

## 常用壁画保护材料的性质评价与研究

张化冰<sup>1, 2</sup> 苏伯民<sup>1, 2</sup> 谈翔<sup>1, 2</sup> 张瑞<sup>1, 2</sup>

(1. 敦煌研究院保护研究所, 甘肃敦煌, 736200; 2. 国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心, 甘肃敦煌, 736200)

**摘要** 莫高窟壁画颜料层起甲、酥碱、脱落、疱疹、地仗层空鼓等病害, 与地仗层、粉层和颜料层中胶结物质在盐分-水汽运移、光照、温湿度、微生物等作用下的老化、变性和降解, 导致其黏接性丧失有关。选用符合物理化学原理和文物工作理念的高分子材料及正确工艺, 是修复保护莫高窟壁画的关键。自20世纪50年代起, 卡塞因胶(酪素胶)、天然动植物胶、聚乙酸乙烯酯类、乙基纤维素、丙烯酸酯类、乙烯基酯-丙烯酸酯共聚类、有机硅改性丙烯酸酯类等多种材料, 均被用于莫高窟壁画修复试验。经过多年筛选, 目前使用效果较好的材料有聚乙酸乙烯酯乳液(白乳胶)、丙烯酸与有机硅丙烯酸乳液和明胶三类。基于壁画保护的高分子材料研究, 主要围绕材料的物化性质, 包括红外光谱结构(FT-IR)、玻璃化温度( $T_g$ )、分子量分布(GPC)、黏度、力学、酸碱度、固含量; 工作性质, 包括水汽透过性、黏接性、渗透性、微观形貌分析(SEM)、表面性质(接触角); 耐老化性质(人工加速老化试验, 干旱、半干旱条件)展开。研究结果将为已修复壁画所用材料性质档案的建立, 壁画保护材料评价体系、标准的构建, 壁画修复现场工作提供科学支撑。

**关键词** 敦煌壁画 保护材料 历史 研究

### 引 言

通过专业的现状评估与科学的调查分析, 发现莫高窟壁画病害主要有: 地仗层空鼓、颜料层起甲、酥碱、脱落、疱疹等。这主要与地仗、粉层和颜料层中的胶结物质(如明胶、桃胶、骨胶, 土中的黏土矿等)在盐分-水汽运移、光照、温湿度、微生物等多因素作用下老化、变性和降解等, 导致其黏接性丧失有关<sup>[1, 2]</sup>。因此, 选用有适宜物理化学性质和工作性质的高分子材料(天然或合成)以及正确工艺, 使材料(溶液或乳液)作用于壁画颜料层和地仗层内, 在溶剂逐步挥发的过程中, 通过静电作用和部分化学键力, 与颜料层、地仗层中的极性小分子(团)结构作用, 加固壁画本体, 是修复和保护莫高窟壁画的关键。

# 1 历史

20世纪50年代初,敦煌文物研究所(敦煌研究院前身)逐步开展了石窟加固、壁画泥塑保护修复。1957年,捷克壁画修复专家约瑟夫-格拉尔(Joseph-Graal)到莫高窟参观,用他带来的修复西方湿壁画常用的卡塞因胶[KAZAINA,注:可能是酪素胶(casein glue)],在莫高窟第474窟做现场修复试验<sup>[3,4]</sup>。

遗憾的是,由于东西方干、湿壁画在制作材料、工艺上的不同,加之该胶吸湿性强,易变质,操作时胶浓度过大,使草泥地仗渗透吸收困难,造成涂层干燥后性脆易开裂和重新起甲。且由于胶浓度过大,操作不便,修复后在壁画表面留下多条褐色流痕,影响表观感受(图1)。

之后,敦煌研究院李云鹤先生又尝试了广胶、鹿胶、龙须胶、鱼鳔胶、桃胶等天然动物、植物胶类材料,在第130窟进行小面积修复试验<sup>[5]</sup>(图2)。



图1 莫高窟第474窟佛龛右侧北壁试验位置



图2 莫高窟第130窟小面积修复试验  
(2017年修复工作照)

试验发现,几种材料干燥过程中有收缩,对起甲颜料片的黏接不强。部分情况下,修复后会出现二次起甲和脱落。且该类材料本身就是微生物的营养基,易发霉变质,对壁画表面造成影响。此外,材料代谢释放的小分子有刺激性气味,令人感到不适。因此不适宜作壁画修复材料。

1962年,中国文物保护科学技术研究所(中国文化遗产研究院前身)胡继高先生和敦煌文物研究所李云鹤先生,共同选用了聚乙酸乙酯乳液(polyvinyl acetate emulsion)、聚乙烯醇溶液(polyvinyl alcohol)、聚乙烯醇缩丁醛(polyvinyl butyral)、乙基纤维素(ethylene cellulose)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)等水溶性和油溶性合成高分子材料,尝试修复莫高窟第161窟起甲、脱落和酥碱壁画<sup>[3,6,7]</sup>。试验结果表明,以水作溶剂的聚乙酸乙酯乳液、聚乙烯醇溶液,对以无机质为主、微观结构多孔疏松的敦煌壁画地仗、粉层、颜料层有良好的层间黏接作

用。单独或以不同比例混合的两种材料，对起甲颜料片有良好的软化、黏接、渗透和加固作用，且材料具有操作性（黏度适宜）良好、成膜质地柔软、对矿物颜料惰性、修复后表面无眩光、不影响壁画外观、耐候性良好等特点（图3）。

由此，该方法得到推广，修复了大量濒危的莫高窟、榆林窟起甲、酥碱、脱落壁画和泥塑，对石窟保护起到了重要作用。修复的重要洞窟有45、55、71、85、98、159、268、285、431等<sup>[6]</sup>。

此外，1980年前后，敦煌文物研究所和化工部涂料工业研究所还合作研究，尝试采用苯乙烯-丙烯酸酯乳液、乙酸乙烯酯-丙烯酸酯乳液、乙酸乙烯酯-顺丁烯二酸二丁酯乳液等作为修复材料，但现场试验效果不好，后续工作未继续展开<sup>[6]</sup>。

1997年，敦煌研究院和美国盖蒂研究所合作开展了莫高窟第85窟壁画修复项目。在筛选修复材料时，引入了尽量采用与制作壁画时所用胶结材料相同的理念，并选择明胶（Gelatin）作为壁画的修复材料<sup>[5]</sup>（图4）。



图3 莫高窟第161窟起甲、脱落壁画的修复



图4 莫高窟第85窟起甲壁画修复

2003年，敦煌研究院承担了西藏萨迦寺壁画修复。调查发现，该处壁画表面有清漆涂层，虽然大部分降解为低聚体小分子片段，但仍使现有水性修复材料难以渗透，难软化回贴起甲颜料层。以丙酮软化时，易造成较薄起甲颜料层收缩、破碎，给修复造成困难。为此，敦煌研究院和甘肃知本新材料科技有限公司联合研发了新型水溶性丙烯酸乳液和有机硅改性丙烯酸乳液（ZB-SE系列）。通过单独或按比例混合使用，对这种表面有涂层的起甲颜料层具有良好的渗透、软化、黏接回贴作用，修复取得良好效果<sup>[8,9]</sup>（图5）。



(a) 修复前



(b) 修复后

图5 萨迦寺银塔殿西壁观音修复前后对比

此外, 该类材料还具有上述水溶性修复材料的一般特点, 如操作性良好, 修复后壁画表面无眩光, 对颜料惰性, 耐候性良好等<sup>[10]</sup>。随后, ZB-SE系列乳液又应用于敦煌莫高窟第45、103、23、44、360窟、河南嵩山少林寺(白衣观音殿)等处壁画修复, 均取得良好效果<sup>[11-16]</sup>。

## 2 现状

经过数十年壁画修复材料的筛选、评价和研究, 目前应用于莫高窟壁画修复的高分子材料主要有: 聚乙酸乙烯酯乳液、丙烯酸和有机硅丙烯酸乳液(acrylic and silicon modified acrylic emulsion)和明胶等三类。图6是几种合成高分子修复材料的结构简式(示性式)。

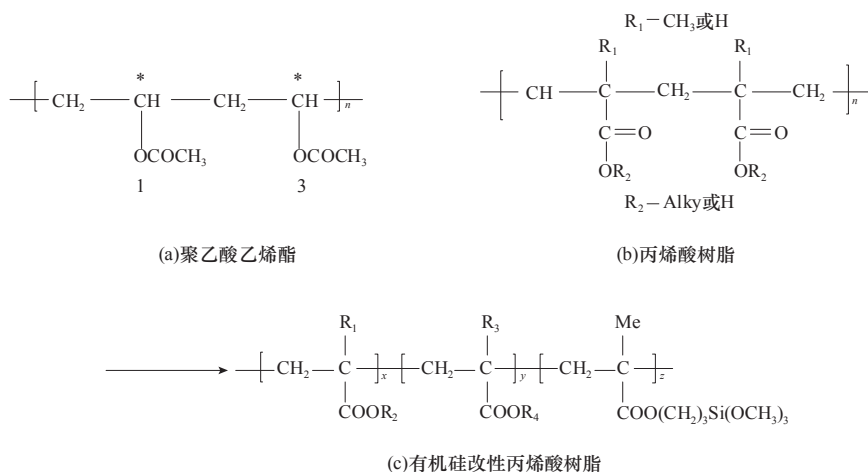


图6 几种合成高分子修复材料的结构简式

## 3 研究

随着保护科学的不断发展, 对应用于壁画保护的高分子材料的物理化学性质、工作性质的评价与研究, 对材料介入壁画本体后, 与其各层间材料作用(兼容性)和对各层间材料性质的影响, 对材料耐老化性能的评价和老化机理研究, 失效材料的可逆性去除等问题, 都提出了新的要求。

2012年, 苏伯民和张化冰等围绕莫高窟壁画修复常用的3类5种材料, 开展了高分子类壁画保护材料的性质评价与研究<sup>[17, 18]</sup>。

### 3.1 材料的物理化学性质

材料的物理化学性质包括红外光谱结构(FT-IR)、玻璃化温度( $T_g$ )、分子量分布(GPC)、黏度、力学、酸碱度、固含量等(详见图7、表1、图8、表2)。

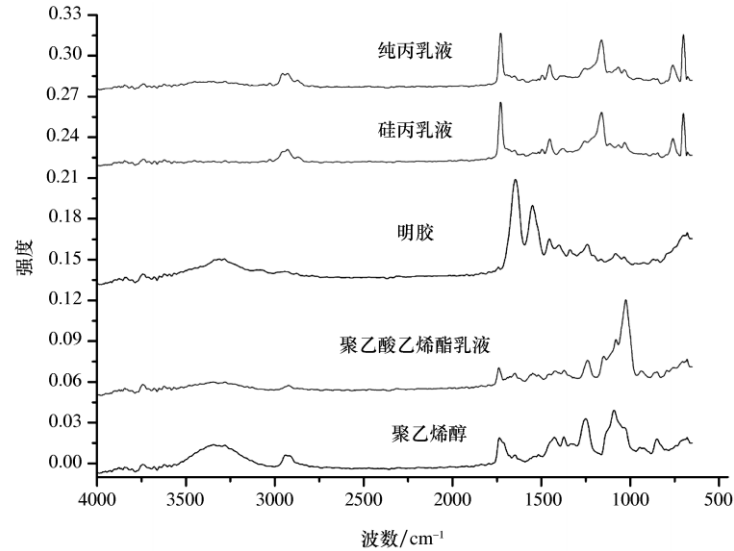


图7 5种壁画保护材料的红外光谱

表1 5种壁画保护材料的物理化学性质

| 材料               | 固含量/% | 黏度/<br>(mPa·s) <sup>a</sup> | $T_g/^\circ\text{C}$ | 分子量 <sup>b</sup>                       | pH <sup>c</sup> |
|------------------|-------|-----------------------------|----------------------|--|-----------------|
| 纯丙乳液 (PA)        | 44.2  | 1.31                        | 28.24                | $M_w=90613$ ; $M_n=50646$ ; $D=1.789$  | 7.25            |
| 硅丙乳液 (SA)        | 46.4  | 1.32                        | 32.35                | $M_w=106832$ , $M_n=55523$ , $D=1.92$  | 7.24            |
| 明胶 (Gelatin)     | —     | 30.5                        | —                    | $M_w=348152$ , $M_n=22917$ , $D=15.19$ | 6.55            |
| 聚乙酸乙烯酯乳液 (PVAcE) | 25.5  | 1.53                        | 32.40                | —                                      | 6.72            |
| 聚乙烯醇 (PVAL)      | —     | 25.2                        | 35.28                | $M_w=119202$ , $M_n=95929$ , $D=1.24$  | 6.65            |

a. 乳液、固体树脂均以水稀释，浓度5%，室温下测定；

b. 聚乙酸乙烯酯乳液，因未能有效分离出树脂成膜物，分子量未测出。

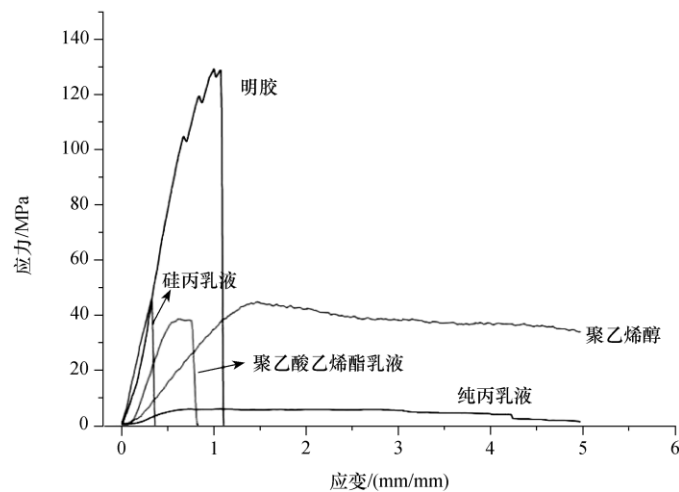


图8 5种壁画保护材料的应力-应变图



| 材料               | 弹性模量/MPa | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
|------------------|----------|----------|---------|
| 纯丙乳液 (PA)        | 790.0    | 5.83     | 19.88   |
| 硅丙乳液 (SA)        | 5291.5   | 44.62    | 1.93    |
| 明胶 (Gelatin)     | 4736.8   | 129.37   | 4.73    |
| 聚乙酸乙烯酯乳液 (PVAcE) | 2982.5   | 38.49    | 3.77    |
| 聚乙烯醇 (PVAL)      | 1415.78  | 44.65    | 19.69   |

### 3.2 材料的工作性质评价

材料的工作性质评价包括水汽透过性 [图9 (a)]、黏接性 [图9 (b)]、渗透性 [图9 (c)]、材料作用于壁画试块后对其表面性质的影响 [接触角, 图9 (d)] 和材料作用于壁画试块后的微观形貌分析 (SEM, 图10和表3)。

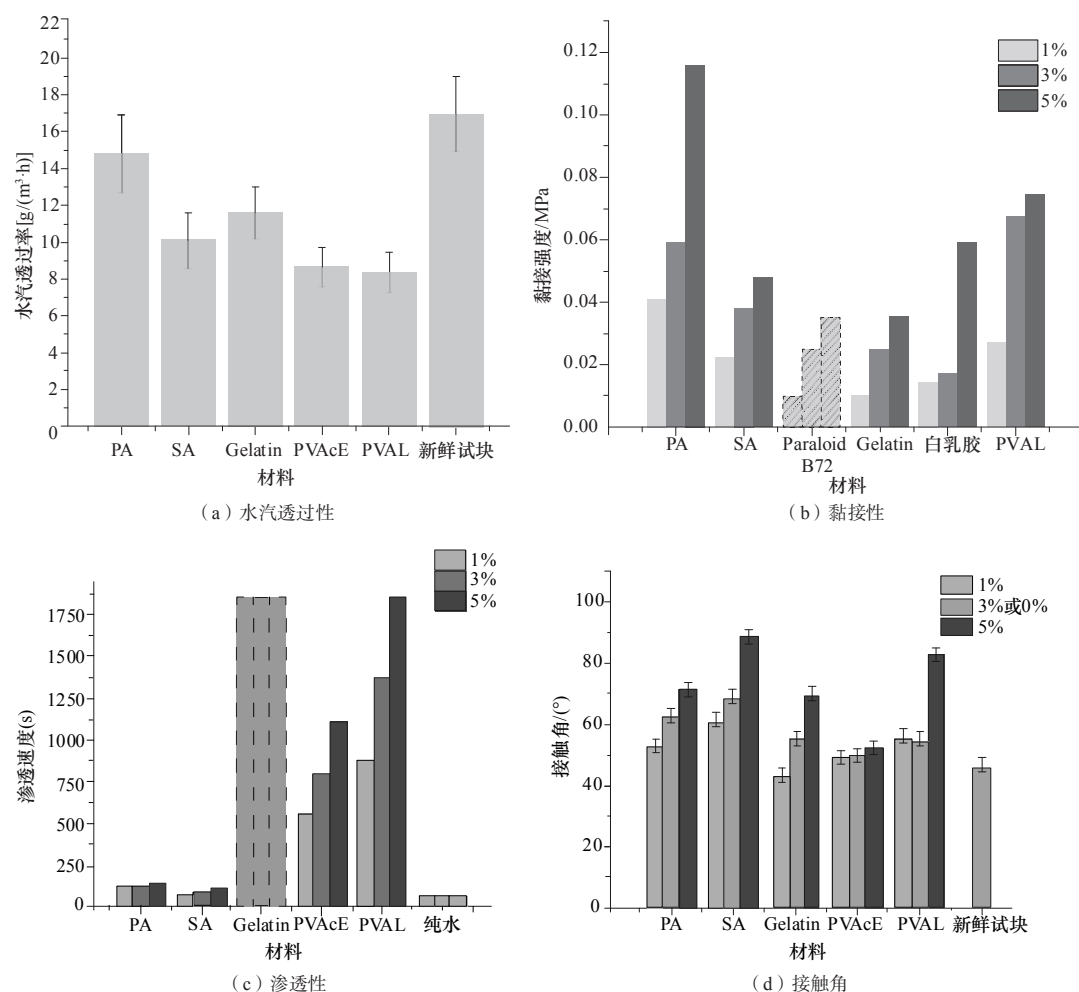


图9 几种材料的工作性质

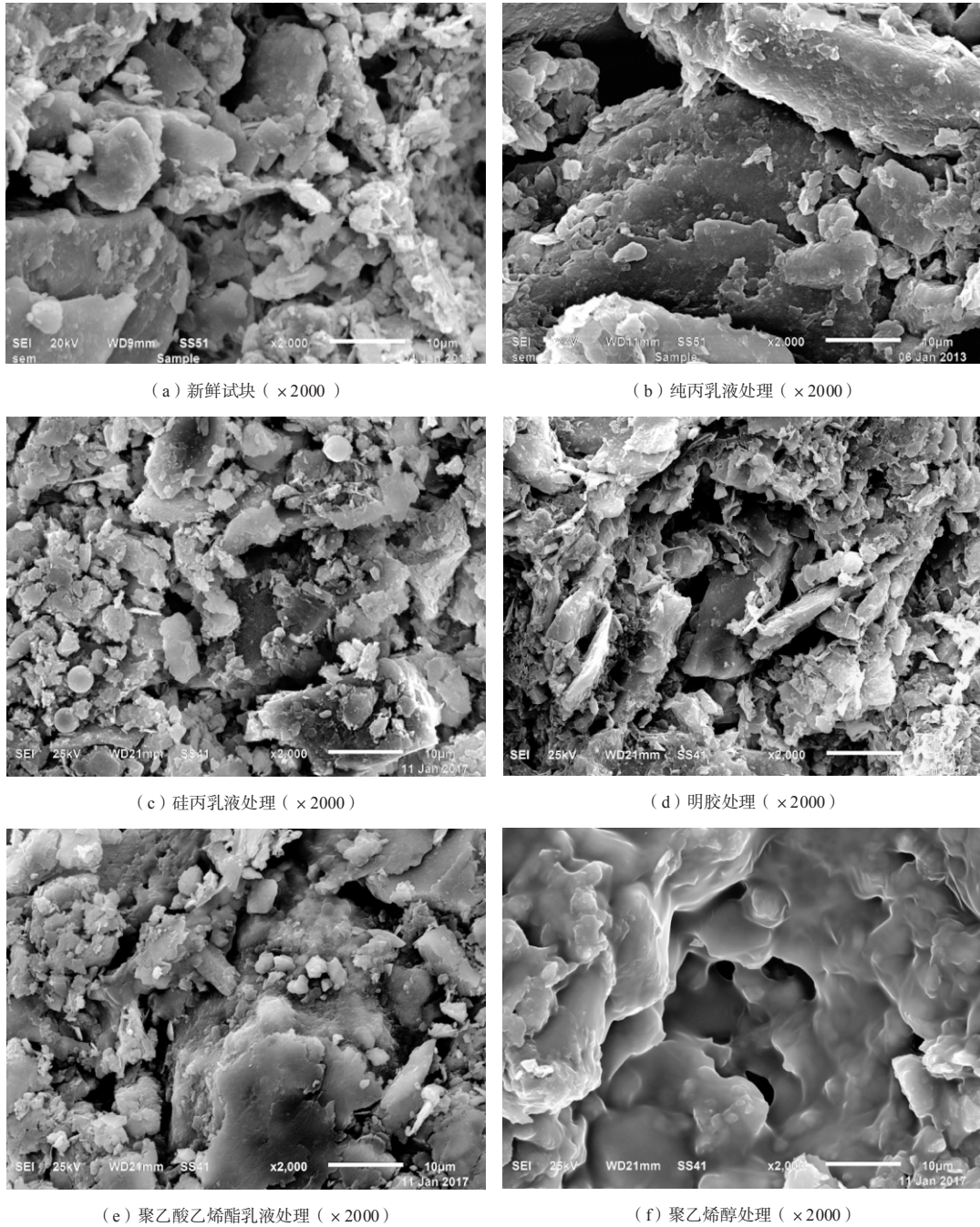


图10 材料作用于壁画试块后的微观形貌

表3 5种材料对壁画试块微观形貌的影响

| 材料 <sup>a</sup> | 微观形貌特征                                   | 对壁画本体影响     |
|-----------------|--|-------------|
| 纯丙乳液            | 试块形貌、空隙基本保持,有一定程度的平滑、均一,不规则块状颗粒锐利边缘消失    | 不大,壁画本体性质保持 |
| 硅丙乳液            | 同上                                       | 同上          |
| 明胶              | 试块形貌、空隙基本保持,有一定程度的平滑、均一,不规则块状颗粒锐利边缘保留    | 同上          |
| 聚乙酸乙烯酯乳液        | 试块形貌、空隙基本保持,有一定程度的平滑、均一,不规则块状颗粒锐利边缘基本保留  | 同上          |
| 聚乙烯醇            | 试块形貌明显平滑和均一,似有一层膜涂覆于试块表面,不规则块状小颗粒的锐利边缘消失 | 有一定影响       |
| 新鲜试块            | 结构疏松、孔隙多,小颗粒呈不规则块状、边缘锐利                  | —           |

a. 乳液、固体树脂均以水稀释,浓度为5%;室温下处理壁画试块,干燥一周后分析。

### 3.3 材料耐老化性质研究

模拟材料真实服役环境的主要因素,如光照、温度、湿度、酸碱度等,并在一定的加速条件下进行材料的老化试验,追踪材料老化过程,评价材料的耐老化性质。试验条件见表4,半干旱条件下材料耐老化性能分析见表5。

表4 材料耐老化试验条件

| 模拟环境 | 辐照度/(W/m <sup>2</sup> ) | 温度(环境仓)/℃ | 相对湿度/% |
|------|-------------------------|-----------|--------|
| 半干旱  | 60(290~400nm)           | 50        | 45     |
|      | 490(400~800nm)          |           |        |
| 干旱   | 5(320~400nm)            | 30        | 10     |
|      | 280(400~1000nm)         |           |        |

表5 5种壁画保护材料半干旱条件下耐老化性能分析

| 材料       | 外观、颜色               | 结构(红外、GPC) | 力学性质           | 耐老化性  |
|----------|---------------------|------------|----------------|-------|
| 纯丙乳液     | 变硬、变脆、破碎,颜色变黄、变深    | 明显降解       | 变硬、变脆、破碎       | 中等    |
| 硅丙乳液     | 变硬、变脆、破碎,颜色变黄、变深    | 明显降解       | 变硬、变脆、破碎       | 中等    |
| 明胶       | 变硬、变脆,边缘有起翘、开裂,颜色加深 | 明显降解       | 变硬、变脆,边缘有起翘、开裂 | 中等略偏上 |
| 聚乙酸乙烯酯乳液 | 收缩、颜色略加深,边缘有轻微破损    | 轻微降解       | 变硬、变脆          | 较强    |
| 聚乙烯醇     | 变硬,变脆,颜色略加深         | 轻微降解       | 变硬、变脆          | 较强    |

## 4 结 论

(1) 高分子材料应用于莫高窟壁画保护的历史已有60多年。保护材料的筛选、评价与研究



应用,大致经历了1940~1950年、1960~1980年、1990~2000年三个阶段,逐渐形成了现有的三类五种材料。

(2)随着保护科学的发展,对现有保护材料的研究不断深入。材料的各项物理化学性质,如材料的分子量及其分布,材料的工作性质(水汽透过性、黏接性、渗透性、表面性质、微观形貌),材料基于壁画保护的适用性、优缺点得到了科学的分析和总结。

(3)材料研究的结果,将为已修复壁画所用材料档案的建立提供数据支持;为壁画保护材料评价体系、标准的构建奠定基础;从材料性质认知、理解和使用的角度,为壁画修复现场工作提供科学支撑。

(4)今后保护材料的研究,可在现有结果的基础上,进一步探讨材料作用于壁画本体后对其各层间材料的作用与影响,材料耐老化性能的评价和老化机理研究,失效材料的可逆性去除,潜在、新型材料的适用性评价等方面。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 王蕙贞. 文物保护学 [M]. 北京: 文物出版社, 2009: 304-305.
- [ 2 ] 孙满利, 王旭东. 土遗址保护初论 [M]. 北京: 科学出版社, 2010: 25-51.
- [ 3 ] 胡继高. 文物保护科学的规律性 [J]. 科技导报, 2001, (4): 52-55.
- [ 4 ] 段文杰. 莫高窟保护工作进入新阶段 [J]. 敦煌研究, 1988, (3): 1-2.
- [ 5 ] Wong L, Agnew N. The conservation of Cave 85 at the Mogao Grottoes, Dunhuang: development and implementation of a systematic methodology to conserve the wall paintings and sculpture [R]. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2013.
- [ 6 ] 王进玉. 高分子黏合剂在壁画保护上的应用 [J]. 自然杂志, 1987, (1): 33-36.
- [ 7 ] 李云鹤. 莫高窟壁画修复初探 [J]. 敦煌研究, 1985, (2): 183-193.
- [ 8 ] 王旭东, 段修业, 李最雄, 等. 西藏萨迦寺壁画修复现场试验研究 [J]. 敦煌研究, 2005, (4): 16-23.
- [ 9 ] 苏伯民, 蒋德强, 马想生, 等. 布达拉宫等处壁画起甲原因的初步分析和修复材料的筛选 [J]. 敦煌研究, 2007, (5): 39-44.
- [ 10 ] 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, 44(2): 54-59.
- [ 11 ] 莫高窟第45窟壁画保护竣工报告 [R]. 敦煌: 敦煌研究院保护研究所, 2006.
- [ 12 ] 莫高窟第103窟壁画彩塑保护修复工程竣工报告 [R]. 敦煌: 敦煌研究院保护研究所, 2008.
- [ 13 ] 莫高窟第23窟壁画保护修复竣工报告 [R]. 敦煌: 敦煌研究院保护研究所, 2009.
- [ 14 ] 莫高窟第44窟壁画保护工程竣工报告 [R]. 敦煌: 敦煌研究院保护研究所, 2009.
- [ 15 ] 莫高窟第360窟壁画保护修复工程竣工报告 [R]. 敦煌: 敦煌研究院保护研究所, 2014.
- [ 16 ] 河南嵩山少林寺修复竣工报告 [R]. 敦煌: 敦煌研究院保护研究所, 2005.
- [ 17 ] 973国家重点基础研究发展计划. 2012CB720902. 已用典型保护材料与工艺的功能及失效规律研究. 2012/01-2016/12.
- [ 18 ] Bomin S, Huabing Z, Binjian Z, et al. A scientific investigation of five polymeric materials used in the conservation of murals in Dunhuang Mogao Grottoes [J]. Journal of Cultural Heritage, 2018, 31: 105-111.