

# 古建维修中砖地面 改性桐油钻生试验研究

甄广全 李婵娟

## 前 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。宫廷或主要建筑的砖地面,细墁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。

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。为了克服此种弊病,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。

## 一、技术思路

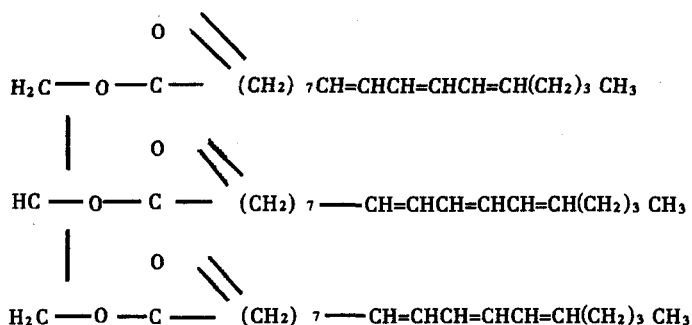
溶剂稀释,降低桐油黏度,提高渗透性,彻底防止产生油皮并增加防护范围。

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。

## 二、材料性能

1. 桐油:由桐树的果实冷榨或抽提而制得,为黄褐色黏稠液体,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。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. 十二烷基三甲基硅烷, 其分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 是三甲基甲氧基硅烷  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  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℃/1.7mmHg, 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。无色有香味的液体, 沸点 125.1℃/740mmHg, 比重 0.882 (20℃), 微溶于水 (约 0.7%), 是一种常用的有机溶剂。

### 三、探索试验

#### 1. 稀释桐油渗透性实验

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, 20 分钟滴渗完 9ml 经稀释为 50% 的桐油, 而经 35 分钟也没有滴渗完同量的桐油。

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 8.7 mm。

#### 2. 添加有机硅憎水剂实验。

先将 50 ml 桐油溶于 40 ml 醋酸丁酯内, 再往其中滴加 10 ml 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。

先将 10 ml WD—10 溶于 40 ml 醋酸丁酯内，再往其中滴加 40 ml 桐油，则能完全混溶，得到均匀棕黄的溶液。

### 3. 青砖（小半块）处理实验

处理：将其五个平面在水泥地上磨干，先刷干净，再用湿刷刷一遍（模拟水磨），测算其表面积为  $376\text{cm}^2$ ，按  $2\text{L}/\text{m}^2$  用量，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），刷涂三遍，共用 40ml。

4. 浸水实验：此青砖（小半块）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，实验数据如表 1：

表 1 青砖浸水实验数据

	浸水 24 小时	浸水 48 小时	浸水 3 天	浸水 7 天
重量 (g)	825	830	840	865
吸水量 (g)	5	10	20	45
吸水率 (%)	0.6	1.2	2.4	5.5

而对照空白青砖浸水 24 小时的吸水率为 22.2%。

### 5. 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。

## 四、改性桐油配方筛选

### 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 有机氧  $\text{F}_4\text{SS}10\%$  WD—10 10% 醋酸丁酯 80%

G 水溶性有机硅 SO11 50% 无水乙醇 50%

### 2. 处理

用西安大明宫含元殿复原用青砖切边片作钻生对象（每组三片，表面积大约  $300\text{cm}^2$ ）；钻生液使用量按  $2\text{L}/\text{m}^2$  计，每组使用 60ml；钻生砖片采用刷涂（刷前试样称重）。

### 3. 浸水实验（从处理至浸水实验时隔 20 天）

结果如下表 2：

表2 吸水率由低到高的排序

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

4. 小结

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氧 F<sub>4</sub>SS + 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。

五、故宫铺地砖钻生实验

1. 故宫砖饱和度测定

五种砖各三块砖样，测浸水 24 小时吸水率及煮沸 5 小时吸水率，并计算饱和度，结果如表 3：

表3 三种砖的吸水率

	老砖	河北新砖	苏州砖	风化老砖	金砖
24 小时吸水率 (%)	16.9	20.1	15.1	16.6	12.6
煮沸 5 小时吸水率 (%)	22.7	25.2	16.6	22.4	14.1
饱和度 (%)	74.4	79.8	91.0	74.1	89.4

2. 故宫砖钻生试验

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。钻生液，选最佳改性桐油配方（桐油 50% + WD—10 10% + 醋酸丁酯 40%）和纯有机硅液、（WD—10 10% + WD—W02 90%）。

\* WD—W02 为正硅酸乙酯的低聚物。

3. 处理方法

用刷深法处理，钻生液用量按 2L/m<sup>2</sup> 计，每块砖样约 80ml，每组三块共用 240 ml。（每块砖样尺寸约 10 × 10 × 5cm，表面积 400cm<sup>2</sup> 左右）

4. 浸水实验（从处理至浸水实验相隔 35 天）

表4 钻生处理故宫用砖浸泡吸水结果

结果 砖样	项目	原始恒 重 (g)	处理后 吸水前 起始重 (g)	浸水1小时		浸水24小时		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 钻生处理故宫用砖的平均吸水率及斥水性

钻生材料 砖样 吸水率% 斥水性%	改性桐油 (桐油:WD-10:醋酸丁酯)						混合有机硅 (WD-10:WD-WO2)					
	50:10:40						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
1小时	0.19			0.11			0.11			0.19		
	98.7			99.5			99.3			99.1		
24小时	1.04			0.94			0.22			0.34		
	93.1			95.3			98.5			98.3		
3天	1.99			1.11			0.41			0.43		
	86.8			94.4			97.3			97.8		
7天	3.58			1.36			1.27			0.78		
	76.3			93.2			91.6			96.1		
21天	6.97			2.20			2.41			1.60		
	58.0			91.2			85.5			93.7		

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

◎ 计算7天以内的斥水性时,空白吸水率以浸泡24小时计(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5小时计(苏州砖16.6% 河北新砖25.2%)

表6 道康宁防水剂处理砖的斥水性数据

斥水性 %	防水剂		D·C777 可用水稀释的甲基硅酸钾溶液, 透明至微黄色 固含量40%—45%						MH—1109 硅氧烷, 不含溶剂, 透明液体 固化后会释放出氢气			Z76689 硅烷/硅氧 烷浓缩物, 不含溶剂, 透明液体	D·CS20 水溶性硅烷/硅氧烷乳液 (奶白色) 40%的活性成分		
	砖	样	760 红砖 1% 3% 5%	691/693 灰砖 1% 3% 5%	深红砖 1% 3% 5%	浅红砖 1% 3% 5%	760 红砖 1% 3% 5%	350 红砖 1% 3% 5%	350/550 砖 1% 3% 5%	350/550 砖 10%	350 砖 5% 10% 20%	350 砖 5% 10% 20%	350 砖 5% 10% 20%		
			浸水时间	94	95	96	96	92.5	89.6	94.1	98.0	80.3	77.7		
	24 小时		86	88	87	96	93.5	90.0	91.1	98.0	69.8	48.3			
	3 天		86	88	87	96	79.1	77.1	86.2		41.1	43.3			
	7 天		86	88	87	96	73.5	63.7	88.2						

\* 根据“道康宁硅基类防水产品”(参考号62—742—40) 说明书列表

## 六、结论与讨论

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%。

上述改性桐油配方以及有机氟配方（F<sub>4</sub>SS 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，足可与美国道康宁防水剂处理砖的斥水性（见附表）相媲美。

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）。

附记：谨对故宫博物院科技部与住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，表示诚挚的谢意。

### 参考文献

- [1] 祁英涛：《中国古代建筑的保护与维修》，文物出版社，1986年。
- [2] 陈允适、李武：《古建筑与木质文物维护指南》，中国林业出版社，1995年。
- [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（北京地区）》，GJJ 39—91 1991·北京。
- [4] 《化学化工大辞典·桐油、桐油酸条》，化学工业出版社，2003年。
- [5] 甄广全：《WD—10 在石质文物表面封护中的应用》，《化工新型材料》，2001年第9期。

（作者单位：教育部有机硅化合物及材料工程研究中心）