

艺术品保护中的

高分子化合物

和玲 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

艺术品保护中的高分子化合物

和 玲 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

艺术品保护中的高分子化合物/和玲编著. —北京:
化学工业出版社, 2003. 10
ISBN 7-5025-4793-2

I. 艺… II. 和… III. 高聚物-应用-艺术-作品-
文物保护 IV. G264.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 085492 号

艺术品保护中的高分子化合物

和 玲 编著

责任编辑: 白艳云

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 关 飞

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/32 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 287 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4793-2/TQ·1817

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

近年来，随着学科间的日益渗透，保护学家一直在努力研究如何科学地、有效地利用现代技术和材料保护珍贵的人类文化遗存。古代艺术品的保护就是其中一例。就艺术品的保护技术而言，主要是移植或引进其他学科的技术成就，逐渐地充实和完善艺术品保护科学技术，其中，高分子材料越来越受到保护学家的关注。

高分子材料由于耐水、耐腐蚀、强度高、加工性能优良等特点，被广泛地以不同的形式用于古代艺术品的保护修复中，如表面防护剂、粘接剂、原位渗透加固剂、防霉剂、防锈剂等。最初的艺术品保护使用材料是一些天然材料。从 20 世纪 60 年代以来，保护学家以极大的热情将合成高分子材料投入使用，却并未考虑这些材料最初是为了其他研究目的而开发的。虽然古代艺术品保护中使用的高分子化合物品种不少，但成功的报道和良好的后期效果并不像预期的那样。这一方面是因为，过去人们对艺术品的保护意识还不十分清楚，只是在实践中逐渐摸索，尽管积累了一些单一组分和混合组分聚合物的应用经验，但却忽视了大多数保护中使用的商用聚合物的组成及性能。另一方面，在未充分了解聚合物特性的情况下进行使用，导致应用后的表面光泽与黏附强度及渗透程度很难达到统一，有时会受气候的影响发生变色、脱黏等现象。有些保护材料非但没有起到保护作用，应用后还会在艺术品表面形成鳞片状的剥落，甚至导致进一步风化劣变。

因此，艺术品的保护与高分子材料有着密切的关系。高分子材料的发展，在某种程度上，影响着艺术品保护材料和保护技术的发展。加强高分子材料科学家与保护学家之间的合作，

攻克艺术品保护中的难题，是值得推广和尝试的方法。

目前国内还没有专门介绍古代艺术品保护中高分子材料方面的书籍，为了使保护学家了解一些高分子化合物的基础知识，也为了使高分子科学家对艺术品保护中的高分子材料的特点有基本的认识，本书结合多年的工作实践和部分资料，在介绍高分子化合物特性的基础上，结合艺术品保护材料的特殊性，介绍了具有针对性的材料分析方法，全面、系统地介绍了古代艺术品保护中所涉及的天然高分子化合物和合成聚合物以及部分高分子化合物的分析结果。最后，结合实例，探讨聚合物保护艺术品的研究方法。

本书在编写过程中，得到西北工业大学材料学专业梁国正教授的大力支持，表示十分感谢。

由于水平有限，错误在所难免，敬请专家、学者、读者批评指正。

和 玲

2003 年 6 月

于西安交通大学

内 容 提 要

本书对艺术品保护中涉及的高分子化合物的特性、要求和种类及分析方法做了全面细致的介绍。全书共分为六章，以高分子化合物特性为基本点，围绕艺术品保护材料的特殊要求，着重介绍和讲述了高分子化合物与艺术品保护之间的关系、保护材料的特性、具有针对性的艺术品保护材料的分析方法、主要的天然高分子化合物和合成聚合物、部分高分子化合物的分析方法和结果、聚合物保护艺术品的研究方法。

本书适合于从事艺术品保护研究人员、文物保护工作者、对艺术品感兴趣的高分子研究人员、相关专业的技术人员和大专院校师生参阅。

目 录

第1章 古代艺术品保护与高分子化合物	1
1.1 概述	1
1.2 艺术品保护科学技术	2
1.2.1 概念	2
1.2.2 研究内容	5
1.3 保护材料运用原则及要求	7
1.3.1 整旧如旧、保持原状原则	7
1.3.2 消除隐患原则	8
1.3.3 保护材料可逆性原则	8
1.3.4 新技术新材料运用原则	8
1.3.5 保护材料要求	9
1.4 艺术品保护与高分子化合物	10
1.4.1 艺术品创作过程中的高分子化合物	10
1.4.2 现代保护材料与高分子化合物	11
1.4.2.1 表面防风化材料	13
1.4.2.2 加固保护材料	14
1.4.2.3 粘接保护材料	19
1.4.2.4 修补保护材料	20
1.5 高分子化合物保护艺术品的作用方式	20
1.5.1 成膜及粘接保护作用	20
1.5.2 原位加固中的材料复合作用	20
1.5.3 填充孔隙保护作用	22
1.5.4 反应聚合保护作用	23
1.6 保护用高分子材料的发展方向	23
参考文献	24
第2章 高分子化合物的成膜特性	27
2.1 高分子化合物的结构和形态特点	27

2.1.1	概述	27
2.1.2	天然高分子化合物与合成高分子化合物	28
2.1.3	高分子化合物的结构特点与性质	31
2.2	高分子成膜材料的使用状态——液态	35
2.2.1	表面现象及润湿	36
2.2.2	液态的稳定性	39
2.2.3	液态的流动性	40
2.2.4	油指数及临界浓度	42
2.3	高分子成膜——固态	44
2.3.1	物理变化成膜	44
2.3.1.1	溶剂挥发成膜	44
2.3.1.2	乳浊液干化成膜	46
2.3.1.3	熔化成膜	46
2.3.2	化学反应成膜	47
2.4	膜的光学性质	48
2.4.1	光泽	48
2.4.2	不透光性——掩蔽性	49
2.4.3	颜色	52
2.5	膜的机械性能	54
2.5.1	透气性——孔隙度	54
2.5.2	韧性(度)	54
2.5.3	柔性	55
2.5.4	粘接力	56
	参考文献	58
第3章	高分子化合物分析方法	59
3.1	概述	59
3.1.1	分离方法	60
3.1.2	高分子化合物的近代分析方法概述	62
3.2	气相色谱分析法	64
3.2.1	气相色谱仪	64
3.2.2	气相色谱分析原理	65
3.2.3	气相色谱法的定性和定量分析	67
3.2.3.1	基本术语	67

3.2.3.2 定性分析	69
3.2.3.3 定量分析	70
3.2.4 气相色谱分析的特点	72
3.3 裂解气相色谱分析法	73
3.3.1 裂解色谱基本原理及裂解机理	73
3.3.2 裂解装置	76
3.3.3 裂解色谱的特点	77
3.4 质谱分析法	78
3.4.1 质谱仪的构造及工作原理	79
3.4.2 质谱分析方法	83
3.5 裂解气相色谱-质谱分析法	84
3.5.1 裂解气相色谱-质谱联用仪结构	84
3.5.2 裂解气相色谱-质谱分析法	85
3.5.3 裂解气相色谱-质谱分析法在艺术品分析中的应用	87
3.5.3.1 在彩绘中胶黏剂分析中的应用	87
3.5.3.2 在颜料分析中的应用	89
3.5.3.3 在保护材料分析中的应用	93
3.5.3.4 在考古研究方面的应用	94
3.6 高效液相色谱分析方法	95
3.6.1 高效液相色谱法概述	95
3.6.2 高效液相色谱仪	96
3.6.3 高效液相色谱分析法的分类	99
3.6.4 高效液相色谱分析应用	101
3.7 红外光谱分析方法	103
3.7.1 红外光谱分析法简介	103
3.7.2 红外光谱仪及工作原理	104
3.7.3 红外光谱分析方法	105
3.7.3.1 光吸收基本定律——朗伯-比尔定律	105
3.7.3.2 定性分析	108
3.7.3.3 定量分析	111
3.7.4 傅里叶变换红外光谱仪	112
3.7.5 红外光谱分析的制样技术	113
3.8 核磁共振波谱分析法	115

3.8.1 核磁共振波谱分析法简介	115
3.8.2 核磁共振的基本原理	116
3.8.3 核磁共振波谱分析方法	118
3.9 其他分析方法	120
3.9.1 电子显微镜分析法	120
3.9.1.1 基本原理	120
3.9.1.2 在艺术品保护中的分析应用	123
3.9.2 示差扫描量热法	124
3.9.3 高聚物溶液与分子量	125
参考文献	127
第4章 艺术品保护中的天然高分子材料	130
4.1 概述	130
4.2 油和脂肪类材料	130
4.2.1 油和脂肪的组成	130
4.2.2 油和脂肪类材料的化学性质	131
4.2.3 干性油及半干性油	132
4.2.3.1 亚麻油	134
4.2.3.2 罂粟油	136
4.2.3.3 核桃油	136
4.2.3.4 蛋黄油	136
4.2.3.5 桐油	137
4.2.4 干性油的黄化	137
4.2.5 干性油的分析鉴定	138
4.2.5.1 干性油的热解气相色谱-质谱分析	138
4.2.5.2 干性油的 FTIR 分析	145
4.3 蜡类化合物	147
4.3.1 矿物蜡	148
4.3.1.1 石蜡与微晶蜡	148
4.3.1.2 从煤、褐煤、沥青及泥煤中提取的蜡	148
4.3.2 植物蜡	149
4.3.2.1 小烛树蜡	149
4.3.2.2 巴西蜡棕	149
4.3.3 动物蜡	150

4.3.3.1	蜂蜡	150
4.3.3.2	中国蜡	150
4.3.3.3	鲸蜡	150
4.3.3.4	羊毛脂	151
4.3.4	类固醇	151
4.3.5	蜡类化合物的分析鉴定	153
4.4	碳水化合物(糖类化合物)	153
4.4.1	碳水化合物与糖	153
4.4.2	多糖胶材料	156
4.4.2.1	阿拉伯胶或金合欢胶	156
4.4.2.2	黄蓍胶	157
4.4.2.3	果树胶	158
4.4.3	植物黏质材料	159
4.4.3.1	淀粉	159
4.4.3.2	糊精	161
4.4.3.3	半乳糖甘露聚糖(瓜耳胶)及葡甘露聚糖	162
4.4.4	纤维素衍生物	162
4.4.4.1	硝基纤维素	162
4.4.4.2	乙酸纤维素	164
4.4.4.3	纤维素醚	164
4.4.5	碳水化合物的分析方法	164
4.5	蛋白质类材料	167
4.5.1	明胶和动物胶	169
4.5.2	鱼胶	170
4.5.3	酪蛋白	170
4.5.4	蛋白	171
4.5.5	蛋黄	172
4.5.6	蛋白胶画法-胶画法	172
4.5.7	蛋白质的分析	173
4.6	天然树脂类	175
4.6.1	单萜烯	177
4.6.2	倍半萜烯	177
4.6.2.1	威尼斯松节油	177

4.6.2.2 斯特拉斯堡松节油	178
4.6.3 二萜烯	178
4.6.3.1 松香	178
4.6.3.2 山达脂	178
4.6.4 三萜烯	180
4.6.4.1 达玛树脂	180
4.6.4.2 玛蹄脂	181
4.6.4.3 榄香脂	181
4.6.4.4 柯巴脂	182
4.7 大漆类聚合物	183
4.7.1 漆树	186
4.7.2 生漆的化学成分	186
4.7.3 漆酚	187
4.7.4 生漆的成膜性能	189
4.7.5 漆膜的稳定性能	190
4.7.6 大漆的分析鉴定	191
参考文献	196
第5章 艺术品保护中的合成聚合物	197
5.1 概述	197
5.2 环氧树脂类材料	199
5.2.1 树脂保护艺术品的一般讨论	199
5.2.1.1 树脂黏度	200
5.2.1.2 固化剂选择	201
5.2.1.3 树脂应用技术	202
5.2.2 环氧树脂保护简介	205
5.2.3 环氧树脂组成	206
5.2.3.1 环氧组分	207
5.2.3.2 胺固化剂	212
5.2.3.3 稀释剂、增韧剂、填料	216
5.2.4 渗透加固保护	219
5.2.4.1 保护对象特性	219
5.2.4.2 聚合物迁移	220
5.2.4.3 颜色问题	224

5.2.4.4 抗生物降解作用	226
5.2.5 粘接保护	227
5.3 丙烯酸类树脂	229
5.3.1 聚丙烯酸类	229
5.3.1.1 丙烯酸聚合	229
5.3.1.2 聚丙烯酸物理性质	231
5.3.2 Paraloid B72	234
5.4 硅酸乙酯类	235
5.5 含氟聚合物	238
5.5.1 含氟聚合物特性	238
5.5.2 氟聚合物涂料研究状况	239
5.5.2.1 含氟丙烯酸类聚合物涂料	240
5.5.2.2 含氟聚醚(酮)类聚合物涂料	241
5.5.2.3 含氟硅化物涂料	241
5.5.3 氟聚合物在艺术品保护中的应用	242
5.5.4 四元含氟聚合物	244
5.5.5 含氟聚合物的性能表征	247
5.5.5.1 共聚物物理性能	247
5.5.5.2 共聚物结构特征	248
5.5.5.3 含氟聚合物成膜性能	250
5.5.5.4 玻璃化转变温度及接触角	252
5.5.5.5 膜的耐酸碱腐蚀性能	255
5.6 其他聚合物	257
参考文献	258
第6章 聚合物保护艺术品研究实践	264
6.1 概述	264
6.2 岩石矿物结构特征及组成	264
6.2.1 岩石样品	264
6.2.2 岩石结构特征分析	265
6.3 固化物的形成	269
6.3.1 聚合物加固体系及加固方法	269
6.3.2 固化物形成周期	270
6.4 固化物渗透深度	271

6.4.1	渗透深度及加固强度	271
6.4.2	渗透深度评估	272
6.5	水力学性能表征	276
6.5.1	孔隙度	276
6.5.2	持水量	277
6.5.3	毛细吸水和毛细渗透	277
6.5.4	水力学膨胀系数	278
6.5.5	颜色变化	279
6.5.6	抗水蒸气扩散系数	279
6.6	湿气的影响	280
6.7	加固强度及耐老化性能	281
6.7.1	加固强度	281
6.7.2	冻融老化对强度的影响	282
6.7.3	热膨胀对强度的影响	282
6.7.4	酸腐蚀对强度的影响	284
6.8	可溶盐对聚合物保护效果的影响	285
6.8.1	吸水及干化曲线	286
6.8.2	盐对干化曲线及临界含湿量的影响	287
6.8.3	吸湿对吸盐样块的影响	291
6.8.4	湿度循环变化中盐的风化	292
6.8.5	不同体系脱盐结果	294
6.9	酸碱对聚合物保护效果的影响	300
6.9.1	质量变化及外观特征	300
6.9.2	酸碱腐蚀后接触角变化	302
6.10	UV 光照对聚合物保护效果的影响	304
6.11	聚合物保护应用实例	307
6.12	加固保护效果评估	309
	参考文献	313
附录 1	环氧树脂固化剂缩写名称对照表	318
附录 2	环氧树脂稀释剂缩写名称对照表	319
附录 3	古代常用防霉药物的有效化学成分	320
附录 4	彩绘艺术品(壁画)的检测及处理程序	323
附录 5	大型石刻艺术品保护规范	326

第1章 古代艺术品保护与高分子化合物

1.1 概述

古代艺术品,是指考古学上的历史遗存。由于考古学上的历史遗存极其广泛,致使艺术品的种类繁多多样,小到馆藏的小型可移动艺术品,大到如教堂、石窟寺、古代建筑等不可移动艺术品。可移动艺术品分出土艺术品、传世艺术品、馆藏艺术品等,它包括不与古建筑或遗址链接的所有的艺术品,如绘画、雕塑、瓷器、古家具、纺织品、考古器物等。不可移动艺术品与周围环境有关,如古建筑、石窟寺、古遗址、古墓葬等。若按照艺术品的质地,还可分为有机质地艺术品:如皮制品、纺织物、纸制品、漆品、木制品、竹器;无机质地艺术品:如各类金属文物等、石雕、陶器、瓷器、各种玉器;复合材料类艺术品如壁画、泥塑等。

所有这些古代艺术品都是人类文化的遗存物,是历代先民创造的物质财富的精华。它作为历史文化的载体,是历史、文化艺术和科学史研究中极为重要的实物资料,也是科学发明和技术创新的借鉴与源泉。不仅能帮助现代人了解科技发展史、人类文明进程及历史演变过程,而且也是今日进行文化教育、爱国精神教育、革命传统教育等的极好物证。

古代艺术品的一个典型特征是,它是具有年龄、具有身体特征、具有“生命”的物体。之所以说它具有“生命”,是因为它在自然因素的作用下,会出现病变,即会产生某些风化特征,如裂缝、脱落、粉化、泛碱、起翘、空鼓、粗糙、霉变等,甚至濒临损毁。到目前为止,已有相当数量的国宝级的历史遗存或残损严重或即将毁灭甚至形存实亡。其中典型的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、出土纺织品与纸张类艺术品的变色糟朽、漆木器和竹器的干裂皱缩、金属器物的锈蚀等，大量珍贵的艺术品受到损害。

如何阻止这些古代艺术品的风化，以及如何使已经风化的艺术品能够长久保存，就显得十分重要。但由于构成各类艺术品的材料结构和特性不同（孔隙度、膨胀系数、吸水系数等不同），使得它们的保存状况及风化状况也不同；又由于艺术品本身存在的环境不同，相同质地的艺术品也会出现不同的风化状况。因此，并没有一种万全的方法来保护处理不同的古代艺术品，而是要针对不同质地、不同种类、不同风化状况及不同用途采取相应的切实可行的保护措施。

在进行合理的保护时，会涉及不同的保护材料。近几年，随着新材料及新技术的不断出现，保护学家一直在努力把近代的先进科学技术和新型材料用于古代艺术品的保护中。在这些新型材料中，高分子材料最为突出。由于它耐水、耐腐蚀、强度高、加工性能优良等特点，被广泛地以不同的形式用于艺术品的保护修复中，如涂料、胶黏剂、渗透剂、加固剂、防霉剂、防锈剂等，挽救了大批濒临毁灭的古代艺术品，并使一些珍贵的古代艺术品得以久远保存。

因此，古代艺术品的保护与高分子材料有着密切的关系。高分子材料的发展，在某种程度上，影响着艺术品的保护材料和艺术品保护技术的发展。

1.2 艺术品保护科学技术

1.2.1 概念

艺术品保护科学技术是自然科学中一门研究人类文化遗产在自身和外界因素影响下的质变规律，并用现代科学技术有效地防止或减缓其在自然环境因素作用下损毁的一门综合性科学应用技术。

从广义上讲，艺术品保护涵盖两个方面的内容：一是防止

社会因素直接或间接对其损毁，即通过科学管理、提高全民道德素质、增强保护意识等缩小人为因素的破坏。二是防止自然因素对艺术品的损毁，而自然因素的损毁又可分为突变性剧烈损毁与渐变性侵蚀损毁两大类。前者如地壳运动、火山爆发、地震、台风等自然灾害。后者如气候变化、温湿度变化、大气污染、粉尘、霉菌繁殖、紫外线照射等自然现象。在这些自然因素旷日持久的侵蚀作用下，发生物理、化学或生物的缓慢轻微反应，由表及里，先是外观形态逐渐变异，随之材质日趋劣化，最后导致艺术品损毁，直至其社会属性随着本身自然属性的消失而逝去。对于这类自然因素造成艺术品渐变性的侵蚀破坏，应采取传统工艺与现代科学技术相结合的手段，防止和减缓的损毁，从而达到科学保护的目的。

艺术品保护技术涉及很广泛的自然基础科学领域和专业技术知识，如化学、物理学、环境科学、地质学、矿物岩石学、生物学、铸造学等。从某种意义上来说，主要是将其他学科的技术成就移植或引进艺术品的保护领域，逐渐地充实和完善艺术品保护技术。

虽然艺术品保护科学技术属于自然科学的范畴，但它又与社会科学领域的博物馆学、历史学、考古学、艺术史、科学技术史等学科密切相关。因此它不仅是自然科学各学科间的边缘科学，同时也是自然科学与社会科学相互渗透的边缘科学。艺术品保护技术的特色使之区别于自然科学与社会科学的任何学科，是不能被其他学科所取代的独立学科。

因此，艺术品保护有它突出的四个特点：通过艺术品的保护，使自然科学与人文科学交叉渗透，相融于一体，在学术上具有综合性；艺术品保护不以推进某一学科或技术本身的发展为自己的功能，而是把自然科学中诸多学科的科学技术转化为艺术品保护科学技术，即通过艺术品保护本身原有的自然属性，从而保护艺术品本身原有的社会属性；艺术品保护科学研究的目的不在于发明创造一种新的材料或产品，而完全是为了