

文章编号:1671-6833(2014)03-0006-04

有机硅砖质文物保护剂的制备及性能研究

詹予忠, 何 嵘, 朱小丽, 沈国鹏, 韩 丽, 陈宜俚

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、水和盐酸为原料制备了砖质文物加固保护剂,考察了组分比对成膜附着力和固化时间的影响,获得最优配方为: $V(\text{KH560}):V(\text{KH550}):V(\text{H}_2\text{O})=10:1:2.4$ 及体积分数为 1% 的 HCl. 然后采用出土画像砖残片为实验对象,对优化配方下的保护剂进行考察,对比保护前后砖样的吸水率、吸盐率、融冻循环、耐盐循环等指标可知,采取保护措施后砖仍保留了多孔性和亲水性,抗融冻能力和耐盐循环次数均提高约 1 倍,表明保护剂处理能大幅度增加砖的强度.

关键词:有机硅聚合物;砖质文物;保护剂;硅烷偶联剂

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.03.002

0 引言

砖质文物是文物的一个大类,由于黏土烧结砖含有较多空隙,强度也远低于石质文物,特别容易遭受破坏损毁^[1-3]. 砖、石等硬质文物的主要加固、封护材料是有机聚合物,包括丙烯酸酯类、有机硅类和含氟聚合物^[4]. 其中,有机硅聚合物被认为可与基材硅羟基发生化学键合,对基材起到明显加固作用^[5]. 然而,一般有机硅如四乙氧基硅烷水解后只发生硅羟基之间的缩聚形成无机交联层,而含长链烷基的有机链部分只有疏水作用,相互并不交联,容易造成保护层开裂. Cardiano 等^[6]提出采用含有活性氨基的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH550)和含有环氧基的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH560)为原料,它们的反应既有硅羟基缩聚产生的无机交联部分,也有活性氨基与环氧基的开环反应产生有机交联部分. 这种杂化材料兼具无机和有机材料的特点,用于石质文物保护具有明显优势^[7-9].

与石质文物保护剂相比,针对砖质文物保护剂的研究较少^[10-11]. γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷是常用硅偶联剂,笔者旨在检验该体系用于保护砖质文物的可能性. 以附着力和固化时间为主要指标优化了配

方,采用出土画像砖残片为实验对象,考察了优化配方下保护剂的性能.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH560)和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH550)均为工业品,分别由南京立派化工有限公司和南京曙光化工集团有限公司生产,结构式见图 1. 盐酸为分析纯,实验用水为去离子水.

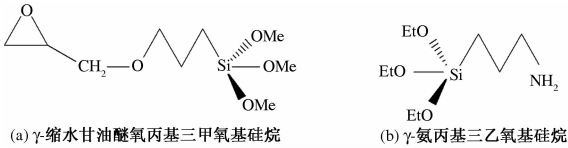


图 1 保护剂主要成分的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of the protective agent

保护剂性能测试用材料为出土画像砖残片,由郑州博物馆提供,编号为 1~5#. 同时采用现代生产的尚未使用的青砖作为对照样品,编号为 0#. 将砖小心切割成适当大小方块供实验用.

1.2 砖样的矿物组成与微观结构表征

采用 X 射线粉末衍射(XRD)测定砖样的矿物组成. 考虑到砖样表面与内部存在差异,矿物组成测定不选择新切割面,而是选择砖样的原外表

收稿日期:2013-11-30;修订日期:2013-12-19

基金项目:河南省人才培养联合基金资助项目(U1204215);郑州市科技公关计划项目(074SGYS30250)

作者简介:詹予忠(1965-),男,河南罗山人,郑州大学教授,博士,主要从事应用表面与胶体化学研究,E-mail:zhanyz@zzu.edu.cn.

面作为测试面,仪器为日本理学 Dmax-Ⅲ X-射线衍射仪,管压 35 kV,管流 30 mA, CuK α 辐射, Ni 滤光片。

采用扫描电子显微镜(SEM)观察砖样的微观结构,仪器为荷兰 FEI 公司的 Quanta200 型扫描电子显微镜。同时选择砖样的原外表面作为测试面,采用 X 射线能谱(EDX)测定微区元素组成。

1.3 保护剂配方优化

将定量 KH560 和 KH550 混合,必要时加入定量盐酸和水,混匀后在标准载玻片上涂膜,在空气中室温自然固化,记录完全固化所需时间。固化后参考国家标准 GB/T 9286—1998,采用划格实验评价涂膜附着力。附着力分为 0~5 级,0 级表示划格后涂膜完整,附着力最好;5 级表示划格后涂膜大面积脱落,附着力最差。为表征涂膜的亲水性,用长春第五光学仪器厂生产的 JJC-1 型接触角测量仪测试水在涂膜上的接触角。

1.4 保护性能测试

1.4.1 砖样保护处理

按优化配方混合 KH560、KH550、水和盐酸,用毛刷涂在砖样上,室温自然固化。取若干保护前、后的砖样测试其性能。

1.4.2 吸水率测定

吸水率测定参考国家标准 GB/T 2542—2003 进行。将砖样于 105 ℃ 干燥后称重,在常温下将砖样浸泡在蒸馏水中,24 h 后取出,拭去表面水分后称重,计算 24 h 吸水率。

1.4.3 抗融冻实验

将砖样于 105 ℃ 干燥后在水中浸泡 24 h 后取出,于 -10~-20 ℃ 下冷冻 4 h,然后取出,于 20~25 ℃ 下融化 4 h,再放入冰箱中冷冻 4 h。如此反复循环,记录样块产生裂缝的循环周期。

1.4.4 耐盐实验

将砖样于 105 ℃ 干燥后在饱和 Na₂SO₄ 溶液中浸泡 24 h 后取出,于 105~110 ℃ 下烘干,称重后计算吸盐率,再将砖样浸泡于饱和硫酸钠溶液中。如此反复循环,观察砖表面的脱落情况。

2 结果与讨论

2.1 砖样的矿物组成与微观结构表征

首先采用 X 射线衍射仪检测了砖样的矿物组成,结果如图 2 所示。由图 2 可知,古砖和现代青砖一样,其主要成分都是石英,这为采用有机硅加固提供了便利。其他组分如长石、透长石、方解石等,都是黏土烧结砖的常见组分。值得注意的

是,2#砖检测出了大量二水石膏晶体,EDX 检测也表明有大量钙和硫元素存在。二水石膏可能来源于原料烧结石膏与水的作用,也可能来源于地下水中硫酸根与砖中钙的作用。然而对砖样内部的 XRD 检测未发现二水石膏的存在,EDX 只检测到钙而没检测到硫元素,说明二水石膏来源于地下水与砖的长期作用。

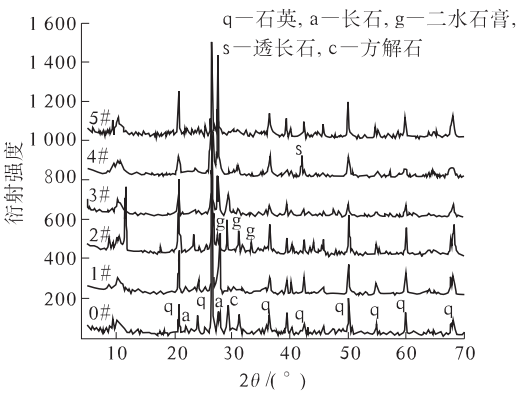


图 2 砖样的矿物组成

Fig. 2 The mineral composition of the brick samples

采用扫描电镜检测了砖样的微观结构,如图 3 所示。由图可知,未使用过的现代青砖的结构主体是微小颗粒的紧密团聚,这些颗粒互相连结,颗粒间形成较多空隙。1#砖样呈较密实的结构,但有明显的裂隙。2#砖样有明显的层状结构,有一些结合不紧密的层状碎片。3#砖样有较多小片状颗粒的不紧密堆积,小的空隙较多。4#、5#砖样有明显的裂隙,破碎颗粒较大且棱角分明。

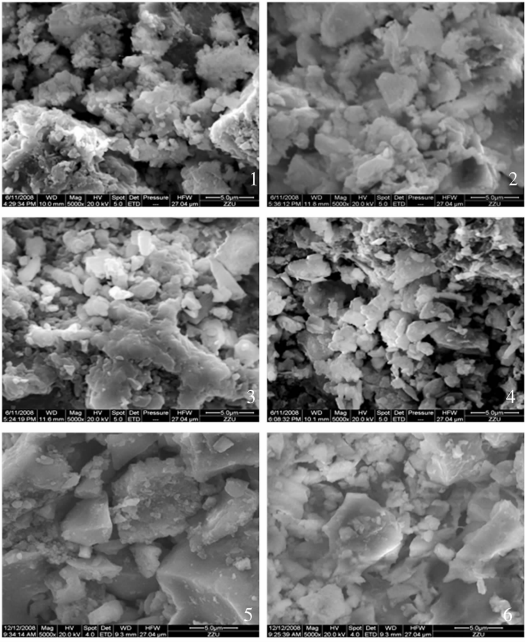


图 3 砖样的微观结构

Fig. 3 The micro-structure of the brick samples

而古砖的抗融冻能力低得多,表明古砖的强度较低. 保护剂处理后,除 1#砖略有改善外,其他砖样抗融冻能力均提高约 1 倍,表明保护剂处理能大幅度增加砖的强度. 耐盐循环次数结果类似,保护后耐盐循环次数均提高约 1 倍.

表 4 保护前后砖样的性能对比
Tab. 4 The performance of the bricks samples before and after conservation

砖样	吸水率/%		吸盐率/%		抗融冻循环次数		耐盐循环次数	
	前	后	前	后	前	后	前	后
0#	18.1	17.2	3.4	0.4	30	60	5	9
1#	14.9	12.1	3.5	0.3	10	14	3	5
2#	16.1	15.5	2.4	0.1	12	20	4	7
3#	20.8	16.8	3.1	0.3	7	16	2	5
4#	14.2	12.5	2.6	0.2	26	55	4	8
5#	13.0	10.3	3.6	0.3	22	43	3	5

3 结论

本实验优化了 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷保护剂,获得附着力好、固化时间适当的保护剂配方 ($V(KH560):V(KH550):V(H_2O)=10:1:2.4$, 体积分数为 1% 的 HCl). 将此配方用于古砖样的保护处理,仍保留了砖的多孔性和亲水性,但砖的强度和耐风化能力显著提高. 该保护剂可用于地面砖质文物、出土砖质文物、类似黏土烧结文物的保护.

参考文献:

[1] 汤永净,邵振东. 气候对中国古代塔砖材料性能劣

化影响的研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24 (3):33-38.

[2] 王亮,詹予忠,沈国鹏,等. 粘土砖的腐蚀劣化机理 [J]. 四川建筑科学研究, 2008, 34 (1):142-145.

[3] 韩凯英,何娟,吴郑杞,等. 新野汉画像砖保存现状分析及保护措施 [J]. 中原文物, 2012, 4(4):102-104.

[4] 和玲,梁军艳,王娜,等. 软物质材料用于文化遗产的保护[J]. 中国材料进展, 2012, 31 (11):22-32.

[5] 韩涛,唐英. 有机硅在石质文物保护中的研究进展 [J]. 涂料工业, 2010, 40 (6):73-79.

[6] CARDIANO P, SERGI S, LAZZARI M, et al. Epoxy-silica polymers as restoration materials [J]. Polymer, 2002, 43(25):6635-6640.

[7] CARDIANO P, SERGI S, LAZZARI M, et al. Epoxy-silica polymers as restoration materials——Part II [J]. Polymer, 2003, 44(16):4435-4441.

[8] CARDIANO P, SERGI S, LO SCHIAVO S, et al. In situ polymerization of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYTS) as a new tool for stone conservation [J]. Annali di Chimica (Rome, Italy), 2003, 93 (3):249-256.

[9] CARDIANO P, PONTERIO R C, SERGI S, et al. Epoxy-silica polymers as stone conservation materials [J]. Polymer, 2005,46(6):1857-1864.

[10] 和玲,甄刚,周伟强. 大雁塔和法门寺砖材保护研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16 (3):33-39.

[11] 胡一红,刘树林. 高分子材料 Si-97 在砖质文物保护方面的应用研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21 (3):33-40.

The Preparation and Performance of Organosilicon Conservancy Agent for Historical Bricks

ZHAN Yu-zhong, HE Rong, ZHU Xiao-li, SHEN Guo-peng, HAN Li, CHEN Yi-liang

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The conservancy agent for historical bricks was prepared by using (3-glycidylxypropyl) methyl-die-thoxysilane, (3-aminopropyl) triethoxysilane, water, and HCl as reactants. The effect of reactive formula on cure time and membrane performance was investigated and the optimum formula $V(KH560):V(KH550):V(H_2O)=10:1:2.4, 1\% HCl$ was obtained. The conservancy performance of the optimum formula was valued on unearthened fragments of brick reliefs. Through the comparision of some performance parameter such as water absorption, salt absorption, thaw-freeze cycle, and salt resistance before and after conservation, it was found that the porousness and hydrophilicity of the bricks were still maintained and the thaw-freeze cycle and salt resistance increased about 2 times, meanwhile the strength and weather resistance were enhanced significantly.

Key words: organosilicon polymer; historical brick; conservation agent; silane coupling agent