

# 高新材料在文物清洁、加固和保护工作中的应用研究

王 甦

(东海县博物馆, 江苏 连云港 222300)

**摘要:** 文物是人类宝贵的历史文化遗产和无价的社会经济资源。然而, 历史文化遗产总会不可避免地遭到损伤。这就需要我们借助各种新型方法来延缓文物的损坏, 通过开发多种高新材料来保护文物。在过去的几十年里, 材料科学的研究进展提供了多种有效的解决方案来对抗文物损伤, 我们在这里介绍了用于文物清洁、文物内部加固和文物表面保护的高新材料和其应用注意事项。从壁画、土质与陶质文物、纤维材料文物(纸, 木材)、石质文物和金属文物等不同材质的文物, 依次综述了纳米颗粒、凝胶、纳米结构流体、复合材料等功能材料体系, 也对高新材料的未来发展进行了讨论与展望, 概述了这一具有挑战性的领域的未来特点和趋势。

**关键词:** 高新材料 文物保护 文物修复 文物清洁 纳米技术 纳米颗粒 凝胶 微乳液

**DOI:** 10.12319/j.issn.2096-1200.2022.18.162

## 一、引言

文物是人类宝贵的历史文化遗产, 它是一种无价的社会经济资源。文物如果得到妥善保存和流通, 可以促进就业、旅游、社会包容和文化认同。不幸的是, 在漫长的历史长河中, 具有历史、艺术、科学和纪念价值的物质文化遗产难免损耗和遗失。环境因素(温度、光线、湿度)、人为因素(污染、破坏、错误的修复干预措施)、生物污染、自然灾害(洪水、火灾)和气候变化, 所有这些因素都可能威胁到文物的保护和传承<sup>[1]</sup>。然而, 随着现代社会科学技术的不断创新和发展, 通过各种高新材料、借助各种新型方法延缓文物的损坏越发具有可行性。与医学类似, 文物扮演着“病人”的角色, 科学技术为文物损坏的预防、诊断和补救保护提供了解决方案。很多研究都致力于更新“诊断”工具, 最新的研究成果就是使用人工智能监测文物的保存状态<sup>[2]</sup>。此外, 多种“预防”措施也已经得到了实践, 旨在最大限度地减少干预措施的必要性<sup>[3]</sup>。然而, 历史文化遗产总会不可避免地遭到损伤, 这就需要我们不断发展能够对抗特定损伤的高新材料。为了保护、保存和修复文物, 特异性、系统性、科学性、创新性的文物修复措施, 需要取代传统文物修复的方法。

根据已有的文献报道, 本文将重点介绍应用于文物清洁、文物内部加固和文物表面保护等工作中的高新材料, 从无机材料到有机材料, 依次探讨不同性质文物的清洁修复工作, 包括壁画、土质与陶质文物、纤维材料文物(纸、木材)、石质文物和金属文物, 并在最后就各种高新材料在未来的进一步发展与应用加以总结与展望。

## 二、文物清洁

文物清洁是文物保护工作中最重要的操作之一。除了恢复文物的美学外观外, 文物清洁对文物的保存也有许多积极作用, 因为污染物质不仅影响了文物信息的可读性, 还参与或诱发了文物表面材质的褪色或损坏过程, 对文物的组成成分造成不可逆的损害。文物表面的各种非必要物质, 包括土壤、灰尘、染料、先前用于文物修复的陈旧材料(黏合剂、清漆、保护层)等, 都需要定期清除<sup>[4]</sup>。文物清洁操作必须是有选择性的, 要确保只清除不需要的材料, 并且对文物材料本身无害。除此以外, 文物清洁操作也要具有生态兼容性和较低的毒性, 以避免对环境 and 操作人员健康造成影响。

传统的文物清洁方法是使用有机溶剂对污染物质进行溶解去除。但这种方法存在显著缺陷, 除了溶剂的毒性不可忽视以外, 还可能对文物安全产生影响, 更是可能在文物表面形成聚合物残留物, 进而需要进一步采取侵入式冲洗操作。最近, 纳米科学和材料科学在文化遗产保护领域的贡献, 克服了这些限制, 并为文物保护工作提供了先进的操作系统和操作方法, 彻底改变了文物清洁工作的局面。

### (一) 纳米结构流体

纳米结构流体是基于表面活性剂特殊性质而形成的胶体体系。高于临界浓度时, 水中的表面活性剂分子会自动组装形成胶束, 即纳米级超分子聚集体。该聚集体的疏水核可作为疏水小分子的增溶位点, 大大增加整个胶体体系对污染物质的溶解能力, 起到增溶作用。这一特性是表面活性剂溶液洗涤剂性能的基础。在表面活性剂水溶液中加入

入一种或多种有机溶剂会产生各种不同的胶体体系, 这些胶体体系根据组分的化学性质及其相对量的不同而不同, 并且对不同材质文物表面不同成分的污染物质产生影响<sup>[5]</sup>。

水包油 (o/w) 微乳液是其中最具代表性的一种, 它是由互不相容的水和有机溶剂组成的纳米级液滴, 通过表面活性剂分子 (如中长链醇) 使有机物质均匀分散在水连续相中。与传统清洁溶剂相比, 纳米结构流体减少了80%到95%的有机溶剂使用量, 这大大降低了清洁溶剂的毒性和其对环境的影响。而纳米结构流体与聚合物薄膜 (即黏合剂, 保护涂层, 固化剂等) 发生作用时, 纳米结构流体以膨胀软化的方式将聚合物薄膜完全地、安全地从文物表面去除, 而不是溶解它们, 可以有效避免聚合物材料被溶解时反向渗透和扩散到文物的多孔结构中。

## (二) 凝胶与高分子聚合物网络

表面材质敏感的文物清洁也可以通过将液体体系装载在凝胶和高黏性聚合物网络中来实现。凝胶或凝胶网络的高黏性有助于有效和均匀地黏附污染物质, 更能够轻松地、完全地对污染物质进行整块清除, 从而避免冲洗步骤可能导致的残留物。此外, 凝胶或凝胶网络也可以装载大量水包油 (o/w) 微乳液, 并以高度可控的速度控制它们的释放。传统的刚性多糖凝胶, 如琼脂糖, 可以避免部分残留问题, 但无法适用于具有不规则表面的文物。而多种基于化学 (共价键) 或物理网络 (分子间亲和力) 的高级胶凝材料可以满足以上要求。

用于艺术品清洁的化学凝胶PHEMA/PVP是一种由聚羟乙基甲基丙烯酸酯与聚乙烯吡咯烷酮线性链以半渗透的方式形成的化学网络。这些黏弹性水凝胶具有很高的保持性, 可以装载水溶液或水包油 (o/w) 微乳液, 以可控和安全的方式选择性地从水敏感表面去除污染物质或非必要的表面物质。这些化学凝胶通常是2mm厚的薄片, 使用后很容易被处理和移除。目前, 它们已被成功地用于清洁易碎的油画、壁画和各类纸制品。

另一类用于艺术品清洁的凝胶系统基于聚乙烯醇 (PVA) 的分散剂和凝胶, 这是一种绿色可持续的、具有生物相容性的3D物理网络。在配方中加入不同分子量和水解度的PVA可以增加PVA 3D网络的性能。例如, 与单一PVA凝胶相比, PVA/PVA双链网络能更均匀地适应不规则和有纹理的表面; 而加入低分子量PVA则可以获得具有海绵状互联孔隙的网络, 与单一pHEMA/PVP凝胶的孔隙相比, 前者的表面污垢吸收能力更强, 因为相互连接的孔隙可以捕获污垢颗粒, 并有利于它们通过凝胶网络迁移。水包油 (o/w)

微乳液和高保持性水凝胶的结合代表了当今最先进和有效的清洁解决方案, 可用于修复和保护。

## (三) 生物清洁技术

从21世纪初开始, 生物清洁技术作为一种安全且生态友好的方法, 通过优化微生物新陈代谢中的自然和生物反应为文物清洁做出了贡献<sup>[6]</sup>。通过将一定细胞密度的微生物悬浊液涂抹到文物表面, 利用其新陈代谢机制和营养摄取特点, 即可有针对性地去除不同类型的污染物和退变物质, 同时不伤害文物本身。这种方法可以从石器表面去除无机盐和黑色硬结物, 也可以从壁画中去除老化的有机化合物。目前, 生物清洁技术依然是一种新颖且具有争议的文物清洁替代方法, 此类清洁系统的可用性、安全性及其大规模的应用的能力仍然受到了质疑。生物清洁不仅要确保将特定的菌株放到对应的污垢上, 以避免错误的细菌会造成更严重的文物破坏, 此外, 分离菌株、进行DNA测序和转基因重组等步骤, 也在无形中增加文物清洁的成本。

## 三、文物内部加固

千百年外界环境、温度和湿度的变化常常对文物造成不同程度的老化和损害, 文物内部的力学性能通常也会显著恶化。这些过程可能导致图层面剥落或酥粉, 砂浆、石头和水泥起泡、分层或开裂, 天然纤维物质的弱化和撕裂。

### (一) 石质材料表面壁画的加固

历史上, 石灰是壁画制作最主要的原材料之一, 经常作为颜料或底色层来使用。壁画表面生成的可溶性盐结晶——石膏结晶, 是导致壁画表面图层面剥落或酥粉的主要原因。为了从剥落或酥粉的壁画中提取硫酸盐, 然后对壁画图层面进行加固, 文物学界主要使用一种利用文物制作的原材料来修复保护文物的方法<sup>[7]</sup>。该方法主要通过 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>混合溶液与微溶性的石膏结晶 (CaSO<sub>4</sub>) 反应, 进而产生的BaCO<sub>3</sub>和CaCO<sub>3</sub>固体起到加固作用。Ba(OH)<sub>2</sub>溶液渗入图层的孔隙中, 与空气中的CO<sub>2</sub>发生反应, 生成BaCO<sub>3</sub>填充间隙。

研究表明, 在混合溶液中添加短链醇作为保护剂, 且如果有有效物质的粒径更小时, 都可以有效增加与石膏结晶发生反应的活性物质的数量。故而实际加固工作中多添加有机溶剂作为保护剂, 且使用Ba(OH)<sub>2</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>纳米颗粒。Ba(OH)<sub>2</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>纳米颗粒散在有机溶剂中时, 要比分散在水中更加稳定; 而Ba(OH)<sub>2</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>纳米颗粒的粒径更小, 便可以更深地渗入到石质文物和壁画的孔隙中, 与CO<sub>2</sub>发生反应, 生成BaCO<sub>3</sub>和CaCO<sub>3</sub>以达到加固

的作用。这样既避免了无机材料反应速度慢、易滞留在文物表面形成硬壳的缺点，又有效预防了有机溶剂与文物原材料兼容性差、易于形成有机物残留的缺点。

### （二）土质、陶质材料的加固

陶质文物作为人类历史最早时期创造的信息载体，具有不可替代的历史、艺术和科学价值，但由于陶质文物本身原材料的性能限制，这种文物很难被保存下来。而以土质材料建造的历史建筑和考古遗迹经过千百年的环境变化，更是已经大多出现较为严重的机械性损伤，加固已成为土质、陶质文物保护工作中迫切需要解决的问题。

目前，比较有效的加固方法有两种<sup>[8]</sup>。第一种是在纤维素醚存在的情况下，制备Ca(OH)<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的水醇混合物。氢氧根和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒之间的反应可以形成水合硅酸钙，为破碎的土坯提供固结，从而增强其抗剥落、磨损和干湿循环的能力。另一种方法是在常温常压下，在硅烷偶联剂存在的条件下通过原位乳液聚合成功制备的聚丙烯酸酯和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒复合乳液，然后借助浸润、渗透等作用能够进入多孔性的陶质文物内部，从而形成无机-有机复合网络，并与陶质文物本身相互结合，形成一个整体。

### （三）混凝土材料的加固

混凝土材料的加固是一个新兴的研究领域，可用于由混凝土建造的历史纪念碑等文物建筑的保护干预工作。主要的加固方法有两种：对于损伤较小的文物，如分层和裂缝（间隙<1 cm），可以在水泥原有配方中加入无机物掺和料，即SiO<sub>2</sub>和纳米埃洛石装载苯并三氮唑以修复裂痕；对于其他受损伤的混凝土材料文物，则可以通过使用水合硅酸钙凝胶以浸渍法处理和加固文物，从而使降解的水泥间进行简单的兼容和有效的固结。

### （四）纤维材料的强化与脱酸

由酸性物质催化的降解反应通常会损伤纤维素纤维和胶原纤维制品，导致其pH值和纤维间原始机械阻力的降低。因此，脱酸，即纤维材料文物中的酸性中和，以及强化处理是加固修复过程中的两个关键步骤。

多年来，考古界提出了几种纸质文物的脱酸方法。例如，胶体土壤-碱性氢氧化物和有机溶剂中的碳酸盐已被用于调整纤维素纤维和胶原纤维人工制品（纸、木材、羊皮纸和皮革）的pH值。最近，核磁共振扩散法和弛缓法测量也显示了碱性纳米颗粒对酸性纸张的保护作用。

以此为基础，不同类型的高新材料被单独或混合使用，可以用于调整纸质文物pH值和或强化不同类型的纤维基材。例如，在三甲基硅基纤维素作为稳定剂的条件下，

Mg(OH)<sub>2</sub>纳米颗粒与六甲基二硅氧烷形成的复合物最近被提出用于纸张的脱酸和强化。其中碱性纳米颗粒中和酸性，三甲基硅基纤维素在老化后水解成纤维素，使处理过的纸张的抗拉强度提高约20%。此外，油酸接枝纤维素纳米晶体和碱性纳米颗粒的杂化体也被认为可以同时调节pH值并增强纸质文物的强度。纳米纤维素与油酸的接枝可以在乙醇中形成稳定的分散体，乙醇是一种可以安全地应用于水敏感纸质文物的溶剂，也可以与溶剂热反应获得的CaCO<sub>3</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>纳米颗粒混合。需要注意的是，这些混合物是触变性的，这使得它们不仅可以作为液体应用，必要时也可以作为凝胶状应用。这种体系应用在降解的纸质文物上，改善了其机械性能，也调节了其pH值。

浸过水的木材的加固工作需要考虑增加其抗弯强度和硬度。Cavallaro等人设计了一种纳米杂化材料，由聚乙二醇（一种传统加固剂）和填充Ca(OH)<sub>2</sub>的埃洛石纳米管组成。经过处理的样品中碱性物质的逐渐释放使酸性得以中和，而纳米杂化剂则充当强化剂，穿透木质基质并增加其抗弯强度和刚度。

## 四、文物表面保护

在文物表面添加涂料保护层来保护文物表面是修复工作中最传统的做法之一。然而，正如先前所讨论的，传统的清漆和涂料会老化，甚至反而会损伤文物本身。为了寻找保护文物表面免受污染物污染和腐蚀的替代材料，研究人员在过去几十年里开发了一系列新型材料。一种常见的方法是将无机纳米材料结合到聚合物基质中，以增强其性能。接下来，本文将列举应用于石头和金属文物保护的具体材料和方法。

### （一）石质文物和建筑表面的保护

由于大多数石质建筑处于户外环境中，常年遭受的风吹日晒雨淋和微生物侵蚀等环境因素便可能会对建筑表面产生永久性的损害。在这方面，诸如TiO<sub>2</sub>、Ag和ZnO等无机物的纳米颗粒，多年来一直在被研究应用于为石质材料提供保护。将纳米颗粒的活性材料与有机溶剂或聚合物混合，然后涂抹在建筑表面上，可以形成抗菌、抗风化的涂层。例如，Ag纳米颗粒与硅氧烷接枝剂混合后可以抑制细菌在塞茵娜大理石上的生存能力，而TiO<sub>2</sub>、Ag和ZnO纳米颗粒被加入各种硅烷/硅氧烷基聚合物基质中后，会具有保护和防污性能。研究表明，TiO<sub>2</sub>纳米颗粒因为具有较高的比表面积，所以能够将文物周围的有害物质吸附在其表面，并利用其光催化降解能力快速将有害物质分解。同时，TiO<sub>2</sub>纳米颗粒有较强的紫外线屏蔽功能，以避免紫外线穿透封护

层,进而保护石质文物。

也有学者使用多孔二氧化硅纳米颗粒设计了一种可控的释放系统,以保护石制品免受生物攻击。这些颗粒是在水包油(o/w)微乳液的辅助下,通过溶胶—凝胶法合成的。该系统中添加了一种商业生物杀菌剂Preventtol RI-80,然后被涂抹在降解的石板上。多孔颗粒中的杀菌剂以渐进和可控的方式被释放到石板表面,并随着时间的推移抑制细菌生长。

## (二) 金属制品表面的保护

金属制品的保存会受到由室外和室内污染物引发的腐蚀过程的威胁。例如,自古以来广泛使用的青铜器会受到所谓的“青铜病”的影响,导致呈绿粉状、疏松膨胀的铜锈,像瘟疫一样在铜器中传播和蔓延。一些绿色和可再生基质已被用于限制和逐步释放缓蚀剂。例如,壳聚糖基涂层中的咪唑盐已被用于保护青铜器<sup>[9]</sup>。也有学者利用含羧基的环保有机缓蚀剂对氨基苯甲酸和TiO<sub>2</sub>纳米颗粒,制备了透明无色、无毒无味的纳米杂化薄膜,应用于钢制品表面形成缓蚀剂储层,并在化学环境刺激下释放。研究发现,该缓蚀剂在吸收紫外线、耐蚀性及耐污性等方面均有显著改善。

## 五、结论与展望

为文物保护设计先进材料是一个巨大的课题,仍然存在许多挑战,也有很多未知的可能性等待我们去探索。尽管本文已经讨论了多种系统和应用,但由于文物种类和性质的各不相同,每一种文物又对应多种应用材料与保护方法,故而该领域的研究还远未结束。

文物保护与修复工作要体现绿色思想,充分利用先进科学技术与材料,采取无污染、无公害的绿色保护。室温离子液体、超临界和亚临界流体以及来自自然和可再生资源的溶剂是当前最具有前景的“绿色溶剂”,可用于文物清洁系统。基于以上事实,生物材料和天然材料也非常适合应用于文物加固,可以作为固结剂、凝胶或保护涂层的主要选择。上文提到的壳聚糖是一个典型的例子,但许多其他植物来源的天然糖类或蛋白质也可以考虑。

文物保护和修复材料的另一个关键特点是纳米技术的广泛运用。纳米颗粒在文物保护和修复方面的潜力已经得到了证实,它们具有固化分解材料、自我清洁、优化材料表面或作为生物杀菌剂以减少生物腐蚀等作用。

综上所述,我们可以发现,文物保护与修复的主要的趋势是要设计研发绿色环保、适应现代科技发展的方案。除此以外,文物保护工作更需要不同学科的科学工作者加入进来,共同努力。目前,对于系统性、科学性的文物保护工作研究仍然处于起步阶段,而文物保护和修复的工作已经迫在眉睫。我们希望越来越多的研究者将投身于文物保护工作,也会有越来越多的高新材料与先进技术得到研发并投入保护我们的文化遗产。

## 参考文献

- [1]李耀华.纸质文物保护修复的传统及现代技术研究[J].文物鉴定与鉴赏,2021(4):88-90.
- [2]陈姝聿.浅析博物馆文物的数字化保护与管理[J].中国民族博览,2020(14):222-223.
- [3]朱守军.馆藏文物预防性保护措施分析[J].神州,2020(8):49,51.
- [4]牛贺强,武发思,王丽琴等.凝胶材料在文物表面污渍去除中的研究进展[J].应用化学,2021,38(11):1441-1453.
- [5]赵丹丹,成倩,郭宏.微乳液在清除文物失效保护材料中的应用研究——以壁画清洗为例[J].国家文化遗产,2020(4):83-88.
- [6]沈依嘉.石质文物和壁画表面的生物清洗:最合理的应用方式[J].文物保护与考古科学,2017(3):13.
- [7]代亮.文物建筑加固修缮的策略与方法[J].砖瓦世界,2021(15):312,314.
- [8]王晓磊.陶器文物修复技术探究[J].文物鉴定与鉴赏,2021(22):81-83.
- [9]梁宏刚,王贺.青铜文物保护修复技术的中外比较研究[J].南方文物,2015(1):81-88.