

使用Paraloid B-72作为陶质文物粘接隔离层的 可再处理性评估

窦一村

(故宫博物院, 北京, 100009)

摘要 本文使用Paraloid B-72作为陶质样块粘接时的隔离层, 再用环氧树脂胶粘剂进行粘接样块。评估隔离层的浓度及涂刷工艺对可再处理性造成的影响。对于人工打磨平面以及自然断面的陶质样块, 涂刷两遍15%浓度的Paraloid B-72丙酮溶液, 具有良好的可再处理性及可操作性。对于实际保护修复中遇到的各种类型陶质文物, 提出如何评估隔离层有效性的方法。

关键词 陶质文物 Paraloid B-72 隔离层 粘接 可再处理性 保护修复

1 前 言

在陶质文物的保护修复中, 粘接材料的选择是至关重要的。陶质文物的胎体具有强度较低, 孔隙率较高, 表面粗糙等特点。合适的粘接材料, 应该具有如下特征: ①足够的粘接强度, 可以承受后续保护修复处理, 搬运和运输, 及静止放置时受到的各种应力; ②粘接强度等于或略低于文物胎体强度为好, 在文物受到意外冲击时, 可从粘接处断裂, 不从文物本体处断裂, 不造成新的伤害; ③具有可再处理性, 老化前后均可用低毒溶剂溶解, 便于粘接错位后的调整以及未来若干年的重新保护; ④颜色无色透明或与文物接近, 且长时间不变色; ⑤在展览及储藏环境中, 长期保持稳定, 粘接强度不衰减; ⑥储藏时不释放有毒有害物质, 不污染库房; ⑦毒性低, 对保护修复人员健康影响小等^[1]。

Paraloid B-72 (丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸乙酯共聚物, 玻璃化转变温度 T_g 为40℃) 用于陶质文物粘接已经有近30年的历史^[2], 案例丰富。同时Paraloid B-72作为一种使用广泛的材料, 在过去的30多年里, 各位同仁对这种材料进行了大量的研究与测试, 已经证明了其在室内环境下具有出色的稳定性及耐老化性^[3]。溶剂挥发完全后, 也不会释放挥发性有机化合物(VOC)^[3]。Paraloid B-72易溶于丙酮等有机溶剂, 虽然材料老化后可能会出现部分不溶解的情况, 但与目前在藏品中发现的老化失效的几种胶粘剂相比, 更容易去除。既方便后人再次对文物进行保护修复处理, 又可以减少文物在这个过程中受到伤害。Paraloid B-72是市场上可购买到的化工原料, 均为无色透明固体颗粒, 产品质量稳定。

但在某些情况下, 比如需要粘接的碎块质量较大, 或粘接处需要承受比较大的剪切应力的时候, 仅使用Paraloid B-72进行粘接可能并不安全^[4]。常用解决的方法是使用低浓度的Paraloid B-72

丙酮溶液涂刷粘接面，做一个隔离层，待溶剂挥发后，使用环氧树脂进行粘接。采用这种方法，理论上可提高粘接强度，又可以提供可再处理性，对于保证文物的安全非常有利。对于这种方法的再处理性评估，目前仅见Jerry Podany（2001）对这种方法粘接大理石的效果进行了测试及评估。研究结果显示，使用17%的Paraloid B-72丙酮溶液作为隔离层，可以提供较好的可再处理性^[4]。但大理石的气孔率、强度及表面粗糙度等均不同于陶，所以我们认为有必要对Paraloid B-72作为陶质文物隔离层的浓度，操作方法以及如何判断隔离层是否有效进行评估。

2 样品制备及隔离层有效性试验方法

试验的目的是，使用何种浓度及何种操作方法涂刷隔离层，可防止胶粘剂渗入胎体中，又可增加粘接的可再处理性，同时不能影响后续的粘接操作。

2.1 样品制备

委托窑厂，按照唐三彩传统工艺，烧制了陶质样块（表1）。

表1 样品基本情况

样品形状	尺寸	吸水率	抗压强度	抗拉强度
圆柱体	50 × 25 × 25mm	约21.7%	约13.5Mpa	约3.2MPa
长方体	125 × 20 × 20mm			

圆柱体样品（图1）一端分别使用240目、400目、800目的碳化硅砂纸打磨平整。长方体样品（图2）固定于台钳上，用橡皮锤敲断，模拟自然断面。在去离子水中加入5%重量百分比的非离子型表面活性剂，洗净样品，再用大量去离子水浸泡冲洗，最后放于烘箱中150℃烘干2小时。



图1 圆柱体样品



图2 长方体样品

2.2 隔离层有效性试验方法

2.2.1 人工打磨平面样品

首先选择圆柱体样品，在打磨过的那一面分别涂刷不同浓度（重量比）的Paraloid B-72丙酮溶液（表2）。样品分为6组，每组6个。

表2 隔离层涂刷方法

编号	隔离层浓度/%	涂刷层数
R1	5	1
R2	10	1
R3	15	1
R4	20	1
R5	15	2
R6	20	2

涂刷所使用工具为华虹马鬃毛7号平头（型号为926）画笔，笔头宽约15mm。由于涂刷面直径为25mm，所以需要涂刷两次，中间会有2-3毫米左右的重叠（图3、图4）。20%与15%的样品肉眼可看出重叠处，5%与10%的看不出。



图3 涂刷隔离层

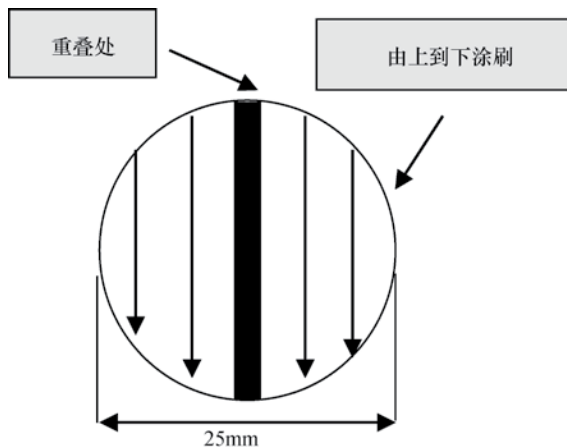


图4 涂刷示意图

R5和R6组样品，在涂完第一遍后，按和第一遍垂直的方向涂刷第二遍隔离层。

涂刷隔离层后，室内防尘静置10天，使溶剂挥发完毕。将Hxtal NYL-1环氧树脂胶粘剂均匀涂刷于断面上，放置30分钟，观察胶粘剂渗透情况和隔离层隔离效果。如果涂刷的Paraloid B-72没有形成一层均匀的膜，那么环氧树脂会渗入胎体中，使渗入处颜色变深。如果胶粘剂基本被胎体吸收，无法起到粘接作用，那么补胶（R1和R2组）。补胶后，将样品两两粘接，用透明胶带固定。放置10天，使胶粘剂完全固化，放入丙酮蒸汽环境中（图5）。

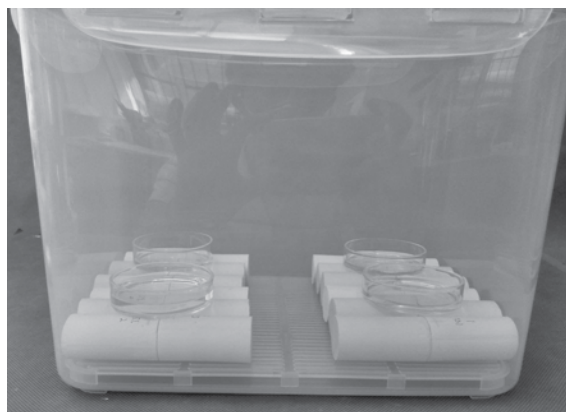


图5 在密封盒中制造丙酮蒸汽环境

2.2.2 自然断面样品

取长方体自然断面样品，在断面上分别涂刷不同浓度（重量比）的Paraloid B-72丙酮溶液（表3）。样品分为4组，每组6个样品。

表3 隔离层涂刷方法

编号	隔离层浓度/%	涂刷层数
Z1	15	1
Z2	20	1
Z3	15	2
Z4	20	2

自然断面情况较复杂，涂刷隔离层时，会出现沟坎处涂刷不到的情况，涂刷不到的区域，使用尖头貂毛笔蘸取溶液进行补涂。

涂刷隔离层后，室内防尘静置10天，使溶剂挥发完毕。将Hxtal NYL-1环氧树脂胶粘剂均匀涂刷于断面上，两两粘接，并用透明胶带固定。10天后，环氧树脂胶粘剂完全固化，放入丙酮蒸汽环境中。由于在拆开胶条时，Z1号样品就已经自然分开，所以只有Z2至Z4组样品放入丙酮蒸汽环境中。

3 隔离层有效性试验结果

3.1 人工打磨粘接面样品

3.1.1 隔离层防止胶粘剂渗透的能力

在已经干燥的Paraloid B-72隔离层上，涂抹Hxtal NYL-1环氧树脂胶粘剂。半小时后，R1、R2组样品上的胶粘剂基本渗透入胎体中（图6、图7）。R3组渗透也较多（图8），R4组较少（图9），但是也有斑点状渗透。R3组涂刷重叠区域，颜色变深的情况明显减少（图8），R4组重叠区域基本没有渗透（图9）。R5和R6组中，隔离层可完全防止胶粘剂渗入胎体中（图10、图11）。

3.1.2 粘接后可再处理性

R1、R2、R3、R4组放入丙酮蒸汽气氛中10天后，粘接处依然没有自然分开。最后采取握住样品两端，用力拉和掰的方式，将样品折断。R1、R2、R3组的样品，均从样品本身处断裂（图12~图15）。R4组的样品，隔离层起到了一定作用，但由于有部分胶粘剂渗透到胎体里，渗透处依然是从胎体处断开，涂刷时重叠的部分，基本没有损伤。观察发现，15%和20%涂刷时的重叠处，破坏程度较轻微。

R5、R6组样品放入丙酮蒸汽环境中3小时后，用手轻轻拧动，所有样品均打开。R5组用力略大于R6组，粘接面没有任何损伤。胶粘剂变为半透明的白色，用手术刀可以很容易的刮下。



图6 R1组5%渗透情况

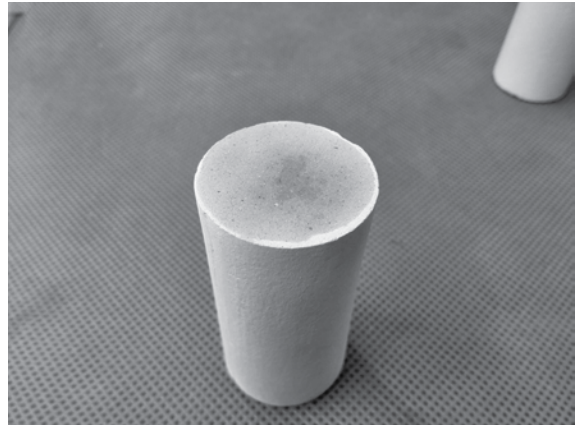


图7 R2组10%渗透情况



图8 R3组15%渗透情况



图9 R4组20%渗透情况



图10 R5组15%涂刷两遍后的渗透情况



图11 R6组20%涂刷两遍后的渗透情况

3.1.3 隔离层对后续粘接操作的影响

在保证隔离层隔离效果的同时，隔离层应该越薄越均匀为好。

R1至R5组隔离层膜容易涂刷均匀，对后续粘接无影响。

R6组的浓度为20%，粘度较15%浓度时提高较多，不易涂抹均匀，且容易产生聚集，导致隔离层较厚，溶剂挥发时，还会产生气泡，对后续操作有一定影响。



图12 5%分开后



图13 10%分开后

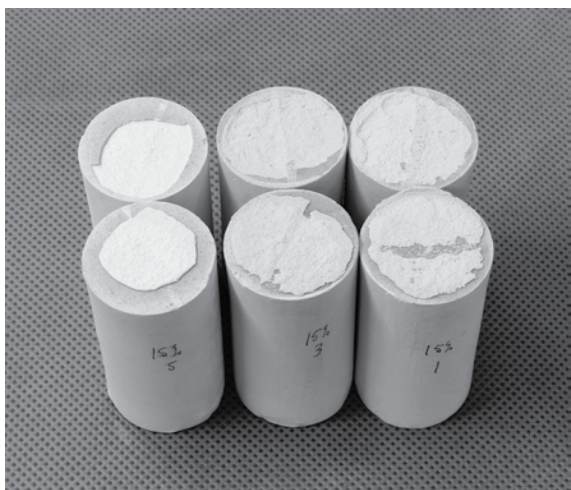


图14 15%分开后

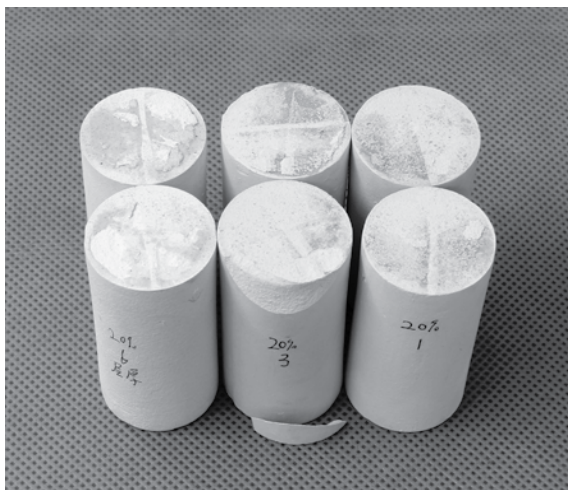


图15 20%分开后

3.2 自然断面样品

3.2.1 隔离层防止胶粘剂渗透的能力

在已经干燥的Paraloid B-72隔离层上，涂抹Hxtal NYL-1环氧树脂胶粘剂。半小时后Z1、Z2组胶粘剂渗透情况明显，Z3组有零星渗透，Z4组无渗透。

3.2.2 粘接后可再处理性

Z2、Z3、Z4组样品，放入丙酮蒸汽环境中6小时后，大部分均自然分开，其余略微用力即可分开（图16、图17）。分开后发现，Z2组断面上环氧树脂胶粘剂余量非常少，应该是已经渗入胎体内部。Z3、Z4组样品使用的环氧树脂胶粘剂均处于断面之间。



图16 样品放入丙酮蒸汽环境前

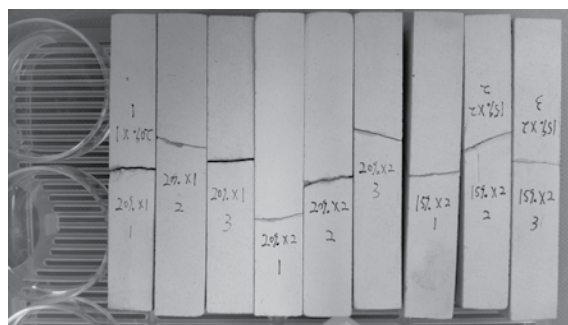


图17 样品放入丙酮蒸汽环境6h后

3.2.3 隔离层对后续粘接操作的影响

Z1、Z2、Z3组，涂刷隔离层对后续粘接无影响。Z4组由于20% Paraloid B-72丙酮溶液粘度相对较高，不容易涂刷均匀，并且在沟坎处易发生聚集，溶剂挥发时会产生气泡。实际粘接时，容易发生对不齐错位的现象。

综合人工打磨平面和自然断面的样品，对于试验所使用的气孔率约为21.7%的陶质样品，在使用工具和操作方法都一样的前提下，涂刷两遍15%或20%的Paraloid B-72丙酮溶液，均可以起到良好的隔离效果。但相比于15%浓度的Paraloid B-72丙酮溶液，20%浓度溶液的粘度相对较多，不易涂抹均匀，且膜层较厚，粘接时不易对齐。

4 常用粘接方法的可再处理性评估

陶质文物通常会使用三种方法进行粘接：直接用高浓度的Paraloid B72溶液；用Paraloid B-72作为隔离层，再用环氧树脂胶粘剂进行粘接；直接使用中高粘度、低渗透性的环氧树脂胶粘剂粘接。在前述试验的基础上，我们对这三种粘接方法的可再处理性进行了评估。

样品处理与前述相同，样品分为4组，每组6个样品，粘接方法见表4。

表4 粘接方法

编号	粘接方法
M1	50% Paraloid B-72丙酮溶液，粘接后静置15天
M2	20% Paraloid B-72丙酮溶液一遍+UHU 300环氧树脂胶粘剂，分别静置5天和10天
M3	15% Paraloid B-72丙酮溶液二遍+UHU 300环氧树脂胶粘剂，分别静置5天和10天
M4	UHU 300环氧树脂胶粘剂，静置5天

将4组样品同时放入丙酮蒸汽环境中，结果见表5。

表5 放入丙酮蒸汽环境一段时间后的可再处理性

编号	放入丙酮蒸汽环境中
M1	3h后，全部自然断开，粘接面无肉眼可见的胶膜（图18）
M2	3天后，略微用力就可以掰开，断面基本无伤害，胶膜可以揭下（图19）
M3	3天后，略微用力就可以掰开，断面完全无伤害，胶膜可以揭下（图20）
M4	2个月后，在不破坏样品的前提下，无法分开

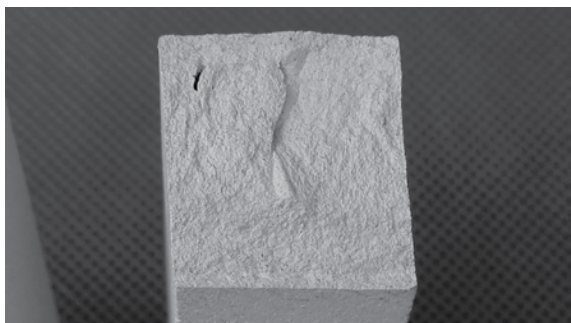


图18 M1组样品分开后



图19 M2组样品分开后

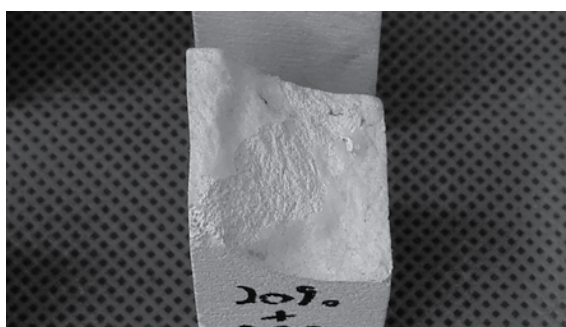


图20 M3组样品分开后

5 结 论

对于试验用的样品，无论是人工打磨过的平面，还是自然断面，涂刷两遍15%浓度（重量比）的Paraloid B-72丙酮溶液，均可以起到良好的隔离效果，同时不影响后续操作。

断面涂刷一遍及两遍20%浓度（重量比）的Paraloid B-72丙酮溶液，也可以起到较好的隔离效果。但溶液浓度较高，在沟坎处容易发生积聚，不容易涂刷均匀，干燥时会产生气泡，影响后续粘接操作。

在实际保护修复工作中，被粘接的陶质文物胎体情况，涂刷隔离层使用的工具和操作方法，操作现场的环境等因素，都可能会对隔离层的有效性造成影响。一个简单的检验方法是，在一个小碎块的断面上，涂刷隔离层。等其干燥后，第一滴低浓度的胶粘剂或者一滴水，如果隔离层有效，那么断面的颜色就不会由于液体渗透而变深。

由于粘接后隔离层和胶粘剂都被封在接缝内，不接触光照，而Paraloid B-72本身的玻璃化转变温度 T_g 为 40°C ，在 40°C 左右会软化并失去粘接强度^[5]，所以本次试验并没有对粘接后的样品进行老化处理。后续的工作将着眼于，对于涂刷隔离层并进行粘接的样品，在温度接近或超过 40°C 时，粘接强度的变化。

参 考 文 献

- [1] Susan Buys, Victoria Oakley. 1993. Conservation and Restoration of Ceramics. New York: Butterworth-Heinemann.
- [2] Koob Stephen P. 1986. The use of Paraloid B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials, Studies in Conservation, Volume 31, Number 1, p. 7-14.

-
- [3] Jane L. Down, Mauree A. MacDonald, Jean Tétreault, R. Scott Williams. 1996. Adhesive Testing at the Canadian Conservation Institute An Evaluation of Selected Poly(Vinyl Acetate) and Acrylic Adhesives, *Studies in Conservation*, Volume 41, Number 1, pp. 19-44.
- [4] Jerry Podany. 2001. Paraloid B-72 as a Structural Adhesive and as a Barrier within Structural Adhesive Bonds: Evaluations of Strength and Reversibility, *JAIC*, Volume 40, Number 1, Article 2 , pp. 15-33.
- [5] Konstantinos Alexiou, Noémi S. Müller, Ioannis Karatasios, Vassilis Kilikoglou. 2013. The performance of different adhesives for archaeological ceramics under mechanical stress, *Applied Clay Science*, 82, 10-15.