

瓷器文物修复中环保作旧材料性能比较研究

张 慧,徐 飞,张思敏
(南京博物院,江苏南京 210016)

摘要:瓷器文物修复中作旧处理是修复中的关键步骤,作旧处理的好坏,关系到修复后瓷器的保存时效。传统作旧处理中所用的硝基清漆易于黄变,且所用稀释剂具有一定的污染性。为筛选环保且较耐久的瓷器修复作旧材料,以环保水性材料为主,选用水性氟碳树脂 DF-01、水性氟碳乳液、水性木器清面漆和水性木器清底漆四种水性高分子材料分别作为瓷器修复作旧处理过程中的粘接材料,按照传统修复方法,以市售瓷板为处理对象,对其进行作旧处理。然后将上述样品分别进行干热、湿热和氙灯老化,通过测试上述样品老化前后的色差和光泽度,表征了上述材料的耐老化性能。结果表明,与传统材料硝基清漆相比,实验所选用的水性高分子材料具有较好的耐热老化、抗氙灯老化和抗湿热老化能力,且在操作过程中无味,有望解决传统瓷器文物修复材料易于黄变且对环境污染大的难题,具有一定的应用前景。

关键词:瓷器修复;作旧处理;水性高分子材料

中图分类号: K854.3 **文献标识码:** A

0 引言

瓷器文物属常见的馆藏文物,以独特的民族文化特色代表着中国悠久的文明。馆藏的多数瓷器文物是考古出土品,在地下埋藏了几百甚至几千年。由于地下水的侵蚀和地层变化而引起的堆积物的挤压,出土时有不少瓷器已经破损或变形,有的甚至支离破碎。因此,修复出土的瓷器文物,再现它的科学和艺术价值就显得格外重要。瓷器文物修复的一般步骤包括粘贴、补配和作旧处理^[1,2]。其中作旧处理是保护修复中的关键步骤。作旧处理就是用硝基清漆作为陶瓷器文物作旧材料的粘合剂,配以无机颜料作成所需要的效果。上述材料对恢复文物本色,达到修旧如旧的目的有一定的作用,但存在着许多缺陷,甚至是严重的缺陷。硝基清漆的稀释剂是香蕉水,香蕉水的主要成分是苯及苯系物,有一定的毒性,长期使用对操作人员的身体是有害的,也影响工作环境;而且香蕉水、苯用量过多,还会影响前道做上去的颜色,失去层次感;同时其修复后经过5年左右的时间又会变深、起皮、老化,经不起时间的考验,这是文物修复如旧的大忌;在紫外线光和红烛灯下,颜色易发淡、发白,使他人一眼就能看出文物残

破的地方,失去了“修旧如旧”的原则和作用,影响展览的功能和效果;此外,硝基清漆里能溶的颜料均是无机颜料,颗粒较粗,不适宜作瓷器釉的作旧。

目前,在瓷器修复方面的研究主要集中在对某件瓷器的修复过程上^[3],仍然停留于对以往文献的概括、总结^[4],对文物修复材料的研究方面,偶有研究,只是零星的,分散的,如蒋道银等^[5]对古陶瓷修复仿釉涂料进行了研究。在文物修复领域迫切需要一个技术问题就是提供一种环保、耐久、操作简单、瓷器修复作旧粘接材料,经该材料修复的瓷器,不易黄变,能长期保存。

1 实验材料与工具

硝基清漆(紫荆花涂料上海有限公司)、水性氟碳树脂 DF-01(上海东氟化工有限公司),其中固含量 $(45 \pm 2)\%$;水性氟碳乳液(常熟市东环化工有限公司),其中固含量 $(50 \pm 1)\%$,是以三氟氯乙烯和其他功能性单体为原料,运用乳液合成技术制备的双组分可常温交联聚合物,该聚合物能够形成均匀、透明的涂层,主要用于外墙防腐涂料;ET99SG环保水性木器清面漆、ET99N环保水性木器清底漆(紫荆花制漆(上海)有限公司)主要用于木器的表

收稿日期:2016-10-11;修回日期:2017-09-10

基金项目:江苏省科技厅立项课题资助(BE2016781)

作者简介:张 慧(1979—),女,2008年博士毕业于陕西师范大学材料学专业,研究方向为文化遗产保护,E-mail: uniquehui@126.com

面涂装;3A 胶、滑石粉、矿物颜料蛤白、10cm × 10cm 白色瓷板、毛笔、吹风机、喷枪、手术刀、砂纸、Q - SUN - Xe1 氙灯老化设备(翁开尔上海国际贸易有限公司)、DHG - 9140A 电热恒温鼓风干燥箱(上海申贤恒温设备厂)、RXZ 型智能人工气候箱(宁波江南仪器厂制造)、HPG - 2136 便携式色差仪(上海汉谱光电科技有限公司生产)、MG 268PLUS 三角度光泽度计(KONICA MINOLTA 公司生产)。

2 实验过程

- 1) 将 3A 胶和滑石粉混合均匀后,涂布于白色瓷板上并铺满白色瓷板,铺设厚度约 1cm,自然晾干,待用。此步骤即为模拟瓷器修复中的补缺处理。
- 2) 取一定量的矿物颜料与一定量的粘合剂混合均匀后,利用毛笔均匀涂布于已补缺处理的瓷板表面,待干燥后,再重复上述步骤,直至颜料的颜色将补缺的颜色遮盖住为止。此处选用的矿物颜料为蛤白,因为白色颜料易于观察变色等问题。所用的粘合剂分别有硝基清漆、水性氟碳树脂 DF - 01、水性氟碳乳液、水性木器清面漆、水性木器清底漆等,其中的硝基清漆为传统材料,按照传统工艺进行操作即可。其他材料均为水性材料,均需与水按照不同比例进行调整后使用。
- 3) 分别配制质量分数是 71.4%、50.0%、33.3%、25.0%、20.0%、16.7%、14.3%、12.5%、11.1% 的水性木器清面漆,编号分别为 Q1 ~ Q9;分别配制质量分数是 71.4%、50.0%、33.3%、25.0%、20.0%、16.7%、14.3%、12.5%、11.1% 的水性木器清底漆,编号分别为 D1 ~ D9;分别配制质量分数是 71.4%、50.0%、33.3%、25.0%、20.0% 的水性氟碳乳液和水性氟碳树脂 DF - 01,编号分别

为 F1 ~ F5 和 DF1 ~ DF5;另外,配制质量分数是 33.3%、25.0%、20.0% 的硝基清漆,其溶剂是稀释剂,编号分别是 X1 ~ X3。

将上述样品进行老化,干热老化温度设定为 (100 ± 2)℃,连续老化 72h;氙灯老化光照黑暗 1h 交替模式,光照时温度设定为 63℃,黑暗时温度设定为 37℃,连续老化 1000h,选用波长 532nm 光源;湿热老化温度设定为 50℃,湿度控制在 60%,连续老化 72h。

3 表征手段

利用 HPG - 2132 便携式色差仪,以老化前的样品为标准样品,老化后的样品为被测样品,分别测试样品的色度空间值,即 L 、 a 、 b ,最后计算出色差 ΔE 值,其中所测样品为肉眼观察效果较好的样品。为保证老化前后所测样品的位置为同一个点,测量时,先选择瓷板的一个角,并做好测量记号,然后将色差仪的其中两条边与瓷板的这个角的两条边对齐进行测量。这样,老化前后测量位置相对固定,减小了测量误差。

利用 MG 268PLUS 三角度光泽度仪对模拟作旧样品老化前后的光泽度进行测试。同样,所测样品也为肉眼观察效果较好的样品。为保证老化前后所测样品的位置为同一个点,测量时,先选择瓷板的一条对角线,做好测量记号,然后将光泽度仪沿着瓷板的这条对角线测量即可,老化后也测量这个位置,从而减小了测量误差。

4 结果与讨论

4.1 肉眼观察效果

对不同浓度、不同材料处理的样品进行了肉眼观察,评价其作旧的效果。具体见表 1。

表 1 肉眼观察作旧效果评价
Table 1 Results of macroscopic observation

样品编号	肉眼观察效果	样品编号	肉眼观察效果
Q1	作旧后颜色“泛青”	D8	较好
Q2	作旧后颜色“泛青”	D9	较好
Q3	作旧后颜色“泛青”	F1	作旧后颜色“泛青”
Q4	较好	F2	作旧后颜色“泛青”
Q5	较好	F3	较好
Q6	较好	F4	较好
Q7	较好	F5	待自然干燥后,表面出现开裂、脱落现象
Q8	较好	DF1	作旧后颜色“泛青”且颜料易于脱落
Q9	较好	DF2	作旧后颜色“泛青”且颜料易于脱落
D1	作旧后颜色“泛青”	DF3	待自然干燥后,表面出现开裂、脱落现象
D2	作旧后颜色“泛青”	DF4	自然干燥后,表面出现开裂、且上色不均匀

(续表 1)

样品编号	肉眼观察效果	样品编号	肉眼观察效果
D3	较好	DF5	自然干燥后,表面出现开裂、且上色不均匀
D4	较好	X1	较好
D5	较好	X2	表面颜色在自然干燥过程中易于黄变
D6	较好	X3	表面颜色在自然干燥过程中易于黄变
D7	较好		

由表 1 可知,对于水性木器清面漆和水性木器清底漆来说,浓度均不宜过高,浓度过高,作旧后颜色“泛青”。对于水性氟碳乳液来说,浓度也不宜过高,浓度过高,也易于“泛青”;浓度也不宜过低,过低,干燥后表面易于开裂甚至颜料易于脱落。对于水性氟碳树脂 DF-01 来说,浓度过高,颜色易“泛青”,且存在脱落现象;浓度过低,表面也出现开裂且上色不均匀,原因可能是由于该种材料粘接力比较低所致,故不适合作为作旧用粘合材料。传统的硝基清漆,随着稀释剂用量的增加,颜色更加易于黄变。

4.2 色差分析

对肉眼观察较好的样品分别测试了干热老化、氙灯老化和湿热老化前后的色差值(表 2),并计算出色差。

表 2 各样品在不同老化条件下的色差值

Table 2 Color difference of samples treated with materials in different aging conditions

编号	干热老化	氙灯老化	湿热老化
Q4	2.5	2.3	0.7
Q5	1.7	2.3	0.8
Q7	2.5	0.3	0.3
Q8	1.3	2.6	1.1
Q9	3.2	1.3	0.2
D3	1.4	1.7	2.2
D4	1.0	2.4	1.6
D5	0.7	1.6	1.6
D6	0.5	1.0	1.3
D7	1.1	1.7	0.4
D8	0.4	0.5	0.9
D9	2.7	0.7	0.8
F3	2.2	2.6	2.8
F4	2.1	1.3	0.2
X1	30.2	2.9	4.2

由表 2 可知:对于水性木器清面漆 Q4~Q9 样品,干热老化和氙灯老化后的样品色差变化均比湿热老化大,说明温度和光对材料的影响大一些;色度学理论表明,在色差数据 L 、 a 、 b 中, $+L$ 说明颜色偏暗, $-L$ 说明颜色偏白; $+a$ 说明颜色偏红, $-a$ 说明

颜色偏绿; $+b$ 说明颜色偏黄, $-b$ 说明颜色偏蓝;由 L 、 a 、 b 老化前后的数据对比可知, L 和 a 的数据变化很小,主要是 b 值的变化导致的色差变化。对于水性木器清底漆 D3~D9 样品,与水性木器清面漆 Q4~Q9 样品也同样得出 b 值的变化导致的色差变化。对于水性氟碳乳液 F3 和 F4 样品来说,引起色差变化的因素也主要是 b 值的变化。并且上述材料的色差变化值普遍较小,其色差变化最大值才达 3.7,而硝基清漆处理的样品 X1,色差变化非常大,最大达 30.2, b 值变化非常明显,且用肉眼观察也明显偏黄。

图 1 表明:干热老化和氙灯老化后,各材料的黄变比湿热老化的更加严重,且硝基清漆处理的样品黄变最严重,这一点与色差测试数据相一致。由此可见,其他材料的抗黄变能力明显比硝基清漆强的多,说明实验所用材料抗老化能力明显要强于硝基清漆。

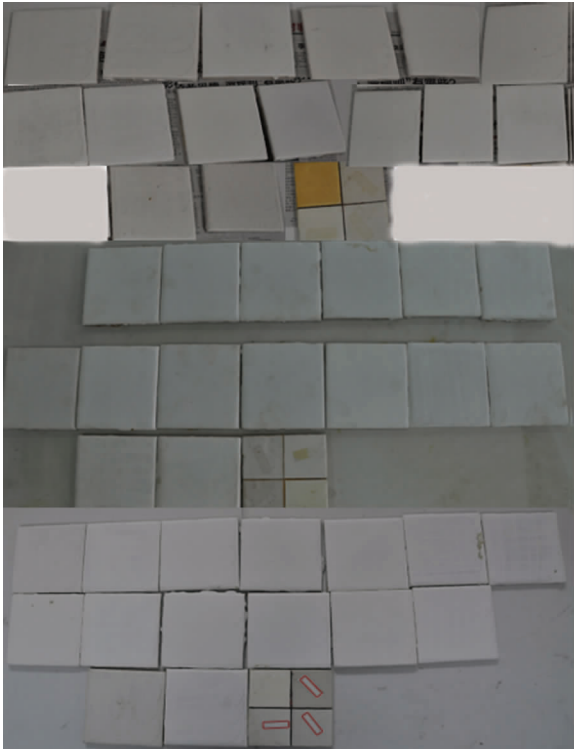


图 1 老化后各样品的照片

Fig.1 The sample pictures after aging

4.3 光泽度分析

光泽度主要用于表征物体表面的粗糙程度,物体表面越粗糙,光泽度值就越小;反之,物体表面越光滑,光泽度值就越大。光泽度的大小还与光源照明和观察的角度也有关系,本次选择 20°、60°和 85°角度照明,主要参考是 60°,即人眼睛看东西的角

度。分别测试了各样品老化前后的光泽度值,具体见表 3。

不论是干热老化、氙灯老化还是湿热老化,对于 60°观察各个样品的表面,其光泽度变化均很小,即用眼睛看样品表面的光泽度老化前后基本没有变化,说明各样品光泽度比较稳定。

表 3 三种老化前后光泽度测试数据
Table 3 Glossiness before and after aging

样品编号		干热老化			氙灯老化			湿热老化		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
Q4	前	1.4	2.8	5.7	1.5	4.4	24.7	1.4	2.9	6.5
	后	1.4	2.8	5.3	1.5	4.2	23.6	1.4	2.7	5.2
Q5	前	1.5	3.8	3.6	1.4	3.6	13.5	1.4	2.6	1.2
	后	1.5	4.1	5.2	1.5	4.0	19.6	1.4	2.5	1.1
Q6	前	1.4	2.9	11.3	1.4	2.9	8.3	1.4	3.3	19.4
	后	1.4	2.7	10.8	1.4	3.3	19.2	1.4	3.2	14.8
Q7	前	1.4	2.5	1.9	1.4	2.5	1.7	1.3	2.5	3.4
	后	1.4	2.6	5.4	1.4	2.6	5.5	1.3	2.5	3.2
Q8	前	1.4	2.8	4.8	1.4	2.7	5.4	1.4	2.9	6.1
	后	1.4	3.0	17.3	1.4	3.2	18.4	1.4	2.8	5.6
Q9	前	1.4	2.9	8.7	1.4	2.7	7.7	1.4	2.6	4.4
	后	1.4	2.7	6.4	1.4	3.0	20.1	1.4	2.5	3.4
D3	前	1.4	2.5	1.2	1.3	2.9	5.6	1.4	2.6	1.5
	后	1.4	2.6	1.4	1.3	2.9	9.3	1.2	2.6	5.6
D4	前	1.5	3.1	2.2	1.4	3.0	1.9	1.3	2.6	5.8
	后	1.5	3.5	2.9	1.5	3.2	5.9	1.4	2.7	1.8
D5	前	1.4	2.5	1.2	1.4	2.7	4.4	1.4	2.6	1.2
	后	1.4	2.5	1.5	1.4	3.2	22.6	1.4	2.5	1.0
D6	前	1.3	2.5	2.4	1.4	2.8	2.2	1.3	2.4	2.4
	后	1.3	2.4	3.1	1.4	3.3	16.4	1.3	2.4	2.3
D7	前	1.4	2.7	5.1	1.4	2.6	3.3	1.3	2.5	2.2
	后	1.4	2.7	7.1	1.4	3.2	22.0	1.3	2.4	2.2
D8	前	1.3	2.5	2.7	1.4	2.4	1.3	1.4	2.6	16.9
	后	1.3	2.4	3.1	1.4	2.6	3.7	1.3	2.5	14.1
D9	前	1.3	2.6	23.1	1.4	2.6	8.5	1.3	2.6	14.2
	后	1.2	2.6	15.0	1.4	3.0	25.5	1.2	2.5	13.7
F3	前	5.9	20.9	40.1	1.4	3.2	17.2	1.2	3.4	11.0
	后	5.7	21.8	35.2	1.4	3.0	18.2	1.1	3.3	7.8
F4	前	1.4	3.0	11.8	1.4	2.6	6.9	1.4	2.6	7.2
	后	1.2	2.6	11.6	1.4	2.9	14.1	1.3	2.5	3.9
X1	前	1.5	4.7	39.0	1.4	3.9	32.4	1.4	4.3	36.3
	后	1.1	4.5	39.0	1.3	3.3	37.3	1.4	3.9	31.2

5 结 论

由于瓷器修复材料易于黄变且具有一定的毒性,选用水性高分子材料作为研究对象,可大大降低

所用材料对环境造成的污染。所选用的 4 种水性高分子材料中,对于水性木器清面漆和水性木器清底漆来说,浓度均不宜过高。浓度过高,作旧后颜色“泛青”,表现出粘接材料本身的颜色,水性木器清

面漆的最佳浓度范围为 11% ~ 25%, 水性木器清底漆的最佳浓度范围为 11% ~ 33%。对于水性氟碳乳液来说, 浓度过高, 易于“泛青”; 浓度过低, 干燥后表面易于开裂甚至颜料易于脱落, 水性氟碳乳液的最佳浓度范围为 25% ~ 33%。对于水性氟碳树脂 DF-01 来说, 浓度过高, 颜色易“泛青”, 且存在脱落现象; 浓度过低, 表面出现开裂且上色不均匀, 原因可能是由于该种材料粘结力比较低所致, 故不适合作为作旧用粘合材料。传统的硝基清漆, 随着稀释剂用量的增加, 颜色更加易于黄变。利用色差仪和光泽度仪表征其耐久性, 结果表明与传统材料硝基清漆相比, 水性木器清面漆、水性木器清底漆和水性氟碳乳液具有较好的耐热老化能力、抗氙灯老化能力和抗湿热老化能力, 有望解决瓷器文物修复材料易于黄变的缺陷, 具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 高国华, 崔远丽. 浅谈瓷器的修复工艺[J]. 价值工程, 2013(27): 323 - 324.
- GAO Guo - hua, CUI Yuan - li. Discussion on porcelain repair process[J]. Value Engineering, 2013(27): 323 - 324.
- [2] 李 刚, 李 良. 浅谈馆藏瓷器的修复方法[J]. 四川文物, 2002(2): 85 - 86.
- LI Gang, LI Liang. Discussion on the method of the porcelain repair [J]. Sichuan Cultural Relics, 2002(2): 85 - 86.
- [3] 吴启昌. “南海 I 号”两件出水瓷器文物的保护与修复[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 93 - 100.
- WU Qi - chang. Protection and restoration of two pieces of porcelain from the submerged “South China Sea I”[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016, 28(1): 93 - 100.
- [4] 庞倩华, 张艺博. 古陶瓷修复保护技术概述[J]. 陶瓷, 2017(1): 63 - 65.
- PANG Qian - hua, ZHANG Yi - bo. Overview of anient ceramic repair and protection technology[J]. Ceramics, 2017(1): 63 - 65.
- [5] 蒋道银, 罗曦芸, 刘 伟, 等. 古陶瓷修复仿釉涂料的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14(增刊): 92 - 99.
- JIANG Dao - yin, LUO Xi - yun, LIU Wei, *et al.* Glazed coation for old pottery mending[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2002, 14(Suppl): 92 - 99.

Research on the aging properties of adhesive materials used for porcelain restoration

ZHANG Hui, XU Fei, ZHANG Si - min

(Nanjing Museum, Nanjing 210016, China)

Abstract: The aging of materials used for porcelain restoration is important because of their effect on the subsequent preservation. Nitrocellulose varnish is a commonly - used restoration material, but is prone to yellowing, and its diluent is somewhat toxic and may cause pollution. In order to select environment - friendly and durable porcelain restoration materials, four water - based materials: waterborne fluorocarbon resin DF - 01, waterborne fluorocarbon emulsion, waterborne wood topcoat and waterborne wood undercoat were tested as adhesive materials on commercial porcelain samples. Traditional porcelain restoration methods were followed. After aging by thermal, hygrothermal and xenon arc processes, we characterized the resistance to aging of these materials by checking the differences in color and glossiness using a colorimeter and a vancometer, respectively. The experimental results showed that the resistance to thermal, hygrothermal and xenon arc aging was better for the waterborne polymer materials, in comparison with traditional nitrocellulose varnish. Because they are water - based, it is expected that they would also reduce the pollution problems of the traditional porcelain restoration materials. Therefore, the waterborne polymer materials have potential applicability.

Key words: Porcelain restoration; Aging treatment; Waterborne polymer materials

(责任编辑 马江丽)