

# 有机硅材料在石质文物 保护中的研究

柳振安 石志敏 倪 斌 韩冬梅 郭广生

## 前 言

我国是世界文明古国之一，有着丰富的历史文化遗产。在各类文物中，石质文物占有极大的比重，比如历代的石窟寺、石雕艺术品、石碑等。这些珍贵的文化遗产，由于在漫长的历史岁月中遭受长期的自然损害，以及不同程度的人为破坏等原因，至今大部分风化十分严重，有些已经威胁到文物的长久保存。对石质文物采取相应的保护措施已是刻不容缓。因此，近年来很多国家已采取了有效的保护措施，应用先进的科学技术和设备，研制成功多种新型材料用于石质文物的保护与修复<sup>①</sup>。但总的来说要完全解决风化问题还有很长的路要走。

## 一、故宫石雕的风化原因

故宫是明清两代的皇家宫殿，是我国现存最大、最完整的古代宫殿建筑群。由于受工业污染物和交通工具尾气等因素的影响，大气降水的酸性逐渐增强，室外石质文物的风化程度已相当严重。例如太和殿三台的汉白玉石栏板，其纹饰早已模糊不清，石构件表层形成了粉末状风化产物，甚至存在片状剥落层，机械强度很低。了解石质文物的风

<sup>①</sup> Marsh, Peter. Breathing new life into the statues of Wells. *New Scientist*, 1977 (76) : 754 ~ 756.

化原因是选择适当保护材料的关键。岩石的风化作用比较复杂,研究表明:风化主要有以下几种原因造成:

### 1. 物理风化作用

外界环境中温度的变化或周期性的温差变化导致石材表面与内部温度的分布不均(温度的梯度变化),引起石材膨胀和收缩的差异,从而产生形状各异、纵横交错的网状裂纹。此外,石材中所含的水产生的相变和可溶性盐类引起的体积膨胀效应,加速了石材的风化速度和程度。

### 2. 化学风化作用

环境污染的日益严重,以及游客数量的日益增加(人呼吸排出的 $\text{CO}_2$ 的瞬时浓度是正常浓度的200倍左右),加速了石质文物的风化。包含二氧化碳、二氧化硫、氮氧化物等的大量污染气体使降水酸化,在长期作用下造成石质文物表面风化进而剥离、脱落。

### 3. 可溶性盐的作用

由于地下水的长期作用,地下水中所含的硫酸盐和硝酸盐通过岩石的毛细作用而被吸收。当石材表面处于干燥时,伴随可溶性盐的盐析效应,石材表面会产生颗粒状的结晶盐,严重时形成盐霜(厚厚的一层,呈白色针状)。周期性的温度、湿度的波动造成可溶性盐的溶解和重结晶,如此反复进行,引起岩石的崩裂。

### 4. 微生物作用

在对石质文物的风化研究中,发现了地衣、苔藓等微生物的作用。微生物在其生长过程中靠光合作用释放出大量二氧化碳,而二氧化碳遇水生成碳酸,引起微环境中石材溶解。

总之,以上多种风化作用是相互关联、相互促进的。物理风化产生的裂隙加快了岩石的化学风化和生物风化的进程,生物作用同样促进了化学风化作用;而化学风化作用又促进了物理风化,加深了岩石破裂的程度,也为微生物的繁殖提供了适宜的场所。所以,石质文物的风化蚀变是多种因素的综合作用。

## 二、保护材料的选择

通过各国文物工作者大量的研究和试验工作,近年来开发出了多种文物保护化学材料。在石质文物的保护材料中,根据石质品的特性以及风化程度,既可以是无机材料,也可以是有机材料。

有机硅材料因其特殊的性能而在文物保护领域得以广泛应用。这一类材料种类很多,在欧洲被广泛使用。目前,德国、日本、美国已成功地研制了多种有机硅材料<sup>①</sup>,

<sup>①</sup> 王镛先:《IPN涂料的合成》,《应用化学》,1997年第4期。

如 SS-101, AWSVX 等。作为硅酸盐化学与有机化学的纽带,有机硅聚合物的结构特性使其兼具无机材料特性与有机聚合物功能于一身。它不仅具有卓越的耐高温性、电绝缘性、化学稳定性和耐老化性能,而且具有憎水防潮和优良的生理惰性。有机硅对耐候性,对臭氧、辉光放电均有良好以至突出的表现。除了良好的拒水效应,它不损害或基本不损害建筑材料对空气和水蒸气的透过性,这是它的最大优点,也是其他有机材料无法比拟的<sup>①</sup>。我们和北京化工大学合作研制成功的石质文物保护涂料,就是一种有机硅材料。它黏度小,具有很好的渗透性。固化后石材表面不变色,不反光,无油污感,并赋予风化石材以一定强度,憎水性优良,且具有良好的透气性。同时这种材料也适用于石灰岩、砂岩等石质文物的保护。

### 三、实验研究

#### 1. 原料及规格

甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、正硅酸乙酯 (TEOS) 为工业醇,乙醇、异丙醇、乙胺、盐酸为分析醇。

#### 2. 有机硅材料的合成工艺

将甲基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯以一定比例混合,与溶剂一起加入到三颈瓶中,搅拌均匀,恒温水浴加热至一定温度,加入计量水 ( $H_2O - OC_2H_5$  的比值为 0.5—0.9)。控制 pH 值为 4—4.5,反应完毕后加入乙胺,调节 pH 值至中性,降温,得到无色透明的聚硅氧烷液体。

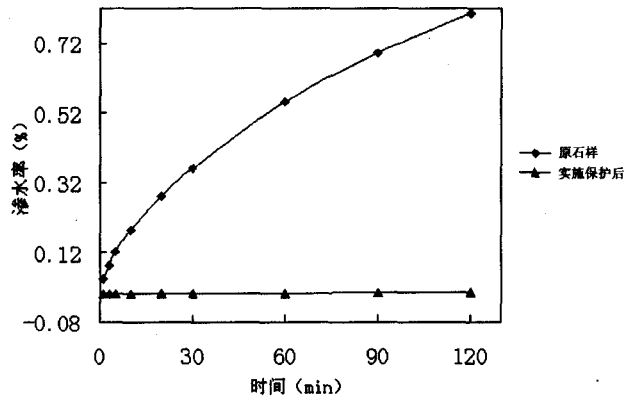


图1 涂层防水性能

### 四、结果与讨论

#### 1. 产品的防水性能

试验中对汉白玉试样实施保护前后的防水性能进行了测试,结果见图1所示。

由图可以看出:经保护后,石材的渗水率大大降低,仅为原样的 0.62%,防水性能明显提高。

<sup>①</sup> 吴森纪:《有机硅及其应用》,科学技术文献出版社,1991年。

## 2. 固结强度试验

固结强度试验结果（测量数据以试样为准）见表1：

表1 土层固结强度

试样	回弹值平均值	强度/MPa
原石样	14	0.59
浸渍后	30	13.2
新鲜岩石	32	16.4

表中数据显示，经保护处理后，石材的表面强度有较大提高，是保护前强度的22.37倍，接近新鲜岩石的强度。从外观上来看，未经保护的石样表面有颗粒状粉化现象，且强度极低；保护后，增强了石材内部物相间的黏结力，使石材的致密程度提高，而且表面变得光滑、坚硬，强度也大大提高。

通过观察扫描电镜照片，可以直观地看到效果（图2、图3）。

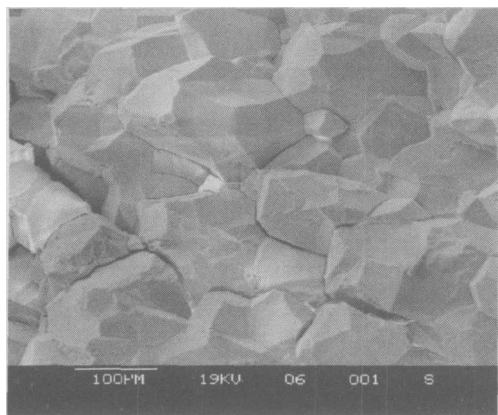


图2 风化的岩石

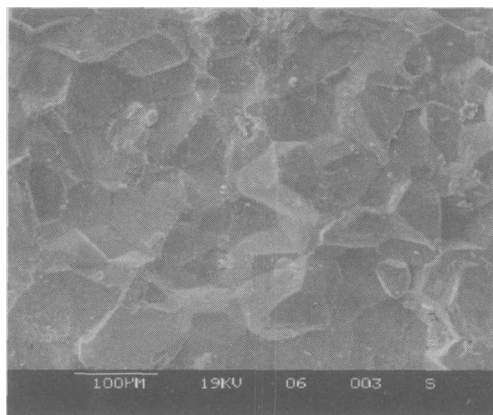


图3 保护后的试样

## 3. 耐候性试验

试验考察了保护材料的耐酸、碱性和盐类破坏试验，耐老化试验以及抗冻融性，均得到满意结果。耐碱性破坏试验结果（见表2）。

表2 耐盐性能破坏试验结果

试样	介质	时间/小时	重量损失率%
原石样	饱和 Ca (OH) <sub>2</sub> 溶液	144	0.42
经保护石样	饱和 Ca (OH) <sub>2</sub> 溶液	144	0.12

由表2可知，经涂料保护的石样，在耐碱性试验后，重量损失率有所降低，即耐碱性能力提高，但数值上相差不是很大。这是由于大理石的主要成分为 CaCO<sub>3</sub>，属于耐碱盐，因而对于耐碱性试验，无论是外观还是重量损失方面，均无显著改变。

未经保护的石样与经涂料保护的石样，经过耐盐类破坏试验，其结果有很大的差异。我们采用的是 pH 值为 1 的 NaHSO<sub>4</sub> 溶液作为浸泡介质，因此石材既要受到盐类的

破坏,又要受到酸性环境的腐蚀。从外观来看,未经涂料保护的石样,表面有颗粒粉化和轻微的片状剥落的现象,重量损失率大,渗水率比耐盐类破坏试验前增加;而经涂料保护的试样,表面无明显变化,在重量损失上有明显改善,重量损失率为未经涂料保护试样的4.29%,且渗水率降低。

从抗冻融试验的结果来看,经14次冻融循环试验,未经保护的石样的抗冻融性能很差,而经保护后,外观和重量损失均有明显改善,重量损失率降低89.54%。

#### 4. 抗老化试验

根据材料的人工加速老化试验法,检验本有机硅涂料的抗老化性能。检验试验前后石样表面的粉化、变色情况,并测量光泽度的变化。

实验机技术参数为:工作室温度: $70 \pm 5^\circ\text{C}$ ,光源: $4 \times 1\text{kW}$ 高汞紫光灯,试样与光源距离:13cm,周期:24小时为一周期,其中8小时向试样喷水(模拟降雨),实验进行300小时。

实验结果证明,石样无粉化和变色现象。实验前后样品光泽度变化(表3),表中数据表明,经有机硅涂料保护过的石样,其光泽度比原石样降低了0.2%;老化实验测试后,未经保护的石样光泽度降低了0.06%,涂敷有机硅涂料的石样光泽度增加了0.28%。

表3 光泽度测试结果

试样名称	试样编号	实验前光泽	实验后光泽
A	1	2.8	3.0
	2	4.9	3.4
	3	2.4	3.1
B	1	2.7	3.3
	2	2.6	4.0
	3	2.8	3.1

注:A:表面未涂保护剂的汉白玉试样

B:表面涂敷有机硅的汉白玉试样

#### 5. 石材密度、气孔率、吸水率测试

石材在实施保护材料前后的密度、气孔率、吸水率变化情况(见表4),由表可知,经保护剂处理的石样,密度增加、气孔率下降,吸水率降低。

表4 石材密度、气孔率、吸水率测试结果

试样	密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	气孔率(%)	吸水率(%)
原石样	2.32	3.79	5.71
浸渍石样	2.61	1.05	0.37

加固材料渗透至石材内部,在微孔中形成薄膜,填充了部分孔隙,使孔隙率降低,加固材料固化后,与石质的形成一个几近统一的整体,密度有所提高。同时,由于有机

硅材料本身有的憎水效应，而使石质的吸水率大大下降。

## 五、结论

(1) 本有机硅材料在不改变文物原貌基础上，具有优良的耐水性、抗紫外线的的能力，优异的透气性，并赋予风化严重的石材以一定的强度。

(2) 它具有良好的耐酸、耐碱性，耐盐类破坏的能力，与风化石材相比，涂敷有机硅材料后，石材的耐水性、抗冻融性能都有显著提高。经过有机硅涂料浸渍，气孔率下降，密度增加，吸水率有显著下降。

(3) 本有机硅涂料适用于砂岩、石灰岩等石质文物。涂料固化后，各项性能指标均达到满意效果，是一种理想的风化石材的加固材料。

(作者单位：故宫博物院；北京化工大学)