

纳米技术在文物保护中的应用探索

杜嘉鸿¹, 翟秀静¹, 陈兰云²

(1. 东北大学 辽宁 沈阳 110004; 2. 金华职业技术学院 浙江 金华 321017)

摘要 探讨了将纳米材料和纳米技术用于文物保护的可行性, 主要涉及纳米-有机高分子涂层和无机高分子的纳米薄膜的性能, 同时论述了纳米技术用于石窟的崖体缝隙的灌浆技术的可能性。

关键词 纳米材料 纳米技术 文物保护 灌浆

中图分类号: TB383 J323; TU472.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-3746(2002)02-0005-03

Research on Application of Nano Technology in Cultural Relic Preservation/DU Ja-hong¹, ZHAI Xiu-jing¹, CHEN Lan-yun²(1. Northeastern University, Shenyang Liaoning 110004, China; 2. Jinhua Vocational Technology School, Jinhua Zhejiang 321017, China)

Abstract: The paper studies the possibility of using nano materials and nano technology in the cultural relic preservation. The properties of two nano materials are discussed, which are the nanocoating of organic polymer and the nano membrane of inorganic polymer. The paper also discusses the possibility of the nano technology used for the pulp grouting of grotto crack.

Key words: nano technology; nano materials; relic preservation; pulp grouting

1 概述

我国是历史悠久的文明古国, 各种石刻、石雕等文物既是国家的宝贵财富, 又是不能再生的无价的文化遗产。这些石质文物大部分暴露在自然界的风化环境中, 尤其是现代工业和旅游事业带来的污染对石质古迹和文物的侵蚀更加严重, 保护措施必须迎头赶上, 否则许多珍贵纪录将不复存在。

保护环境, 减少污染无疑是根本措施, 但目前不可能一下子完成, 同时也不可能将文物转移到无污染的地区。因此, 目前主要是采取措施减少和防止石材文物继续遭受损失。

目前采取的主要保护措施是:

(1) 用固体石蜡作保护剂, 阻隔水和有害物质进入文物, 它的缺点是石蜡吸附灰尘, 持久性差;

(2) 用无机保护剂填塞石材微孔并产生阻挡层, 它的弱点是如果无机保护剂的结构与文物的材质不相容会加剧破坏;

(3) 用有机聚合剂形成的有机高分子膜来阻止有害物质保护文物, 由于有机高分子膜具有粘合性、防水性、抗酸性和渗透性, 应用比较广泛。有机高分子膜的缺点是其寿命短, 同时无法阻止来自地下、内

部和相依物体的可溶性盐随水分和潮气的移动造成的对文物的破坏。

综上所述, 石质文物的防护需要科学的分析和慎重的处理, 否则引起的破坏更可怕。文物表面防护与地下防水防渗的结合, 石材文物内部的水分与表面喷注涂层的透气性相适应, 文物材质与表面防护剂性质的相容以及表面保护涂层与当地环境的相符都是重要因素。客观、科学并全面地实施保护措施, 才能起到保护文物的作用。

2 纳米材料可作为石质文物的新型保护层材料

纳米材料科学是 20 世纪 90 年代兴起并迅速发展的一门新科学。纳米材料的尺寸范围是 1~100 nm, 即 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m。这个尺寸与电子的德布洛意波长、超导相干波长和波尔半径相近, 表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等, 导致纳米材料的光、热、电和磁等物理性质与宏观材料相差甚远。

作为保护层材料, 它具有特殊的优势。

2.1 超双亲界面物性

某些纳米材料与高分子聚合物经过特殊复合

收稿日期: 2001-05-15

作者简介 杜嘉鸿(1923-), 男(汉族), 浙江东阳人, 东北大学教授, 矿山建筑专业, 研究生, 从事注浆治水、岩土加固理论与实践的科研与教学工作, 辽宁省沈阳市望湖路 19-3-211 (024)83682445; 翟秀静(1951-), 女(汉族), 辽宁鞍山人, 东北大学教授, 有色金属冶金专业, 博士, 从事有色金属的湿法冶金及纳米粉末材料的结构、性能及制备技术的研究工作, 辽宁省沈阳市东北大学材料与冶金学院 (024)83687729; 陈兰云(1964-), 男(汉族), 浙江盘安人, 金华职业技术学院建筑系系主任, 副教授, 矿山建筑专业, 硕士, 从事土木建筑、岩土工程和注浆技术的教学与科研工作, 浙江省金华市宾虹路 (0579)2392839。

后,其表面具有特殊的物理化学性能,例如同时疏水和疏油,这称为超双亲界面特性。这种性能可用于保护文物不受污染。

超双亲界面特性来自于纳米材料的表面效应——纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的减少而急剧增大后引起性质上的变化。纳米粒子尺寸小,表面积急剧变大,导致表面能和表面结合能迅速增加。同时由于表面原子周围缺少相邻原子,存在许多悬空键,容易与其它原子相结合而稳定下来,故具有很高的化学活性,于是纳米粒子具有高吸气体和高混合性的特点。吸附在纳米粒子表面的气体分子相当于一层稳定的气体薄膜,使油和水无法在材料的表面展开而使纳米材料表面呈现双疏性。

在文物表面喷注涂上纳米材料性质的涂层,将会使来自天然的、人工和各种场合的油滴、水滴和气体无法在文物表面铺展,消除了酸雾、水雾和有机物的侵蚀。

2.2 耐紫外线和抗老化特性

耐老化性能是纳米粒子作为表面涂层材料的又一优势,紫外线是造成表面老化的重要因素。

紫外线是一种比可见光短电磁波,其波长介于200~400 nm。紫外线的波长越短,能量越强,其危害也越大。纳米粒子对紫外线的屏蔽以散射为主,粒径是影响散射能力的重要因素之一。下面的公式可以作解释:

$$d = \lambda / (2.1(\eta_p - \eta_b))$$

式中: d ——散射效率最大的粒径; λ ——入射光波长; η_p ——分散质的折射率; η_b ——分散介质的折射率。

不同粒径的纳米粒子可以散射不同波长的紫外光。选择合适的纳米粒子用作分散质,选择合适的高分子材料作为分散介质,可以达到使文物表面耐紫外线抗老化的作用。

2.3 透明及防遮盖特性

纳米非金属材料具有透明性,它的加入不会遮盖文物。

研究表明,在涂层材料中加入0.2~0.3 μm 的粒子,涂层具有吸收紫外光的能力,但具有遮盖性;涂层材料中如加入小于0.1 μm 的粒子,就出现了光转移,增加了吸收紫外光的能力,但到了纳米级,则没有遮盖性,它可透明可见光及散射波长更短的紫外光。例如10~50 nm的 TiO_2 粒子,就具有这种特性。

我们采用自蔓延方法制备的 TiO_2 、 Al_2O_3 等纳

米粒子,粒径一般在80 nm以下,用于制备的涂层可显示出本体材料的真实面貌。可用于涂层的纳米粒子还有 ZnO 和 SiO_2 等。

2.4 增强、增韧性能

聚合物中加入纳米无机粒子,实际上起到蓄能作用。同时纳米粒子的表面缺陷使得分子链间有较强的范德华力,如果纳米无机粒子进入聚合物分子的缺陷点,还会使基体的应力集中发生改变,因此它将会起到增强和增韧的作用。

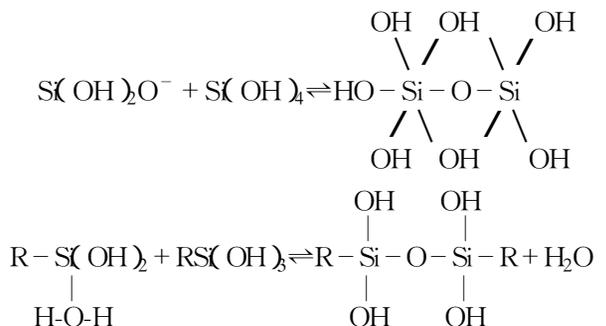
纳米无机粒子需要均匀而个别地分散在聚合物中,并且二者有良好的界面结合,才会产生明显的增强和增韧作用。分散在其中显得非常重要。研究表明,简单将无机纳米粒子和高分子聚合物相互混合,会导致纳米粒子分散不均匀,从而无法达到预期效果。最好的办法是对纳米粒子进行表面改性,如何减少表面能成为重要课题。

研究结果表明,保护文物所用的无机纳米粒子的种类、形状、粒度、用量、表面特性、分散状态等因素都会起重要作用,但最有影响力的是纳米粒子在聚合物中的分散状态。

2.5 耐腐蚀抗氧化性

在聚合物中加入纳米粒子用于文物保护具有许多优异的性能,它有希望用于石质文物的保护。但高分子聚合物自身的性能也很重要。高分子聚合物通常指有机高分子聚合物,它的抗氧化、耐腐蚀性会影响防护性能。如果采用无机高分子的纳米膜材料取代有机高分子,不仅会解决使用寿命问题,而且会解决无机纳米粒子在有机高分子中的分散问题。从这一观点分析,高分子无机膜作为石质文物的保护材料将会更有意义。

采用溶胶-凝胶法可制成多种氧化物薄膜,其中比较成熟的有Si、Al、B、Ti和Fe的氧化物高分子膜。以Si为例,硅酸聚合物反应逐渐形成聚合物粒子,生成稳定的溶胶,颗粒进一步交联形成三维网络结构而生成凝胶。



3 纳米材料用于文物的岩体裂隙注浆

砂砾岩和石窟岩裂缝注浆,是我国石窟加固工程方面近几年发展起来的加固技术。我国的石窟就其岩体性质来分,主要为砾岩型、砂岩型、灰岩型和结晶岩型等,其中绝大部分石窟是砂砾岩型。由于重力和自然风化的作用,岩体上产生了许多裂缝。同时大部分裂隙与崖体平行,非常容易使岩体坍塌。

在石窟加固工程中,对岩体裂隙一般都采用化学注浆的方法进行加固,这样可使开裂的崖体粘合在一起,使其完整。对灰岩和砂岩裂隙,化学注浆主要采用环氧树脂、丙烯酸酯类高分子材料,这在许多工程都取得了成功。但是对于强度较低的砾岩,由于风化严重,裂隙中充满了无法清除的沙土和碎石,我们往往采用无机浆液,如 PS-F(硅酸钾-粉煤灰)浆液等。

在纳米技术和纳米材料迅速发展的时代,用纳米材料取代或用纳米技术改进这种灌浆技术,将会取得更好的效果。

3.1 添加纳米粒子的有机高分子材料

在现在采用的环氧树脂、丙烯酸酯类高分子材料中加入无机纳米粒子,可以增加注浆材料的附着

力、防腐防污染的能力,会使这种技术的应用更广泛。

3.2 超细超微无机注浆材料

对于不适用有机高分子注浆的体系,可以用已批量生产的 MC 型超细水泥等材料取代 PS-F,直接用于注浆。也可以在原有的 PS-F 材料中掺入部分纳米材料,这样将使灌注的材料与基体更紧密的结合,增加寿命并提高耐腐蚀抗氧化能力。

参考文献:

- [1] 翟秀静,周亚光. 纳米材料及制备技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨出版社,1997.
- [2] 张东坚. 碳酸盐石质文物表面防护中的新材料[J]. 石材,1999,(12).
- [3] 李最雄. 砂砾岩石窟岩体灌浆的进一步研究[A]. 全国首届岩石锚固与注浆学术会议论文集[C]. 乌鲁木齐:新疆科技出版社,1995.
- [4] 丁浩. 纳米材料及其技术在涂料产业中的应用[J]. 中国粉体技术,2001(7).
- [5] 刘伯元. 超细粉碎技术在建筑、建材工业中的应用[J]. 中国粉体技术,2001(5).
- [6] 刘伯元. 非金属纳米材料[J]. 中国粉体技术,2001(5).
- [7] 杜嘉鸿,陈兰云. 岩土注浆理论与工程实例[M]. 北京:科学出版社,2001.

“山西省地质学会探矿工程专业委员会 2002 年工作会议”在太原召开

2002 年 1 月 20 日,山西省地质学会探矿工程专业委员会在太原市召开了“山西省地质学会探矿工程专业委员会 2002 年工作会议暨岩土钻掘技术及工作经验研讨会”。来自省地质学会的领导,省内地矿、冶金、煤田、建设、水利、电力系统的领导、专业学会的老委员和生产一线的企业负责人、优秀青年科技工作者以及金牛集团郑州勘探机械厂、上海探矿机械厂的代表共 50 多人参加了会议。

开幕式由省地质学会第三届探工专委会主任委员武振威同志主持,省煤田地质局副局长、省地质学会第三届探工专委会副主任委员邓祖樟同志致开幕词,省地质学会秘书长李凤德同志代表省地质学会讲了话,并传达了省地质学会理事长陈平的祝贺,省地勘局副局长翁金明同志致了欢迎词。煤田地质局邓祖樟副局长、冶金三勘局副局长、冶金岩土总公司总经理袁明同志也莅会并作了热情洋溢的讲话。冶金三勘局副局长、省探工专委会副主任委员刘大群同志作了“山西省地质学会第三届探矿工程专业委员会工作报告”。探矿工程界的老同志、老委员王树德、杨树槐、赵培仁、姜成山等也出席了会议。

大会完成了探工专委会的换届工作,共有 36 名同志组成新的委员会,其中老委员 2 名,新委员 34 名。本届委员会发展吸收了一批年青的优秀企业骨干分子,从年龄结构、知识结构和思想观念上进一步适应了当前需要。通过全体委员的协商选举产生了由武振威为名誉主任委员,翁金明任主任委员,刘大群、邓祖樟、袁明、袁新文、李正刚、王平任副主任委员并组成的常务委员会,王平兼任秘书长。王平同志受委员会的委托传达介绍了全国探矿工程专业委员会 2001 年 10 月在宁波市召开的换届及学术交流会议情况,并对“山西省地质学会探矿工程专业委员会简则”文件的形成做了详细的解释。

冶金岩土工程经明、省煤田地质局勘探处处长袁新文、省

地勘局工勘处处长王平、省勘院副院长来凤芷、省煤田 229 队副队长杨俊师、省吉通电力发展有限公司总经理和建刚、省基业基础公司总经理史庆红、省电力勘测设计院勘测处处长李建春、省地建总公司总经理王东升、省水利厅副院长安民等同志代表各自的企业向与会代表们做了详细的汇报。一些委员代表还对学会的工作、发展方向、职能提出了建议,并寄予厚望,总结归纳有以下几方面的内容:

一、学会工作要经常性地开展,以前的活动相对较少,落后于其他省专业学会,通过这次会议要彻底改变这种被动局面,作为新的起点,专业学会要真正为大家做些实事。

二、在省局之间、省内各系统之间、部门之间的联系和沟通,只有通过专业学会来完成,随着市场经济的发展,竞争日趋激烈,只有加强联系共同发展才能在当今社会中立于不败之地,专业学会的作用显得愈来愈重要。

三、通过专业学会经常地组织专题讨论会、培训班,交流和传递岩土钻掘工程技术信息,推进我省岩土钻掘技术进步及推广应用探矿新技术、新工艺等。

四、“探矿工程专业委员会”的名称最好能变更一下,与“岩土”结合起来,这样才能适应新形势和环境领域也会扩大,提高专业学会的凝聚力和号召力。

大会最后由省地勘局副局长、山西省地质学会第四届探矿工程专业委员会主任委员翁金明同志做了总结,他从“设备状况、人才培养、管理和市场经济”4 个方面详细分析总结岩土钻掘工程方面的状况,充分肯定了探矿工程专业委员会的作用,提出了专业学会今后的发展方向,鼓励委员们在当前困难的形势下,振作起来,发挥作用,为自己的企业发展做出贡献,同时也祝大家身体健康,工作顺利。

(山西省地质学会探矿工程专业委员会秘书处 供稿)