

· 译文 ·

用于石刻艺术保护的化学合成物的现状

Lewin S Z

(Department of Chemistry, New York University 4 Washington Place, New York 1003, USA)

(中国文物研究所 王金华译)

使用各类化学材料解决易碎、断裂、塌落岩石的加固问题已有 140 年的历史,在某些情况下取得满意的成功,但是,实验室实验和野外实践表明:一些化学材料起初的保护效果很好,而若干年后,不但失去保护功能,甚至增大了裸露岩石的破坏速度,这些材料包括用于岩石表面封护的天然树脂、聚合物以及不论是直接反应还是间接反应的生成物,它们在结晶和副反应过程中产生的膨胀力都可能破坏岩石。

在曾经实验过的众多化学材料中有两种材料,经初步使用后,曾断定效果不理想,但最近一些调查表明,在特定条件下它们是具有价值的材料,用现代科学仪器分析了岩石和被处理岩石的结构、性能及控制条件下的实验样品,其结果揭示:加固处理的成功可能更多地取决于应用方法、化学固化及化学材料自身的性质。现在已清楚地知道:在一定环境条件下,对某一类岩石的处理是成功的,而用于其他矿物组分(因化学性质)不同的岩石将是完全失败的。

以上提及的用于风化岩石的两种化学材料是以氢氧化钡为主的材料和一种或多种硅酸酯。

1 氢氧化钡技术

早在 1862 年,丘奇 A. H. (Chrch. A. H) 教授就获得了使用氢氧化钡溶液[以前称为“氧化钡”]解决石质保护问题的专利。1907 年,他报道了此类材料众多实际应用的情况,包括一些重要的壁画,并声明:“对石灰岩的应用中,我从来未发现失败的情况。”四十年后,阿尔克评论岩石保护流行的观点时写到:“各类风靡一时的化学处理材料,从长远来看都是无效的,其中最为流行的是氟化物及氧化钡。”自此后的十七年间,这种意见被反复证实确信:“碱性硅酸盐,氧化钡,氟硅酸盐,石蜡及其他各类材料,在光线作用下,性能都可能会降低。”

但是,这些反对意见是不成熟和过激的,自 1966 年以来的实践证明,氢氧化钡溶液在用于适宜的石质和采用适当的条件下,对岩石的稳定和加固是安全有效的,而且详细的适当技术也已发表。

使用氢氧化钡成功的关键是认识到这样的事实,其加固风化灰岩有效作用取决于碳酸钡大晶体有足够时间去缓慢生长、碳酸钡大晶体与灰岩中的碳酸钙呈分子间相连,在相邻颗粒间形成矿物桥。丘奇及其追随者的技术是在使用氢氧化钡溶液后立即进行干燥,其结果是在岩石中沉淀形成很细的氢氧化钡和硫酸钡粉末(硫酸钡来自风化岩石内存在的硫酸盐),最终空气中的二氧化碳与氢氧化钡作用形成碳酸钡,在岩石孔隙中仍然是很细的,无粘性的粉末。

相比较而言,现代技术包含有准备条件(比如为防止溶液干燥而延长时间,通常是 2-3 周),以便其在岩石孔隙内部完成两个变化过程:

1) 首先碳酸钙颗粒表面的钙离子与钡离子发生置换作用,由此改变了岩石内部的颗粒表面状况,为下一个过程作了准备。

2) 硫酸钡晶体的增长,这种作用直接在颗粒表面发生,新生的无机物直接将它们联接起来,产生人们所期待的长期加固作用。

此类技术所包含的化学原理、氢氧化钡技术加固灰岩的化学作用可概括如下:

置换过程: $\text{CaCO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$

结晶体生长过程: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_3$

在高浓度的氢氧化钡溶液中,颗粒表面发生 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 的置换作用,余下的氢氧化钡与空气中由尿素分解的 CO_2 结合,在表面形成碳酸钡沉淀。“糖块”似的风化大理石岩块加固应用实例见图1。大理石岩块被断为两块,断开的部分放在一起,用氢氧化钡粘结在一起,断裂面的相邻钙颗粒之间通过生成碳酸钡而重新连在一起。

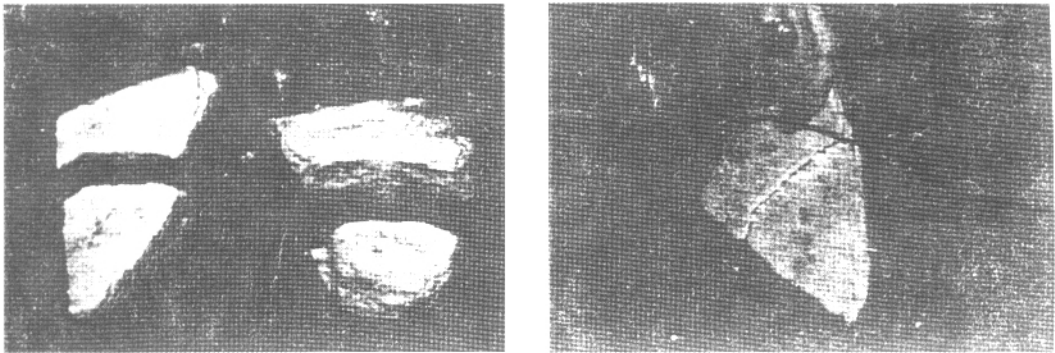


图1 糖块似的风化大理石岩块加固图例

因此,这类保护材料的历史似乎为岩石的加固带来了希望,实验、探索,遭到否决但否决是不成熟的。通过近年大量详细研究说明,效果不好,是使用技术不当引起的。如果用适宜的技术去加固风化灰岩,可以实现长久的、完好的、有效的加固目的。

有一点应该注意,氢氧化钡加固技术的成功取决于碳酸钙晶体表面特殊的化学反应。因此,只有用氢氧化钡处理含有碳酸钙的岩石才能取得满意的粘结、加固效果。

硅酸酯是另一种保护材料,它具有与氢氧化钡类似的野外保护历史。即:①依据其化学性质建议应用,②初期的野外试验及否决是由于明显缺乏长期性、有效性,最近意识到采取严格控制特殊参数的措施是能够取得很好的结果。

2 硅酸酯技术

1861年,英国第一位有机化学教授荷夫曼 A. V. (Hofman A. V.) 在一次建筑学会议上宣称:要重视四乙基硅酸酯对岩石保护的潜力(称为硅乙醚或硅酸酯)。他在陈述观点的报告中写到:“以他个人的观点,有一种物质大有希望,硅石英与酒精结合形成的硅酸酯具有非凡的能力,而它却未能用于石质保护而令人吃惊。”

后来的60年,四乙基硅酸酯是作为一种稀有的实验室化学材料。但到1926年,劳白 A. P. (Laruis A. P.) 的专利技术使之成为广泛适用于石质保护的材料。

沃内斯 (Wames) 叙述了此类材料应用于英国灰岩保护的情况,并声明:“以我们目前的知识水平,对风化岩石最适合的加固材料是二氧化硅,唯一令人满意的能沉积二氧化硅的方式是使用硅酸酯的乙醇溶液”。

以后的三十年间,此类材料被应用于各类保护工作,且取得了较为满意的结果,甚至在 1947 年出现一阵鼓励使用四乙基硅酸酯加固和保护石材的商业活动。1957 年肖 B. C. G (Shore B. C. G.) 写道:“我确信,在一定条件下,此材料具有减缓磨损和风化的能力,但是,使用硅酸酯,需要对在表面封护是否改变石器的性质和颜色进行论证。”

建设研究院于 1959 年正式提出:“硅酸酯用于表面封护,通过渗透作用,具有一定的加固效果。”但是,英国两位在野外建筑和遗址保护最有影响的工作者于 1964 年给予有力的反驳:“所有由硅酸酯进行的初期试验结果是令人失望的。对于一般质量好的岩石,没有明显的作用——无所谓好坏,对于质量较差的岩石,在处理过的表面相继呈鳞片状……硅酸酯完全的浸透十分明显,适用于加固疏松的岩石”。

摩拉维亚的巴图塞克 (BarTusek)、埃塞俄比亚的刘温 (Iewin) 和德国的韦伯 (Weber) 等,在大规模的野外应用并取得良好效果的报道中指出:只有对一定类型的岩石采取相应的适宜技术,硅酸酯才能产生良好的效果[至少是几年,但没有充足的数据表明加固效果能保持多久]。

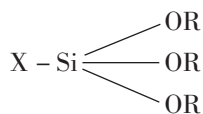
图拉卡 (Torraca) 指出:未烧结的砖[即土坯]是最适宜使用硅酸酯进行加固的材料,而且斯沃兹鲍 (Schwartzbaum) 等进行了试验并描述了处理此类介质最有效的技术。

因此,硅酸酯作为一种新型加固剂的典型例子而公布于世,初期试验获得的结果或多或少的偶然产生十分理想的效果,在没有明确地评价影响它化学和物理性质,及其与岩石间的互相影响,不加选择地用于各类岩石。

最近进行的许多调查,正在开始为其在石质文物保护者的工具书中所处的恰当位置而努力,恢复其声誉,但许多关键工作需要做,尤其对硅酸酯的化学物理性质还不十分了解。

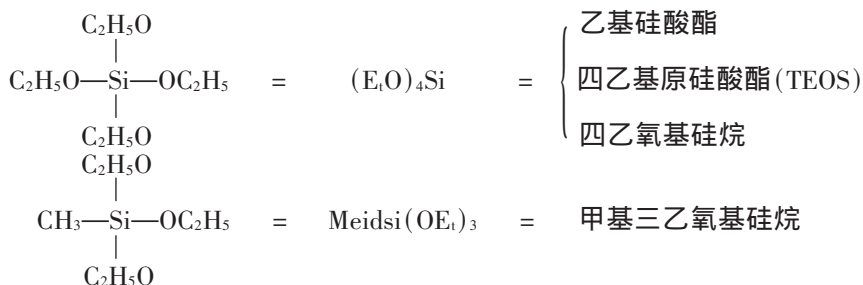
3 硅酸酯加固作用的原理

目前用于保护工程的硅酸酯是一组相关的化学类型,它们都有相近的分子基团。

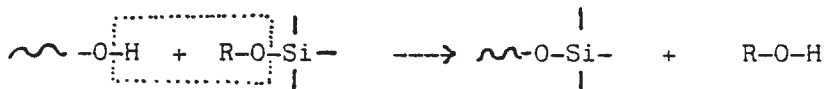


其中,R 为烷基[比如甲基-CH₃ 乙基-C₂H₅等]。X 可能是一个烷氧基[即 O-R,与另外三个基团一样],也可能是一个烷基[即 R 它可以与烷氧基中的烷基相同,也可以不同]。

典型的例子是两种普通的最容易得到的硅酸酯:

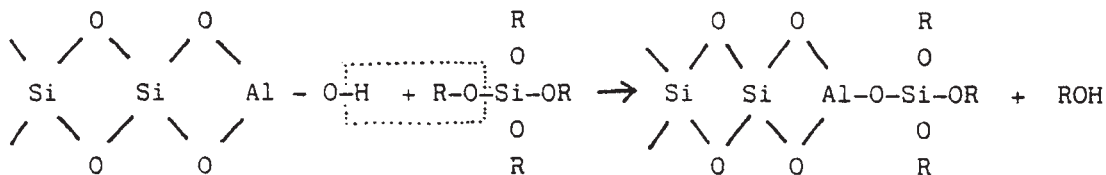


把硅酸酯用于岩石保护根据的反应式是烷氧基团与羟基的反应。

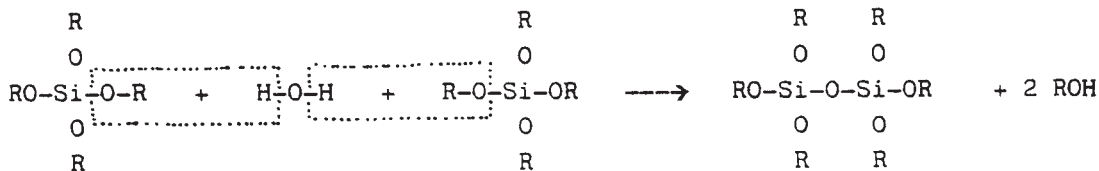


若羟基团来自水分子,这是水解反应的结果,如果水解反应进行得完全,由 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 生成同类物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 或由 $\text{R}-\text{Si}(\text{OR})_3$ 生成同类物 $\text{R}-\text{Si}(\text{OH})_3$

若羟基团来源于无机物颗粒分子结构中,那么,硅酸酯与此基团反应,在无机物表面上形成分子键。



除了这些简单的水解反应外,还有另一类型反应—称之为凝聚(聚合)作用,这种作用对于这些材料实际的有效性最为重要,典型的聚合反应是与水解反应(见下式)联结在一起的。



此例子中,两个四乙氧基硅酸酯的分子聚合成一个二聚体分子,这种凝聚或聚合反应能在二聚体的基础上继续进行,形成三聚体、四聚体等,也就是聚合体中包含有 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 或硅氧的骨架,详细的聚合反应机理参见上式。

硅酸酯处理岩石时生成的硅氧烷聚合体能够产生增强、加固效果,硅氧烷链的一端与无机物颗粒的表面相连,另一端与邻近的无机物颗粒相连,图2的所示为乙基硅酸酯产生初期加固作用。通过烷氧基的水解,相邻颗粒间以硅氧烷链联结在一起使软弱、松散的岩石得以加固和增强。

如果需处理岩石的矿物颗粒不存在与硅酸酯分子反应的 $-\text{OH}$ 基团,其水解和凝聚反应将生成硅酸 $-\text{Si}(\text{OH})_4$ 及其聚合体,这些物质充填在岩石中的孔隙内降低岩石的孔隙度,但他们不能将岩石内的颗粒联结起来,起不到有效的加固作用。

这就是为什么硅酸酯不能对所有类型的岩石起到好的加固效果的原因。而对颗粒中含有活性基团 $-\text{OH}$ 的、多孔、细粒的软弱岩石、加固效果十分明显。这些岩石包括许多类型(不是所有的)砂岩、富含泥质的岩石、比如泥灰岩,由于这个原因对砖及砖坯是特别地适用。另一方面,用硅酸酯浸渗处理大多数灰岩及大理岩产生的加固效果并不明显,其原因是水解反应与存在于岩石孔隙中的水分一起而发生,硅酸酯不能产生将灰岩矿物颗粒联结起来的硅氧烷链。

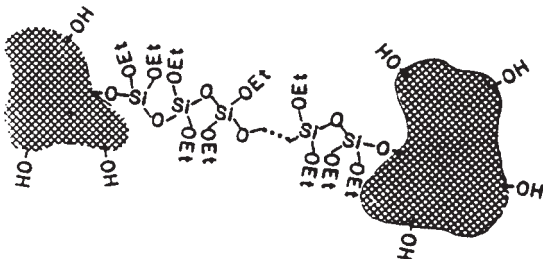


图2 乙基硅酸酯产生的初期加固作用

四乙基硅烷,比如四乙基硅酸酯单独使用具有凝聚作用和加固效果。因为水解反应没有影响分子结构的“ $R-Si-$ ”部分,水解及聚合作用的最终产物包含有与硅或硅氧烷主链相连的烃基,它没有极性,阻碍液体水侵入岩石内。而且烷基烷氧基硅烷还使岩石具有一定的防水性、憎水性。

4 硅酸酯的实践应用研究

硅酸酯是稳定化合物。在纯净状态、在不含水或含有活性基团 $-OH$ 的条件下,它能够长久保存。

有水存在,就发生水解反应。但此反应是缓慢的,四乙基硅酸酯放置在敞口的烧杯中,在其水解作用前,早已完全蒸发掉。

添加一定的溶剂及特定的催化剂,可以提高水解的速度。酸、碱及金属盐可以作为水解及聚合反应的催化剂。硅酸酯缓慢水解及聚合作用,对加固和岩石强度的提高极其不利。

硅酸酯用于保护,欲取得成功,必须满足下列两个条件:

1) 岩石必须是适宜类型的岩石。比如:硅质胶结的砂岩、砖坯及含泥质的岩石。2) 必须具备一定的条件,保证硅酸酯的水解、聚合反应快于其蒸发速度或从被处理遗址中迁移掉的速度。第一个要求,通过适当的鉴别和分析很容易达到。第二个要求常常难以满足。如果被处理物品的体积适宜,可以采取硅酸酯浸渍的方式,然后用密封的包装材料将其包裹起来,阻止浸透物的蒸发。许多情况下,包装封闭必须保持几天至一周的时间。

如果使用催化剂去提高水解和聚合反应速度,速度过快,硅酸酯不能与岩石发生反应,也不能留在岩石内,可溶性的残余物将是引起进一步破坏的根源。

硅酸酯的水解以分步的、统计学的随机模式进行。起初,只有某一个烷氧基团反应,部分水解了的分子,要么进一步水解即:与第二个烷氧基反应;要么凝聚,即:两个单一的羟基结合成一个二聚体。二聚体中的某一个烷氧基仍能水解,结果形成一个三聚体分子。依据每个硅原子产生的乙醇分子数量,可以测定任何状态的水解程度(表 1)。

表 1 硅酸酯的水解程度

反应程度	分子式	每个 Si 原子释放的 ROH 数量
水解作用前	$R'-Si(OR)_3$	0
第一级	$(RO)_4Si$	0
	$R'Si(OH)(OR)_2$	1
	$(RO)_3-OH$	1
第二级	$\begin{array}{c} OR \quad OR \\ \quad \\ R'-Si-O-Si-R' \\ \quad \\ OR \quad OR \end{array}$	1
	$\begin{array}{c} OR \quad OR \\ \quad \\ RO-Si-O-Si-OR \\ \quad \\ OR \quad OR \end{array}$	1
	$R'-Si(OH)_2(OR)$	2
	$(OR)_2Si(OH)_2$	2

(续表 1)

反应程度	分子式	每个 Si 原子释放的 ROH 数量
第三级	$\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{R}'-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}' \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OH} \end{array}$	1.5
	$\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OR} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array}$	1.5
	$\text{R}'-\text{Si}(\text{OH})_3$	3
	$\text{RO}-\text{Si}(\text{OH})_3$	3
玻璃化状态	$\begin{array}{cccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ & & & \\ \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \end{array}$	近 2.0
最终状态	$\text{Si}(\text{OH})_4$	4
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \cdots \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \cdots \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \end{array}$	
	$\text{R}'\text{Si}(\text{OH})_3$	3

硅酸酯在水解作用前是易流动的液体 ,其水解反应次序见表 1 ,由液态变成软凝胶 ,凝胶收缩变得比较刚性和比较坚硬 ,进一步收缩成为坚硬、易碎的玻璃体 ,最终收缩成细小、坚硬的玻璃颗粒或者碎裂的细粉。

图 3 为四乙基硅酸酯在含水和酸催化剂的条件下达到凝胶状态所需的时间 ,这些资料是在岩石或矿物颗粒缺席的情况下获得的。硅酸酯在岩石孔隙中的反应速度是比较快的 ,但仍需

要一定的时间。当其达到凝胶状态时 ,浸渍物从被处理物体中迁移的问题不存在。达到玻璃状态时 ,硅酸酯的蒸发损失可忽略。

图 3 表明 ,在凝胶状态 ,混合物的粘度陡然升高。达到凝胶状态所需时间是硅酸酯、水、催化剂、溶剂浓度的函数 ,时间延续与硅酸酯和催化剂的类型有关。

野外应用是将硅酸酯溶入某一溶剂中 ,这种溶剂中不含有任何酸、碱及金属盐催化剂 ,硅酸酯浸入岩石内反应达到凝胶状态所需时间为几天至一周。此状态时 ,水解和凝聚度相当于每个 Si 原

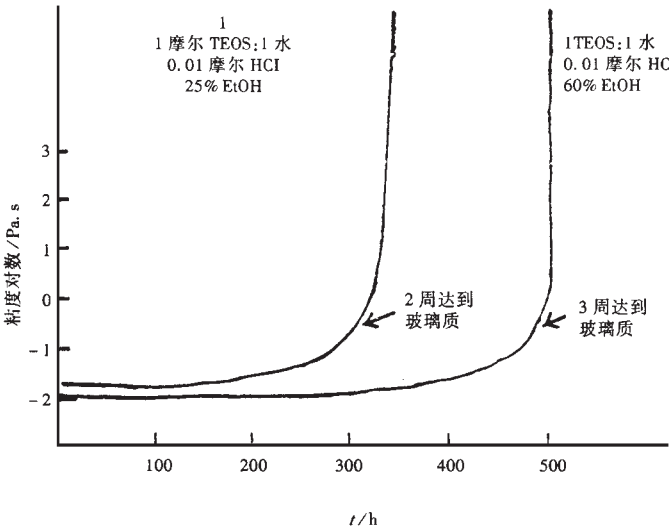


图 3 水解硅酸酯与水的混合物的粘度变化曲线

子释放 1.1 至 1.3 个 ROH(表 1) ,这是多种类型的平均值。

玻璃态 ,通常是浸渍一周内就能达到 ,也可能持续几年的时间 ,它不是稳定的 ,此时每个硅原子仍保留两个烷氧基团(图 3) ,这些可能继续与环境中的水反应 ,但反应速度十分缓慢。

没有可靠的、详实的资料说明浸渍物由玻璃态到 100% 水解的最终状态的过程是如何的缓慢 ,因为它影响着被处理岩石的性质。

当前 ,努力使硅酸酯作为岩石加固剂尽可能完善的过程 ,仍需进行许多工作。可以期望 ,这些研究成果对岩石保护将越来越有帮助。

致谢 此文得到中国文物研究所高级工程师黄克忠和四川省文物考古研究所研究员曾中懋两位前辈的审核、指导 ,谨此表示诚挚的谢意。

1997 - 10 - 30 收到

· 书评 ·

筚路蓝缕 硕果累累

——简评《中国古代金属技术——铜和铁造就的文明》

谭德睿

(上海博物馆 ,上海 200231)

中国商周青铜器之所以能在全球古代青铜器占有最辉煌的位置 ,与它作为礼器沟通人、神的作用并具有十分高超的技艺有关 ;中国封建社会初期生产力之发达 ,与早在 2000 多年前即已发明和使用性能优良的铁和铜有关。中国古代金属技术是中国古代文明的重要组成部分 ,其社会作用不亚于四大发明。然而 ,中国古代金属技术的众多成就及其在科技史上的地位 ,并未为史学工作者充分了解 ,史学著作中很少有恰如其份的反映。所以有一些国内外学者因此认为 ,中国古代金属技术成就多为国外传入。开展中国古代金属技术研究并深刻阐述其在中国古代文明发展中的作用 ,具有重要学术意义。

近一个世纪以来 ,国内外一些学者开始对中国古代金属史从不同方面进行研究 ,取得重要进展 ,其中不少成果在科技史界和史学界引起相当大的振动 ,广大中国人民亦因此而自豪 ,例如战国曾侯乙编钟、西汉“透光”镜、东周时期铸铁柔化术、越王勾践剑表面合金化技术等等。在这批学者之中 ,华觉明教授的成果堪称丰硕卓越。他在师从著名机械史专家王振铎先生做研究生时 ,即发现战国时期的韧性铸铁 ,为早期铸铁术的卓越成就在中国古代社会生产力发展中的独特作用提供了重要史实。文革之后 ,华觉明先生既继承了研究历史重文献考证的传统 ,又重视传统工艺的调查研究 ,并开创了将科学检测与古代工艺复原试验相结合的科研方法 ,所以研究成果准确可靠。例如传统失蜡铸造工艺复原试验和曾侯乙编钟的研究等等 ,已成为中国金属史研究论文中的经典之作。

华觉明先生虽是工科出身 ,文史基础却相当扎实 ,对科技类古文献具有准确的释读能力 ,并注意将研究的个例置于总的历史进程中去思考。这就形成他视野宽广 ,技术和社会解释合理的研究特色。鉴于华觉明先生数十年刻苦钻研所得的丰硕成果 ,以及他对中国古代金属史的精深见解 ,由他编著中国古代金属史专著相当合适。现在出版的百万字鸿篇巨著《中国古代金属技术——铜和铁造就的文明》 ,不仅是迄今我国最全面系统的辉煌成就、金属技术的起源和发展、金属技术的成就对中国青铜文化、铁器文化以及社会发展的重大影响进行深入、系统、科学阐述的著作 ,著作中还提出了许多新的见解 ,为深入研究金属史开拓了新的领域。总之 ,这是一部难得的、学术和资料价值相当高的中国古代金属史经典之作。这部著作的出版 ,丰富了中国文明史的内容 ,提高了中国金属史研究水平 ,有助于世人更多了解中国古代文明中的这朵奇葩。

遗憾的是 ,这部草成于 20 世纪 90 年代初的著作 ,直至 1999 年才得以出版 (还应感谢大象出版社独具慧眼 ,否则不知拖到何时方可付梓) ,使得最近十年中不少新的研究成果未充实进去。这个遗憾 ,尚祈有再版机会时予以补充。