅液(WD-10 10%+WD-WO2 90%)。其中, *WD-WO2 为正硅酸乙酯的低聚物。③处理方法用刷涂法处理: 钻生液用量按 2L/m² 计, 每块砖样约 80mL, 每组 3 块共用 240mL(每块砖样尺寸约 10×10×5cm, 表面积 400cm² 左右)。④浸水实验。从处理至浸水实验相隔 35 天。故宫砖钻生试验结果见表 4、5 所示。

表 4 钻生处理两种故宫用砖浸泡吸水结果

Table 4 The absorbent result with two kinds of bricks from the imperial palace, being treated by pickling liqor

砖样及块号	原始恒重/g	处理后吸水 前起始重/g	浸水 1h		浸水 24h		浸水 3 天		浸水 7 天		浸水 21 天		
			重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	
苏州砖	1	927.0	945.9	947.2	0.14	949.0	0.33	951.0	0.54	954.8	0.94	965.5	2.07
	2	990.0	1010.4	1011.0	0.06	1015.0	0.46	1014.0	0.36	1026.9	1.63	1083.6	7.24
	3	934.0	953.9	955.0	0.12	956.2	0.24	959.5	0.59	978.2	2.55	977.0	4.52
	4	900.8	925.0	929.0	0.43	947.0	2.38	958.0	3.57	979.3	5.87	1000.0	8.11
	5	854.5	874.2	874.8	0.07	875.0	0.09	875.1	0.10	876.9	0.31	880.0	0.66
	6	914.1	940.0	940.7	0.07	952.1	1.29	959.2	2.04	970.5	3.24	992.2	5.55
河北新砖	1	848.0	875.0	876.9	0.22	879.0	0.45	880.0	0.57	883.6	0.98	892.1	1.95
	2	751.0	796.9	798.0	0.14	807.2	1.29	808.0	1.39	811.0	1.77	822.7	3.24
	3	810.5	833.3	834.3	0.12	835.2	0.23	936.3	0.36	839.0	0.68	847.0	1.64
	4	752.9	795.9	796.6	0.09	800.0	0.52	801.1	0.65	803.0	0.89	805.9	1.26
	5	796.0	842.2	843.1	0.11	850.8	1.02	853.0	1.28	854.2	1.42	860.0	2.11
	6	766.6	792.2	794.0	0.23	794.9	0.34	795.0	0.35	797.6	0.68	801.7	1.20

表 5 钻生处理两种故宫用砖的平均吸水率及斥水性

Table 5 The average absorbent ratio and hydrophbe about two kinds of bricks treated by pickling liqor, from the imperial palace

浸水时间		钻 生 材 料											
		改性桐油(桐油:WD-10; 醋酸丁酯 = 50:10:40)						混合有机硅 (WD-10; WD-WO2= 10:90)					
		苏州砖			河北新砖			苏州砖		河北新砖			
		2	4	6	2	4	5	1	3	5	1	3	6
1h	吸水率	0.19			0.11			0.11		0.19			
	斥水性	98.7			99.5			99.3		99.1			
24h	吸水率	1.04			0.94			0.22		0.34			
	斥水性	93.1			95.3			98.5		98.3			
3 天	吸水率	1.99			1.11			0.41		0.43			
	斥水性	86.8			94.4			97.3		97.8			
7 天	吸水率	3.58			1.36			1.27		0.78			
	斥水性	76.3			93.2			91.6		96.1			
21 天	吸水率	6.97			2.20			2.41		1.60			
	斥水性	58.0			91.2			85.5		93.7			

表 5 中, 斥水性 = $\frac{\text{空白吸水率} - \text{试样吸水率}}{\text{空白吸水率}} \times 100\%$

100%, 计算 7 天以内的斥水性时, 空白吸水率以浸泡 24h 计(苏州砖 15.1%, 河北新砖 20.1%); 计算 21 天的斥水性时, 空白吸水率以煮沸 5h 计(苏州砖 16.6%, 河北新砖 25.2%)。

3.3.3 故宫砖钻生试验(二) ①砖样。仅选用吸水率最大的河北新砖, 共 21 块(分 7 组), 经 105℃烘干至恒重。②钻生液。编号与配方(V%)如下:

1# 50%桐油+10%WD-10+40%醋酸丁酯(最佳改性桐油); 2# 10%WD-10+90%无水乙醇; 3#

40%WD-10+60%无水乙醇; 4# 10%WD-10+90%WD-WO2; 5# WD-SO12; 6# 10%F4SS+10%WD-10+80%醋酸丁酯; 7# 空白。③处理方法。用刷涂法处理, 钻生液用量按 2L/m² 计, 每块砖样约 80mL, 每组 3 块用 240mL(每块砖样尺寸约 10cm×10cm×15cm, 表面积 400cm² 左右)。④浸水实验(从处理至浸水实验相隔 37 天)。结果见表 6、7 所示。

表 7 中, 斥水性 = $\frac{\text{空白吸水率} - \text{试样吸水率}}{\text{空白吸水率}} \times 100\%$

表 6 钻生处理故宫河北新砖浸泡吸水结果

Table 6 The absorbent result with new bricks from Hebei being treated by pickling liqor

配方及砖号	原始恒重/g	处理后吸水 前起始重/g	浸水 24h		浸水 3 天		浸水 7 天		浸水 21 天		
			重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	重/g	吸水率/%	
1#	(1)	820.1	863.9	881.0	1.98	883.4	2.26	887.6	27.74	889.5	4.12
	(2)	830.0	869.9	906.0	4.15	909.5	4.55	915.0	5.18	928.2	6.70
	(3)	760.0	799.5	843.0	5.44	847.9	6.05	854.0	6.82	866.7	8.41
2#	(1)	778.0	785.2	788.0	0.36	789.7	0.57	799.0	1.76	808.9	3.02
	(2)	816.0	825.0	880.0	6.67	892.5	8.18	905.3	9.73	918.7	11.36
	(3)	780.9	788.4	790.0	0.20	791.7	0.42	798.0	1.22	808.3	2.52
3#	(1)	816.4	844.8	847.4	0.31	857.4	5.49	875.5	3.63	884.7	4.72
	(2)	749.9	777.1	779.5	0.31	783.5	0.82	803.6	3.41	815.4	4.93
	(3)	777.4	803.0	805.6	0.32	808.5	0.68	815.5	1.56	824.7	2.70
4#	(1)	762.8	782.1	783.4	0.17	785.6	0.45	789.0	0.88	793.7	1.48
	(2)	794.3	813.2	816.5	0.41	820.7	0.92	827.9	1.81	838.3	3.07
	(3)	761.5	781.5	784.4	0.37	787.0	0.70	791.9	1.33	798.6	2.19
5#	(1)	803.0	806.8	860.0	6.59	881.1	9.21	888.1	10.32	892.4	10.61
	(2)	755.0	761.3	845.9	11.11	849.4	11.57	854.9	12.29	856.7	12.53
	(3)	791.0	796.0	872.1	9.56	878.2	10.33	884.2	11.08	885.6	11.26
6#	(1)	809.5	820.6	826.5	0.72	833.4	1.56	852.0	3.83	879.6	7.19
	(2)	772.0	784.2	808.0	3.03	816.2	4.08	828.0	5.59	841.5	7.31
	(3)	770.0	780.5	785.2	0.60	792.8	1.58	806.0	3.27	813.7	4.25
7#	(1)	736.9	736.9	886.0	20.26	890.3	20.82	895.0	21.45	900.4	22.19
	(2)	758.8	758.8	900.0	18.61	903.9	19.12	912.0	20.19	920.6	21.32
	(3)	776.5	776.5	941.5	21.25	946.5	21.89	954.9	22.97	966.4	24.46

表 7 钻生处理故宫河北新砖平均吸水率及斥水性

Table 7 The average absorbent ratio and hydrophbe about new bricks from Hebei being treated by pickling liqor

钻生液配方	浸水时间							
	24h		3 天		7 天		21 天	
	吸水率	斥水性	吸水率	斥水性	吸水率	斥水性	吸水率	斥水性
1 桐油:WD-10:醋酸丁脂=50:10:40	3.86	80.7	4.29	79.2	4.91	77.2	6.41	71.7
2 WD-10:无水乙醇=10:90	2.41	87.9	3.06	85.0	4.24	80.3	5.63	75.1
3 WD-10:无水乙醇=40:60	0.31	98.4	1.00	95.1	2.87	86.6	4.12	81.8
4 WD-10:WD-W02=10:90	0.32	98.4	0.69	96.6	1.34	93.7	2.25	90.0
5 WD-S012	9.09	54.7	10.37	49.7	11.23	47.8	11.47	49.3
6 F4SS:WD-10:醋酸丁脂=10:10:80	1.45	92.2	2.41	88.3	4.23	80.3	6.25	72.4
7 空白	20.04	0	20.61	0	21.54	0	22.66	0

4 讨论

1) 对用改性桐油钻生液涂刷处理的故宫砖进行观察,未发现产生油皮的现象,用刮削的方法去试验也没刮到油皮,这表明桐油经醋酸丁酯稀释粘度降低,渗透性加大,已不存在产生油皮的问题了。

2) 表中数据有的离散度较大,这是由于试样砖均经切割,所暴露出来的开放气泡孔洞大小数量深浅不一,难以完全均一处理所致;但我们曾比较了算

术平均值及所取中值,其顺序是有一致性的,在此用算术平均值来表示结果。

3) 美国道康宁硅基类防水产品说明书^[7], 62-742-40 中,有一部分是处理各种砖的斥水性数据,与之对比,可以认为改性桐油等三种配方钻生液都与它在相同的水准上,有的甚至还要好些。

4) 注意到故宫砖钻生试验(二)中改性桐油的浸水实验结果虽然还是比较好的,但不及前次的,其原因有待探讨。不知是否因两次所用桐油有所不同

而有所影响?

5 结论

1) 通过有机溶剂稀释并添加长链有机硅憎水剂来改性桐油是可行的。并已筛选出最佳配方: 桐油 50%+WD-10 10%+醋酸丁酯 40%。

2) 上述改性桐油配方以及有机氟配方(F₄SS 10%+WD-10 10%+醋酸丁酯 80%)和纯有机硅配方(WD-10 10%+WD-WO2 90%)钻生砖样的吸水率都较低, 而斥水性都较高, 且持久性好, 足与美国道康宁防水剂处理砖的斥水性^[7]相媲美。

3) 从吸水率及斥水性数据看, 上述三个配方也可用于古建屋面和素砖外墙的保护, 仅需考虑改性桐油会使砖的颜色变深的影响。

致谢: 谨对故宫博物院科技部与古建部对本工作的合作支持和倪斌、柳振安先生给予的具体帮助, 诚挚谢意。

参考文献:

[1] 祁英涛. 中国古代建筑的保护与维修[M]. 北京: 文物出版社, 1986.
QI Ying-tao. Protection and repair of Chinese ancient architecture [M]. Beijing: Cultural Relic Publishing House, 1986.

[2] 陈允适, 李武. 古建筑与本质文物维护指南[M]. 北京: 中国林业出版社, 1995.
CHEN Yun-shi, LI Wu. A guide to maintain ancient architecture and wooden relics [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1995.

[3] 中华人民共和国行业标准. 古建筑修建工程质量检验评定标准[S] (北方地区)GJJ 39-91 1991. 北京.
Professional Standards of PRC. Inspecting and evaluating standards for the repair/ construction quality of ancient architecture projects [S] (specially for Beijing Area). GJJ 39-91 1991 in Beijing.

[4] 化学化工大辞典(桐油、桐油酸条)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Chemistry and Chemical Engineering Dictionary (tung oil) [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2003.

[5] 甄广全. WD-10 在石质文物表面封护中的应用[J]. 化工新型材料, 2001, 29(9): 48.
ZHEN Guang-quan. Application of WD-10 in sealing and protection of stone relics [J]. New Mat Chem Eng, 2001, 29(9): 48.

[6] 甄广全. 关于长链烷基烷氧基硅烷保护砖石土质文物应用问题[Z] (待发表).
ZHEN Guang-quan. Application of long-chained alkyl-grouped oxyalkyl radical grouped silane in protection of tile, stone and earthen relics [Z] (to be published).

[7] 道康宁硅基类防水产品说明书[Z]. 62-742-40.
INNOVATION SILICO-NBASED enhancing performance DOW CORNING [Z]. 62-742-40.

Modified tung oil soak experiment in the repair of tiled floor in ancient architecture (1)

ZHEN Guang-quan, LI Chan-juan

(The Organosilicon Compound and Material Engineering Research Center of the Ministry of Education of China, Wuhan 430072, China)

(Wuhan University Silicone New Material Co. Ltd, Wuhan 430072, China)

(Wuhan Luck Cultural Relic & Building Protection Material Co. Ltd, Wuhan 430072, China)

Abstract: The best formula of modified tung oil (tung oil 50%+WD-10 10%+butyl acetate 40%) has been selected by the soak experiment of washing bricks with different dispensation of soak liquid for overcoming these usual flaw of nonuniformity, easy peeling, and deciduousness of tung oil soak and enhancing impermeability for repairing tiled floor in ancient architecture. The water-absorptivity is lower, water-repellency is higher and persistence is better for the bricks soaked by the three dispensations of modified tung oil, organic fluorine and net organosilicon. It is showed that the three dispensations of soak liquid are also useful for the protection of roofing and white brick external wall of ancient architecture.

Key words: Tile; Modified tung oil; Pickling liquor; WD-10; Moisture absorbing rate; Moisture repulsing property