DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.20251228003

氟化硅氧烷/纳米二氧化硅石刻防水材料的兼容性*

郭 郎[1]，张佩悦[1]，王丽琴[1]，王乐斌[2]，郑利平[1,3]，赵 星[1]

(1.中国—中亚人类与环境“一带一路”联合实验室,文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室,西北大学文化遗产学院,陕西 西安 710027；2.山东省文物保护修复与鉴定中心,山东 济南 250109；3.重庆师范大学历史与社会学院,科技考古与文物保护技术实验室,重庆 401331)

摘要: 超疏水材料因疏水性优异而具有应用于石刻防风化保护的潜力,但其与文物基底的兼容性研究尚不充分。本研究评估了氟化硅氧烷/纳米二氧化硅超疏水材料(F/Si材料)与砂岩基底的兼容性,重点考察了化学组成、物理结构及处理工艺对基底的影响。结果表明:砂岩基底主要成分为石英、方解石和钠长石等矿物,与F/Si材料(以纳米SiO_2和有机硅氧烷为主)在化学组成上具有相似性;两者均为颗粒状堆积结构,且F/Si材料颗粒尺寸显著小于砂岩孔隙,有效避免了孔隙堵塞。F/Si处理后形成均匀防水层,渗透深度为0.9～2.2 mm;处理砂岩、拓片、陶罐及壁画等样品的色差$\Delta E<5$,满足文物处理要求;水抑制效率达96.12%,透气性保持为原砂岩样块的78.16%。该材料可通过喷涂等简便工艺应用于多种材质、形态的文物表面。综上,F/Si材料与砂岩基底兼容性良好,符合文物保护处理标准,本研究为兼容性评估提供了系统化方法。

关键词: 兼容性；石刻防风化；防水材料；氟化硅氧烷；纳米材料
中图分类号: K854.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1672-2132(2026)05-0940-11

Compatibility of Fluorinated Siloxane/Nano-silica Waterproofing Materials for Stone Relics

GUO Lang[1], ZHANG Peiyue[1], WANG Liqin[1], WANG Lebin[2], ZHENG Liping[1,3], ZHAO Xing[1]
(China-Central Asia “the Belt and Road” Joint Laboratory on Human and Environment Research, Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation, School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi′an 710127, China; 2. Shandong Provincial Cultural Relics Conservation, Restoration and Identification Center, Ji′nan 250109, China; 3. Key Laboratory of Archaeometry and Cultural Relics Preservation, College of History and Society, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Superhydrophobic materials exhibit promising potential in the protection of stone relics against weathering due to their excellent hydrophobicity. However, their compatibility with cultural heritage substrates remains insufficiently investigated. This study evaluated the compatibility between a fluorinated siloxane/nano-silica superhydrophobic material (F/Si material) and sandstone substrates, focusing on the effects of chemical composition, physical structure, and processing on the substrates.

* **收稿日期:** 2025-12-28;**修回日期:** 2026-03-13
基金项目: 国家自然科学基金项目(52203126)、全国考古人才振兴计划(2025-207)、甘肃省科技计划项目科技重大专项计划(25ZDFA014)、西安市青年人才托举计划项目(0959202513200)、中国—中亚人类与环境“一带一路”联合实验室开放课题(2024KGFR13)资助
作者简介: 郭郎(1997—),男,讲师。主要从事文物保护材料研究。E-mail:guolang@nwu.edu.cn
通信作者: 王丽琴(1961—),女,教授,博士。主要从事文物保护研究。E-mail:wangliqinnwuedu@163.com

The results demonstrated that the primary components of sandstone substrates—quartz, calcite, and albite—exhibited chemical compositional similarity with the F/Si material, which comprised nano-SiO_2 and organosiloxane. Both the substrate and material displayed particulate stacking structures, and the particle size of the F/Si material was significantly smaller than sandstone pore sizes, effectively preventing pore blockage. A uniform waterproofing layer formed after F/Si treatment, achieving a penetration depth of 0.9-2.2 mm. The color differences ($\Delta E < 5$) of treated sandstone, rubbings, pottery, and mural samples met the requirements for cultural heritage treatment. The material achieved a water inhibition efficiency of 96.12% while retaining 78.16% of the original sandstone sample′s air permeability. The F/Si material can be applied to the surfaces of cultural relics of various materials and morphologies through simple processes such as spraying. In conclusion, the F/Si material exhibits excellent compatibility with sandstone substrates, meeting the criteria for cultural heritage preservation treatment. This study provides a systematic methodology for compatibility evaluation.

Keywords: compatibility; protection of stone relics against weathering; waterproofing materials; fluorinated siloxane; nanomaterials

0 引 言

露天石质文物的防风化保护是文物保护领域的重要挑战，水分渗透是导致石质文物风化的主要因素之一[1-4]。水分主要来源于降雨、地下水毛细作用及大气凝结等[1]。应用保护性涂层材料可有效降低降雨对石质文物的侵蚀风险[5]，然而传统防水材料如有机硅[6]、有机氟[7-8]及丙烯酸树脂[9]等疏水性能有限，难以阻止液态水在表面的浸润与粘附[10]。近年来，水滴在荷叶表面滚落的现象引起了广泛关注，该现象被定义为“荷叶效应”[11]，其典型特征为表面极度疏水且水滴无法润湿表面而自发滚落。仿生“荷叶效应”制备的超疏水材料具有极低的润湿性和粘附性，为解决降水等自然侵蚀露天石刻的问题提供了新思路。

基于仿生荷叶表面微纳粗糙结构与疏水蜡质涂层的原理，文物保护工作者已开发出一系列超疏水防风化材料。P.N. Manoudis等[12-14]通过聚合物与商用纳米粒子的共混分散工艺，制备了均匀分散体系并喷涂于石质文物表面进行保护处理。所选用的聚合物通常具有低表面能特性，包括有机硅[12-14]、聚甲基丙烯酸甲酯[14]、全氟聚醚[15]及聚苯乙烯[12]等；而纳米材料则涵盖SiO_2[13-14,16]、Al_2O_3[16]、SnO_2[12]、ZnO[12]和TiO_2等。Y.J. Cao等[17]通过3-氨丙基三甲氧基硅烷与酰基末端功能化全氟醚的一步酰胺化反应，成功制备了含硅氧烷末端的全氟醚化合物，并应用于砂岩表面。含氟化合物的相分离行为形成了长约10 μm、宽约2 μm的粗糙结构，最终表面展现出疏水、疏油的全憎液性及自清洁性能。近期，本团队采用一步超声分散工艺制备了十二烷基三甲氧基硅氧烷-SiO_2-TiO_2材料，其中仅0.01 wt%的TiO_2即可屏蔽90%以上的紫外辐射[6]。本团队研发的全氟癸基三甲氧基硅烷-SiO_2材料，由于含氟硅氧烷、SiO_2与砂岩基底均含有Si—O—Si结构，成分的相似性显著增强了材料与基底的兼容性，最终表面接触角达154.7°，滚动角仅为1.7°[7-8]。F. Elhaddad等[18]对Carteia罗马考古遗址砂岩在海边和工业区极端环境下的超疏水材料进行了长期现场评估，结果显示暴露一年后超疏水材料仍保持良好的防护性能，这主要归因于其较大的渗透深度。

当前超疏水防风化材料的研究主要聚焦于疏水性能与耐久性评估[6-7,17,19-21]，已取得显著进展。在此基础上，深入研究超疏水材料与文物基底的兼容性将有助于推动材料在文物基底的实际应用。保护材料与文物基底的兼容性评估主要涉及色差、透气性及毛细吸水效率等参数。目前，多数研究[6-8,12,17]已评估了材料引起的色差，对于湿化学方法制备的涂料或涂料/纳米粒子配方，色差通常处于文物保护允许的范围内($\Delta E \leqslant 5$)[8,17]；但对于最常用的商用纳米粒子/有机涂料配方，色差几乎均超过允许范围，导致表面泛白现象[15,22-25]。此外，理想的石质文物防风化材料应具有透气性，防止堵塞孔隙影响文物内外水蒸气交换，保持石材的“呼吸性”。同时防风化材料还应防止雨水渗透等作用造

成表层风化。但仅有少数研究关注了材料的透气性与毛细吸水性能[22,26-28]，研究表明超疏水材料可显著抑制毛细吸水同时保持一定透气性。总结来看，目前超疏水材料兼容性研究呈现分散化特征，仍需进一步系统化。

作者认为，材料与文物兼容性需从三方面理解：(1)材料与文物基底的化学组成与物理结构的匹配程度；(2)材料处理对基底的影响，如渗透深度、固含量、色差、毛细吸水率、透气性及操作简便性等；(3)材料在热、冻融、水盐、酸雨及紫外辐射等老化作用下对基底的长期兼容性。

本文从化学组成、物理结构及材料处理对基底的影响等多维度系统探讨了氟化硅氧烷/纳米二氧化硅石刻防水材料与文物基底的兼容性，旨在完善兼容性评估方法体系，为保护材料在文物上的实际应用提供理论依据与实践指导。

1 实验部分

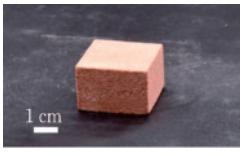
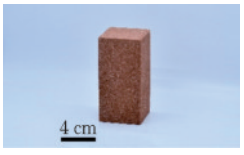
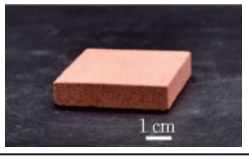
1.1 样品

文物样品：象牙残片、古代漆皮残片、灰陶胎、汉代陶罐由西北大学文化遗产学院提供。所有文物样品无处理直接使用，均回收保存。

模拟样品：红砂岩购自西安市大明宫建材市场，将砂岩切割成不同规格，实验前用蒸馏水洗净表面，110 ℃烘干后用于不同测试(表1)。

表 1 实验用红砂岩规格

Table 1 Specifications of red sandstone samples used in experiments

样品规格长×宽×高/(mm×mm×mm)	测试项目	样品照片
30×30×20	颜色测试	
50×50×100	毛细吸水测试	
45×45×10	水蒸气透过率测试	

模拟壁画由玻璃纤维布作为支撑体、石灰作为地仗层、使用国画颜料绘制画面层，画面大小约为24 cm×24 cm，画面内容为山西芮城永乐宫壁画局部图。拓片为宣纸材质，使用市售墨水，画面大小约为34 cm×66 cm，拓片内容为星云大师题字。黄土样块由采集到的天然土块磨制而成。家蚕丝织物、棉织物、含棉化学纤维织物裁剪为合适大小后使用。

1.2 试剂

所用实验试剂如下：蒸馏水(18.25 MΩ·cm)由实验室自制，乙醇(AR)购自天津富宇精细化工有限公司，盐酸(36%～38%)购自国药集团化学试剂有限公司，1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三甲氧基硅烷(PFDMS,98%)和疏水型气相二氧化硅(150 m^2/g, 7～40 nm)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，溴酚蓝(AR)购自天津福晨化学试剂厂，硫酸钾(AR)购自天津北联精细化学品开发有限公司。纳米粒子使用前110 ℃真空干燥2 h以去除吸附水；其余试剂无处理直接使用。

1.3 仪器

GN-20Pro投入式超声棒(100 W, 36 kHz，深圳重子声学科技有限公司)，LUMOS显微傅里叶变换红外光谱仪(Bruker, Germany)，VS 450非接触式分光光度仪(X-rite, USA)，Apros S场发射扫描电子显微镜(Thermo scientific, USA)，D8 Advance X射线衍射仪(Bruker, Germany)，S8APO光学显微镜(Leica, Germany)。

1.4 制备方法

传统防水有机氟材料的制备。使用移液枪移取500 μL的30 g/L PFDMS防水材料滴涂于基底(30 mm×30 mm)，共滴涂两次，涂层记为F。

超疏水文物保护涂层的制备。将0.06 g疏水纳米SiO_2(2 g/L)和0.9 g PFDMS(30 g/L)加入30 mL乙醇中。使用投入式超声棒在冰浴中超声30 min使其充分混合并分散。移取500 μL分散液滴涂于砂岩基底(30 mm×30 mm)，共滴涂两次。在室温下自然干燥一周，得到固化涂层，标记为F/Si。配方中，纳米SiO_2用于构筑粗糙结构，PFDMS提供疏水性。

1.5 测试方法

成分分析。利用X-射线衍射仪(XRD)分析砂岩基底的成分。Cu靶,电压40 kV,电流40 mA,扫描速度0.1 °/s,步长0.02°。利用显微傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)检测材料的红外光谱,将分散液滴涂于KBr压片上进行测试,扫描范围为4 000～600 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1},扫描24次。

孔隙率测试。使用压汞仪测量砂岩的孔隙分布,压力范围为(0.7～4.2)×10^5 kPa。

显微形貌分析。利用场发射扫描电镜(SEM)观察以砂岩为基底的涂层的显微形貌;使用配备的能谱仪分析涂层成分,工作电压为10 kV。使用光学显微镜观察基底的显微形貌。

毛细吸水测试。毛细吸水测试参考欧洲标准BS EN 15801:2009[29]。在合适大小的平底方形盘中放置材质均匀的干燥棉质吸水毯,加入蒸馏水直至吸水毯完全吸湿,测试过程中始终保持水位线恒定且不高于吸水毯上表面。将预调湿称重的样品置于吸水毯上吸湿,间隔一定时间后称重,直至连续两次称重质量差小于试件的1%。t_i(s)时试件单位面积吸水量Q_i(kg/m^2)可由下式计算:

$$Q_i=\frac{m_i-m_0}{A} \tag{1}$$

式中,m_0和m_i分别为试件的初始质量和t_i时的质量,kg;A为试件与垫层接触面积,m^2。

作$Q_i-t_i^{1/2}$函数图,毛细吸水效率(AC,kg·m^{-2}·$s^{-1/2}$)是绘制得到的曲线线性部分的斜率,至少拟合5个点。毛细吸水72 h后重量基本恒定,水抑制效率(WIE)由下式计算:

$$\mathrm{WIE}=\frac{m_{un}-m_t}{m_{un}}\times 100\% \tag{2}$$

式中,m_{un}和m_t分别是未处理样品和处理样品在72 h时的毛细吸水质量,kg。

色差测试。使用非接触分光光度仪测量样块表面颜色,采用1976 CIE—$L^*a^*b^*$颜色空间,L^*、a^*、b^*分别为明暗坐标(0表示黑色,100表示白色),红绿坐标(正值表示红色,负值表示绿色),黄蓝坐标(正值表示黄色,负值表示蓝色)。色度变化值ΔE为:

$$\Delta E=\sqrt{(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2} \tag{3}$$

式中,ΔL^*和Δa^*、Δb^*是两次测量的对应坐标差值。每个样品随机选择3个测量点,结果取整体测量值的平均值。

透气性测试。透气性测试参考欧洲标准BS EN 15803:2009[30]和国家标准GBT 17146—2015[31],实验装置如图1所示。在室温条件下(25 ℃,50% *RH*),在试验杯(45 mm×45 mm×41 mm)中用20 mL蒸馏水溶解过量(3 g)K_2SO_4,形成饱和溶液,调节湿度保持至97%。杯顶放置试样,用微晶石蜡密封,后用生料带密封。将装置置于恒温恒湿箱中,控制温湿度分别为25 ℃和50%,每24 h称重。

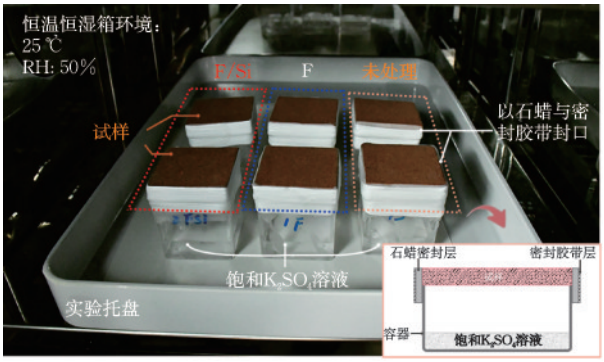


图1 透气性测试实验装置及示意图

Fig.1 Experimental setup and schematic diagram of air permeability test

t_i h内样块的累积质量变化Δm_i由下式计算:

$$\Delta m_i=|m_i-m_0| \tag{4}$$

式中,m_i和m_0分别为t_i和t_0时的试样质量,kg。作Δm_i-t曲线,线性部分的斜率的绝对值记为G(kg/s),代表单位时间通过试件的水蒸气量。水蒸气透过性δ_p(kg·s^{-1}·m^{-1}·Pa^{-1})由下式计算:

$$\delta_p=\frac{G}{A\cdot\Delta p_v}\cdot D=\frac{G}{A\cdot p_s\cdot(RH_1-RH_2)}\cdot D \tag{5}$$

式中,A为试件上表面面积,m^2;Δp_v为试件上下表面的水蒸气压差,Pa;D为试件厚度,m;p_s为试验温度下的饱和蒸气压,Pa;RH_1和RH_2分别为试验杯内和外侧的相对湿度。

2 材料与文物基底的兼容性

本文从材料及文物基底的化学组成、物理结构及处理影响等方面表征了F/Si超疏水材料的兼容性,因篇幅所限,未涵盖老化过程中的长期兼容性。

2.1 材料及基底的化学组成

经XRD分析(图2(a)),所使用的红砂岩基底主成分为石英(SiO_2),包含方解石($CaCO_3$)和钠长

石类(Na[$AlSi_3O_8$])等矿物。红外光谱(图2(b) sandstone,表2)印证了以上组成。3 434、1 635 cm^{-1}处谱峰分别为H_2O的伸缩和变角振动。1 164、1 084 cm^{-1}处谱峰归属于Si—O—Si不对称伸缩振动;796、779 cm^{-1}处谱峰归属于Si—O—Si对称伸缩振动,指示了所含石英为结晶度较高的晶态[32];695 cm^{-1}处谱峰为Si—O—Si不对称变角振动;以上Si—O振动强烈,表明砂岩中石英组分含量较高。1 039 cm^{-1}处谱带可能与三斜晶系钠长石有关。1 793、1 418、876 cm^{-1}处微弱谱峰是方解石型$CaCO_3$晶体的特征吸收峰,分别归属于CO_3^{2-}的C=O不对称伸缩振动、C—O不对称伸缩振动、C—O面内弯曲振动。

F/Si材料的FTIR光谱如图2(b)所示,有机氟的结构如图2(c)所示。F/Si材料中包含与基底一致的H_2O的伸缩和变角振动谱峰(分别为3 434、1 635 cm^{-1})。值得注意的是,1 105 cm^{-1}处最强峰归属于Si—O伸缩振动,而810 cm^{-1}处谱峰归属于无定型SiO_2中的Si—O—Si对称伸缩振动,共同指示了F/Si材料中的纳米SiO_2和硅氧烷成分。也有一些谱带未在基底中发现,如2 924、2 853 cm^{-1}分别为CH_2不对称和对称伸缩振动,1 208 cm^{-1}谱峰归属于CF_2不对称伸缩振动,共同指示了硅氧烷的疏水链;2 966、1 247 cm^{-1}分别为CH_3不对称伸缩振动和C—O伸缩振动,指示了硅氧烷的甲氧基团。

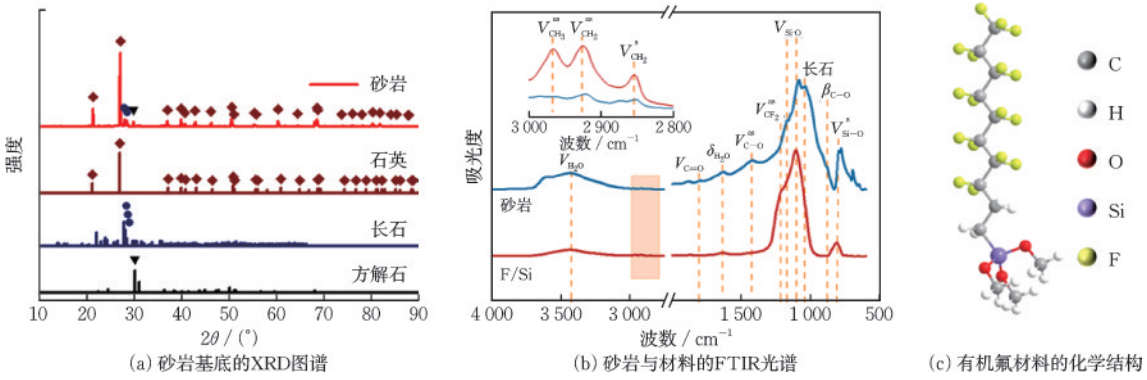


图2 材料及基底的化学组成

Fig. 2 Chemical composition of materials and substrates

表2 砂岩基底和材料的FTIR谱带及对应归属

Table 2 FTIR absorption bands of sandstone substrate and materials with corresponding assignments

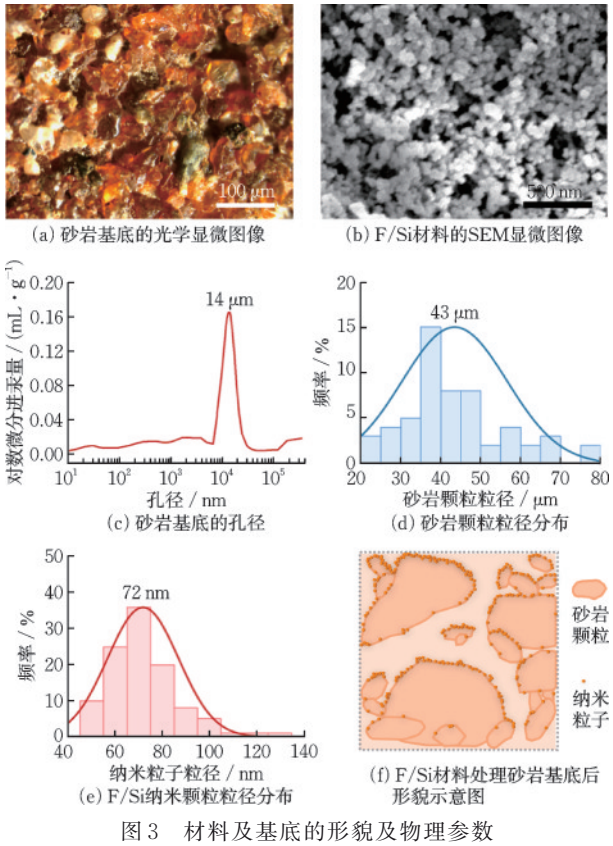
试样谱峰/cm^{-1}	F/Si谱峰/cm^{-1}	谱峰归属	参考文献
3 434 (b)	3 434 (b)	υ_{H_2O}	[33]
	2 966 (w)	$\upsilon^{as}_{CH_3}$	[33]
	2 924 (w)	$\upsilon^{as}_{CH_2}$	[33]
	2 853 (w)	$\upsilon^{s}_{CH_2}$	[33]
1 793 (w)		$\upsilon^{as}_{C=O}$ ($CaCO_3$)	[34-35]
1 635 (w)	1 631 (w)	δ_{H_2O}	[33]
1 418 (w)		υ^{as}_{C-O} ($CaCO_3$)	[35-36]
	1 247 (w)	υ_{C-O}	[33]
	1 208 (s)	$\upsilon^{as}_{CF_2}$	[7,33]
1 164 (s)		$\upsilon^{as}_{Si-O-Si}$	[33]
	1 105 (vs)	υ_{Si-O}	[37]
1 084 (vs)		$\upsilon^{as}_{Si-O-Si}$	[32-33]
1 039 (vs)		长石	[36]
876 (w)		β_{C-O} in $CaCO_3$	[34,36,38]
	810 (m)	$\upsilon^{s}_{Si-O-Si}$ (不定形SiO_2)	[33]
796 (m), 779 (m)		$\upsilon^{s}_{Si-O-Si}$ (石英)	[32-33]
695 (m)		$\delta^{as}_{Si-O-Si}$	[33]

注:b,宽峰;w,弱峰;s,强峰;vs,超强峰; m,中等强度峰;υ,伸缩振动;υ^{as},反对称伸缩振动;υ^{s},对称伸缩振动; δ,变形振动; δ^{as},反对称变形振动;β,面内弯曲振动

以上结果表明，所使用的砂岩基底主成分为石英（SiO_2），包含方解石（$CaCO_3$）和钠长石类（$Na[AlSi_3O_8]$）等矿物；而F/Si材料以纳米SiO_2和有机硅氧烷为主成分；两者成分上具有相似性。有机硅的Si—O—Si骨架和含氟侧链有助于提供较好的耐热性、耐紫外性和耐候性。有机硅分解产物主要为SiO_2等，与硅质文物成分接近，有利于与硅质文物基底的兼容性。

2.2 材料及基底的物理结构

图3(a)、3(b)分别为砂岩基底和固化后的F/Si材料的显微形貌，两者均呈颗粒状堆积，包含大量孔隙，形貌较为相似。砂岩基底的孔径约为14 μm（图3(c)），粒径约为43 μm（图3(d)），而F/Si材料的粒径约为72 nm（图3(e)）。F/Si材料粒径与砂岩孔径的比值接近1∶200，F/Si材料与砂岩的粒径比接近1∶600，F/Si材料粒径远小于砂岩孔径和颗粒粒径。可以推测，F/Si材料形成的纳米级粗糙结构不会堵塞砂岩孔隙，也不会显著影响砂岩颗粒的整体结构（图3(f)），有助于石材的透气性和透明度。



(a) 砂岩基底的光学显微图像　(b) F/Si材料的SEM显微图像

(c) 砂岩基底的孔径　(d) 砂岩颗粒粒径分布

(e) F/Si纳米颗粒粒径分布　(f) F/Si材料处理砂岩基底后形貌示意图

图3　材料及基底的形貌及物理参数

Fig.3　Morphology and physical parameters of materials and substrates

2.3 材料处理对基底的影响

2.3.1 渗透深度及固结量

图4为砂岩基底的剖面照片和局部显微图像，浅色区域为F/Si材料渗透区域，渗透深度约为0.9～2.2 mm，渗透后在外表层形成了均匀的防水层。一般情况，疏水防风化仅用于上表面处理，使用F/Si处理后表面材料固结量约为1.11 L/m^2。

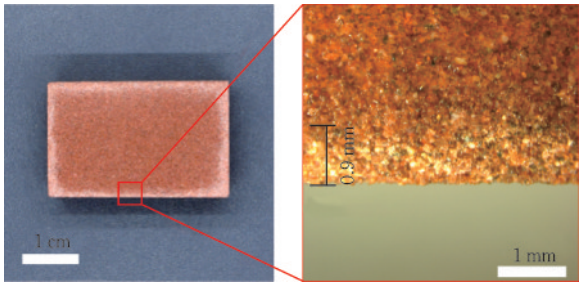


图4　砂岩基底的剖面照片和局部显微图像

Fig.4　Cross-sectional photographs and local microscopic images of sandstone substrates

2.3.2 色差

图5(a)为F/Si处理砂岩前后的照片，处理前后的明度坐标变化值ΔL^*、红绿坐标变化值Δa^*和黄蓝坐标变化值Δb^*分别为－0.29、－0.07和－1.35，处理几乎不引起明度坐标和红绿坐标的变化，仅使样品轻微变蓝，这可能归因于纳米颗粒引发的瑞利散射效应。最终，计算得到ΔE为1.38，属于轻微级别，小于肉眼可识别的临界值$\Delta E=3$[6-8]，因此符合“不改变文物原状”的原则。

图5(b)～(d)为F/Si超疏水材料应用于拓片、陶罐、壁画等文物及模拟样品的照片。F/Si材料处理陶罐前后（图5(b)）色差值为2.85；F/Si材料处理拓片后，白色和黑色区域位置（分别对应于图5(c)中的①和②位置）色差值ΔE分别为1.81和1.53；处理壁画样品后，画面上粉色面部、黑色头发、白色背景、浅蓝色衣物、红色装饰物、紫色发髻（分别对应于图5(d)中③—⑧位置）处的色差值分别为4.27、3.63、4.87、2.63、4.89、4.41，均小于可用于文物处理的临界值（$\Delta E=5$[39]）。

根据文献报道，采用搅拌方法制备的有机硅－SiO_2分散体，在石头[15]、木材[25]、陶瓷[25]和丝绸[24]上所得涂层的$\Delta E>9.5$，在姜黄染色的丝绸上的色差值$\Delta E>50$[24]。强烈搅拌制备的B72-SiO_2分散液处理大理石基底后$\Delta E<2$，而用于黄铜基底$\Delta E>39$[23]。



图5　F/Si材料应用于砂岩、陶罐、拓片、壁画等文物及模拟样品的照片

Fig.5　Photographs of F/Si material applied to cultural heritage objects and simulated samples such as sandstone, pottery, rubbings, and murals

采用浴声法分散硅溶胶，处理大理石和纸质基底后$\Delta E<3$，而在木材、丝绸、黄铜和硅晶上的色差分别高达12.8、9.7、33.2和56.7[22]。一般来说，以往使用聚合物-纳米粒子制备用于文化遗产保护的超疏水材料，由于材料泛白，仅能应用于白色的文物上；而用于其他颜色文物时，几乎总是导致表面泛白而不能应用，超疏水材料应用范围因此受到了极大限制。

对于超疏水材料所需的高浓度纳米粒子，传统的强烈搅拌和浴超声方法分散效果有限，纳米粒子的团聚及严重的Mie散射导致了表面泛白[40]。本研究发展的材料应用于黑色、白色、蓝色、红色、紫色、粉色、灰色等各种颜色文物和模拟样品的保护，引起的色差均小于可用于文物处理的临界值($\Delta E=5$[39])，突破了纳米粒子引起表面泛白的瓶颈问题。

2.3.3　毛细吸水率

图6(a)为样品的单位面积吸水量Q_i(kg/m^2)与时间的平方根$t_i^{1/2}$(s$^{1/2}$)函数图，对$Q_i-t_i^{1/2}$直线部分共15个点进行线性拟合以计算毛细吸水效率

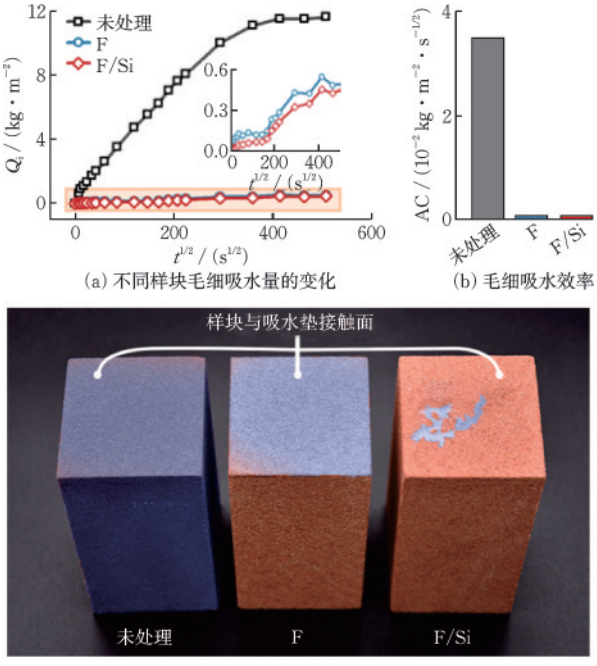


图6　不同样块的毛细吸水性

Fig.6　Capillary water absorption of different samples

(AC,kg·m^{-2}·s$^{-1/2}$),结果见表3。未处理样块吸水量远大于处理样块,毛细管吸水效率分别是氟化硅氧烷(F)和氟化硅氧烷/纳米二氧化硅(F/Si)处理样块的43.1和45.2倍(图6(b))。72 h时,三组样品的毛细吸水状态如图6(c)所示,未处理样块被完全润湿;F处理样块与吸水垫接触面被润湿,其余部分干燥;而F/Si处理样块表面基本呈现干燥状态,除小部分区域(面积分数为5.38%)有液态水粘附,这是在自重压力作用下该区域捕获的气囊塌缩的结果,待干燥后,该区域可以重现超疏水性。72 h时,F和F/Si处理样块的水抑制效率(WIE)分别为95.77%和96.12%,防水性能优异。

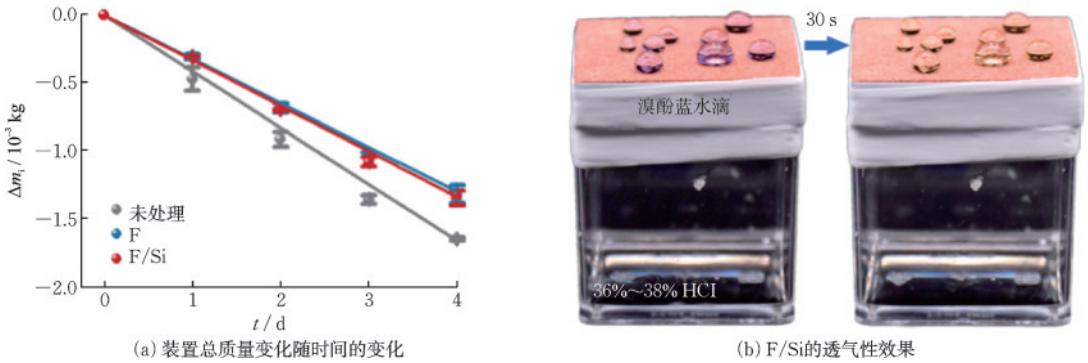
表3　Q_i-$t_i^{1/2}$直线部分的拟合方程

Table 3　Fitting equations for linear regions of Q_i-$t_i^{1/2}$ plots

样品	线性拟合方程	R^2
未处理	Q_i=0.035 1 $t^{1/2}$+0.442 7	0.997 0
F	Q_i=8.136 6×10^{-4} $t^{1/2}$+0.059 1	0.779 4
F/Si	Q_i=7.772 5×10^{-4} $t^{1/2}$−2.939 7×10^{-5}	0.880 1

2.3.4　透气性

图7(a)为透气性测试t_i时间内样块的累积质量变化Δm_i,其线性部分斜率代表单位时间通过试件的水蒸气量G,Δm_i—t拟合方程见表4。随着测试时间增加,体系质量呈线性下降,线性部分斜率G、水蒸气透过性δ_p和相对透过性RP(与未处理试件的水蒸气透过率的比值)列于表5。F和F/Si处理后,分别保持了原砂岩样块水蒸气透过率的80.46%和78.16%,表明处理后样块仍具有良好的透气性。图7(b)展示了F/Si处理后样块的透气性,在仅仅约30 s后,装置内密封的浓盐酸便透过了处理后样块,使得表面溴酚蓝染色的水滴由蓝变黄。



(a) 装置总质量变化随时间的变化　　(b) F/Si的透气性效果

图7　样品的透气性

Fig.7　Air permeability of samples

表4　Δm_i—t直线部分的拟合方程

Table 4　Fitting equations for linear regions of Δm_i—t plots

样品	一次线性拟合方程	R^2
未处理	m_i=−4.80×10^{-9} t−4.75×10^{-14}	0.999 0
F	m_i=−3.87×10^{-9} t−4.65×10^{-14}	0.996 8
F/Si	m_i=−3.75×10^{-9} t−8.40×10^{-13}	0.995 9

表5　透气性实验结果

Table 5　Results of air permeability tests

样品	G/(10^{-9}·kg·s^{-1})	δ_p/(10^{-11}·kg·s^{-1}·m^{-1}·Pa^{-1})	RP/%
未处理	4.80	1.74	100.00
F	3.87	1.40	80.46
F/Si	3.75	1.36	78.16

2.4 材料施加工艺的简便性

将F/Si超疏水材料应用于灰砂岩、出土象牙残片、古代漆皮残片、古陶胎、土样、纺织品等的保护(图8),实验结果表明:(1)超疏水材料具有优异的广谱性,适用于多种文物及模拟样品;(2)处理后,不同材质、不同形态、不同颜色的样品均呈现出优异的疏水性;当水滴滴落在处理后样品上时,水滴在毫秒级别内被基底弹开并自发滚动,具有"自清洁"功能;(3)处理后,样品外观颜色变化小于可用于文物处理的临界色差值,符合"不改变文物原状"的文物保护原则;(4)采用的喷涂和滴涂工艺有利于赋予大面积表面均匀的超疏水性。因此,超疏水材料在文物保护领域具有广阔的应用前景。

值得说明的是,遵循文物保护"最小干预原则",馆藏文物通常无需进行憎水处理。本文在实验设计中引入陶器、拓片、壁画等馆藏文物样本,旨在评估材料在不同颜色与质地文物上的视觉兼容性与施加工艺简便性。

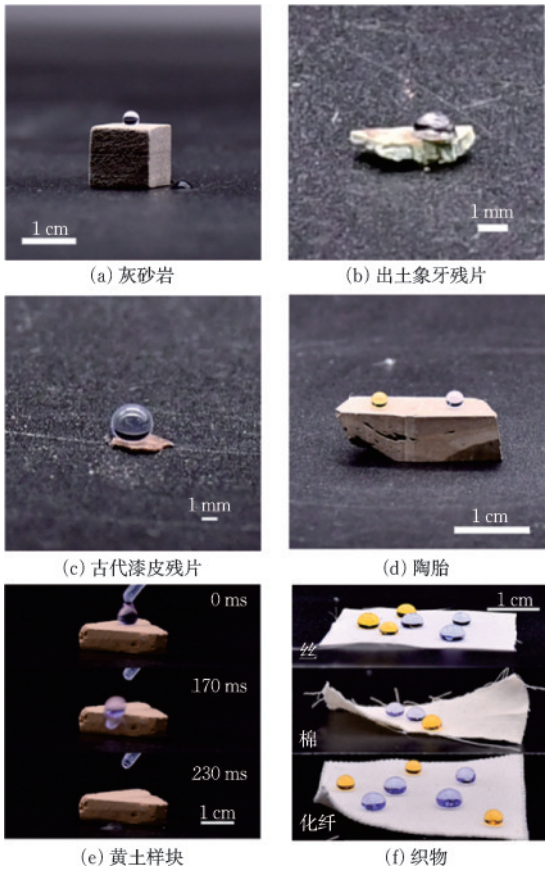


图8 F/Si材料应用于文物及模拟样品的防水效果

Fig.8 Waterproofing performance of F/Si material applied to cultural heritage objects and simulated samples

3 结 论

本研究系统评估了氟化硅氧烷/纳米二氧化硅超疏水材料与砂岩基底的兼容性,重点考察了化学组成、物理结构及处理工艺对基底的影响。结果表明,F/Si材料与砂岩基底在化学组成上具有相似性,这不仅有利于增强界面键合强度,而且在材料老化过程中不会引入外来杂质;两者在物理结构上的匹配性及F/Si材料颗粒尺寸显著小于石材孔隙的特点,有效避免了对石材孔隙的堵塞。经F/Si处理后的砂岩表面形成均匀致密的涂层,未产生明显色差,同时显著抑制了毛细吸水现象,且保持了良好的透气性能。该处理工艺操作简便、效果显著,具备良好的推广应用前景。总体而言,F/Si超疏水材料与砂岩基底兼容性良好,为石刻文物的防风化处理提供了潜在应用价值。本文为兼容性评估提供了新视角。

本研究聚焦于材料与文物基底的化学组成及物理结构匹配性、以及材料处理对基底影响的兼容性评估,但未涵盖热、冻融、水盐、酸雨及紫外辐射等老化过程中材料的长期兼容性。未来研究将通过加速老化测试验证长期兼容性,以全面评估F/Si材料在石刻文物保护中的应用潜力。

参考文献:

[1] 刁汉婷, 仉文岗, 王鲁琦, 等. 石窟岩体水致劣化机理与防治研究进展[J]. 重庆大学学报, 2024, 47(10): 1-24.
Diao H T, Zhang W G, Wang L Q, et al. Research progress on mechanisms and prevention of water-induced deterioration of grotto rock mass in China[J]. Journal of Chongqing University, 2024, 47(10): 1-24. (in Chinese)

[2] 曹颐戬, 王聪, 王丽琴. 仿生超疏水材料及其在文物保护中的应用综述[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 178-184.
Cao Y J, Wang C, Wang L Q. A review of bioinspired superhydrophobic materials and their applications in heritage conservation[J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 178-184. (in Chinese)

[3] 黄继忠, 袁道先, 万力, 等. 水岩作用对云冈石窟石雕风化破坏的化学效应研究[J]. 敦煌研究, 2010(6): 59-63.

Huang J Z, Yuan D X, Wan L, et al. A study on chemical effect on the water-rock interaction on the weathering of stone sculpture Yungang Grottoes[J]. Dunhuang Research, 2010(6): 59-63. (in Chinese)

[4] 郭宏, 黄槐武. 文物保护中的"水害"问题[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14(1): 56-62.
Guo H, Huang H W. The problem of water-damage faced in the conservation of antiquities[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2002, 14 (1): 56-62. (in Chinese)

[5] Zhang W G, Wang S, Jiang S W, et al. Numerical investigation on ground and structure response of ancient site in complex strata caused by groundwater fluctuation and rainfall [J]. Geological Journal, 2024, 59(9): 2623-2637.

[6] Peng M, Wang L Q, Guo L, et al. A durable nano-SiO_2-TiO_2/dodecyltrimethoxysilane superhydrophobic coating for stone protection[J]. Coatings, 2022, 12(10): 1397.

[7] Guo L, Wang L Q, Zhao X, et al. Non-whitening superhydrophobic coating for heritage protection[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 676: 132294.

[8] Guo L, Wang L Q, Zhang S, et al. Superhydrophobic coating for protecting bronze artefacts from electrolyte and gas corrosion[J]. Surface and Coatings Technology, 2025, 518: 132907.

[9] SabatinI V, Cattò C, Cappelletti G, et al. Protective features, durability and biodegration study of acrylic and methacrylic fluorinated polymer coatings for marble protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 114: 47-57.

[10] Xu H, Jia M H, Hu P, et al. The evaluation and analysis of the anti-corrosion performance of the sealing material B72 for metal artifacts based on electrochemical noise[J]. Coatings, 2024, 14(9): 1190.

[11] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.

[12] Manoudis P N, Karapanagiotis I. Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2): 331-338.

[13] Manoudis P N, Karapanagiotis I, Tsakalof A, et al. Surface properties of superhydrophobic coatings for stone protection[J]. Journal of Nano Research, 2009, 8: 23-33.

[14] Manoudis P N, Karapanagiotis I, Tsakalof A, et al. Superhydrophobic composite films produced on various substrates[J]. Langmuir, 2008, 24(19):11225-11232.

[15] Manoudis P N, Papadopoulou S, Karapanagiotis I, et al. Polymer-silica nanoparticles composite films as protective coatings for stone-based monuments[C]//Journal of Physics: Conference Series, 2007, 61: 1361-1365.

[16] Karapanagiotis I, Manoudis P N, Savva A, et al. Superhydrophobic polymer-particle composite films produced using various particle sizes[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(7): 870-875.

[17] Cao Y J, Salvini A, Camaiti M. One-step fabrication of robust and durable superamphiphobic, self-cleaning surface for outdoor and in situ application on building substrates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 591: 239-252.

[18] Elhaddad F, Luna M, Gemelli G M C, et al. Effectiveness and durability assessment, under extreme environmental conditions, of a superhydrophobic coating applied onto sandstone from Carteia roman archaeological site [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 265: 118236.

[19] Lin S C, Wang L Q, Zhang W G, et al. Multi-scale quantitative analysis of grotto sandstone degradation considering inorganic salt phase transitions[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2025, 195: 106284.

[20] Zhang W G, Lin S C, Wang L Q, et al. A novel creep contact model for rock and its implement in discrete element simulation[J]. Computers and Geotechnics, 2024, 167: 106054.

[21] 仉文岗, 王硕, 刘汉龙, 等. 重庆老鼓楼衙署遗址强度劣化规律及渗水病害防治对策[J]. 土木与环境工程学报, 2023, 45(5): 26-36.
Zhang W G, Wang S, Liu H L, et al. Strength deterioration pattern and anti-seepage measures of the Old Drum Tower Yamen site in Chongqing[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, 45(5): 26-36. (in Chinese)

[22] Adamopoulos F G, Vouvoudi E C, Pavlidou E, et al. TEOS-based superhydrophobic coating for the protection of stone-built cultural heritage[J]. Coatings, 2021, 11(2):135.

[23] Ntelia E, Karapanagiotis I. Superhydrophobic paraloid B72 [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139: 105224.

[24] Aslanidou D, Karapanagiotis I, Panayiotou C. Superhydrophobic, superoleophobic coatings for the protection of silk textiles[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 97:44-52.

[25] Chatzigrigoriou A, Manoudis P N, Karapanagiotis I. Fabrication of water repellent coatings using waterborne resins for the protection of the cultural heritage[J]. Macromolecular Symposia, 2013, 331-332: 158-165.

[26] Aslanidou D, Karapanagiotis I, Lampakis D. Waterborne Superhydrophobic and superoleophobic coatings for the protection of marble and sandstone[J]. Materials, 2018, 11(4):585.

[27] Aslanidou D, Karapanagiotis I. Superhydrophobic, superoleophobic and antimicrobial coatings for the protection of silk textiles[J]. Coatings, 2018, 8(3): 101.

[28] Manoudis P N, Karapanagiotis I, Tsakalof A, et al. Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets[J]. Applied Physics A, 2009, 97(2):351-360.

[29] Conservation of cultural property — Test methods — Determination of water absorption by capillarity: EN 15801: 2009[S]. London: British Standards Institution, 2009.

[30] Conservation of cultural property — Test methods — Determination of water vapour permeability (δ): EN 15803: 2009_p[S]. London: British Standards Institution, 2009.

[31] 建筑材料及其制品水蒸气透过性能试验方法:GB/T 17146—2015[S].北京:中国标准出版社, 2015.

[32] 谢明明, 赵俊, 麦智强, 等. 基于红外光谱特征的黄龙玉产地溯源研究[J]. 激光与光电子学进展, 2026, 63(6): 423-429.
Xie M M, Zhao J, Mai Z Q, et al. Research on origin tracing of Huanglong jade based on infrared spectral characteristics[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2026, 63(6): 423-429. (in Chinese)

[33] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
Weng S F, Xu Y Z. Fourier transform infrared spectrum analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016. (in Chinese)

[34] 张彬, 肖霄, 韩芸娇, 等. 碳酸钙三级红外光谱研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1):97-101.
Zhang B, Xiao X, Han Y J, et al. Study on third-step infrared spectroscopy of calcium carbonate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(1): 97-101. (in Chinese)

[35] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 傅里叶变换红外光谱法对珍珠粉和贝壳粉的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 524-528.
Xia J F, Qian G Y, Chen L, et al. Study on the differentiation of pearl and conch powders by FTIR[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(2): 524-528. (in Chinese)

[36] 彭文世,刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
Peng W S, Liu G K. Atlas of mineral infrared spectra [M]. Beijing: Science Press, 1982. (in Chinese)

[37] 阙永生, 杨辉, 汪海风, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅及原位改性[J]. 无机盐工业, 2015, 47(9): 13-17.
Que Y S, Yang H, Wang H F, et al. Preparation and in situ modification of nano-SiO_2 by sol-gel method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(9) :13-17. (in Chinese)

[38] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 等. 纳米/微米碳酸钙的结构表征和热分解行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(5): 717-722.
Tang Y J, Li Y M, Song J, et al. Structural characterization and thermal decomposition behavior of micro-sized and nanosized $CaCO_3$[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(5): 717-722. (in Chinese)

[39] La Russa M F, Ruffolo S A, Rovella N, et al. Multifunctional TiO_2 coatings for Cultural Heritage[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(1): 186-191.

[40] Rahmawan Y, Xu L B, Yang S. Self-assembly of nanostructures towards transparent, superhydrophobic surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(9): 2955-2969.

(本文编辑:池营营)