

用于文物保护的高分子材料

周宗华

(四川大学教务处, 成都, 610064)

摘要 评述了国内外在文物保护及修复中应用的涂料、粘接剂、塑料等高分子材料的进展情况和重要意义。

关键词 文物保护、文物修复、涂料、粘接剂

一、前言

我国是个文明古国,我们中华民族在5千多年的漫长历史进程中,创造了灿烂的古文明。反映古代文明的文物古迹,数量之多、种类之繁在世界上都属罕见。我国已公布全国重点文物保护单位500个,历史文化名城62座,省、自治区、直辖市级文物保护单位约4000个,全国文物史迹已超过10万余处。这些文物作为历史文化的载体,是研究历史、文化艺术和科学史极为重要的实物资料,也是科学发明和文艺创作的借鉴与源泉。不仅如此,历史文物对于促进中华民族和社会主义祖国的兴旺、繁荣、昌盛有着多方面的重大意义。不少历史文物作为民族团结的象征,蕴藉着巨大的感召力和凝聚力,在维护民族的团结和国家的统一方面发挥着无可替代的纽带作用。大量的历史文物是爱国主义的生动教材,可以用于教育子孙后代正确认识我们中华民族勤劳勇敢、坚韧不拔、艰苦奋斗的光辉历史,继承和弘扬民族的优良传统,增强民族自信心和自豪感。所以,保护文物是关系到国家和民族利益的千秋事业。

但是,随着岁月的流逝,这些年代久远的历史遗产都在经受着人为以外的不同程度的破坏和损害,如石窟寺的风化侵蚀,石雕

艺术品的残破崩塌,壁画的剥落,古建筑木构件的虫蛀腐朽,出土纺织品、纸张类文物的变色糟朽,金属文物的锈蚀等,大量的珍贵文物因各种原因而受到损害。如再不采取保护措施,这些留传了数千年的文物就会失传,造成无法弥补的损失。面临这种局面,近年来国内外强烈呼吁:认真搞好文物保护工作,尽快挽救濒临毁灭的古代文物,抢救人类的宝贵财富。

我国也很重视文物保护工作,制定了有关法规,发出了相应的通告,要求“人人爱护祖国文物”,“多层次、多方位地宣传《文物保护法》,宣传文物的价值与作用,普及文物和文物保护知识”,真正做到“唤起民众,自觉地投身于文物保护事业”。我们当代科学工作者,特别是高分子科学者,应该义不容辞地承担起我国文物保护的研究工作,将先进的高分子材料和高分子科学技



周宗华 副教授。50岁。

1962年毕业于四川大学化学系,即留校从事高分子教学和科研工作。1983~1985年在日本国立山梨大学工学部研修耐热高分子。从事功能性高分子、耐热性高分子、

涂料及粘接剂等方面的工作。

术,用在我国的文物保护工作中,使我国的文物保护工作逐步科学化、现代化,及时挽救一批贵重文物免遭毁坏。这样才无愧于我们的祖先,也好向子孙交代。

二、保护文物与高分子

近20多年来,国外有关文物保护研究工作发展很快,并且产生了以研究保存珍贵文物的基础理论和技术为目的的“文物保存学”。它是一门涉及文、理、工科的综合性新兴技术学科,受到各国科学家的高度重视,已成立了专门的“国际文物保存学会”(The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works),每两年定期召开一次年会,1988年9月在日本京都召开了第12次国际文物保存学会会议。

世界各国都很重视文物保护的研究工作,联合国教科文组织也举办过文物保护技术培训班,并出版了《博物馆及文物技术手册》,供各国保护文物参考使用。日本政府在文部省的科研经费中专门列有“关于古文物的保存科学及人文、自然科学”的专项经费。美国现在每年用于有关文物保护措施的经费达6亿美元。日本化学方面的杂志也出版了“文物与化学”的专辑,报道了各种高分子材料在文物保护中的应用。所以,国外文物保护的研究工作甚被重视,把近代的先进科学技术和各种新型材料都尽量用于文物保护中。

我国文物保存学还未成为一门独立的学科,文物保护工作还是传统的、低级的和被动的,跟不上我国科技发展的步伐。近来,人们日渐重视文物保护的研究,开始应用合成高分子材料,国家成立了文物保护技术协会。但大量的问题仍然急待解决,不少珍贵文物因得不到适当的保护而受到损害,与国外相比差距较大。

高分子材料具有耐水、耐腐蚀、强度

高、加工性能优良、能以各种形态予以应用的特点。涂料、粘接剂、薄膜及塑料等各类高分子材料都已用于古文物保护及修复工作。文物的珍贵价值和艺术性,使文物保护和修复工作必须遵循“修旧如旧”、“保持原貌”的原则,因此对文物保护中用的粘接剂、涂料等高分子材料应有特殊的要求。

1. 要求材料无色、透明、不反光,施工工艺简便。具有文物修复中所说的“可逆性”(Reversibility),即易于去除。

2. 稳定性好,长期不发生明显老化,耐酸碱,抗污染。

3. 渗透力强,渗透的深度能保证不与表面风化层一起成片剥落。

4. 形成的防护层抗风化能力强,要有憎水和抗水性,但还要求有透气性。

5. 保护层有一定强度,不会因材料的收缩应力而产生微裂隙,还要求尽量耐腐蚀、强度好,要有防霉、防生物风化的性能等。总之,材料要有耐老化性,要有可靠性。

因此研究文物保护与修复用的高分子材料,必须从高分子化学、高分子物理和高分子材料应用的基础研究出发。例如文物保护用的高分子材料常是采用多元共聚或多组分共混的高分子材料,或经分子设计来合成新材料才能满足有关性能要求。研制出来的材料要能真正用于文物保护,还必须从理论上和实践中反复证实它对文物保护的耐久性和无损害作用。不然就不能用于文物保护。

三、保护及修复石质文物用的高分子材料

石质文物分布很广,品种繁多。从石器时代的石质器具,到历代的石窟寺、石塔、石桥、石雕、石碑等,构成了历史文化的重要组成部分。石质文物多数处于自然环境的风化营力之中,普遍遭受物理、化学和

生物原因的风化剥蚀。由于近代工业发展,环境污染、特别是酸雨对石质文物的威胁更加严重。国外非常重视保护石质文物,已研究出不少配方独特、工艺新颖、保护有效、对文物无损害、具有重涂性的保护石质文物的专用涂料,例如SS-101、AWS-VX等有机硅体系在石质文物保护中应用很广。这些涂料粘度低、渗透性好,一直能够渗透到石材的内部,硬化后在文物表面形成一个“钉进”了文物内部的保护壳,加固、保护了文物,并赋予文物表面憎水性。此膜不产生光泽,也不发暗,使文物保持原貌。又如意大利学者Nardi使用石灰水和丙烯酸乳液成功地保护了公元203年建立的罗马穹门。在波兰用丙烯酸树脂和有机硅树脂的共混涂料,非常有效地保护了一些石质文物,至今已达15年以上。德邦德国的Wihr博士用丙烯酸酯的预聚物作为保护石质文物的浸渍涂料,也是很成功的。日本主要是用有机硅涂料保护石质文物,也用特种环氧树脂保护石质文物。

我国已经开始应用高分子材料(如丙烯酸酯类及无机涂料等)保护石质文物,但是这些材料的使用配方,多数还处于试验阶段,尚未推广。我们的石质文物遍布祖国各地,几乎都遭受不同程度的风蚀。特别是近20年来,风化速度明显加快,保护石质文物,越来越成为迫切的需要。然而,有些保护措施是不科学和不得当的,因而适得其反,如有些石雕破损时,用普通水泥或石灰之类材料涂抹,这样反而加速了文物的损坏并改变了它的原貌。有名的四川乐山大佛成了“花脸”就是个教训!我们要尽快改变这种落后状况。用科学方法和高分子材料保护我国的珍贵石质文物,开展石质文物保护材料的研究,已迫在眉睫,我们高分子科学工作者,更不能袖手旁观。

四、保护及修复壁画用的高分子材料

壁画是古代艺术的宝库,是人类绘画艺术的结晶。我们祖先创造了不少五彩缤纷、风格多样的宫廷壁画、殿堂壁画、寺院壁画、墓室壁画、石窟壁画等。但是,经过漫长的历史兴衰、沧桑变化,许多绚丽灿烂的壁画已遭损伤和毁坏,保留下来的正不断招致各种损坏,致使珍贵的壁画发生空鼓、起甲、发泡和酥碱等病变,造成壁画大面积脱落,损失相当严重。积极保护古代壁画是我们这代科学工作者不可推卸的责任。

在壁画保护技术中,高分子涂料的应用是关键。日本很早就利用高分子材料修复壁画,早在天保二年(1913年)就开展了用玷珞(copal)树脂对法隆寺金堂壁画保护的研究。30年代开始用有机玻璃溶解后的乳液加固壁画,从此开创了用合成高分子材料修复保护壁画的工作。其后对法隆寺烧损壁画的修复还采用过脲醛树脂。40年代后,日本又应用丙烯酸树脂修复起甲、脱落壁画。60年代国外报导了N-羟甲基尼龙成功地应用于古埃及墓葬壁画起甲画片的重贴和15世纪欧洲彩写本易碎落颜料的加固。近年来用于壁画保护修复的合成树脂还有聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛等。但目前用得最多和专门用作壁画修复保护用的主要有以下品种。

(1) Paraloid B-72, 是丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯共聚物用二氯甲烷或甲苯溶剂制成的一种溶液型粘接剂。它是目前国际上壁画保护用得最多、效果最好的文物保护用商品。

(2) AC-34, 是一种浓度为20%左右的丙烯酸酯树脂乳液,粘接力强。因少许有光泽而不宜用于壁画的表面保护处理,多用于彩色层开口的修补等。

(3) Binder-18, 是一种水溶性的 丙烯酸树脂。为降低其表面张力, 常加入5%的乙醇。它的浸透性优良, 可以直接在彩色层上涂布, 能使松酥的彩色层坚固, 干燥后涂层没有光泽, 能够保持壁画的原貌, 在国际上已广泛应用。

(4) 有机硅和丙烯酸酯的共聚物, 这是新近发展起来的一类壁画保护用树脂, 尚处于开发阶段。

由此可见, 现在国际上用于修复保护壁画用的材料, 基本上都是高分子材料。所以有关壁画修复保护的研究, 在一定程度上就是特殊高分子材料的合成与应用的问题。

我国是现存壁画最多的国家, 仅敦煌石窟就有壁画近6万 m^2 。多数壁画急需修复保护, 其中一部分急待抢救, 倘若处理迟缓, 古壁画必然荡然无存。因此近年来我国在修复保护壁画方面做了大量工作。但是在应用材料上还是以传统的胶矾水为主, 部分开始应用聚乙烯醇等合成高分子材料, 与国际水平相比仍很落后。正如敦煌研究所的同志所写的那样: “截止目前为止, 我国并没有科研机构专门研制过修复壁画的材料, 只是在现有工业产品中选择一些可用的材料来应用。这些材料自然不能完全满足壁画保护的需要, 而且许多与文物保护有关的物化性能及光学数据都没有测定。文物上用的材料虽然用量不大, 但要求高, 要解决这些问题, 就需要开展壁画保护材料与修复效果的综合研究。……可以从理论和实践的基础上评述各种材料对壁画保护所具备的优、缺点, 进而按照修复壁画材料所需的具体要求研制合成新材料。这是需要高分子科研部门和文物部门大力协作、联合攻关才能完成的重要课题”。我国文物研究管理部门对我国当前壁画保护工作中的落后状态十分担心, 并向我们高分子科学工作者提出了明确的要求和任务, 希望我们联合攻关, 共同开展壁画修复保护用高分子材料的研究。

五、古建筑修复保护用的高分子材料

古建筑种类很多, 建筑材料包括木、竹、石、砖瓦等, 木结构最多。历经数百年的各类古建筑不免受到风霜、日晒、雨淋、虫害等的侵蚀, 必须不断维修加固。过去修复古建筑用传统的土木工程修繕法, 一般都要经过大拆、大修、大落架的过程。将原来建筑构件损坏腐朽的部分更换掉。这样耗费大、时间长, 修复后很难完全恢复原貌。随着高分子科学的发展, 高分子材料应用在古建筑的修复中, 产生了古建筑的化学加固法。此法可不落架、不大修、不大拆, 而是用高分子材料浸渍、浇注、灌浆等法来增强材料强度, 加固古建筑。例如日本在修复桂离宫、法隆寺罗汉堂时, 用酚醛树脂微球与环氧树脂调制的胶泥修补、填充了不少因虫蛀或腐朽了的木柱。对一些腐朽松软了的木质, 采用异氰酸酯的预聚物进行浸渍, 它们与朽木中的水份反应而固化, 从而增强了脆弱的木材。为了使固化树脂与古建筑木材颜色相近, 用聚硫橡胶改性环氧树脂和酚醛树脂微球一起使用, 其颜色近似于古材的色调。希腊巴台农神庙 (Parthenon) 的加固工程中, 大量采用了有机硅树脂进行加固。这些都是成功地在古建筑的修复加固中大量应用高分子材料的典型实例。

我国在古建筑的修复中也已开始采用合成高分子材料。例如在山西五台山的南禅寺大殿应用环氧树脂加固和修复了殿中的大梁, 浙江省宁波保国寺用不饱和聚酯玻璃钢加固和修复了大殿的檐柱、兰额和由额; 北京长陵棱恩殿应用聚酯玻璃钢加固处理了内部已经朽烂成空洞的大楠木柱。另外在古建筑木构件的防火处理、古建筑涂刷油漆的防光老化、古建筑的化学除草处理等有关保护古建筑的工作中, 都要应用高分子科学知识。

六、博物馆藏品的修复

保护用高分子材料

博物馆中收藏、展出的各种珍贵文物、艺术品在修复、保存、展示中,需大量应用高分子材料,现举例如下。

1. 保护纤维类文物用的高分子材料

丝绸、棉麻织物和书画等都是纤维类文物,是博物馆藏品中的一大类。国外已经利用生物高分子(如生物蛋白酶)来消除文物上的霉斑、血迹和污秽;用聚乙烯醇缩醛、丙烯酸树脂等加固脆弱的织物、纸张文物;用丙烯酸酯类、乙烯类单体或齐聚物浸渍各类纤维文物,再用射线照射,通过辐射聚合或辐射接枝聚合加固文物,在照射时,寄生在这些千年古物上的霉菌、害虫被射线杀死,起到了辐射杀虫灭菌的作用。辐射聚合在文物上形成的高分子膜在加固文物的同时,还能起到防止氧气、紫外线、水和其它有害物质的侵蚀。这样可以达到加固、防霉杀虫、减慢材料自身老化等多种保护功能。

2. 保护木器、竹器和漆器的高分子材料

出土的木器、竹器和漆器都包含着大量水份,如果任其自然干燥,就会发生干裂、收缩和变形,因此必须进行脱水、定形和加固处理。先用聚乙二醇对包水的木竹文物进行脱水定型处理,防止文物脱水时破裂,避免收缩变形,可使文物保持原状。再用有机硅树脂、 γ 射线辐射聚合法、三聚氰胺甲醛树脂等法进行加固处理。特别是利用有机硅树脂处理过的竹木器,可以完全保持原来的状态,颜色不变,表面不产生光泽,也不会发生开裂。

3. 保护铜铁文物用的高分子材料

铜铁等金属文物,因受酸、碱、盐等的侵蚀和氧化作用,极易产生锈蚀,如不采取措施就会继续氧化,导致层层剥落或断裂,

最后成为一堆碎渣。近年来采用高分子材料对锈蚀的铁质文物进行防腐加固处理,取得了明显效果,如用聚醋酸乙烯酯、低分子量环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、虫胶片等高分子溶液浸涂古文物,可以严密封护铁器文物,避免继续氧化锈蚀,并且不影响原来的色调,达到了防锈加固作用。必要时可以用有机溶剂浸泡,洗去这些保护树脂。苯并三氮唑(Benzotriazole)与铜作用形成的络合高分子是一层致密的保护膜,不溶于水及许多有机溶剂,对铜器有好的保护作用。所以在铜器文物的保护中,常用含有苯并三氮唑的高分子溶液进行处理。

4. 修复陶瓷、玻璃类文物用的高分子材料

这类文物特别容易破损,一些陶器、瓷器文物挖掘出来时就是支离破碎的陶片、瓷片,必须粘接修补。因而在文物保护中,修复陶瓷文物用的粘接剂品种多、用量大。目前国外广泛应用的有丙烯酸树脂类和热熔胶等粘接剂。例如最近英国大英博物馆利用新型的紫外光固化的丙烯酸环氧酯粘接剂,修复了一个从古罗马皇族的石棺中出土的公元前25年制作的波兰特玻璃古花瓶。这个花瓶已经过4次修复,但由于过去所用的粘接剂质量差,近来发现在粘接处变得脆弱并且褪了颜色,触摸都会使花瓶粉碎。大英博物馆有关专家应用了前述粘接剂,将这个濒临毁灭的艺术珍品重新粘补成一个坚牢、漂亮的艺术品,这是用新型高分子材料挽救贵重文物的一个成功例子。热熔胶由于操作简便,瞬间就可粘牢,可以反复操作,最能满足文物修复粘接的要求,在文物修复中已大量使用。常用的热熔胶有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚酰胺、聚酯等热熔胶。

在文物的展示方面,为了防止紫外线对文物的伤害,特别是紫外线引起的纸张发

(下转第27页)

- pany, Biomedical Information Corporation
New York, 1981, p179.
- [54] Langer, R., in Immunological Technique
Methods in Enzymology (Van Vunakis,
H. and Langone, J. J., eds.) Academic,
New York, 1981, p57.
- [55] Garderelli, N. F., in Controlled Release
Pesticides Formulations CRC Press Boca
Raton, Florida, 1976.
- [56] Scher, H. G., in Controlled Release Pesti-
cides, ACS symposium Series, American
Chemical Society, Washington D. C., 1977.

Controlled Drug Release System and Mechanism

Li Youxin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Summary Controlled release of medicine is a new important direction of the modern pharmacology. the carrier used in the drug delivery usually is polymeric material. In this article, the types, mechanisms, materials and applications of the controlled release of drug are discussed.

Key word Controlled release, Diffusion control, Chemically control, Solvent activated, Magnetically control.

(上接第45页)

黄、绘画褪色、织物发脆、油漆老化剥落等,目前世界上已经采用含有紫外线吸收剂的高分子材料制成的“吸紫”薄膜和“吸紫”有机玻璃。用它们包裹文物或制成标本盒、展柜等,可以阻挡光线中紫外线的危害,对文物的安全展出极为有效。

参 考 文 献

- [1] 山崎一雄, 化学の工业(日), 1983, (3), 141.
- [2] 青木繁夫, 保存科学(日), 1985, (24).
- [3] 樋口清治, 保存科学(日), 1987, (26).
- [4] 森八郎, 保存科学(日), 1988, (27).
- [5] 徐毓明, 自然杂志, 1985, (8), 617.
- [6] 王进玉, 自然杂志, 1989, (1), 31.

The Polymers for Preservation of Cultural Relics

Zhou Zonghua

(Sichuan University, Chengdu 610064)

Summary This article deals with the progress and the importance of the polymers such as paint, binder, plastics etc, which are used to protect and restore cultural relics at home and abroad.

Key words Preservation of cultural relics, Paint, Binder