

古陶瓷文物修复常用胶黏剂的紫外光老化性能研究

高鑫¹ 韩向娜¹ 魏书亚¹ 何海平²

(1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京, 100083; 2. 首都博物馆, 北京, 100007)

摘要 本文选用9种常用的古陶瓷文物修复胶黏剂, 包括环氧树脂类、丙烯酸酯类、聚乙酸乙烯酯等, 首先测试胶黏剂的固化效果和附着力; 经过1100h紫外照射后, 分析胶黏剂的微观形貌及颜色变化; 再采用红外光谱分析胶黏剂的光老化机理; 最后对这9种胶黏剂的性能优劣进行综合评价。本文为古陶瓷文物修复选用合适的胶黏剂提供一定的科学依据。

关键词 古陶瓷修复 胶黏剂 光老化 性能评估

引言

古陶瓷在我国文物宝库中不仅具有极高的历史研究价值, 而且具有一定的艺术欣赏价值。由于陶瓷器容易破碎, 尤其是发掘出土的陶瓷质文物大多数为残片, 必须经过黏接修复才能发挥文物本身的历史、艺术和科学价值。随着现代科学技术的发展, 越来越多商用胶黏剂被应用于古陶瓷黏接修复中。但是文物修复不同于普通物件的拼接, 必须按照文物修复的原则、要求, 所选用的黏接材料必须经过严格的实验筛选, 确实可行后才能实际应用。古陶瓷文物保存状况千差万别, 材质各有不同, 修复要达到的效果不同, 如何选择最适宜有效的胶黏剂, 成为文物保护工作中遇到的普遍难题。

为了解目前国内古陶瓷修复用胶黏剂的研究现状, 本文对1990~2017年中国知网及万方数据库中的相关期刊论文、著作、专利等进行了梳理。中国科学技术大学胡珺^[1]对哥俩好AB胶、合众AAA胶、Hxtal NYL-1三种胶, 使用E3000电子万能材料试验机进行弯曲强度的试验, 得出Hxtal NYL-1强度最好, 为46MPa, 几乎是哥俩好AB胶的3倍。中国文化遗产研究院马菁毓等^[2]对6种环氧树脂类胶黏剂, 即Hexion、Araldite、Plus、国产凤凰环氧胶、鹏宇AAA、合众AAA进行了耐紫外、耐高低温、耐冻融、耐恒温恒湿的对比研究, 得出Araldite的耐紫外光最差, Hexion耐紫外性最好; 国产凤凰环氧胶、鹏宇AAA和合众AAA的耐湿性差, Hexion和Araldite耐湿性好; 几种胶的耐冻融力学性能变化都不大; 鹏宇AAA、合众AAA及Plus的耐高温性好。浙江大学王思嘉等^[3]为研究环氧树脂类黏接材料的老化过程及老化机理, 以双酚A型环氧树脂为主剂, 与几种不同稀释剂、固化剂、偶联剂混合, 模拟自然极端条件进行老化, 得出紫外线辐照对环氧树脂黏接材料破坏

最大；其老化特征是本身质量不断损失、色差增大；不同固化剂对环氧树脂色差变化影响较大。四川省博物馆卫国和李刚^[4]研究502瞬干胶在文物修复中的危害，发现502瞬干胶存在有毒、抗潮湿能力差、耐高温性差、耐碱性差、不易去除、柔韧性差等问题。秦始皇陵博物院容波和蓝德省^[5]对文物修复中黏接断面的处理、胶黏剂的配胶及涂敷方法进行了讨论，在胶黏剂的选择上，主要以黏接强度作为对不同疏松及脆弱质基底文物的表征条件。陕西师范大学汪娟丽等^[6]使用三乙氧基硅烷缩合而成的树脂对西汉彩绘兵马俑进行了修复。宝鸡青铜器博物馆钟安永等^[7]以乙酸乙烯酯和丙烯酸酯等单体合成的共聚树脂为主体，加填料研制出文物专用陶粘剂和瓷粘剂。陕西师范大学欧秀花等^[8]以半坡土、水、水性氟材料比例为3:3:7，自行研制了具有优良性能的加固材料和黏接材料。湖北大学董兵海等^[9]制备了具有高黏接强度、低干燥收缩的新型陶质文物黏接材料。中国文化遗产研究院成倩和赵丹丹^[10]发明了一种水包油型复合微乳液清洗剂，用于清洗老化的三甲树脂。上海博物馆卜占民^[11]使用局部蒸汽清洗残胶，并使用AAA全透明超能胶黏接元青花瓷。辽宁省文物考古研究所王贺等^[12]修复战国彩绘陶礼器，使用环氧树脂加低浓度Paraloid B72作用于需较强黏接强度的部位，使用50% Paraloid B72在受力较小的碎片处黏接。新疆博物馆姚书文^[13]对吐鲁番出土的早期素面泥塑使用乙醇烘干漆溶液渗透加固的方法进行黏接修复。内蒙古师范大学张亚伟^[14]使用环氧树脂AAA和3250结构胶对准格尔旗巴润哈岱出土的陶器进行修复。秦始皇陵博物院张尚欣等^[15]使用环氧树脂:聚酰胺树脂=3:2对秦俑彩绘跪射俑进行修复。浙江省博物馆刘莺^[16]使用502胶黏剂以点渗的方法，对浙江嘉兴双桥山遗址出土的红陶鬲进行黏接修复。甘肃省博物馆赵亚军^[17]研究表明黏接陶质首选环氧树脂。甘肃省博物馆康明大和马艳^[18]使用环氧树脂(AAA胶)修复青州香山汉墓出土的彩绘陶马。连云港市重点文物保护单位骆琳^[19]研究表明，在修复过程中常用FD1过度胶、环氧树脂、热熔胶等对陶器进行黏接。西北大学王蕙贞等^[20]使用环氧树脂对西汉初期粉彩陶俑进行黏接。四川省博物馆李跃和李刚^[21]使用565胶黏剂、双酚A型环氧树脂、Q/GH001-80胶黏剂以改性氯丁胶黏剂等对成都新都区出土的陶马车进行黏接修复。上海博物馆胡渐宜^[22]使用国产SW-2环氧树脂对三件古代青花瓷进行黏接修复。广东省文物考古研究所吴启昌^[23]使用滑石粉:环氧树脂:固化剂=0.6:1:1.2对“南海I号”出水古瓷器进行修复黏接。萧山博物馆施加农^[24]对青瓷器进行补缺，在石膏做成的胎壁内外涂上502胶水，再涂一层AAA强力胶。首都博物馆吕淑玲^[25]使用AAA环氧树脂对元代青白釉瓷器进行修复。湖北省博物馆李澜^[26]使用环氧树脂、无机胶黏剂、AAA胶对中山舰出水瓷器进行修复。梧州市博物馆梁萍^[27]表明使用环氧树脂、502、AAA透明胶对馆藏瓷器进行修复。西安文物保护修复中心周萍^[28]使用双组分环氧树脂、液态环氧树脂、502胶对陕西耀州窑馆瓷器进行修复。故宫博物院文保科技部恽小刚^[29]使用454胶对宋汝窑瓷盘进行黏接修复。中国冶钢历史博物馆张文泽^[30]使用5%~10%聚乙酸乙烯乳液胶对鞍山地区出土的陶器进行黏接修复。上海博物馆蒋道银和施加农^[31]使用CH-AAA超能胶对唐代彩绘陶仕女俑进行修复。

对文献进行整理，列出目前国内古陶瓷修复中使用的胶黏剂的种类、修复的文物对象及性能测试内容(表1)，现状分析见图1。分析可知，在收集到的31篇文献中，商品胶黏剂性能研究有5篇，新材料研究4篇，老化后去除研究2篇，修复案例报道21篇(其中1篇既涉及老化胶的去除又涉及文物修复)。

表1 国内古陶瓷修复胶黏剂研究现状分析

文献类型 (篇数)	胶黏剂	文物	研究内容	第一作者单位	参考文献
商品胶黏剂性能研究(5篇)	哥俩好AB胶、合众AAA胶、Hxtal NYL-1	柳孜运河遗址出土釉盏、釉碗黏接	强度研究	中国科学技术大学	[1]
	环氧树脂(Hexion、Araldite、Plus、鹏宇AAA、合众AAA、国产凤凰环氧胶)	出水古瓷器修复	老化性研究	中国文化遗产研究院	[2]
	环氧树脂类	—	老化性能	浙江大学	[3]
	502瞬干胶	—	危害	四川省博物馆	[4]
	聚乙烯醇缩丁醛、502胶、Paraloid B72、环氧树脂(环氧树脂618、改性环氧树脂810)	秦俑修复	黏接强度、固化时间	秦始皇陵博物院	[5]
新材料研究(4篇)	三乙氧基硅烷缩合而成的树脂	西汉彩绘兵马俑	修复	陕西师范大学	[6]
	乙酸乙酯、丙烯酸酯聚合得共聚树脂液。瓷黏剂:共聚树脂液(8%~10%)+10%填料及颜料;陶黏剂:共聚树脂液+聚乙烯醇水溶液+10%经活化处理的无机填料及颜料	—	陶瓷文物专业修复胶黏剂的研制	宝鸡青铜器博物馆	[7]
	半坡土:水:水性氟材料=3:3:7	铠甲武士俑	修复	陕西师范大学	[8]
	粉料:白水泥、石灰石粉;胶液:丙烯酸聚合物复合乳液、增稠剂(羟丙基甲基纤维素HPMC)、防霉剂(华科-108)、增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯DOP)	—	新型陶质文物修复胶黏剂研制	湖北大学	[9]
老化后去除研究(2篇)	三甲树脂	老化的三甲树脂	清洗	中国文化遗产研究院	[10]
	环氧树脂局部清除	一件元青花瓷上老化的环氧树脂	清除	上海博物馆	[11]
修复案例报道(21篇)	环氧树脂	战国彩绘陶礼器	修复	辽宁省文物考古研究所	[12]
	乙醇烱干漆溶液	吐鲁番出土的早期素面泥塑	修复	新疆博物馆	[13]
	环氧树脂AAA和3250结构胶	准格尔旗巴润哈岱出土的陶器	修复	内蒙古师范大学	[14]
	AAA全透明超能胶	汤和墓出土的元青花	修复	上海博物馆	[11]
	环氧树脂:聚酰胺树脂=3:2	秦俑彩绘跪射俑	修复	秦始皇帝陵博物院	[15]
	502胶黏剂	双桥山遗址出土的红陶鬲	修复	浙江省博物馆	[16]
	环氧树脂	甘肃馆藏彩陶保护	修复	甘肃省博物馆	[17]
	环氧树脂(AAA胶)	青州香山汉墓出土的彩绘陶马	修复	甘肃省博物馆	[18]
FD1过度胶、环氧树脂、热熔胶	古陶瓷器	修复	连云港市重点文物保护单位保护研究所	[19]	

续表

文献类型 (篇数)	胶黏剂	文物	研究内容	第一作者单位	参考文献
应用 (21篇)	环氧树脂	西汉初期粉彩陶俑	修复	西北大学	[20]
	565胶黏剂、双酚A型环氧树脂、Q/GH001-80胶黏剂	成都新都区出土的陶马车	修复	四川省博物馆	[21]
	国产SW-2环氧树脂	三件古代青花瓷	修复	上海博物馆	[22]
	环氧树脂、滑石粉、固化剂	“南海 I 号” 两件出水古瓷器	修复	广东省文物考古研究所	[23]
	502胶水、AAA强力胶	青瓷器	修复	萧山博物馆	[24]
	AAA环氧树脂	元代青白釉瓷器	修复	首都博物馆	[25]
	环氧树脂胶、无机胶黏剂、AAA胶	中水舰出水瓷器	修复	湖北省博物馆	[26]
	环氧树脂、502、AAA透明胶	馆藏瓷器	修复	梧州市博物馆	[27]
	双组分环氧树脂、液态环氧树脂、502胶	馆藏瓷器	修复	西安文物保护修复中心	[28]
	454胶	宋汝窑瓷盘	修复	故宫博物院	[29]
	5%~10%聚乙烯乙酸乙烯乳液胶	鞍山地区出土的陶器	修复	中国冶钢历史博物馆	[30]
	CH-AAA超能胶	唐代彩绘陶仕女俑	修复	上海博物馆	[31]

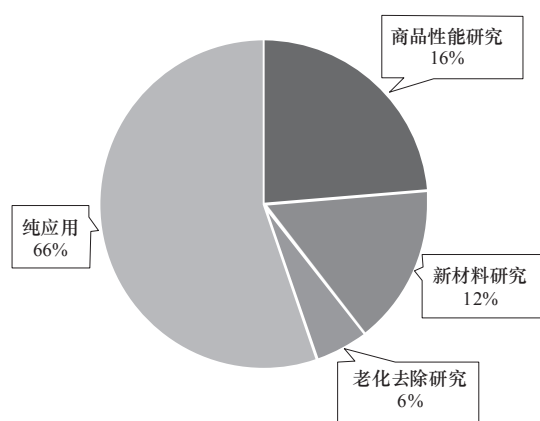


图1 国内古陶瓷修复胶黏剂研究现状分析

综合文献可知,国内在古陶瓷黏接修复方面存在的普遍问题是重应用,对于商品胶黏剂多是拿来即用,目前已经意识到应用前材料性能评价的重要性,针对现有商品胶黏剂的不足已开展了初步的新材料的研制探索工作。古陶瓷修复中环氧树脂类胶黏剂应用最多,而环氧树脂类材料的最大问题是耐光老化性差、易变色。国外学者对环氧树脂的老化研究最早始于20世纪70年代。Adams^[32]通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量聚丙烯氧化引起的分子量变化,以红外光谱和化学反应的方法发现了聚丙烯在光降解和热氧化过程中的未挥发产物不同。Birkin等^[33]以邻

苯二甲酸、马来酸酐、间苯二胺等作为固化剂配制而成环氧树脂,测量其耐辐射性能,研究并记录了环氧树脂的热机械曲线以及红外光谱,从而得出不同固化剂的环氧树脂对其物理机械性能影响较大。但国内环氧树脂胶黏剂的光老化性研究开展较少。

本文选用古陶瓷修复中常用的9种胶黏剂,重点研究紫外光照射对胶黏剂的影响,初步探索光老化机理,对这些商品胶黏剂的性能进行评价,为古陶瓷文物修复选用合适的胶黏剂提供一定的科学依据。

1 实验内容和方法

1.1 实验对象

目前古陶瓷修复中常用的胶黏剂有环氧树脂类、丙烯酸酯类、聚乙酸乙烯酯等。经博物馆调查及文献阅读,选取以下9种使用较广泛的商用胶黏剂作为实验对象:Aibida 502、Araldite 2020、Devcon 14167-NC、Hxtal NYL-1、HY 914、LOCTITE 401、UHU、合众AAA、三甲树脂,详细信息见表2。

表2 9种商用胶黏剂信息

名称	组分	类型	厂家/提供单位
Aibida 502	单组分	丙烯酸酯	广东爱必达胶黏剂有限公司
Araldite 2020	双组分	环氧树脂	广东爱牢达胶黏剂有限公司
Devcon 14167-NC	双组分	丙烯酸酯	首都博物馆
Hxtal NYL-1	双组分	环氧树脂	北京艾高科技技术有限公司
HY 914	双组分	环氧树脂	天津燕海化学有限公司
LOCTITE 401	单组分	丙烯酸酯	汉高乐泰(中国)有限公司
UHU	单组分	聚乙酸乙烯酯	德国UHU(深圳制造)
合众AAA	双组分	环氧树脂	浙江黄岩光华胶黏剂厂
三甲树脂	单组分	丙烯酸酯	中国社会科学院考古研究所

1.2 实验仪器及方法

1.2.1 样品制备

使用SZQ涂布器在76mm×26mm载玻片上分别制备不同种类胶黏剂的胶层。单组分胶黏剂根据其流动性控制胶层均匀性、多组分胶黏剂严格按照比例及操作要求进行制备。

1.2.2 附着力测试

使用QFH漆膜划格仪(百格刀)配合专用3M胶带对胶层的附着力进行比对评估。将载玻片上不同种类胶黏剂的胶层,采用根据ISO2409—1992标准设计制造的百格刀,在胶层表面横向与纵向各划1刀,即形成100个小方格。需要注意的是,在切割胶层时要将涂层穿透,随后将3M胶带粘贴于百格胶层上,快速拉起3M胶带,计算脱落的小方格数量。按百格刀评定等级标准可知,胶层对应的ISO等级越小,ASTM等级越大,说明其附着力越好,从而评定涂层从底材分离的抗性,即胶层的附着力。用超景深视频显微镜(日本KEYENCE VHX-900)观察并拍照记录胶层脱落及起翘情况。百格刀原本用于测试漆膜的附着力实验中,本实验中被嫁接到胶黏剂的附着力测试中,因此制样时必须要求胶层具有一定的厚度、平整度且硬度适中以便刀片可完全穿透胶层。

1.2.3 紫外老化

将制备好的胶层置于紫外线加速试验箱中（型号UVB-313、功率30W，光源波长280~400nm、辐射照度21.74mW/cm²），胶黏剂与光源距离20cm，对其进行紫外辐射，并每间隔10h测量一次色度值。

1.2.4 胶层老化前后对比分析

（1）形貌观察：使用SONY α 5100相机（SELP1650， $F3.5 \sim 5.6$ /焦距16~50mm）拍照记录胶黏剂经紫外老化前后的宏观变化；采用超景深视频显微镜（日本KEYENCE VHX-900）观察记录已固化胶层的表面微观形貌，并对比经紫外老化后胶层微观形貌的区别。

（2）色差：采用3nh NH310便携式电脑色差仪，测量老化前后胶层的 L^* 、 a^* 、 b^* 值，使用CIELAB色差公式计算出 ΔE ，从而评估不同胶黏剂经过紫外照射后的颜色变化。

（3）红外光谱分析：采用傅里叶变换红外光谱仪（Thermo Scientific Nicolet iS5，背景扫描次数：16；样品扫描次数：16）分析胶黏剂的主要化学成分并对其进行分类；对比并分析紫外老化前后样品的红外光谱图。

2 实验结果与分析

2.1 胶黏剂固化现象观察

将制备好的胶黏剂置于室温下使其自然固化，观察记录9种胶黏剂的固化时间及固化现象。记录结果见表3，固化后照片见图2。

表3 胶黏剂的固化时间及现象

名称	固化时间	固化现象
Aibida 502	<50s	单组分胶，固化后由无色透明变为半透明状，流动性强，有弱催泪性
Araldite 2020	30h	双组分胶，固化前后均透明
Devcon 14167-NC	初固：8min 全固：24h	双组分A：B=10：1，固化前后颜色由蓝色变绿色，不透明，有强烈刺激性气味
Hxtal NYL-1	初固：24h 全固：7d	双组分胶，固化前后均无色透明
HY 914	245~260min	双组分A：B=5：1，固化前后均为橙色，不透明
LOCTITE 401	初固：15s 全固：24h	单组分胶，固化后无色透明，流动性强，有微弱刺激性气味
UHU	24h	单组分胶，固化前后无色透明，黏度大，易拉丝
合众AAA	180~225min	双组分A：B=1：1，固化后半透明，有刺激性气味
三甲树脂	约7min	单组分胶，固化前后无色透明

由表3和图2可知，Araldite 2020、Devcon 14167-NC、Hxtal NYL-1、HY 914、合众AAA，这5种胶为双组分胶黏剂，其中Devcon 14167-NC以及HY 914胶黏剂固化后分别呈蓝绿色和橙色，

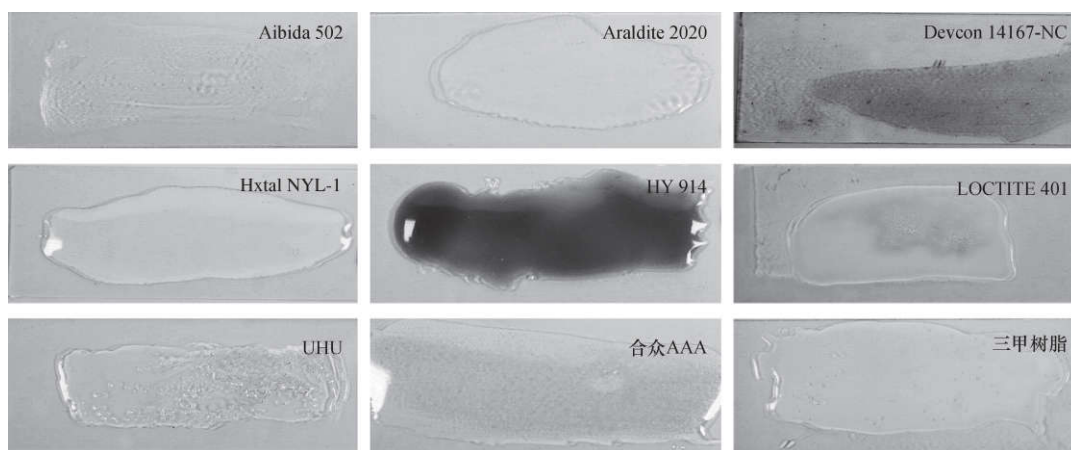


图2 9种胶黏剂固化后宏观照片

不符合文物修复中对胶黏剂“无色透明”的要求；其余3种双组分胶黏剂均为无色透明。Aibida 502、LOCTITE 401、UHU、三甲树脂，这4种胶是单组分胶黏剂，均无色透明。9种胶黏剂完全固化速率由快至慢可排列为Aibida 502>三甲树脂>合众AAA>HY 914>LOCTITE 401≈Devcon 14167-NC≈UHU>Araldite 2020>Hxtal NYL-1。

2.2 附着力测试

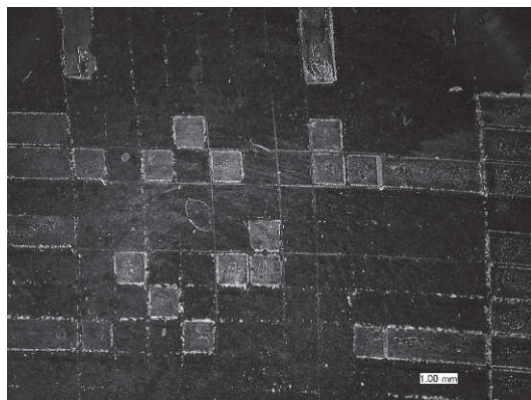
对固化后的胶层进行百格刀附着力测试，并使用超景深视频显微镜观察脱落情况，观察结果见图3，评定标准见表4。

表4 QFH漆膜划格仪评定等级及标准 ISO2409—1992^[34]

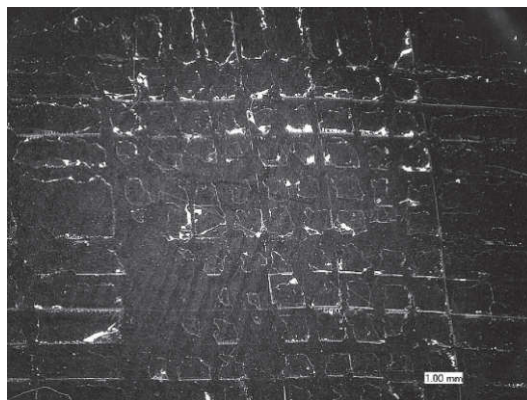
ISO等级	ASTM等级	评定标准
0	5B	切口的边缘完全光滑，格子边缘没有任何剥落
1	4B	在切口的相交处有小片剥落，划格区内实际破损≤5%
2	3B	切口的边缘和/或相交处部分剥落，其面积大于5%，但不到15%
3	2B	沿切口边缘有部分剥落或整大片剥落，及/或部分格子被整片剥落。剥落的面积超过15%，但不到35%
4	1B	切口边缘大片剥落，或者一些方格部分或全部剥落，其面积大于划格区的35%，但不超过65%
5	0B	在划线的边缘及交叉点处有成片的油漆脱落，且脱落总面积大于65%

本实验过程中，Aibida 502流动性太强不能形成一定厚度的胶层；Hxtal NYL-1因其固化时收缩大，无法成膜；Devcon 14167-NC以及HY 914具有较深颜色，且硬度较大导致漆膜划格仪无法穿透胶层，故这4种胶黏剂没有进行百格刀实验测试。

由图3结合表4，根据SZQ漆膜划格仪评定等级及标准ISO2409-1992可评定几种胶黏剂的等级为：Araldite 2020：ISO 5/ASTM 0B；LOCTITE 401：ISO 3/ASTM 2B；UHU：ISO 5/ASTM 0B；合众AAA：ISO 4/ASTM 1B；三甲树脂：ISO 1/ASTM 4B。附着力大小排序为：三甲树脂>LOCTITE 401>合众AAA>Araldite 2020≈UHU。



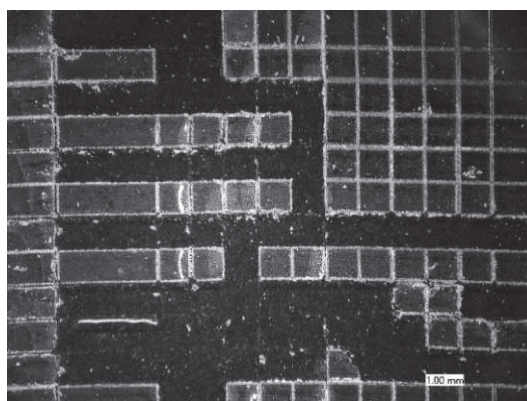
(a) Araldite 2020



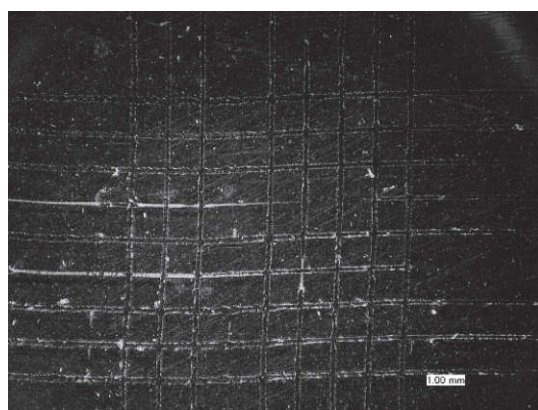
(b) LOCTITE 401



(c) UHU



(d) 合众AAA



(e) 三甲树脂

图3 百格刀附着力测试微观照片

2.3 形貌观察

2.3.1 宏观形貌观察

将初始样品及经紫外老化后的样品进行拍照对比, 结果见图4。

通过观察图4可知, 经过1100h紫外光老化后, HY 914、合众AAA有肉眼可见的明显变色, Araldite 2020有轻微变色, 其余6种胶黏剂宏观观察基本无变化。HY 914、合众AAA和Araldite 2020均是环氧树脂, 初步判定环氧树脂类胶黏剂的抗紫外老化性不及丙烯酸类及聚乙酸乙烯酯类。

2.3.2 微观形貌观察

超景深显微镜观察9种胶黏剂的胶层在载玻片上室温环境下的初始固化现象, 并与经过老化1100h紫外老化后的现象进行对比, 结果如图5所示。

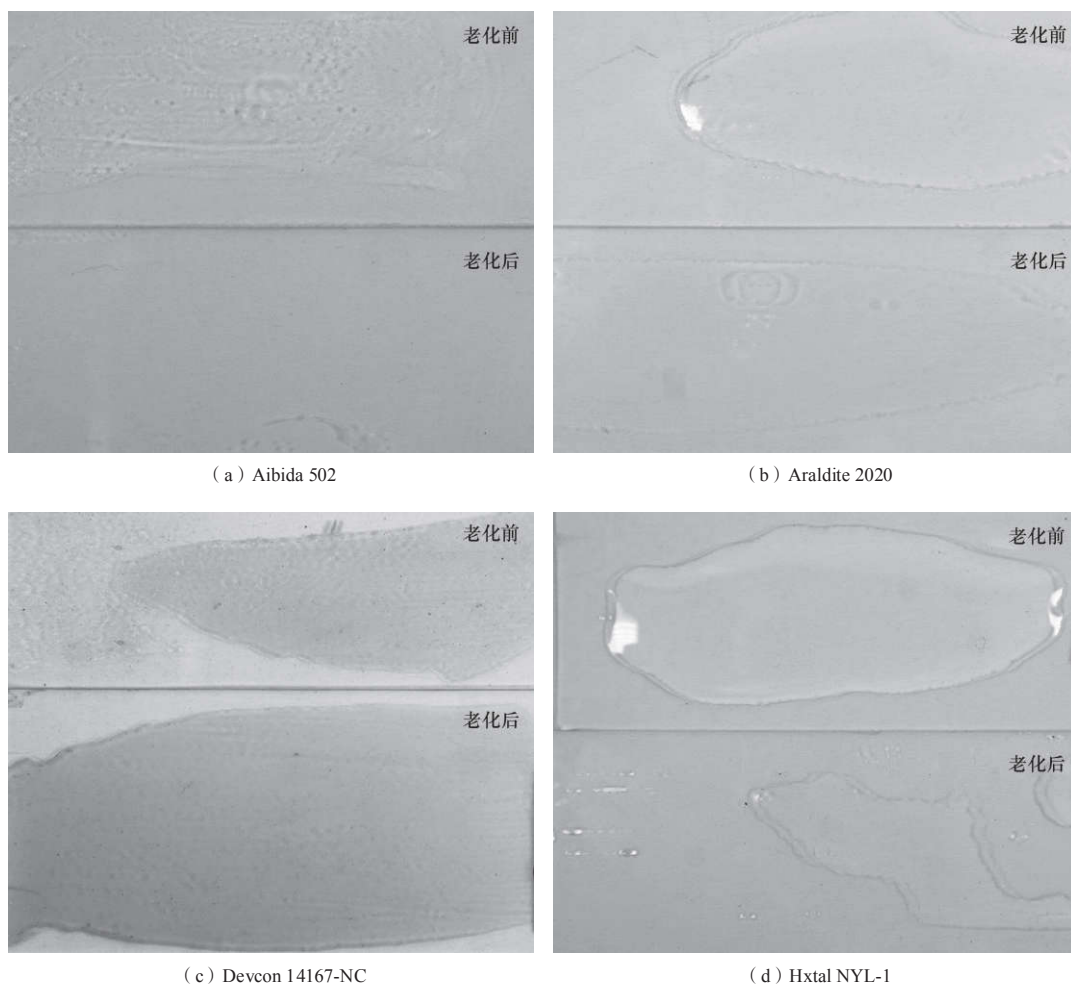
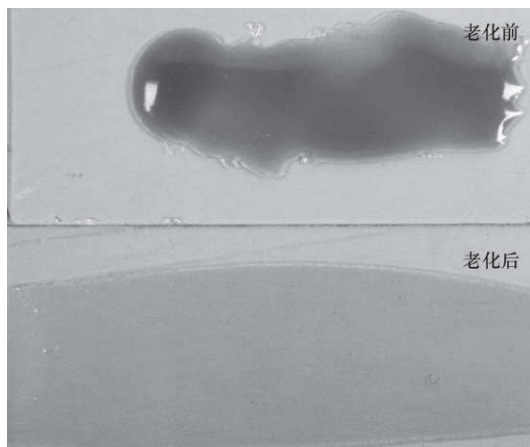
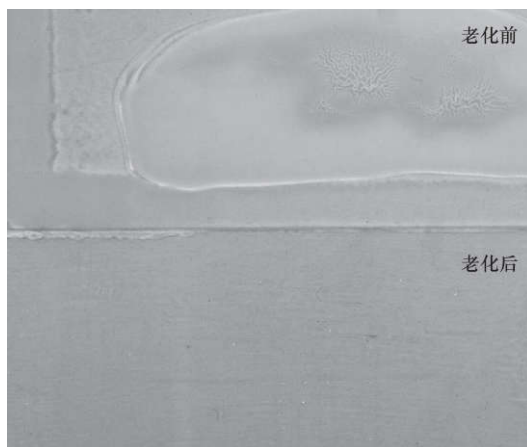


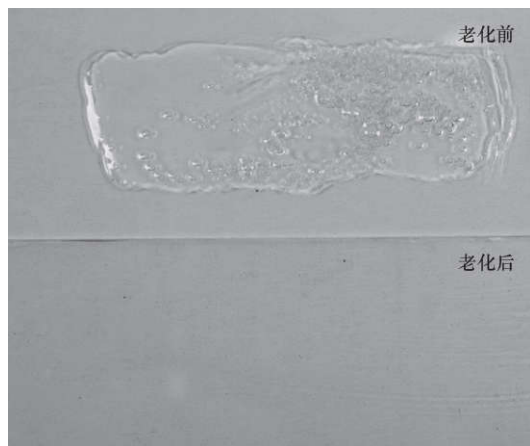
图4 空白组与紫外老化样品的宏观形貌观察



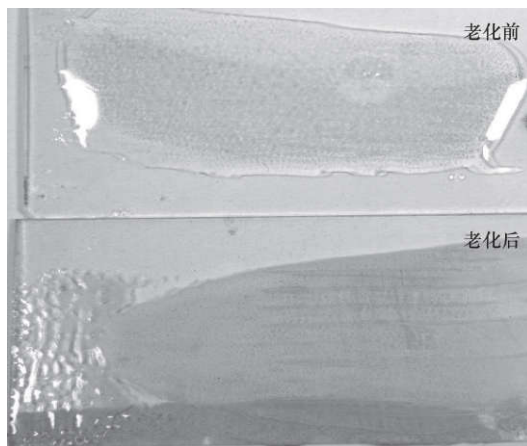
(e) HY 914



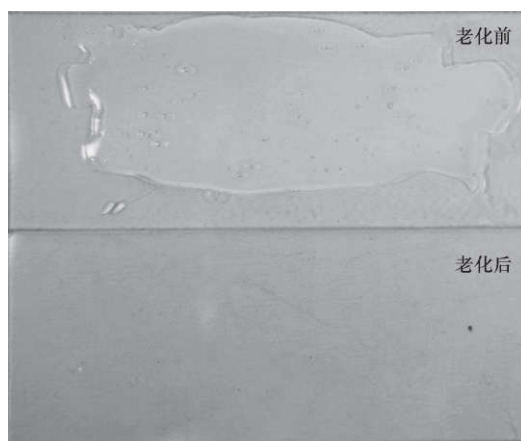
(f) LOCTITE 401



(g) UHU



(h) 合众AAA



(i) 三甲树脂

图4 (续)

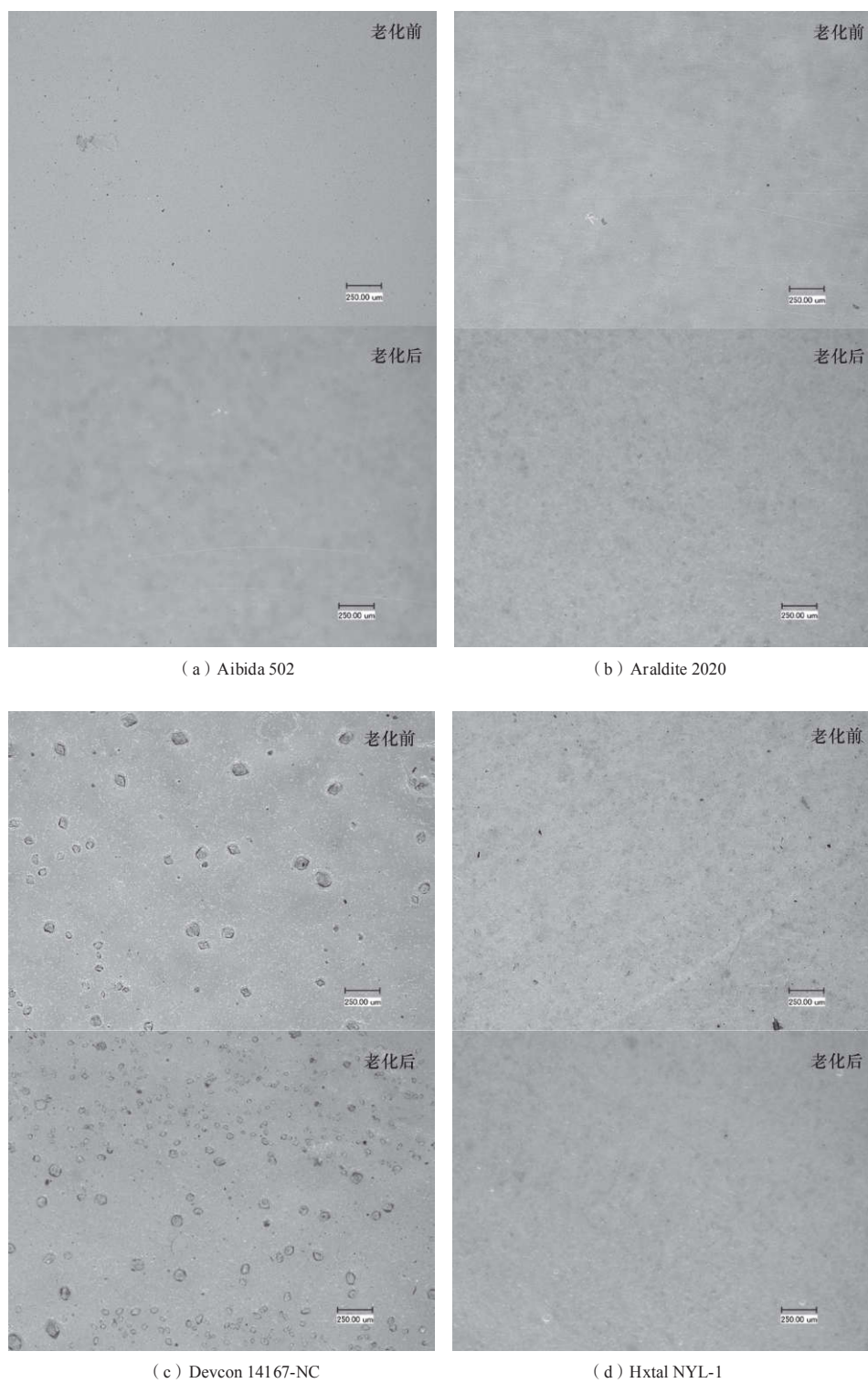
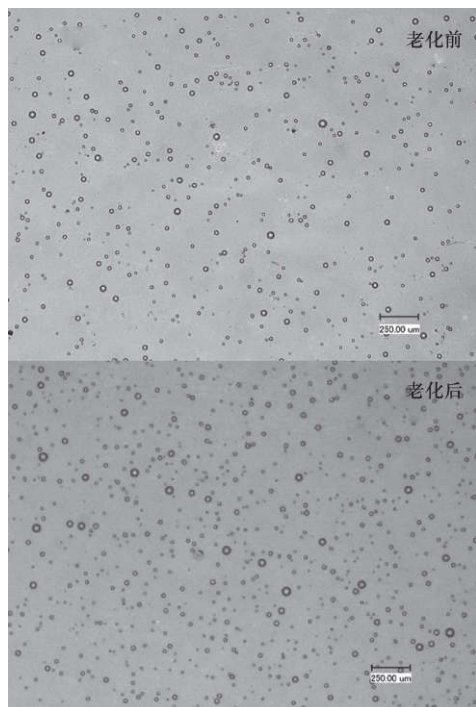
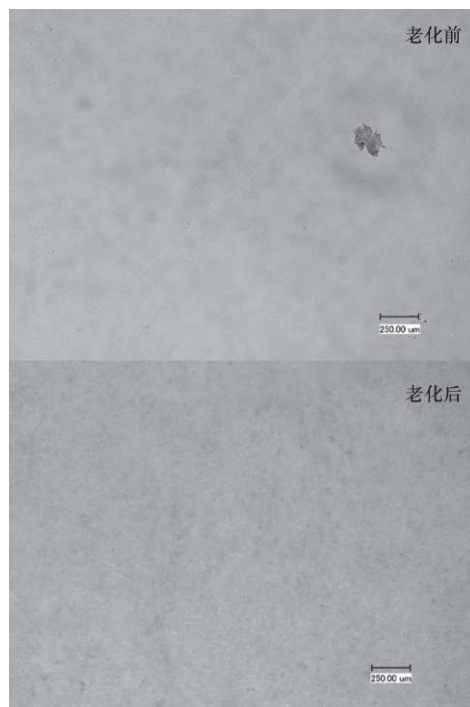


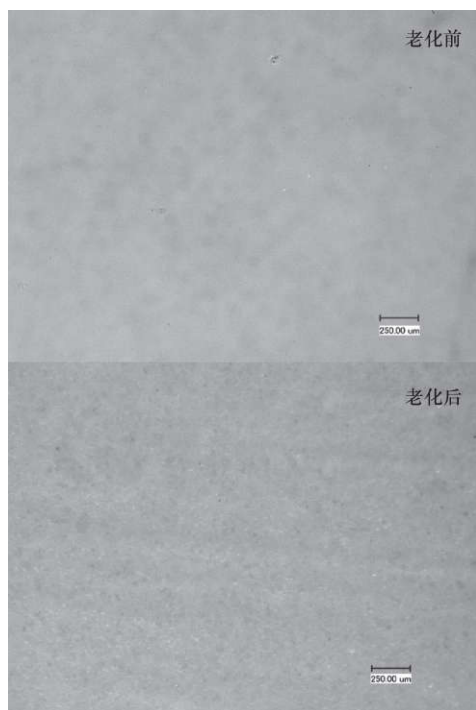
图5 空白组与紫外老化样品的表面微观形貌 (100 ×)



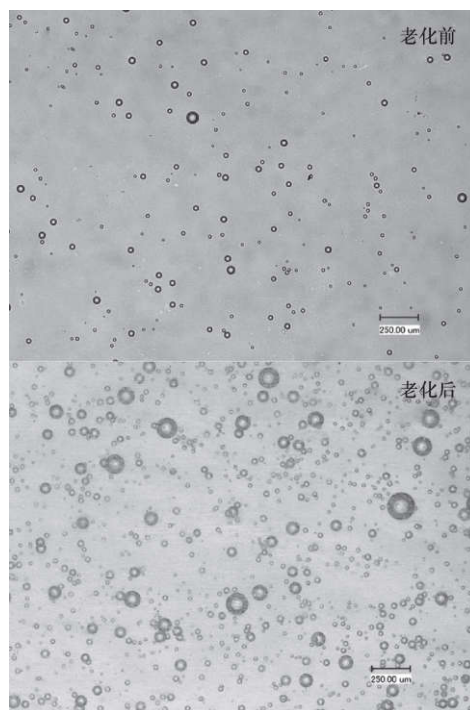
(e) HY 914



(f) LOCTITE 401

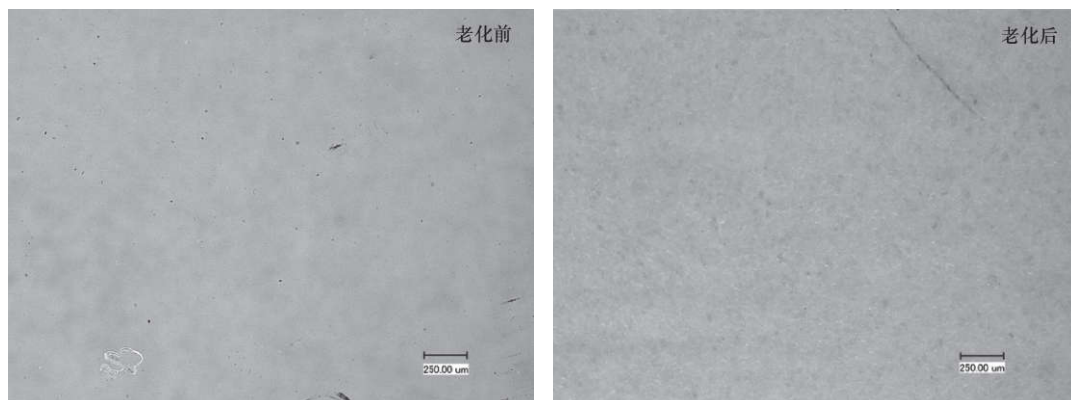


(g) UHU



(h) 合众AAA

图5 (续)



(i) 三甲树脂

图5 (续)

在超景深视频显微镜下观察(图5)可知, Aibida 502、Araldite 2020、Hxtal、LOCTITE 401、UHU、三甲树脂初始固化后胶层均匀致密、无气泡产生, 紫外老化后, 微观形貌无大变化; Devcon 14167-NC内有少量颗粒状物质, 紫外老化后颗粒仍存在; HY 914初始与老化后气泡无明显变化; 合众AAA固化后的胶层中含有较多气泡, 紫外老化后气泡数量增多且直径变大。

结合各类胶黏剂胶层固化现象可知, 胶层均匀致密的胶黏剂流动性比含有气泡的胶黏剂流动性大; HY 914、合众AAA含有气泡的胶层均为双组分胶黏剂, 因此推测气泡可能在A、B两组分搅拌过程中带入。

2.4 颜色变化

胶黏剂自身颜色及老化后的颜色变化在文物修复中具有重要的影响, 颜色深浅及变化程度都会影响文物修复的最终结果。因此, 以颜色变化作为胶黏剂的耐光老化性评定方法。紫外老化1100h胶层的颜色变化测量结果见图6。

由图6可知, Aibida 502、Araldite 2020、Devcon 14167-NC、Hxtal NYL-1、LOCTITE 401、三甲树脂、UHU在经历1100h紫外老化后色差以较缓慢的速度增加最终保持平稳; 合众AAA、HY 914在老化660h前色差均以较快速度持续上升, 之后较稳定。综上, ΔE 的变化程度最大的胶黏剂为合众AAA和HY 914, 因此可知耐紫外老化性最差的胶黏剂为合众AAA和HY 914, 其余7种胶黏剂相较而言均具有较好的耐光老化性。

2.5 红外光谱分析

对所选用9种商品胶黏剂进行红外光谱测试, 并和1100h紫外老化后进行对比, 结果见图7, 分析见表5。

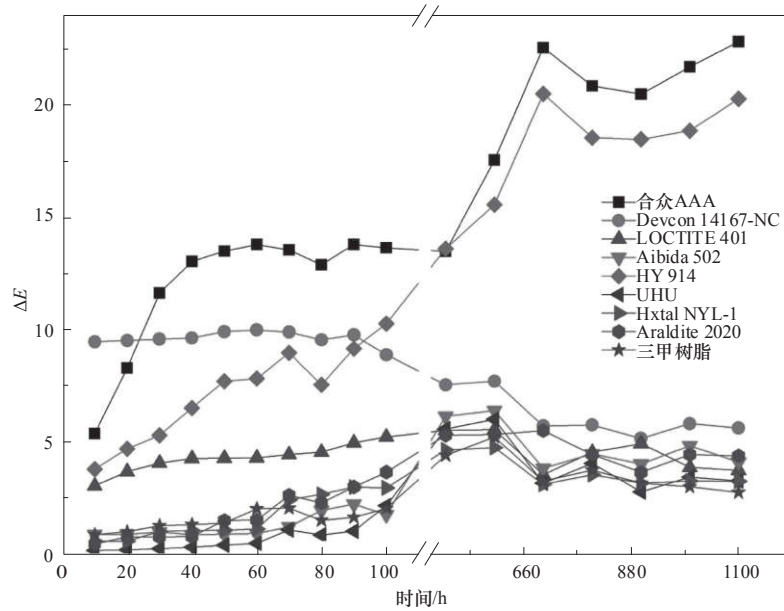


图6 不同胶层随老化时间的色差变化

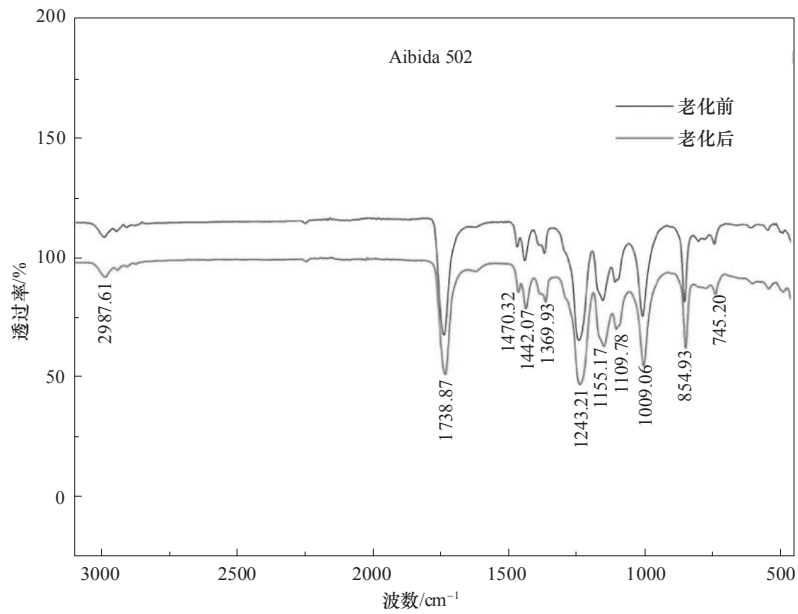


图7 9种胶黏剂紫外老化前后红外光谱图

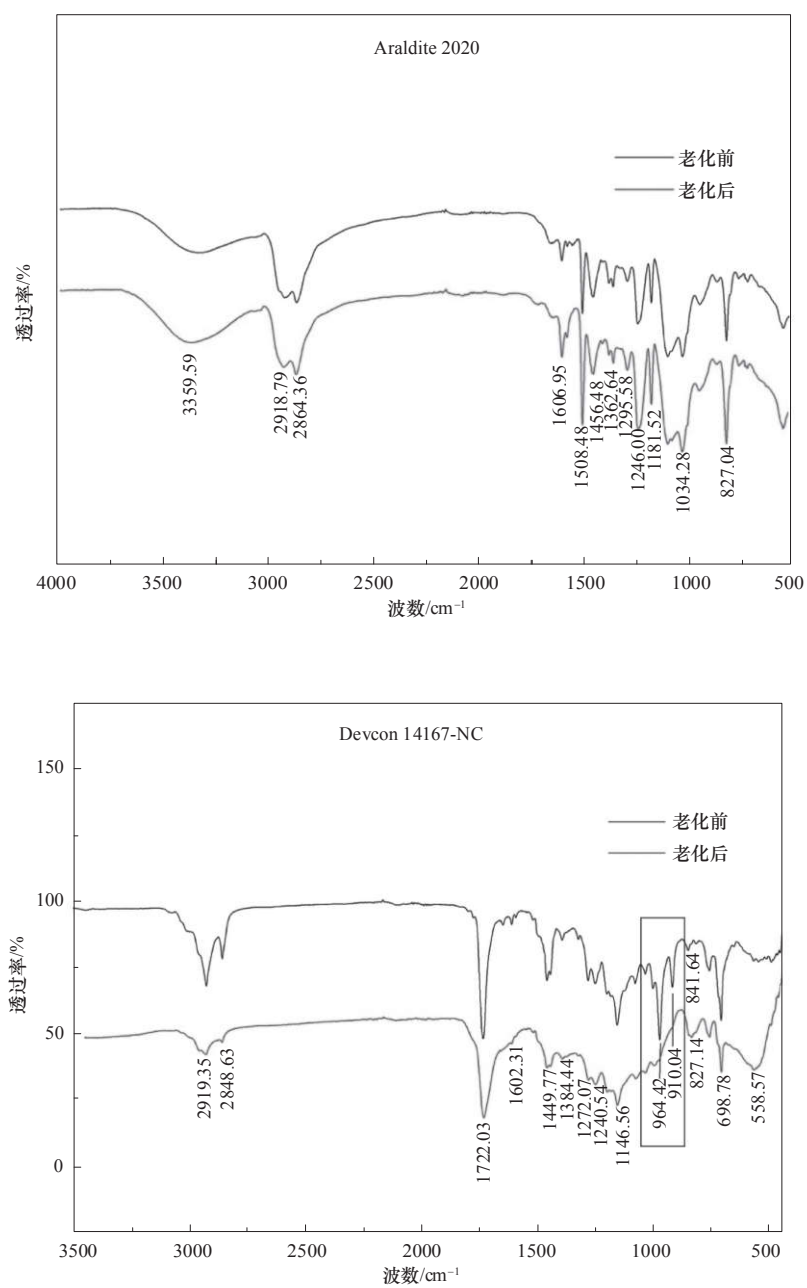


图7 (续)

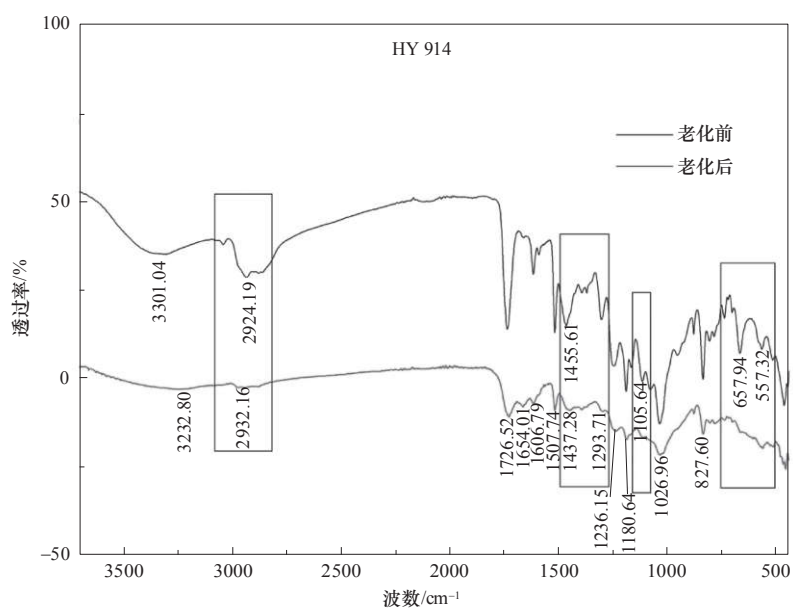
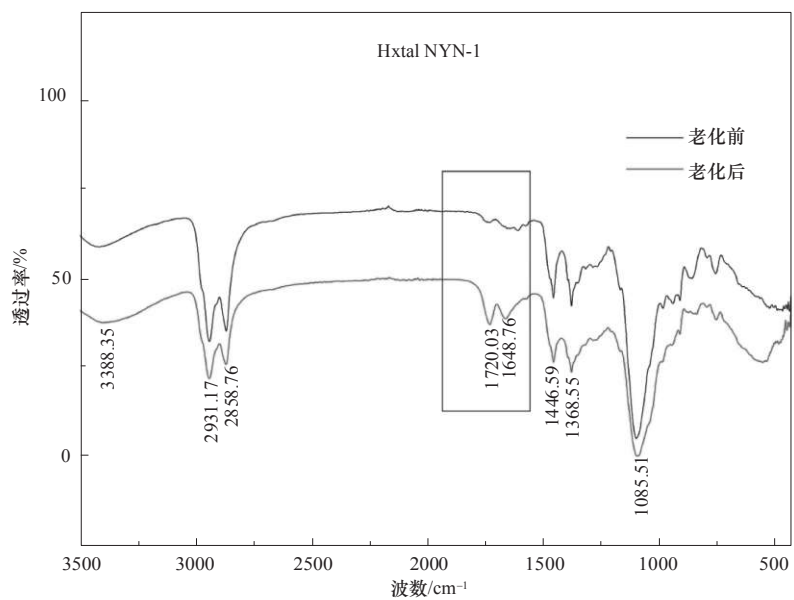


图7 (续)

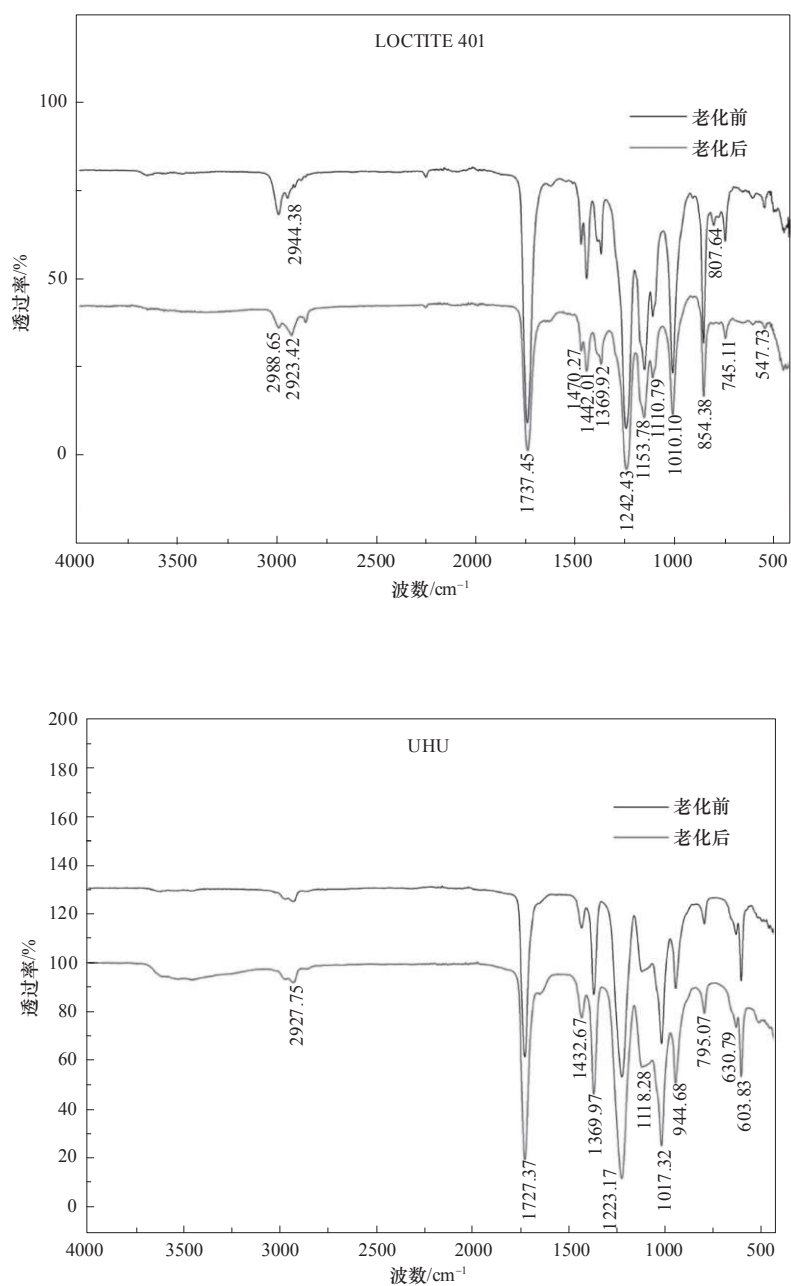


图7 (续)

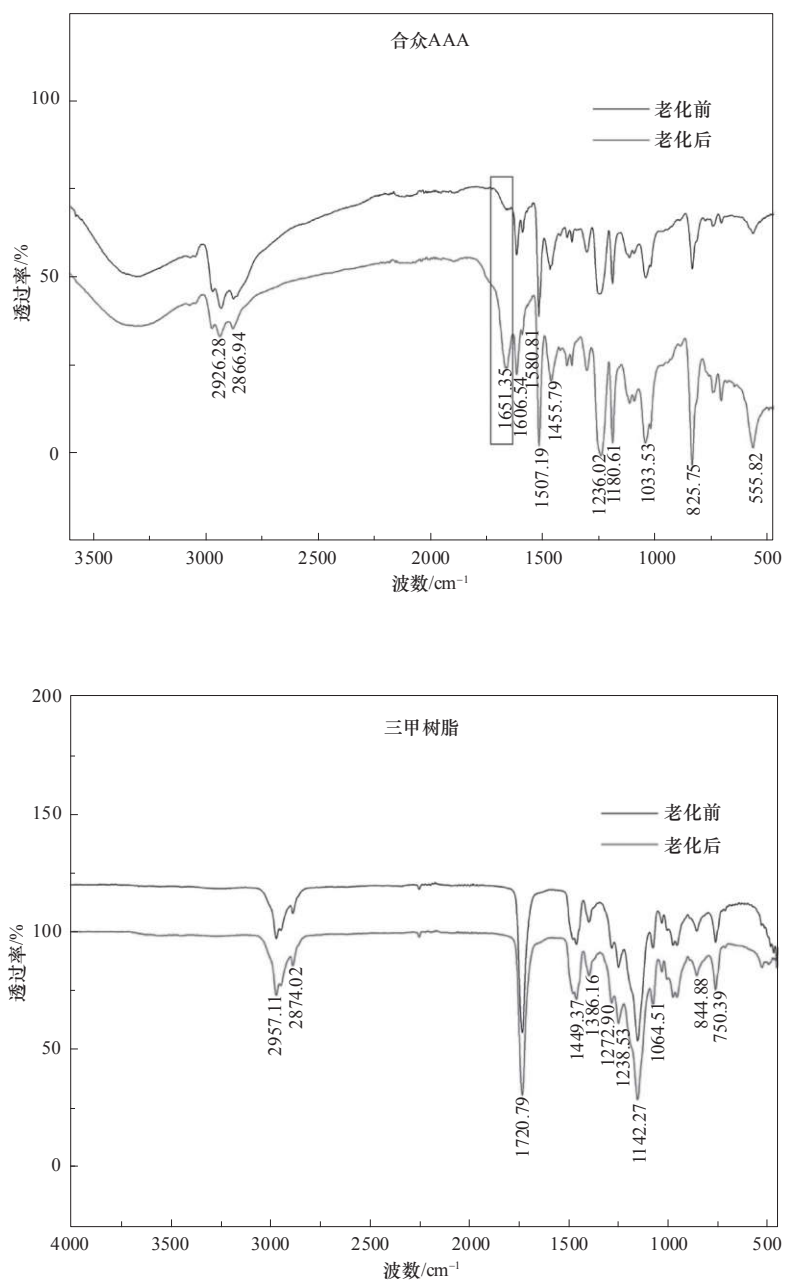


图7 (续)

由表5可知, Aibida 502和LOCTITE 401主要成分是 α -氰基丙烯酸乙酯, 属于瞬干胶; Araldite 2020、Hxtal NYL-1、HY 914和合众AAA都是双酚A型环氧树脂; Devcon 14167-NC以聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯为主; 三甲树脂以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸为主, UHU是聚乙酸乙烯酯。观察图7可知, 经过1100 h紫外光老化后, Aibida 502、Araldite 2020、UHU、三甲树脂4种胶黏剂的红外谱图几乎无变化, 其余几种胶黏剂均有峰位置或面积的变化。对照图4宏观照片结果, HY 914、合众AAA很明显变黄, 且在色差测量图6中HY 914与合众AAA变化最大, 这与表5和图7中这两种胶黏剂的红外光谱变化较大有关。

表5 9种胶黏剂红外光谱分析

名称	波数变化	主要化学成分	变化基团
Aibida 502	无变化	α -氰基丙烯酸乙酯	—
Araldite 2020	无变化	双酚A型环氧树脂	—
Devcon 14167-NC	964 cm^{-1} 、910 cm^{-1} 减弱至消失	聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯	—C—O—C—
Hxtal NYL-1	1720 cm^{-1} 、1648 cm^{-1} 增强	双酚A型环氧树脂	苯环—C=C—弯曲振动
HY 914	2924 cm^{-1} 、1455 cm^{-1} 、1293 cm^{-1} 、1105 cm^{-1} 、657 cm^{-1} 、557 cm^{-1} 减弱至消失	双酚A型环氧树脂	甲基的C—H伸缩震动; 苯环—C=C—弯曲振动
LOCTITE 401	无变化	α -氰基丙烯酸乙酯	—
UHU	无变化	聚乙酸乙烯酯	—
合众AAA	产生新峰1651 cm^{-1}	双酚A型环氧树脂	苯环骨架伸缩振动
三甲树脂	无变化	甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸的共聚体	—

3 结 论

本文所选用的9种胶黏剂材料可分为以下几大类: 环氧树脂类、丙烯酸酯类和聚乙酸乙烯酯类, 各大类胶黏剂均有其优缺点:

1) 环氧树脂类 [Araldite 2020、Hxtal NYL-1、HY 914、合众AAA]

(1) 优点: 多数无色透明。

(2) 缺点: 双组分, 使用不方便; 搅拌过程中容易引入气泡; 耐紫外老化性差, 易变黄。耐紫外老化性能顺序为: Hxtal NYL-1 > Araldite 2020 > HY 914 > 合众AAA。

2) 丙烯酸酯类 (Aibida 502、Devcon 14167-NC、LOCTITE 401、三甲树脂)

(1) 优点: 单组分; 无色透明; 固化时间快; 附着力较强。

(2) 缺点: 固化后部分易成白色; 有刺激性气味。

耐紫外老化性能顺序为: 三甲树脂 > Aibida 502 \approx LOCTITE 401 > Devcon 14167-NC。

3) 聚乙酸乙烯酯类 (UHU)

(1) 优点: 单组分胶黏剂, 使用方便; 耐紫外老化性好。

(2) 缺点: 易拉丝; 附着力差。

综合以上结论, 所选用的9种商品胶黏剂中, 遵循“无色透明”的条件排除Devcon 14167-NC

(蓝绿色)、HY 914(橙色);附着力测试中以三甲树脂与载玻片基底的黏接力最佳, Araldite 2020和UHU在所测胶黏剂中附着力最差;耐紫外老化性中,合众AAA、HY 914耐老化性较差,短时间内持续发生颜色变化,而Aibida 502、Araldite 2020、Devcon 14167-NC、Hxtal NYL-1、LOCTITE 401、三甲树脂、UHU能耐较长时间紫外老化而几乎不变色。三大类胶黏剂对比中,环氧树脂类耐紫外老化性最差。

每种胶黏剂都有其优劣之处,古陶瓷保护工作者应按所需修复文物的具体情况、文物所处的不同环境,综合考虑胶黏剂的颜色、附着力、耐紫外老化性几个方面因素,合理选择黏接材料。

致谢:本研究得到中央高校基本科研业务费(FRF-BR-17-00913)的资助。

参 考 文 献

- [1] 胡珺. 柳孜运河遗址出土刻莲瓣白釉盏和青白釉碗的研究与修复 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016: 35-57.
- [2] 马菁毓, 詹文莉, 耿苗, 等. 出水古瓷器保护修复用胶黏剂老化性研究 [A] // 2016中国国际黏接技术大会论文集 [C]. 中国陕西西安, 2016: 162.
- [3] 王思嘉, 方世强, 张秉坚. 典型环氧类粘材料老化过程的探索性研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29 (2): 15-25.
- [4] 卫国, 李刚. “502”瞬间黏合剂在文物修复中的危害 [A] // 文物保护与修复纪实——第八届全国考古与文物保护 (化学) 学术会议论文集 [C]. 中国广东, 2004: 405-407.
- [5] 容波, 蓝德省. 秦俑修复黏接剂实验初步研究 [J]. 文博, 2003, (2): 71-78.
- [6] 汪娟丽, 李玉虎, 邢慧萍, 等. 陕西杨家湾出土西汉彩绘兵马俑的修复保护研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20 (4): 59-63.
- [7] 钟安永, 周宗华, 陈德本, 等. 陶瓷文物专用修复黏接剂的研制 [J]. 四川大学学报 (自然科学版), 1995, (2): 213-217.
- [8] 欧秀花, 李玉虎, 杨文宗. 一件土质铠甲武士俑的保护与修复 [J]. 文博, 2009, (6): 496-499.
- [9] 董兵海, 夏璐, 谭白明. 新型陶质文物修复黏合剂的研制 [J]. 中国胶粘剂, 2006, (3): 23-25.
- [10] 成倩, 赵丹丹. 一种用于清洗老化三甲树脂的复合微乳液清洗剂 [P]. 中国专利: CN102775841A, 2012-11-14: 1-5.
- [11] 卜占民. 安徽凤阳汤和墓出土一件元青花瓷的修复 [J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26 (3): 99-103.
- [12] 王贺, 肖俊涛, 华玉冰, 等. 辽宁建昌县东大杖子战国墓地出土彩绘陶礼器的保护修复 [J]. 北方文物, 2016, (4): 40-45.
- [13] 姚书文. 吐鲁番出土雕塑的修复与保护 [A] // 中国文物保护技术协会第三次学术年会论文集 [C]. 杭州, 2004: 63-67.
- [14] 张亚伟. 准格尔旗巴润哈岱出土陶器的文物修复 [J]. 山西大同大学学报 (自然科学版), 2015, 31 (3): 93-96.
- [15] 张尚欣, 付倩丽, 黄建华, 等. 秦俑二号坑出土一件彩绘跪射俑的保护修复 [J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24 (4): 109-116.
- [16] 刘莺. 浅谈浙江出土古陶瓷修复 [J]. 中国文物修复通讯, 2001, (20): 25.
- [17] 赵亚军. 甘肃馆藏彩陶的保存环境与病害处理方法 [J]. 丝绸之路, 2010, (2): 105-107.
- [18] 康明大, 马艳. 青州香山汉墓出土彩绘陶马的修复与保护 [J]. 丝绸之路, 2011, (16): 107-110.
- [19] 骆琳. 概述古陶器的考古修复 [J]. 中国文物科学研究, 2008, (1): 23-26.
- [20] 王惠贞, 董鲜艳, 李涛, 等. 西汉初期粉彩陶俑的保护研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2005, (4): 39-43.
- [21] 李跃, 李刚. 陶质文物修复技术浅谈——记成都市新都区陶马车的修复 [J]. 四川文物, 2003, (1): 94-95.
- [22] 胡渐宜. 关于古代青花瓷器的修复 [J]. 考古, 1990, (5): 471-472.
- [23] 吴启昌. “南海 I 号”两件出水瓷器文物的保护与修复 [J]. 文物保护与考古科学, 2016, (1): 93-100.
- [24] 施加农. 青瓷器的修复 [J]. 东方博物, 2004, (3): 26-29.

- [25] 吕淑玲. 浅说元代青白釉瓷器的修复 [A] // 中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集 [C]. 中国江苏南京, 2007: 126-128.
- [26] 李澜. 中山舰出水瓷器的修复 [J]. 中国文物科学研究, 2009, (3): 72-75.
- [27] 梁萍. 广西梧州市博物馆瓷器藏品的修复 [J]. 中国文物修复通讯, 1999, (16): 2.
- [28] 周萍. 陕西耀州窑博物馆瓷器保护修复 [J]. 文博, 2005, (2): 60-63.
- [29] 恽小刚. 宋汝窑瓷盘的修复 [A] // 中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集 [C]. 中国江苏南京, 2007: 3.
- [30] 张文泽. 鞍山地区出土陶器的修复 [J]. 中国文物修复通讯, 1993, (2): 2.
- [31] 蒋道银, 施加农. 唐代彩绘陶仕女俑的修复 [J]. 收藏家, 1997, (4): 46-47.
- [32] Adams J H. Analysis of nonvolatile oxidation products of polypropylene. III. Photodegradation [J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 1970, 8 (5): 1279-1288.
- [33] Birkina N A, Neverov A N, Bocharnikov V K. Radiation resistance of epoxy resins [J]. Polymer Mechanics, 1967, 3 (3): 317-321.
- [34] 中华人民共和国化学工业部. GB/T 9286—1998 色漆和清漆 漆膜的划痕实验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999-05-01.