

## 利用甲基丙烯酸单体 和电子辐射的处理方法加固和保护 秦始皇兵马俑的彩绘漆层

### 导言

漆彩绘 (东亚漆、日本漆) 的持久保存是一个迄今没有解决的问题, 涉及到大量珍贵艺术品。漆层本身具有很大的化学耐抗性和持久的稳固性, 但对于许多艺术品而言, 漆层从基底的脱落则是限制彩绘寿命的因素, 这方面一个著名的例子就是处于中国临潼的中国第一位皇帝秦始皇的兵马俑, 它属于最重要的考古发现<sup>1</sup>。在这里, 埋在潮湿陶土中的兵马俑的漆层在持续 2200 多年的老化过程中发生了重大变化, 当空气湿度降低到 84 % 以下时, 漆便不可逆转地从基底脱落。为了保住彩绘, 甚至在发掘时也要保证有这么高的空气湿度。迄今为止, 保护这些彩绘一直是一个尚未解决的问题。为了消除这种对漆的损坏, 当今多用将合成树脂涂于表面的处理方法进行加固, 用这种方法虽然能够加固漆层, 但却无法实现漆层与基底的结合, 以致脱落过程会慢慢地继续发展, 将漆层与基底加固在一起将会带来一个重大的进步。使用有机单体的想法是由兵马俑博物馆的周铁研究员提议的。单体作为低粘度的液体可以渗透彩绘层、漆层和陶俑。存在的一个问题是将单体聚合, 也就是说, 将单体凝固。对人造单体进行的预先试验是在慕尼黑路德维希-马克西米连大学的有机化学研究所进行的, 在这些试验中对各种不同的单体和聚合方法进行了检验。

### 使用引发剂进行聚合

小单体分子渗入漆和陶俑, 随后就用一种引发剂对它们进行聚合。然后, 单体就会在漆层中并在漆和陶俑之间之间形成一个持久的网状结构。

使用了以下这些单体: 丙烯酸 (A)、甲基丙烯酸 (MA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸乙酯 (EMA)、甲基丙烯丁酯 (BMA)、二异氰酸甲苯酯 (TDI)、和二苯甲烷二异氰酸酯 (德斯莫杜尔)。使用

1 HERM U. A. 1995, S. 675-684.

\*

1 HERM ET AL. 1995, p. 675-684.

\*

1 HERM ET AL. 1995, 675-684 页。

## **Festigung und Erhaltung der Qi-Lackschichten der Terrakottakrieger des Qin Shihuang durch Behandlung mit Methacryl-Monomeren und Elektronenbestrahlung**

### *Consolidation and preservation of the qi-lacquer layers of the terracotta army of Qin Shihuang by treatment with methacrylic monomers and electron beam curing*

#### **Einführung**

Die dauerhafte Konservierung von Qi-Lack-Fassungen (ostasiatischer Lack, Japanlack, Urushi) war bisher ein ungelöstes Problem, das eine große Zahl wertvoller Kunstwerke betrifft. Während die Lackschicht selbst eine große chemische Beständigkeit und Langzeit-Stabilität aufweist, ist für viele Kunstwerke das Ablösen der Lackschicht vom Untergrund der limitierende Faktor für die Lebensdauer der farbigen Fassungen. Ein berühmtes Beispiel ist hierfür die Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang in Lintong, China, die zu den bedeutendsten archäologischen Funden gehört.<sup>1</sup> Hier haben sich die in feuchter Tonerde eingebetteten Qi-Lackschichten der Tonkrieger im Laufe eines über 2 200 Jahre andauernden Alterungsprozesses stark verändert. Der Qi-Lack löst sich irreversibel vom Untergrund ab, wenn die Luftfeuchtigkeit unter 84 % sinkt. Eine so hohe Luftfeuchtigkeit muß sogar während der Ausgrabung gewährleistet sein, damit die Farbfassungen erhalten bleiben. Bisher war die Erhaltung dieser Farbfassungen eine ungelöste Aufgabe. Zur Behebung solcher Schäden am Lack erfolgt heute vielfach eine Festigung durch Behandlung mit Kunstharzen, welche auf die Oberfläche aufgetragen werden. Hiermit kann zwar die Lackschicht gefestigt werden, eine Verbindung der Lackschicht mit dem Untergrund erfolgt aber nicht, so daß sich der Vorgang des Ablösens langsam fortsetzt. Eine Verfestigung der Lackschicht mit dem Untergrund brächte einen erheblichen Fortschritt. Die Idee, Monomere von Kunststoffen zu verwenden, wurde von Prof. Zhou Tie vom Museum der Terrakottaarmee vorgeschlagen. Monomere durchdringen als niedrigviskose Flüssigkeit die Farbschicht, die Qi-Lackschicht und die Terrakotta. Ein Problem besteht darin, die Monomere zu polymerisieren, d. h. zu verfestigen. Vorversuche mit künstlichen Monomeren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Ludwig Maximilians Universität München durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Monomere und Polymerisationsverfahren untersucht.

#### **Polymerisation mit Initiator**

Die kleinen Monomer-Moleküle dringen in den Qi-Lack und die Terrakotta ein, anschließend sollen sie mit Hilfe eines Initiators polymerisiert werden. Die Monomere bilden dann ein dauerhaftes Netzwerk in der Lackschicht und zwischen Lack und Terrakotta.

#### **Introduction**

Until now the durable conservation of qi-lacquer layers (East-Asian lacquer, Japanese lacquer, urushi) was an unsolved problem for a large number of valuable works of art. The lacquer layer itself has a high chemical resistance and long-term stability. However the limiting factor for the lifespan of the coloured layers of many works of art is that the underlying lacquer layer detaches from its ground. A famous example is the terracotta army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang in Lintong, China, which is one of the most important archaeological discoveries.<sup>1</sup> The qi-lacquer layers of the terracotta warriors were embedded in wet clay for over 2200 years. A continuous ageing process led to strong alterations of the lacquer. If the atmospheric humidity drops below 84 % the qi-lacquer detaches irreversibly from its terracotta base. To preserve the polychromy the humidity has to be kept at this high level even during excavation. The conservation of the coloured lacquer layers was not achieved until now. Today such damages are often treated by a consolidation with synthetic polymers which are applied to the lacquer surface. This treatment can solidify the lacquer layer, however it cannot bring about a firm connection between the lacquer layer and the terracotta support. Thus the detachment slowly advances. It would be a considerable progress, if the lacquer layer could be consolidated onto the terracotta. The idea of using monomers of plastics was first presented by Prof. Zhou Tie from the Museum of the Terracotta Army. Monomers are a liquid of low viscosity which can penetrate the polychrome layer, the qi-lacquer layer and the terracotta. The polymerisation (i. e. the consolidation) of the monomers poses a problems. Preliminary practical polymerisation experiments with artificial monomers were carried out at the Institute of Organic Chemistry of the Ludwig-Maximilians-University in Munich. Different monomers and aspects of polymerisation were investigated.

#### **Polymerisation with initiator**

The small monomer molecules penetrate into the qi-lacquer and the terracotta, where they can be polymerised with an initiator to form a durable network within the lacquer layer and between lacquer and terracotta.

The following monomers were used: acrylic acid (A), methacrylic acid (MA), methylmethacrylate (MMA), ethylmethacrylate (EMA), butylmethacrylate (BMA), toluenyldiisocya-

偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化苯甲酰 (BPO)、过硫酸钾和苧醌这些自由基引发剂在室温下进行聚合是不可能的。使用活化剂 (N,N-二甲基苯胺) 曾导致所不期望的反应混合物发热, 丙烯酸基单体过快地透过陶体而在表面上没有留下膜。因此使用了已预先聚合的单体 (预聚合物)。这里, 涉及到短链的聚合物, 这种聚合物乃是液体的, 但却具有较大的粘度。生产是通过 AIBN 加热单体进行的, 当获得预期的粘度之后, 就中断反应。预先聚合的单体被溶解在叔丁醇、甲醇和丙酮中。叔丁醇证明是用于涂在潮湿陶俑上的最佳溶剂。在这些条件下表明, 预先聚合的 EMA 能够取得最佳结果。为了将两种单体的优点相结合, 人们生产了不同的丙烯酸基单体的二元共聚物。在所进行的系列研究中, 我们发现二元共聚物 EMA/BMA 在潮湿陶俑上的附着效果最佳。

进一步试验的目的, 是使用能在室温下快速聚合的始发剂, 首推使用紫外 (UV) 线照射。这样就可以用单体代替预聚合物了。由于粘度的提高, 预聚合物不可能再渗透漆层。与之相反, 单体却很小, 能穿透漆, 但它们却很快被干燥的陶俑所吸收。

凡是市场上有售的、紫外硬化的聚合混合物, 都试过。但这些聚合混合物在试验中却没有表现出令人满意的结果。用紫外线进行硬化的进一步研究, 使用的是水溶性单体 HEMA 和 HEA (见图 1)。在进行光聚合的时候, 丙烯酸盐 HEA 比甲基丙烯酸盐 HEMA 反应更强烈。但 HEA 是有毒的, 并且在聚合之后比聚合后的 HEMA 软。光敏引发剂使用的是 Irgacure 184, 有关的化学结构式见图 1。在进行聚合反应时必须隔绝空气中的氧气, 这可以通过使用一种惰性气体 (氩气或氮气) 进行。

HEMA 应用于众多产品, 柔软的隐形眼镜作为眼镜的代替品是完全用 HEMA 制造的, 它的总体达 40% 可以吸收水份。这使我们得出结论, 聚合产品有透水性, 虽然它不再溶于任何溶剂。用在潮湿的陶俑上之后, 水可以渗透已聚合的 HEMA-膜并蒸发。这对于其它将表面封闭住的膜来说是不可能的。

为了试验加固剂, 我们使用了西汉和秦代的漆样。HEMA 能够渗透秦朝的漆。用一种 HEMA/Irgacure 184 (1%) 的混合剂对一块漆片进行处理和 UV 照射之后, 将它固定在一块玻璃底板上。在漆样的表面形成了一层透明的、有光泽的和持久的膜。漆没有出现任何不良效果并且没有皱缩。但是艺术品的可视形象通过闪光膜而大受损害, 由于深层光的加强, 对颜色的印象也变了。UV-光敏电引发剂能够在室温下就聚合所使用的单体。但是, 良好的硬透效果却要求 UV 辐射一直深入到漆与陶俑的接触面。然而情况却非如此。因为单体并没有在深色漆片下固定住。由于

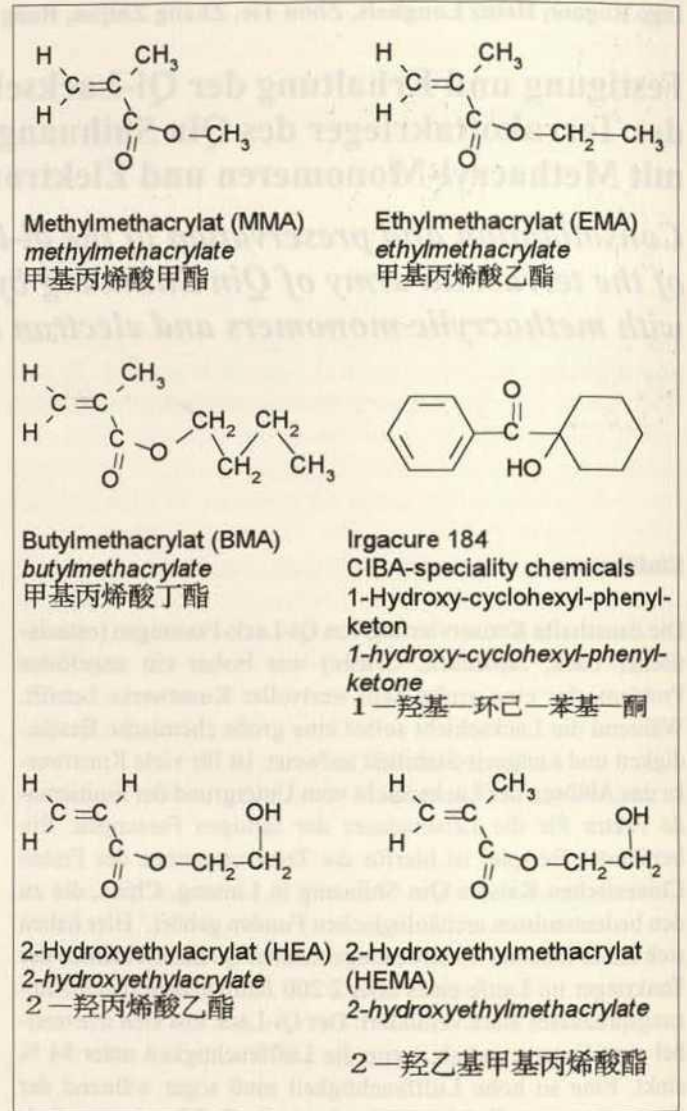


Abb. 1. Strukturformeln der verwendeten Substanzen

Fig. 1. Structural formulas of the used substances

图 1. 使用材料的结构分子式

Folgende Monomere wurden verwendet: Acrylsäure (A), Methacrylsäure (MA), Methyl-methacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA), Butylmethacrylat (BMA), Toluoldiisocyanat (TDI) und Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur). Mit den Radikalstartern Azoisobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid (BPO), Kaliumperoxodisulfat und Campherchinon war keine Polymerisation bei Zimmertemperatur möglich. Die Verwendung eines Aktivators (N, N-Dimethylanilin) führte zu einer unerwünschten Erhitzung der Reaktionsmischung. Acryl-Monomere drangen zu schnell durch die Terrakotta hindurch und hinterließen keinen Film auf der Oberfläche. Deshalb wurden vorpolymerisierte Monomere (Prä-Polymere) verwendet. Dabei handelt es sich um Polymere mit einer kurzen Kettenlänge, welche noch flüssig sind, aber eine größere Viskosität aufweisen. Die Herstellung erfolgte durch Erhitzung von Monomeren mit AIBN, wobei die Reaktion abgebrochen wurde, nachdem die gewünschte Viskosität erhalten wurde. Prä-Polymerisierte Monomere wurden gelöst in tert-Butanol, Methanol und Aceton. Als bestes Lösungsmittel für die Auftragung auf feuchter Terrakotta erwies sich tert-Butanol. Unter diesen Bedingungen zeigte sich, daß präpolymerisiertes EMA die besten Resultate erzielte. Um die vorteilhaften Eigenschaften zweier Monomere zu vereinen, wurden Copolymere verschiedener Acrylmonomere hergestellt. In den durchgeführten Reihenuntersuchungen wurde die beste Haftung auf feuchter Terrakotta beim Copolymer EMA/BMA festgestellt.

Das Ziel weiterer Versuche war, Initiatoren einzusetzen, welche eine schnelle Polymerisation bei Zimmertemperatur ermöglichen, bevorzugt durch Bestrahlung mit ultraviolettem (UV) Licht. Somit können Monomere anstatt von Prä-Polymeren verwendet werden. Aufgrund ihrer erhöhten Viskosität können Prä-Polymere nicht mehr in die Qi-Lackschicht eindringen. Hingegen sind Monomere klein genug, um den Lack zu durchdringen, sie werden jedoch schnell durch die trockene Terrakotta aufgesaugt.

Kommerziell erhältliche, UV-härtende Polymermischungen wurden untersucht. Diese zeigten jedoch im Experiment keine zufriedenstellenden Resultate. Weitere Untersuchungen zur Härtung mit UV-Licht wurden mit den wasserlöslichen Monomeren HEMA und HEA (Abb. 1) durchgeführt. Bei der Foto-Polymerisation ist das Acrylat HEA reaktiver als das Methacrylat HEMA. Jedoch ist HEA giftig und nach erfolgter Polymerisation weicher als polymerisiertes HEMA. Als Fotoinitiator wurde Irgacure 184 verwendet, die zugehörige Strukturformel ist in Abbildung 1 zu finden. Während der Polymerisationsreaktion ist es notwendig, Luftsauerstoff auszuschließen. Dies geschieht durch die Verwendung einer Inertgas-Atmosphäre (Argon oder Stickstoff).

HEMA wird in einer Vielzahl von Produkten verwendet. Weiche Kontaktlinsen werden als Brillenersatz komplett aus HEMA gefertigt und können bis zu 40 % ihrer Masse an Wasser aufnehmen. Dies führt zu dem Schluß, daß das polymerisierte Produkt wasserdurchlässig ist, obwohl es in keinem Lösungsmittel mehr löslich ist. Nach der Anwendung auf feuchter Terrakotta kann Wasser den polymerisierten HEMA-Film durchdringen und verdunsten. Dies ist bei einem Film, der die Oberfläche versiegelt, nicht möglich.

Für die Untersuchung der Festigungsmittel wurden Lackproben aus der West-Han- und der Qin-Periode verwendet. HEMA kann in den Lack aus der Qin-Dynastie eindringen. Eine Lackscholle, die mit einer HEMA/Irgacure 184 (1 %) Mischung behandelt wurde, war nach der UV-Bestrahlung auf einer Glasun-

nate (TDI) and diphenylmethane-diisocyanate (Desmodur). With azoisobutyronitrile (AIBN), benzoylperoxide (BPO), potassiumperoxodisulfate and campherquinone as radical starter substances the polymerisation cannot be induced at room temperature. The use of an activator (N,N-dimethylaniline) resulted in an unwanted heat-up of the reaction mixture. Acrylic monomers penetrated too quickly through the terracotta and did not form a film on the terracotta surface, therefore pre-polymerised monomers (polymers with a short chain length, which are still liquid, but more viscous) were produced by heating monomers with AIBN and stopping the reaction after the desired viscosity was obtained. Pre-polymerised Monomers were dissolved in tert-butanol, methanol and acetone. For the application on wet terracotta tert-butanol proved to be the best solvent. Under these conditions the best results were obtained by the use of pre-polymerised EMA. Copolymers of different acrylic monomers were produced to combine advantageous properties of two monomers. The copolymer EMA/BMA forms coatings which show the best adhesion to the wet terracotta surface in the screening experiments.

The objective of further experiments was to employ initiators which allow quick polymerisation at room temperature, preferably by irradiation with ultraviolet (UV) light. Thus monomers can be used instead of pre-polymers. Due to their high viscosity pre-polymers cannot penetrate the qi-lacquer any more. Monomers on the other hand are small enough to penetrate the lacquer but are quickly soaked up by dry terracotta.

Commercial UV curing polymer mixtures were investigated but the experimental results were not satisfying. Further experiments on curing with UV-light were carried out with the water soluble monomers HEMA and HEA (fig. 1). The acrylate HEA is more reactive towards photo-polymerisation than the methacrylate HEMA, but HEA is toxic and after polymerisation softer than the HEMA polymer. Irgacure 184 was used as photoinitiator, its structural formula can be found in figure 1. It is necessary to exclude oxygen (which is contained in air) from the polymerisation process by an inert gas atmosphere (Argon or Nitrogen).

HEMA is used in a wide range of products. Soft contact lenses are a substitute for glasses and are entirely made out of HEMA. They can absorb water up to 40 % of their own mass. This implies that the polymerised product lets water penetrate although it is insoluble in any solvent. After the application onto wet terracotta water can cross the polymerised HEMA film and can evaporate. This cannot happen if a film seals the surface.

Lacquer samples from the West-Han- and the Qin-period were used for the examination of the consolidants. HEMA can penetrate Qin dynasty lacquer. A lacquer sample treated with a HEMA/Irgacure 184 (1 %) mixture was bound to a glass support after UV-irradiation. A transparent, shiny and durable film was formed on the surface of the qi-lacquer sample. The lacquer did not shrink and was not negatively effected otherwise. The visual appearance of the work of art is considerably impaired by the shiny film and the colour impression is changed by a deepening of the colour tone. UV photo-initiators can polymerise monomers even at room temperature. Good through-hardening requires efficient penetration of light down to the polymer substrate interface. In this case this did not happen, because the monomers were not solidified under the dark qi-lacquer layer. Because of the characteristic dark colour of the qi-lacquer it was tried to initiate polymerisation by ionising radiation ("penetrating radiation").

漆本身的深颜色，曾试着通过电离照射（“深层照射”）来感应聚合。

### 通过 X 辐射和电子辐射进行聚合

通过辐射聚合也可能聚合反应惰性的单体。为了使漆固定在陶俑上，辐射必须深入至 1 毫米深。在这种情况下必须保证穿透颜料层、漆层和陶俑的一部分。经过浸渍而进入原始漆中的甲基丙烯酸单体应当通过这种辐射进行聚合。 $\alpha$  粒子在与材料碰撞时产生出大量离子，当然穿透得不够深，与电子辐射<sup>2</sup>相反， $\gamma$  辐射能更深入地穿透材料，但在沿途却较少产生离子/原子团。图 1 表现了不同类型的辐射对材料的反应。

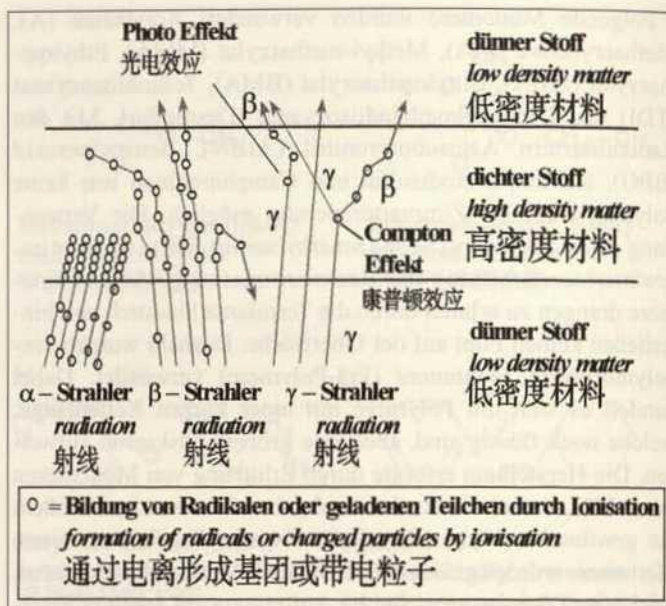


Abb. 2. Wechselwirkung verschiedener Strahlungsarten mit Materie  
Fig. 2. Interaction of different types of radiation with matter

图 2. 不同类型的射线和材料的相互作用

### X 辐射在单体和艺术品上的应用

使用 X 光源 Faxitron 805 进行辐射试验是在 10、50 和 110 kV 的加速电压下使用 3 mA 的最大电流进行的，应用 X 光辐射进行丙烯酸盐单体的聚合，在很多试验中没有成功。X 光辐射与很薄的漆层和陶俑的微小的相互作用导致产生少量的自由基。但这些自由基却是启动聚合反应所必要的。彩绘中的无机色剂对辐射的吸收将更加强烈。使用极高剂量的辐射，可能会损害这些颜料而产生颜色的改变。

法国格勒诺布尔 ARC 原子核研究所应用 X 光辐射处理艺术品见长。经过数小时的辐射，艺术品被聚酯-苯乙烯-单体的网状结构所固定，进而免除了微生物的侵害。大约 0.5 kGy 的剂量是灭虫所必需的，霉菌在剂量为 3 kGy 时才会被杀掉，这一方法的优点在于 X 光辐射也能穿透壁很坚固的艺术品，从而使材料内部的加固亦成为可能，在辐射后，被处理过的艺术品中并没有残留放射性。但是，通过浸渍，艺术品的重量却大为增加了。也不是所有材料都可以用这种方法进行处理的。纤维素（书籍）会被辐射所毁坏。由于单体的浸渍，改变了深层光，使对彩绘艺术品的视觉印象也得到歪曲。此外，无机颜料会通过 X 光辐射而褪色。

### 应用电子辐射加固彩绘

在应用电子辐射（ $\beta$ -辐射）聚合甲基丙烯酸单体，取得了惊人的好结果。在这里，聚合在电子辐射大为受阻的陶俑表面开始。然后，聚合从那里通过浸渍了单体的漆层向周围的空间方向继续向外发展。停止电子辐射后，试样没有放射性。辐射时，诚然会产生出一种很强的 X 光辐射（抑制辐射），必须有效地防护。

2 Mitteilungen Prof. Ju Kumanotani vom 06.08.1997 an Herrn Dr. Herm (Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege). Er berichtet, daß eine Elektronenstrahlen-Polymerisation von Urushi-Rohlack unter den Bedingungen, bei denen kommerzielle Acryllacke ausgehärtet werden, nicht möglich war; auch bei einem Energieüberschuß der Elektronenstrahlen.

\*

2 Communication from Prof. Ju Kumanotani with Dr. Herm (Bavarian State Department of Historical Monuments) on 06.08.1997. He states that under the conditions under which commercial acrylic lacquers are hardened it was not possible to achieve electron beam polymerisation of raw urushi lacquer; even with surplus electron beam energy no polymerisation occurs.

\*

2 1997 年 8 月 6 日，熊野谿從教授致函给赫尔姆博士（巴州文保局）。据他说，在商品丙烯酸漆能硬化的条件下，是不可能使用电子辐射使生漆聚合的。哪怕过量的电子辐射也罢。

terlage fixiert. Auf der Oberfläche der Lackprobe bildete sich ein transparenter, glänzender und haltbarer Film. Der Lack zeigte keine negativen Effekte und schrumpfte nicht. Durch den glänzenden Film wird jedoch die sichtbare Erscheinung des Kunstwerkes erheblich beeinträchtigt und der Farbeindruck durch die Verstärkung des Tiefenlichtes verändert. UV-Fotoinitiatoren können die verwendeten Monomere schon bei Zimmertemperatur polymerisieren. Eine gute Durchhärtung erfordert jedoch, daß die UV-Strahlung bis zur Grenzfläche zwischen Lack und Terrakotta eindringt. Dies war jedoch nicht der Fall, da die Monomere unter der dunklen Qi-Lack Scholle nicht gefestigt waren. Aufgrund der dunklen Eigenfarbe des Lackes wurde versucht, die Polymerisation durch ionisierende Strahlung („Tiefenstrahlen“) zu induzieren.

### **Polymerisation durch Röntgen- und Elektronenstrahlen**

Durch Strahlungspolymerisation besteht die Möglichkeit, auch reaktionsträge Monomere zu polymerisieren. Für die Festigung von Qi-Lack auf Terrakotta ist es notwendig, daß die Strahlung in bis zu 1 mm Tiefe eindringt. Dabei muß sichergestellt sein, daß die Pigmentschicht, die Qi-Lackschicht und ein Teil der Terrakotta durchdrungen wird. Methacryl-Monomere, welche durch Imprägnieren in den originalen Qi-Lack eingebracht wurden, sollten durch diese Bestrahlung polymerisiert werden. Alpha-Teilchen erzeugen beim Auftreffen auf Materie eine Vielzahl von Ionen, dringen allerdings nicht tief genug ein. Im Gegensatz zu Elektronenstrahlen<sup>2</sup> dringen  $\gamma$ -Strahlen tiefer in das Material ein, erzeugen aber entlang ihres Weges weniger Ionen/Radikale. In Abbildung 2 wird das Verhalten verschiedener Strahlungsarten gegenüber Materie dargestellt.

### **Die Anwendung von Röntgenstrahlen auf Monomere und Kunstwerke**

Bestrahlungsexperimente mit der Röntgenquelle Faxitron 805 wurden bei 10, 50 und 110 kV Beschleunigungsspannung bei einem maximalen Strom von 3 mA durchgeführt. Eine Polymerisation der Acrylat-Monomere unter Verwendung von Röntgenstrahlen konnte in verschiedenen Versuchen nicht erreicht werden. Die geringe Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der dünnen Qi-Lackschicht und der Terrakotta führt zur Bildung weniger freier Radikale. Diese sind jedoch notwendig, um die Polymerisationsreaktion zu starten. Viel stärker werden die Strahlen von in der Polychromie vorhandenen anorganischen Farbstoffen absorbiert. Bei extrem hohen Strahlendosen kann dies zu einer Schädigung dieser Pigmente führen, die eine Farbänderung bewirkt.

Das Institut ARC-Nucléart in Grenoble, Frankreich, hat sich auf die Verwendung von Röntgenstrahlung zur Behandlung von Kunstgegenständen spezialisiert. Durch mehrstündige Bestrahlung werden die Gegenstände durch die Vernetzung von Polyester-Styrol-Monomeren gefestigt und von mikrobiologischem Befall befreit. Eine Dosis von rund 0,5 kGy ist notwendig, um Insekten zu vernichten, Schimmel wird erst bei einer Dosis von 3 kGy abgetötet. Der Vorteil dieser Methode liegt daran, daß die Röntgenstrahlung auch starkwandige Kunstwerke durchdringen kann, so daß eine Festigung auch im Inneren des Materials möglich ist. Nach der Bestrahlung verbleibt keine Radioaktivität im behandelten Kunstwerk. Durch die Tränkung erhöht sich jedoch

### **Polymerisation by X-ray and electron beam**

Radiation polymerisation permits to link even less reactive monomers. In order to consolidate qi-lacquer onto terracotta it is necessary that the radiation penetrates up to a depth of 1 mm into the original fragment, through the pigment layer, the qi-lacquer layer and through part of the terracotta support. Methacrylate monomers were introduced into the original qi-lacquer by impregnation and are supposed to be polymerised by the irradiation. Alpha-particles generate a multitude of ions when colliding with matter, but they do not penetrate deep enough. Unlike the electron beam<sup>2</sup> X-rays penetrate deeper into matter, but they produce less ions/radicals along their flight path. Figure 2 shows the behaviour of different types of radiation towards matter.

### **X-rays applied to monomers and works of art**

X-ray irradiation experiments were carried out with the Faxitron 805 X-ray source at an accelerating voltage of 10, 50 and 110 kV and a maximum current of 3 mA. In several experiments it was not possible to polymerise the acrylate monomers by the use of X-rays. The minute interaction of X-rays with the thin qi-lacquer layer and the terracotta leads to the formation of a few radicals only. However these radicals are necessary to start the polymerisation reaction. X-rays are strongly absorbed by the inorganic colourants which are present in the polychromy. At extremely high doses this can cause harm to the pigments which results in a change of the colour.

The institute ARC-Nucléart in Grenoble, France, specialises in using X-rays for the treatment of works of art. Within several hours impregnated objects are consolidated by linking the consolidant (polyester-styrene-monomers) and are released from microbiological infestation. A dose of about 0.5 kGy is necessary to destroy insects whereas mould is killed by a dose of 3 kGy. The advantage of this method is that X-rays can even penetrate thick-walled works of art. Thus consolidation is possible inside the material of the object. After irradiation no radioactivity remains inside the treated work of art. For all of the soaked up consolidant is solidified in the object its weight is increased considerably. Furthermore, not every kind of material can be treated with this method. Cellulose (e. g. books) is destroyed by the irradiation. The visual impression of the polychrome works of art is deteriorated by the monomer impregnation which causes a change of the tonality of the colours. Moreover some inorganic pigments are discoloured by the X-ray irradiation.

### **Consolidation of the polychromy by electron beam radiation**

The application of an electron beam (beta-radiation) for the polymerisation of methacrylate monomers encouragingly produced positive results. The polymerisation is initiated on the surface of the terracotta where the electrons are strongly decelerated. The polymerisation propagates from the terracotta towards the outside through the monomer impregnated qi-lacquer to the surrounding air. After the electron radiation is switched off there is no radioactivity left within the sample. During the treatment the deceleration of electrons produces a very intense X-ray radiation (Bremsstrahlung) which must be thoroughly shielded.

从根本上来说,所有可以用电子辐射硬化的物质都适合作单体。在这里,特别使人感兴趣的是甲基丙烯酸单体,因为它们的聚合物一方面表现出一种极好的稳定性和持久的耐用性,另一方面表现出很大的透明性。使用亲水的 2-羟乙基-甲基丙烯酸 (HEMA) 取得了非常好的结果,这种材料的商业名称为 Plex 680-1。没有观察到由于聚合而产生的、可能会导致漆层脱落的体积收缩。原因在于聚合后的 HEMA 膜只有很薄的一层,聚合后的 HEMA 可以吸收达 40% 的水分,因此它也是透水的。在潮湿的陶俑中的剩余水分因此可以通过加固膜而在表面蒸发。与封闭表面的膜相反,在这里可以避免气泡的产生。

应用电子辐射诱导一种原子团的聚合,这种聚合易被空气中的氧所阻止<sup>3</sup>,为了获得光滑、坚固的表面,重要的是在隔氧的情况下进行聚合。但是在目前,在这种用电子辐射硬化 HEMA 的情况下,为了避免使艺术品的表面闪光,却希望有氧气的影响。因此,值得推荐的是,在不使用保护气体的情况下,对用单体浸渍过的漆层进行电子辐射硬化。在陶俑的表面聚合不会受到影响,这样就保证了漆层的有效附着力。在进行辐射之后,没有聚合的单体残留在漆的表面。可以用一块有吸水性的无纤纸巾将其轻拭干净,其余的会在室温下蒸发掉。这样就可以保留一个不损害艺术品的视觉印象的无光的表面。

通过电子辐射诱导聚合来保护漆层时,可能会发生的一个问题是由于辐射而损坏漆层,特别是在漆中残留的自由基从长期来看可能会再次造成损害。在这里,漆含有许多儿茶酚单位<sup>4</sup>,证明具有特别优越性,这种物质可以起到捕捉原子团的作用并进而起到长期保护的作用。因此,我们借助于红外线光谱分析和质谱分析对辐射对漆结构的影响进行了深入研究并能够证明,在剂量达 300 kGy (30 Mrad) 时都不会对漆层造成损害。这一剂量已大大高于聚合所要求的剂量。因此我们可以从应用于聚合的电子辐射不会改变或损害漆层这一点出发。此外,电子辐射和所产生的抑制辐射 (X 辐射) 可以在整个体积中对漆层进行彻底灭菌。这对于长期稳定是有好处的,因为微生物对于缓慢破坏有机漆负有很大责任并且无法通过外部的处理将它们以漆层内部消除掉。

## 结论

在与我们的中国同事们的合作下,我们成功地发明并改进了一种新的加固方法并表明,这种方法也可以在中国得到应用。这一获得专利的方法包括预先处理和硬化的过程。分三步通过湿敷用水溶性的单体加固剂 Plex 对原始残片进行浸渍。通过电子辐射实现加固。

为此,必须有电子加速器,这在德累斯顿和临潼都有供使用。

这一加固方法以一系列优点见长:

加固剂可以以任一比例与水相混合并因此渗入需要加固的漆中。它在粘度、颜色和密度上都与水十分相似。它作为在市场上供应的化学制剂可以很便宜地买到,因此不必自己生产。预先处理过的残片以及加固剂本身可以毫无问题地在正常条件下加以存放。通过一种稳定剂排除了自动聚合,只有电子辐射时才会产生聚合。细菌、微生物还有霉菌将通过电子辐射而被消灭。聚合物具有极好的透光性,因此不会在表面形成一层闪光的膜。它是无毒的、能被环境接受的并既能粘合在亲水的陶俑上也能粘合在有机漆上。聚合物的长期稳定性可以通过它原本用作下水管的密封剂而得到保证。

对电子辐射聚合所进行的详细的、试验性的研究表明,原始漆不会由于这种加固方法而受到损害。即使是空气湿度的大幅变化对已经加固过的残片也不会造成任何影响,对中国第一位皇帝秦始皇的兵马俑的十二色彩绘残片上的已经硬化的漆的坚固性所作的研究,令人信服地表明所介绍的方法对保存和维护兵马俑的彩绘的价值和好处。因此,电子辐射聚合一般对于漆的保护,特别是对于中国第一位皇帝秦始皇的兵马俑的彩绘的保护都是一种大有希望的方法。

3 MEHNERT 1993, S. 481.

\*

3 MEHNERT 1993, p. 481.

4 KUMANOTANI 1995, p. 163-195.

\*

3 MEHNERT 1993, 481 页。

4 KUMANOTANI 1995, 163-195 页。

dessen Gewicht beträchtlich. Auch lassen sich nicht alle Materialien mit dieser Methode behandeln. Cellulose (Bücher) wird durch die Bestrahlung zerstört. Der optische Eindruck farbig gefaßter Kunstwerke wird verfälscht aufgrund der Monomer-Tränkung, welche eine Änderung des Tiefenlichtes bedingt. Zudem können sich anorganische Pigmente durch die Röntgenbestrahlung verfärben.

### Verwendung von Elektronenstrahlen zur Festigung der Polychromie

Erstaunlich gute Resultate wurden bei der Anwendung von Elektronenstrahlen (Beta-Strahlen) zur Polymerisation von Methacrylat-Monomeren erzielt. Hier beginnt die Polymerisation auf der Oberfläche der Terrakotta, an der die Elektronenstrahlen stark abgebremst werden. Von dort schreitet die Polymerisation dann nach außen durch die mit Monomer getränkte Lackschicht in Richtung der umgebenden Luft fort. Nach Abschaltung des Elektronenstrahls verbleibt keine Radioaktivität in der Probe. Während der Bestrahlung entsteht allerdings eine starke Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung), die wirksam abgeschirmt werden muß.

Als Monomere sind grundsätzlich alle Substanzen geeignet, die sich mit Elektronenstrahlen aushärten lassen. Von besonderem Interesse sind dabei die Methacrylat-Monomere, weil ihre Polymere sich zum einen durch eine ausgezeichnete Beständigkeit und lange Haltbarkeit und zum anderen durch ihre große Transparenz auszeichnen. Sehr gute Ergebnisse wurden mit dem hydrophilen 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) erzielt, welches in der kommerziellen Formulierung Plex 6803-1 eingesetzt wurde. Ein Volumenschwund aufgrund der Polymerisation, der zu einem Ablösen der Lackschicht führen könnte, wurde nicht beobachtet. Der Grund besteht darin, daß der auspolymerisierende HEMA-Film nur eine geringe Schichtdicke aufweist. Das polymerisierte HEMA kann bis zu 40 % Wasser aufnehmen und ist deswegen auch wasserdurchlässig. Das restliche Wasser in der feuchten Terrakotta kann daher den Festigungsfilm passieren und an der Oberfläche verdunsten. Im Gegensatz zu einem Film, der die Oberfläche versiegelt, wird hier die Bildung von Blasen vermieden.

Die Anwendung von Elektronenstrahlen induziert eine radikalische Polymerisation, die durch Luftsauerstoff inhibiert<sup>3</sup> wird. Um eine glatte, feste Oberfläche zu erhalten, ist es wichtig, die Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff durchzuführen. Im vorliegenden Fall der Elektronenstrahlhärtung von HEMA ist aber der Einfluß von Luftsauerstoff erwünscht, um keine glänzende Oberfläche der Gegenstände zu erhalten. Zu empfehlen ist daher, eine Elektronenstrahlhärtung der mit Monomer imprägnierten Lackschicht ohne die Verwendung von Schutzgas vorzunehmen. An der Oberfläche des Terrakotta-trägers wird die Polymerisation nicht beeinflusst, so daß eine wirksame Haftung der Qi-Lackschicht gewährleistet wird. Nach der Bestrahlung verbleibt unpolymersiertes Monomer auf der Oberfläche des Qi-Lacks. Dieses kann mit einem fussselfreien, saugfähigen Papiertuch abgetupft werden, die Reste verdunsten bei Zimmertemperatur. So bleibt eine matte Oberfläche erhalten, die den optischen Eindruck des Kunstwerkes nicht beeinträchtigt.

Ein mögliches Problem bei der Konservierung von Lackschichten durch elektronenstrahl-induzierte Polymerisation ist eine Beschädigung der Lackschicht durch die Strahlung. Insbe-

In principle all substances are suitable as monomers, if they can be polymerised with electron irradiation. Methacrylic monomers are of special interest as solidifying materials because of their durability, their long lifetime and their excellent transparency. Very good results were obtained with the hydrophilic 2-hydroxyethyl-methacrylate (HEMA) which was applied as a commercial formulation Plex 6803-1. Volume shrinking during polymerisation could cause detachment of consolidated qi-lacquer. This problem did not occur, because the polymerised HEMA film is formed in a very thin layer only. Polymerised HEMA can absorb up to 40 % of water. This implies that the polymerised product lets water penetrate. Water remaining in the wet terracotta support can cross the consolidated layers and can evaporate on the surface. In contrast to a film which seals the surface the formation of blisters can be avoided.

The application of an electron beam (EB) initiates a radical polymerisation which is inhibited by molecular oxygen contained in air.<sup>3</sup> Oxygen therefore must usually be thoroughly excluded during the polymerisation to obtain a smooth and solid surface. In the present case of curing HEMA with an electron beam the influence of oxygen is desired to obtain a lustreless surface of solidified works of art. It is recommended to initiate electron beam curing of the monomer impregnated qi-lacquer layer without using an inert atmosphere. The polymerisation on the surface of the terracotta support is not influenced which ensures the effective adhesion of the qi-lacquer layer. After the irradiation unpolymersied monomer remains on the surface of the qi-lacquer. It can be dabbed (removed) with an absorbent lint-free tissue, residues evaporate at room temperature. With this measure a dull surface is obtained which does not impair the visual impression of the work of art.

A potential difficulty in conserving paint layers by the application of electron beam polymerisation is a damage of the lacquer by radiation. In particular free radicals which remain inside the lacquer can again cause decay on a long-term basis. It is of advantage that the qi-lacquer contains many ortho-hydroxy phenyl moieties<sup>4</sup> which act as radical scavengers and which exert a long-term protective effect. We therefore have thoroughly investigated the influence of electron radiation on qi-lacquer by IR and mass spectroscopy and have found that even a dose of 300 kGy (30 Mrad) does not result in a detectable damage of the qi-lacquer layer. However this dose is far beyond the dose which is necessary for polymerisation. These findings lead to the conclusion that the lacquer layer is not altered or damaged by the electron beam which is used for polymerisation. In addition the electron radiation and the resulting bremsstrahlung (X-rays) cause a complete dis-infestation (sterilisation) of the whole volume of the lacquer layer. This is an advantage for the long-term stability because micro-organisms are often a cause of the slow destruction of organic lacquers; they cannot be removed from the inside of lacquer layers.

### Conclusion

In co-operation with our Chinese colleagues we succeeded in developing and improving a novel method of consolidation. We proved that this method can also be applied in China.

The patented method comprises the pre-treatment and the consolidation process. The original fragments are soaked in three steps with the water soluble, monomeric consolidant Plex which was applied with compresses. Irradiation with electrons



## 在德累斯顿的试验部分

电子辐射硬化是用新西伯利亚核物理研究所的 ELV-2 电子加速器<sup>5</sup>在德累斯顿 IPF 的聚合物研究所<sup>6</sup>进行的。电子加速器的构造如图 3 所示。这台机器的电子能量可以在 0.6 至 1.6 MeV 之间变化, 最大辐射电流为 25 mA。电子辐射聚过焦, 并环铺在底物的表面, 一传送机械以稳定的推进速度将底物从辐射线排出口底下拉过去, 要硬化的漆样的辐射剂量产生于辐射强度的积分, 这要考虑到对辐射断面的高斯作用。反过来, 所接受的辐射剂量是跟试样在电子辐射下的停留时间成比例的。电子能量对辐射的进入深度负有责任。所有的试验都使用了 4.2 mA 的辐射电流和 1 MeV 的电子能量, 用这一电子能量, 电子能够在一种密度为  $1\text{g/cm}^3$  (水) 的材料上进入达 5 毫米的深度。在 1.6 毫米的深度时, 辐射强度最大。如果曝光时间很长, 所有的单体一时都被消耗, 就可能产生聚合物断链的情况。这种断链情况会导致解聚, 然后这种解聚会与随即产生的聚合处于平衡状态。用这种方法可能重新“治愈”甲基丙烯酸单体的已经老化的和局部损坏的敷层, 即使这些敷层是用其它方法生产的。在预先试验中用单体浸渍并辐射陶片上的原始漆块。我们对以下单体进行了检验:

PEG-MA (聚乙二醇-甲基丙烯酸  $M_n = 360\text{ g/mol}$ ),  
 PEG-DMA (聚乙二醇-二甲基丙烯酸  $M_n = 400\text{ g/mol}$ ),  
 TEG-DMA (三甘醇-二甲基丙烯酸  $M = 286.3\text{ gg/mol}$ ),  
 Plexilith 322 和 Plex 6803-1 (制剂, 以 HEMA 为基础)。用浸过单体的棉花湿敷漆块加以浸渍。这时, 在水中的单体溶液的浓度被逐步提高到 100%。在这一过程中, 通过使用一种稳定剂, 阻止了所不期望的单体聚合。这种稳定剂的一个例子就是对苯二酚-单乙醚, 使用这种稳定剂浓度至 650 ppm 很有利。通过这种处理, 液体的单体在感应聚合之前有充分时间完全渗透漆层。所有进行加固试验的材料都既在漆层中也在陶片中聚合了。但是那三个用聚乙二醇-甲基丙烯酸浸过的试样, 它们被加固的漆层却在几天之后就脱落在陶片-基底脱落了。与此相反, 聚合后的 HEMA 则在试样的漆层的力学坚固性和与基底的附着力方面表现出了最佳结果。在漆层表面没有转化的单体在几天之内就蒸发了。经加固的漆层在数月之后还牢固地粘在基底上, 而且陶片材料完全干燥了。漆层表面看上去无光, 没有显出任何由聚合物造成的额外光泽。

在德累斯顿, 我们对下列原始残片进行了加固: F006/98, F009/98 和 F011/98。所有的残片都进行了预处理, 即通过包扎称为 Plex 的 HEMA 的敷布, 对它们进行三天的浸渍。这时, 将 Plex 在水中的浓度从第一天的 33% 提高到第二天的 66%, 并最后在第三

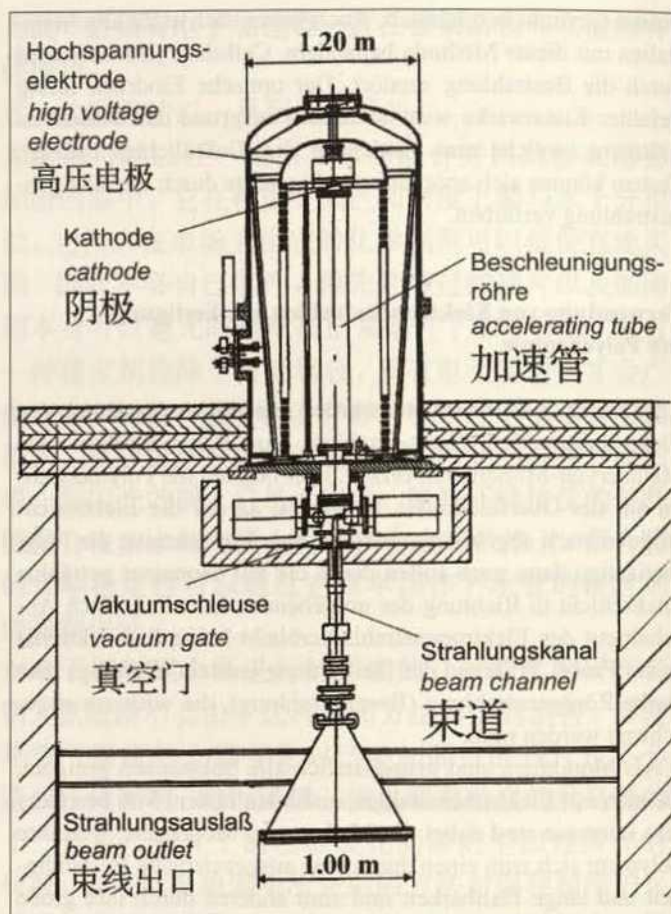


Abb. 3. Schnittzeichnung des Elektronenbeschleunigers ELV-2, INP Novosibirsk

Fig. 3. Sectional sketch of the electron accelerator ELV-2, INP Novosibirsk

图 3. 电子加速器 ELV-2 INP Novosibirsk 的断面图

4 KUMANOTANI 1995, S. 163-195.

\*

5 ELV-2, 1 MeV, 20 kW, 635.000 \$, The State Scientific Center of Russian Federation, The Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia. Fax 3832-352163.

6 DORSCHNER ET AL. 1998, p. 495-501.

\*

5 ELV-2, 1 MeV, 20 kW, 635 \$, 俄罗斯联邦国家科学中心, Budker 核物理研究所 SB RAS, 630090 新西伯利亚, 俄国, 传真: 3832-352163。

6 DORSCHNER ET AL. 1998, 495-501 页。

sondere können im Lack verbleibende freie Radikale langfristig wieder Schäden verursachen. Hier erweist sich als besonderer Vorteil, daß der Lack viele Brenzcatechin-Einheiten<sup>4</sup> enthält, die als Radikalfänger wirken und damit eine Langzeit-Schutzwirkung ausüben. Wir haben daher den Einfluß der Bestrahlung auf die Lackstruktur mit Hilfe der IR- und Massenspektroskopie eingehend untersucht und konnten bis zu einer Dosis von 300 kGy (30 Mrad) keine Beschädigung der Lackschicht nachweisen. Diese Dosis ist bereits erheblich höher als die für die Polymerisation erforderliche Dosis. Deshalb gehen wir davon aus, daß die für die Polymerisation verwendeten Elektronenstrahlen die Lackschicht nicht verändern oder beschädigen. Darüber hinaus bewirkt die Elektronenstrahlung und die entstehende Bremsstrahlung (Röntgenstrahlung) eine vollständige Sterilisierung der Lackschicht im gesamten Volumen. Dies ist vorteilhaft für die Langzeitstabilität, da Mikroorganismen vielfach für eine langsame Zerstörung von organischen Lacken verantwortlich sind und nicht durch eine äußerliche Behandlung aus dem Inneren von Lackschichten entfernt werden können.

### Schlußfolgerungen

Es ist gelungen, in Zusammenarbeit mit unseren chinesischen Kollegen eine neuartige Festigungsmethode zu entwickeln, zu verbessern und darüber hinaus zu zeigen, daß die Methode auch in China anwendbar ist. Die patentierte Methode umfaßt die Vorbehandlung und den Prozeß der Härtung. In drei Schritten werden die Originalfragmente mit dem wasserlöslichen, monomeren Festigungsmittel Plex durch Kompressen getränkt. Die Festigung erfolgt durch die Bestrahlung mit Elektronen. Dafür wird ein Elektronenbeschleuniger benötigt, der in Dresden und in Lintong zur Verfügung steht.

Die Festigungsmethode zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen aus: Das Festigungsmittel ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und dringt deshalb in den zu festigenden Qi-Lack ein. Es ist in Viskosität, Farbe und Dichte dem Wasser sehr ähnlich. Als kommerziell erhältliche Formulierung kann es kostengünstig gekauft werden und muß deshalb nicht selbst hergestellt werden. Vorbehandelte Fragmente sowie das Festigungsmittel selbst können unter Normalbedingungen problemlos gelagert werden. Eine Autopolymerisation wird durch einen Stabilisator ausgeschlossen, die Polymerisation erfolgt erst bei Bestrahlung mit Elektronen. Bakterien, Mikroorganismen und auch Schimmel werden durch die Elektronenbestrahlung vernichtet. Das Polymer besitzt eine exzellente Lichtdurchlässigkeit und bildet keinen glänzenden Film auf der Oberfläche. Es ist ungiftig, umweltverträglich und bindet sich an die hydrophile Terrakotta ebenso wie an den organischen Qi-Lack. Die Langzeitstabilität des Polymers wird durch die ursprüngliche Verwendung als Dichtmittel für Kanalrohrsanierung gewährleistet.

Die ausführlichen experimentellen Untersuchungen zur Elektronenstrahl-Polymerisation zeigen, daß der Originallack durch diese Festigungsmethode nicht geschädigt wird. Selbst große Schwankungen der Luftfeuchtigkeit haben keinen Einfluß auf bereits gefestigte Fragmente. Die Untersuchungen zur Festigkeit des gehärteten Lackes an zwölf farbig gefaßten Fragmenten der Tonarmee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang stellen überzeugend den Wert und den Nutzen des vorgestellten Verfahrens für die Konservierung und Erhaltung der Polychromie der Tonarmee dar. Die Elektronenstrahl-Polymerisation ist deshalb eine vielversprechende Methode allgemein für die Konser-

viates the consolidation. The necessary electron accelerator is available in Dresden/Germany and in Lintong/China.

A number of advantages distinguish this consolidation method: The consolidant is miscible with water in any ratio and can thus penetrate into the qi-lacquer which has to be solidified. It is similar to water in viscosity, colour and density. The consolidant is a commercial monomer formulation and can be bought at a low price. Therefore there is no need to produce it oneself. Pre-treated fragments and the consolidant can be stored under normal conditions without difficulties. Auto-polymerisation is prevented by a stabiliser, the polymerisation will not start until the fragment is irradiated with electrons. Bacteria, micro-organisms and also mould are destroyed by the electron beam. The polymerised consolidant provides an excellent light transmission ratio and it does not form a shiny film on the surface. It is non-toxic, environmentally tolerable and bonds to hydrophilic terracotta as well as it bonds to organic qi-lacquer. The long-term stability of the polymer is ensured by its original use as a sealing agent for the repair of leaking sewage pipes.

The detailed experimental research on the polymerisation with an electron beam proves that there is no harm in treating original lacquer with this consolidation method. Even drastic changes in atmospheric humidity do not affect fragments which have already been treated. The investigation of the stability of the solidified lacquer of twelve polychrome fragments demonstrates the value and the benefit of the consolidation method. The electron beam polymerisation is therefore a promising method for the conservation of qi-lacquer and in particular for the preservation of the polychromy of the terracotta army of the First Chinese Emperor, Qin Shihuang.

### Experiments in Dresden, Germany

Electron beam curing experiments were carried out with the electron accelerator ELV-2, INP Novosibirsk<sup>5</sup> at the Institut für Polymerforschung IPF, Dresden.<sup>6</sup> A sketch of the electron accelerator is shown in figure 3. Electron energies can be varied between 0.6 to 1.5 MeV, the maximum radiation current amounts to 25 mA. The electron beam is focused and scans the surface of the substrate which is moved past the beam outlet with a set velocity by a transport mechanism. The absorbed dose which the lacquer sample accumulates is obtained by integration of the beam intensity. The Gaussian function for the beam shape has to be taken into account for the integration. The absorbed dose is inversely proportional to the time during which the sample is exposed to the electron beam. The electron energy determines how deep the radiation can penetrate into a material. For all experiments a beam current of 4.2 mA and an electron energy of 1 MeV was used. With this energy electrons can penetrate 5 mm into matter of density 1 g/cm<sup>3</sup> (water) with a maximum intensity at 1.6 mm. All monomer will be used up by the polymerisation reaction first. Only during very long exposure times polymer chain scission is possible. This can lead to a depolymerisation which is in equilibrium with a subsequent polymerisation. Aged or partially damaged methacrylate coatings can be repaired by this, even if the coating was produced with a different manufacturing technique.

In preliminary experiments original qi-lacquer flakes were placed on a terracotta support, impregnated with monomers and irradiated. The following monomers were tested: PEG-MA

天将其提高到 100%。这样，加固剂就有了充足的时间渗透漆、上面的彩绘层和陶片。为了能够评估各种电子硬化方法的结果，每一块残片都用一种不同的方法进行了处理。

**残片 F006/98**：铠甲和俑衣的碎片，漆底色，颜料层有朱砂和氧化铁。

加固：在 1 MeV 和 0.6 mA 的条件下  $1 \times 25$  kGy。

**残片 F009/98**：衣领碎片，漆底色，颜料层有汉紫、朱砂和磷灰石。

加固：在 1 MeV 和 4.2 mA 的条件下  $4 \times 29$  kGy。

**残片 F011/98**：铠甲碎片，漆底色，红皮甲带有朱砂。

加固：在 1 MeV 和 4.2 mA 的条件下  $3 \times 20$  kGy。

这三块残片在进行辐射后，其原始漆块和上面的颜料层均显示出良好的力学坚固性。几天之后，残片完全干燥，彩绘的坚固性没有改变。彩图 XIX 图 1 即加固后的残片 F009/98。

对于单体聚合而言，在进行电子辐射时所给的总剂量是决定性的。这时，剂量是一步还是分几步达到并不重要。剂量相当于加在受辐射的材料上并在那儿转化为热量的一定量的能量。为避免通过加热所产生的不良效果，建议不要一次给予凝固单体所必需的剂量。在各个辐射步骤之间，已经进入的热能量可以在残片中分散或向周围发散。如果用 20 kGy 的剂量辐射材料，那么材料的发热就取决于各自的热容量。水在 4.8 °C 时发热，漆在 18.2 °C 时发热，陶片在 24.4 °C 时发热。

### 在临潼的试验部分

在临潼用西安放射研究中心的电子辐射设备进行的试验，其目的在于找出一种通过电子辐射进行加固的标准方法。1998 年在德累斯顿在电子加速器 ELV-2 产生的处理方法（分三步用 Plex 浸湿，在 1 MeV 和 4.2 mA 的条件下用  $3 \times 20$  kGy 进行辐射）被加以调整，使其适合于临潼当地的电子加速 ELV-8。图 4 为辐射预先处理过的原始残片所使用的运输机械。残片被放在一个传送箱里，这个传送箱被一个装在双传送链上的横架在两条 V-型轨上向前推进。为硬化彩绘陶俑残片，可在 40 分钟之内，对现有装置进行改装。

试验结果表明，使用这一装置，在相同辐射电流下，为凝固 Plex，剂量必须更大才行。较高。经过多次试验，找到了以下的调定标准：加速电压：1 MeV，电子辐射电流：2.0 mA，剂量  $1 \times 60$  kGy。如果将来在加固过的残片中出现的问题，那么就有必要减少由于使用一次性高剂量 60 kGy 进行处理而对残片造成的热负荷。在这种情况下，建议分两步（ $2 \times 30$  kGy）或三步（ $3 \times 20$  kGy）使用剂量。步骤的数量受到有限的运输机械的限制，因为每一步辐射都必须打开和关闭

vierung von Qi-Lack und im Speziellen für die Erhaltung der Farbfassung der Tonarmee des ersten Kaisers von China, Qin Shihuang.

### Experimenteller Teil in Dresden

Die Elektronenstrahlhärtung wurde mit einem Elektronenbeschleuniger ELV-2, INP Novosibirsk<sup>5</sup> am Institut für Polymerforschung IPF in Dresden<sup>6</sup> durchgeführt. Der Aufbau des Elektronenbeschleunigers ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Elektronenenergie dieses Gerätes kann zwischen 0,6 und 1,6 MeV variiert werden, der maximale Strahlstrom beträgt 25 mA. Der Elektronenstrahl ist fokussiert und überstreicht die Oberfläche des Substrates, das durch einen Transportmechanismus mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit unter der Strahlaustrittsöffnung vorbeigezogen wird. Die Strahlendosis der zu härtenden Lackprobe ergibt sich aus der Integration der Strahlintensität unter Berücksichtigung der Gauß-Funktion für das Strahlprofil. Die aufgenommene Strahlendosis ist umgekehrt proportional zur Verweilzeit der Probe unter dem Elektronenstrahl. Die Elektronenenergie ist für die Eindringtiefe der Strahlung verantwortlich. Für alle Versuche wurde ein Strahlstrom von 4,2 mA und eine Elektronenenergie von 1 MeV verwendet, mit der die Elektronen bis zu einer Tiefe von 5 mm in ein Material mit der Dichte 1 g/cm<sup>3</sup> (Wasser) eindringen können. Die maximale Strahlungsintensität wird dabei in einer Tiefe von 1,6 mm erreicht. Bei sehr langen Expositionszeiten wird zunächst alles Monomer verbraucht, worauf Kettenbrüche des Polymers möglich sind. Diese Kettenbrüche führen zu einer Depolymerisation, die dann mit einer darauffolgenden Polymerisation im Gleichgewicht steht. Hierdurch ist es möglich, gealterte und partiell defekte Überzüge von Methacryl-Monomeren, auch wenn sie mit anderen Verfahren hergestellt wurden, wieder „auszuheilen“.

In Vorversuchen wurden originale Qi-Lackschollen auf einem Terrakottaträger mit Monomeren getränkt und bestrahlt. Folgende Monomere wurden überprüft: PEG-MA (Polyethylenglykol-methacrylat  $M_n = 360$  g/mol), PEG-DMA (Polyethylenglykol-dimethacrylat  $M_n = 400$  g/mol), TEG-DMA (Triethylenglykol-dimethylacrylat  $M = 286.3$  g/mol), Plexilith 322 und Plex 6803-1 (Formulierungen, auf HEMA Basis).

Die Lackschollen wurden imprägniert mit Wattekompresen, die mit dem Monomer getränkt waren. Dabei wurde die Konzentration der Monomerlösung in Wasser schrittweise bis auf 100 % erhöht. Während dieses Prozesses wurde eine unerwünschte Polymerisation der Monomere durch die Anwendung eines Stabilisators inhibiert. Ein Beispiel für einen solchen Stabilisator ist Hydrochinon-monomethylether, für dessen Anwendung Konzentrationen bis zu 650 ppm günstig sind. Durch diese Behandlung hat das flüssige Monomer genügend Zeit, die Lackschicht hinreichend zu durchdringen, bevor die Polymerisation induziert wird. Alle zur Festigung erprobten Materialien polymerisierten sowohl in der Lackschicht als auch in der Terrakotta. Bei den drei mit Polyethylenglykol-methacrylaten getränkten Proben löste sich jedoch die verfestigte Lackschicht innerhalb weniger Tage vom Terrakotta-Untergrund. Das polymerisierte HEMA zeigte im Gegensatz dazu die besten Ergebnisse in bezug auf die mechanische Festigkeit der Lackschicht und das Haftvermögen auf dem Untergrund der Proben. Nicht umgesetztes Monomer auf der Lackoberfläche verdunstete innerhalb weniger Tage. Die gefestigte Lackschicht haftete auch nach

mehreren Monaten fest auf dem Untergrund und das Terrakotta-Material war vollständig getrocknet. Die Oberfläche der Lack-schicht erschien matt und zeigte keinerlei zusätzlichen Glanz durch das Polymer.

Folgende Originalfragmente wurden in Dresden gefestigt: F-006/98, F-009/98 und F-011/98.

Alle Fragmente wurden vorbehandelt, indem sie innerhalb von drei Tagen mit der HEMA Formulierung Plex durch Auflegen von getränkten Kompressen imprägniert wurden. Dabei wurde die Konzentration von Plex in Wasser von 33 % am ersten Tag, auf 66 % am nächsten und schließlich auf 100 % am dritten Tag erhöht. Das Festigungsmittel hatte somit ausreichend Zeit, den Qi-Lack, die aufliegende Farbschicht und die Terrakotta zu durchdringen. Um die Resultate verschiedener Elektronenhärtungs-Methoden bewerten zu können, wurde jedes Fragment mit einer anderen Methode behandelt.

*Fragment F-006/98:* Bruchstück eines Schuppenpanzers und des Gewandes mit Qi-Lackgrundierung, Pigmentschicht mit Zinnober und rotem Eisenoxid.

Festigung: 1 x 25 kGy bei 1 MeV und 0,6 mA.

*Fragment F-009/98:* Kragenstück mit Qi-Lackgrundierung, Pigmentschicht mit Han-Violett, Zinnober und Apatit.

Festigung: 4 x 29 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA.

*Fragment F-011/98:* Bruchstück eines Schuppenpanzers mit Qi-Lackgrundierung, rote Bänder mit Zinnober.

Festigung: 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA.

Alle drei Fragmente zeigten nach der Bestrahlung eine gute mechanische Festigung der originalen Qi-Lackschollen und der aufliegenden Pigmentschicht. Nach wenigen Tagen waren die Fragmente vollkommen ausgetrocknet, die Festigkeit der Farbfassung blieb unverändert bestehen. Farbtafel XIX, Abbildung 1 zeigt das gefestigte Fragment F-009/98.

Für die Polymerisierung von Monomeren ist die bei der Elektronenbestrahlung verabreichte Gesamtdosis entscheidend. Dabei ist es unbedeutend, ob die Dosis in einem oder in mehreren Schritten erreicht wird. Die Dosis entspricht einer gewissen Energiemenge, die auf das bestrahlte Material übertragen und dort in Wärme umgewandelt wird. Um durch Erhitzung erzeugte negative Effekte zu vermeiden, wird empfohlen, die zur Verfestigung der Monomere notwendige Dosis in mehr als einem Schritt zu verabreichen. Zwischen den Bestrahlungsschritten kann sich die eingebrachte Wärmeenergie im Fragment verteilen oder an die Umgebung abgegeben werden. Wird Materie mit einer Dosis von 20 kGy bestrahlt, so erhitzt sich diese abhängig von der jeweiligen Wärmekapazität. Wasser erhitzt sich um 4,8° C, Qi-Lack um 18,2° C und Terrakotta um 24,4° C.

## Experimenteller Teil in Lintong

Die Experimente an der Elektronenstrahl-Apparatur des Xi'an Radiation Research Center in Lintong hatten zum Ziel, eine Standardmethode für die Festigung durch Elektronenbestrahlung zu entwickeln. Das 1998 in Dresden an dem Elektronen-

(polyethyleneglycol-methacrylate Mn = 360 g/mol), PEG-DMA (polyethyleneglycol-dimethacrylate Mn = 400 g/mol), TEG-DMA (triethyleneglycol-dimethacrylate M = 286.33 g/mol), Plexilith 322 and Plex 6803-1 (formulations based on HEMA).

The lacquer flakes were impregnated with cotton wool compresses soaked with monomer. At the same time the concentration of the monomer in water was increased stepwise to 100 %. During this process a stabiliser inhibited unwanted polymerisation of monomers. Hydroquinone monomethylether is an example for such a stabiliser, it is used in concentrations up to 650 ppm. Because of the impregnation pre-treatment the liquid monomer has enough time to sufficiently penetrate the lacquer layer before the polymerisation is induced. All consolidants polymerised within the lacquer layer and the terracotta, however after a few days the samples consolidated with the three polyethyleneglycole-methacrylates detached from the terracotta support. Concerning the mechanical stability of the lacquer layer and the adhesion to the terracotta support the best results are obtained with polymerised HEMA. Unreacted monomers on the surface evaporated within a few days. After several months the consolidated lacquer layer was still firmly bound to the terracotta which was completely dried. The surface of the lacquer layer appears dull and does not exhibit any additional lustre or shine because of the polymer.

The following original fragments were treated in Dresden: F-006/98, F-009/98 and F-011/98. All fragments were pre-treated as follows: During three days the samples were impregnated with the HEMA based formulation Plex which was applied with compresses. The concentration of Plex 6803-1 in water was raised from 33 % on the first to 66 % on the second and finally to 100 % on the third day. Thus the consolidant had sufficient time to penetrate the qi-lacquer, its overlying paint layer and the terracotta. In order to evaluate different electron beam curing methods every fragment was treated with a different method.

*Fragment F-006/98:* Fragment of suit of armour and the robe with qi-lacquer, pigment layer with cinnabar and red iron oxide. Treatment: 1 x 25 kGy at 1 MeV and 0.6 mA.

*Fragment F-009/98:* Collar with qi-lacquer, pigment layer with Han Purple, cinnabar and apatite.

Treatment: 4 x 20 kGy at 1 MeV and 4.2 mA.

*Fragment F-011/98:* Fragment of suit of armour with qi-lacquer and red ribbons with cinnabar.

Treatment: 3 x 20 kGy at 1 MeV at 4.2 mA.

After the irradiation all three fragments exhibit a good mechanical consolidation of the original qi-lacquer flakes and the overlying polychromy. The fragments dried out completely within a few days however the stability of the polychrome layers remained unchanged. The consolidated Fragment F-009/98 is shown in Colour Plate XIX, Figure 1. The overall dose of the electron irradiation is important for the polymerisation of monomers. It does not matter, if this dose is applied in one or several steps. The dose corresponds to a certain amount of energy that is transferred to the material where it is converted into heat. Thus in order to avoid negative effects due to heating, it is considered to apply the necessary dose to consolidate the monomer in more than one step. Between the irradiation steps the absorbed thermal energy is distributed within the fragment or is transferred to the surrounding. If matter is irradiated with a dose of 20 kGy, it will heat up depending on its effective heat capacity. Water is heated up by 4.8° C, qi-lacquer by 18.2° C and terracotta by 24.4° C.

5 ELV-2, 1 MeV, 20 kW, 635,000 S, The State Scientific Center of Russian Federation, The Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia, Fax 3832-352163.

6 DORSCHNER U. A. 1998, S. 495-501.

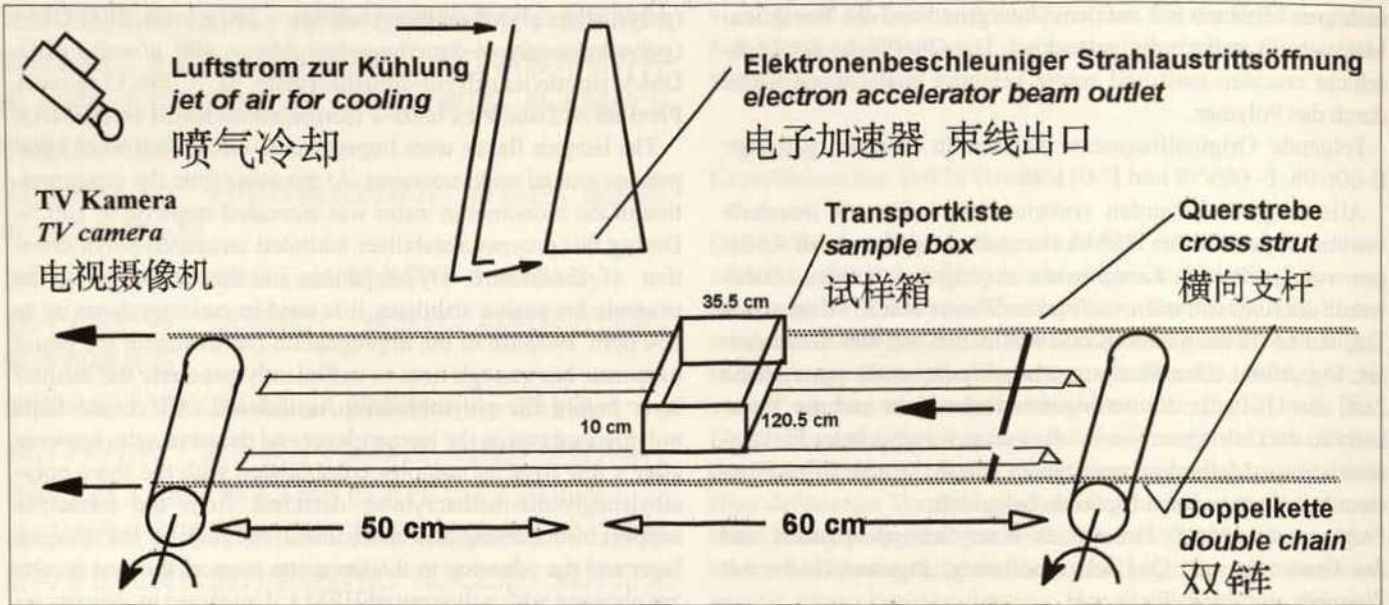


Abb. 4. Tretransportmechanismus der Elektronenstrahl Apparatur ELV-8

Fig. 4. Transport mechanism of the electron beam apparatus ELV-8

图 4. 电子束机 ELV-8 的传送机制

电子加速器。无法找到一个预先处理一切残片的标准方法，因为原始残片对处理方法的反应不同。但是对于不同组的残片却可以提出以下普遍适用的建议：

a) 有一层厚漆层和颜料层的残片 (比如肉色)

预先处理：对残片进行机械清理。如果颜料层很容易脱落，就把加固剂喷在表面上。否则，就在日本纸上用棉花包扎浸渍。1) Plex 33%，一天；2) Plex 66%，一天；3) Plex 100%，一天。

b) 漆上已有缺损之处或裂缝的残片，对湿度变化不太敏感 (比如铠甲涂层 (无颜料层))

预先处理：对残片进行机械清理。在日本纸上用棉花包扎浸渍。1) Plex 33%，一天；2) Plex 66%，一天；3) Plex 100%，一天。

c) 具有完整的漆层、没有缺损之处或裂缝的残片，对湿度变化非常敏感 (比如俑衣彩绘 (薄颜料层))

预先处理：对残片进行机械清理。在日本纸上用棉花包扎浸渍。1) Plex 33%，一天；2) Plex 66%，一天；3) Plex 80%，一天。在最后一步处理之前，应当在一处检验残片对 100% 的 Plex 的反应。如果没有出现不良的效果 (裂缝、漆片卷曲)，就建议使用 100% 的 Plex，而不使用 80% 的 Plex。

表 1 汇总了对临撞处理原始残片的条件及加固效果的详细说明。进一步的研究结果包括：对处理方法 (1 MeV, 2.0 mA, 1 × 60 kGy) 同选择性两步法 (1 MeV, 4.2 mA, 2 × 50 kGy) 作了比较，结果相同。但是优先考虑的则是一步处理法。事实表明，如果用一定含量 (> 50%) 的不挥发的加固剂 (Plex, 沸点 250 °C) 浸渍原始残片，就也可能在空调箱外对原始残片加以机械清理。如果在第三步浸渍中将 Plex 的浓度从 100% 降到 80%，就可以减少收缩性裂缝的产生。在一项试验中，几乎可以完全阻止裂缝的产生。不可能在第一步处理中通过使用 30% 的 PEG 200 浸渍来遏制裂缝的产生。已经用 PEG 200 处理过的残片可以不管这一处理而用 Plex 和电子辐射进行加固。在厚漆层上的肉色彩绘残片可以通过电子辐射处理来加固。对有多面彩绘的残片进行加固也可以取得良好的结果。从残片的不同面进行多次辐射很容易加以实施。兵马俑博物馆馆长吴永琪先生告知，他们正在考虑在博物馆建立一个电子辐射硬化处。这包括购置一台电子辐射设备以及合适的传送机械。据认为，这套设备可在处理保护考古文物方面派上用场，它费用不高，当可收益。

beschleuniger ELV-2 entwickelte Verfahren (Drei-Schritt-Tränkung mit Plex, Bestrahlung mit 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA) wurde angepaßt für den in Lintong verfügbaren Elektronenbeschleuniger ELV-8. In der Abbildung 4 ist der verwendete Transportmechanismus für die Bestrahlung der vorbehandelten Originalfragmente dargestellt. Die Fragmente werden in eine Transportkiste gelegt, welche von einer Querstrebe, die an einer doppelten Transportkette angebracht ist, auf zwei V-Profileschienen vorwärts geschoben wird. Die vorhandene Anlage kann innerhalb von 40 Minuten für die Härtung von polychrom gefaßten Terrakotta-Bruchstücken umgebaut werden.

Die Experimente ergaben, daß bei dieser Anlage bei gleichem Strahlstrom eine höhere Dosis notwendig ist, um Plex zu festigen. In mehreren Versuchen wurde folgende Standard-Einstellung gefunden: Beschleunigungsspannung: 1 MeV, Elektronenstrahlstrom: 2,0 mA, Dosis: 1 x 60 kGy. Falls in Zukunft Probleme bei den gefestigten Fragmenten auftreten sollten, wird es notwendig sein, die thermische Belastung des Fragments durch die Behandlung mit einer hohen Einmaldosis von 60 kGy zu reduzieren. In diesem Fall ist zu empfehlen, die Dosis in zwei (2 x 30 kGy) oder drei (3 x 20 kGy) Schritten anzuwenden. Die Anzahl an Schritten wird begrenzt durch Beschränkungen des Transportmechanismus, da für jeden Bestrahlungsschritt der Elektronenbeschleuniger ein- und ausgeschaltet werden muß. Eine Standardmethode für die Vorbehandlung aller Fragmente kann nicht gefunden werden, da die Originalfragmente unterschiedlich auf die Behandlung reagieren. Für verschiedene Gruppen von Fragmenten können jedoch folgende allgemein zutreffende Ratschläge gegeben werden:

a. *Bruchstücke mit einer dicken Lack- und Pigmentschicht (z. B. Inkarnat)*

Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragmentes; Aufsprühen des Festigungsmittels auf die Oberfläche, falls sich die Pigmentschicht leicht ablöst; andernfalls Tränkung mit Wattekompressen auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

b. *Bruchstücke mit bereits vorhandenen Fehlstellen oder Rissen im Lack, wenig empfindlich für Feuchteschwankungen (z. B. Fassung des Schuppenpanzers [keine Pigmentschicht])*

Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragmentes; Tränkung mit Wattekompressen auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

c. *Bruchstücke mit geschlossener Lackschicht ohne Fehlstellen oder Risse, sehr empfindlich für Feuchteschwankungen (z. B. Gewandfassung [dünne Pigmentschicht])*

Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragmentes. Tränkung mit Wattekompressen auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 80 %, 1 Tag. Vor dem letzten Behandlungsschritt sollte die Reaktion des Fragmentes auf Plex 100 % an einer Stelle überprüft werden. Falls kein negativer Effekt eintritt (Risse, Aufrollen von Lackschollen) wird empfohlen, Plex 100 % anstatt von Plex 80 % zu verwenden.

In Tabelle 1 sind die Bedingungen, unter denen die Originalfragmente in Lintong behandelt wurden ebenso wie die Beurteilung des Festigungserfolges detailliert zusammengefaßt. Weitere Forschungsergebnisse umfassen: Der Vergleich der Behandlungsmethode (1 MeV, 2,0 mA, 1 x 60 kGy) mit der alternativen Zwei-Schritt-Methode (1 MeV, 4,2 mA, 2 x 50 kGy) lieferte identische Ergebnisse. Die Behandlung in einem Schritt wurde jedoch bevorzugt. Es konnte gezeigt werden, daß es möglich war, die Originalfragmente auch außerhalb einer Klimakammer

## Experiments in Lintong, China

The aim of the experiments carried out at the electron beam apparatus at the Xi'an Radiation Research Center in Lintong was to develop a standard method for the consolidation by electron irradiation. In 1998 a consolidation method was developed with the electron beam accelerator ELV-2 in Dresden, Germany. This method included three step soaking with the consolidant Plex before the fragments were consolidated by electron beam curing (1 MeV, 4.2 mA, 3 x 20 kGy). The aim was to adapt the existing method for the electron accelerator ELV-8. The transport mechanism for the irradiation of the pre-treated original fragments is depicted in figure 4. Fragments were put into a sample box which is pushed over two steel V profile bars by one cross-strut attached to a double chain. The conversion of the production facility for the consolidation of polychrome terracotta fragments takes about 40 minutes.

In experiments we found that using this apparatus a higher dose was necessary to consolidate Plex at the same beam current. The following standard values were derived in several trials: accelerating voltage: 1 MeV, electron beam current: 2.0 mA, dose: 1 x 60 kGy. If there will be problems in future with consolidated fragments, it will be necessary to reduce the stress on the fragment by energy deposited as heat. The dose should then be applied in two (2 x 30 kGy) or three (3 x 20 kGy) steps instead of using one step with 60 kGy. Restrictions of the transport mechanism result in the fact that for every irradiation step the electron accelerator has to be switched on and off. Therefore the number of steps has to be limited. The experiments clearly show that the original fragments behave very differently. Thus a standard method for the pre-treatment which is valid and successful for all fragments cannot be derived. For different types of fragments the following general advice can be given:

a. *Pieces with thick lacquer and pigment layer (e. g. incarnate)*

Pre-treatment: Mechanical cleaning of the fragment; Spraying consolidant onto surfaces if pigment layer is easily lost, otherwise multi-step soaking with cotton wool compress on Japanese paper: 1) Plex 33 %, 1 day; 2) Plex 66 %, 1 day; 3) Plex 100 %, 1 day.

b. *Pieces with already damaged or cracked lacquer layer, less sensitive to changes in humidity (e. g. paint layer of armour [without pigment layer])*

Pre-treatment: Mechanical cleaning of the fragment. Multi-step soaking with cotton wool compress on Japanese paper: 1) Plex 33 %, 1 day; 2) Plex 66 %, 1 day; 3) Plex 100 %, 1 day.

c. *Pieces with continuous lacquer layer without damages or cracks, very sensitive to changes in humidity (e. g. paint layer of robe [with thin pigment layer])*

Pre-treatment: Mechanical cleaning of the fragment. Multi-step soaking with cotton wool compress on Japanese paper: 1) Plex 33 %, 1 day; 2) Plex 66 %, 1 day; 3) Plex 80 %, 1 day. Before the last step of the pre-treatment it should be tried to use Plex 100 % on one spot of the fragment. If no adverse effects are observed it is recommended to use Plex 100 % instead of Plex 80 %.

The conditions under which the original fragments were treated in Lintong and the assessment whether the consolidation was successful are compiled in detail in table 1. Further research comprised the following results: A comparison between the treatment (1 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy) with the alternative two step treatment (1 MeV, 4.2 mA, 2 x 50 kGy) yielded identical results however the one step treatment is preferred. It was shown

Fragment 残片	F001 / 99	F002 / 99	F003 / 99	F004 / 99	F005 / 99	F006 / 99	F007 / 99	F008 / 99	F005 / 98
Beschreibung description 说明	Gewand robe 上衣	Gewand robe 上衣	Gewand / Panzer robe/armour 上衣 / 甲衣	Gewand robe 上衣	Gewand robe 上衣	Panzer armour 甲衣	Gewand / Panzer robe/armour 上衣 / 甲衣	Gewand robe 上衣	vier Finger fingers 手指
Farben colours 颜色	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	rotbraun red-brown 红褐	Inkamat incarnate 肉色
Vor- behandlung Pre- treatment 预先处理	Reinigung cleaning 清理		Reinigung cleaning 清理		Reinigung cleaning 清理	Reinigung cleaning 清理	Reinigung cleaning 清理	Reinigung cleaning 清理	Reinigung cleaning 清理
1. Schritt 1. step 第一步	33% Plex	50% Plex	33% Plex	PEG 30%	PEG 30%	33% Plex	33% Plex	33% Plex	33% Plex
2. Schritt 2. step 第二步	66% Plex	100% Plex	66% Plex	PEG 60%	66% Plex	66% Plex	66% Plex	66% Plex	66% Plex
3. Schritt 3. step 第三步	100% Plex	Reinigung cleaning 清理	80% Plex	50% Plex	90% Plex	80% Plex	100% Plex	100% Plex	100% Plex
4. Schritt 4. step 第四步		100% Plex		Reinigung cleaning 清理					
5. Schritt 5. step 第五步				66% Plex					
6. Schritt 6. step 第六步				100% Plex					
Elektronen- strahl- behandlung EB-treatment 电子束处理	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 4.2 mA 2 x 45 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 2 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 4.2 mA 2 x 50 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 4 x 60 kGy
Datum: EB Date: 日期	28.05.99	20.05.99	04.06.99	28.05.99	04.06.99	04.06.99	28.05.99	28.05.99	04.06.99
Fassung gefestigt: layers solidified 漆层已加固	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是	Ja Yes 是
Dosis: dose: 剂量	OK, 适度	zu gering too low 太低	OK, 适度	OK, 适度	OK, 适度	OK, 适度	OK, 适度	OK, 适度	OK, 适度
Risse: cracks: 裂纹	Ja Yes 有	Ja Yes 有	schr klein, ver small 很小	klein small 小	Ja Yes 有	Ja Yes 有	Ja Yes 有	klein small 小	Nein No 没有
Glänzende Stellen: shining spots: 亮斑	Nein No 没有	Nein No 没有	Nein No 没有	Nein No 没有	Ja Yes 有	Ja Yes 有	Ja Yes 有	Nein No 没有	Ja, auf der Handfläche Yes, on the palm 有, 在手面上

Tabelle 1. Übersicht der in Lintong behandelten Fragmente

Table 1. Synopsis of the fragments treated in Lintong

表 1. 在临潼处理过的残片

## 降低加固剂的浓度

在对原始残片进行预先处理的时候, 当加固剂 Plex 的水中浓度从 60% 提高到 100% 时, 可以观察到漆上和彩绘层中出现裂缝。这时极有可能出现下面的效果: 残片中含有的水分通过漆层和彩绘层朝浸渍了 100% 的 Plex 的包扎方向渗出。Plex 单体朝相反的方向渗出。两种液体可以以一比例混合, 但是 Plex 的动态粘度 ( $\eta$  Plex 在 23 °C 时  $< 15 \text{ m Pa} \cdot \text{s}$ , 旋转式粘度计, 密度 ( $\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$ )) 比水的动态粘度 ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$  在 23 °C 时  $= 0.93 \text{ m Pa} \cdot \text{s}$ , 密度 ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ )) 大一些。

如果 Plex 和水浸透漆的小孔, 就会产生另一种效果。在象已经老化的漆这种多孔的材料中, 粒子的活动性由渗透性/粘度的商数所决定。关于 Plex 在漆中的渗透性没有什么资料, 但是干燥的和潮湿的漆均吸收液体的 Plex。据认为, 较大的 Plex 单体向漆中的渗入比较小的水分子能够向外渗出要慢。这导致漆的失水 (脱水、干透), 而漆的失水又可能导致对湿度敏感的残片产生收缩性裂缝。可以通过使用一种含水量较高的、Plex 浓度较低的溶剂来阻止这种结果。在使用电子辐射后漆块得到加固, 多余的水能够蒸发掉。残片没有因此受到损害。为了遏制裂缝的产生, 束进行了补充试验, 在这些试验中, 通过电子辐射对 80%、

mechanisch zu reinigen, wenn sie mit einem gewissen Anteil (> 50 %) eines nicht flüchtigen Festigungsmittels (Plex, Sdp. 250° C) getränkt waren. Die Bildung von Schrumpfungsrissen konnte verringert werden, in dem die Plex-Konzentration im dritten Schritt der Tränkung von 100 % auf 80 % reduziert wird. In einem Versuch konnte die Ribbildung nahezu vollständig verhindert werden. Es ist nicht möglich, die Ribbildung durch eine Tränkung mit PEG 200 30 % im ersten Behandlungsschritt zu unterdrücken. Fragmente, die bereits mit PEG 200 behandelt wurden, konnten trotz dieser Behandlung mit Plex und Elektronen-Bestrahlung gefestigt werden. Bruchstücke mit Inkarnatfassung auf einer dicken Qi-Lackschicht können durch Behandlung mit Elektronenstrahlen gefestigt werden. Auch Fragmente, die auf mehr als einer Seite polychrom gefaßt sind, können mit gutem Ergebnis gefestigt werden. Die mehrfache Bestrahlung von verschiedenen Seiten des Fragmentes läßt sich einfach ausführen.

Wie der Direktor des Museums der Terrakottaarmee, Herr Wu Yongqi, mitteilte, wird überlegt, eine Abteilung für Elektronenstrahlhärtung am Museum aufzubauen. Dies schließt die Anschaffung einer Elektronenstrahlapparatur samt passendem Transportmechanismus ein. Es wird angenommen, daß diese Anlage als kostengünstige und rentable Möglichkeit zur Behandlung von archäologischen Objekten genutzt wird.

### Reduzierung der Konzentration des Festigungsmittels

Während der Vorbehandlung der Originalfragmente wurden Risse in der Qi-Lack- und der Farbschicht beobachtet, wenn die Konzentration des Festigungsmittels Plex von 66 % in Wasser auf 100 % gesteigert wurde. Dabei tritt höchstwahrscheinlich folgender Effekt auf: Das im Fragment enthaltene Wasser diffundiert durch die Lack- und die Farbschicht in Richtung der mit 100 % Plex getränkten Kompressen. Die Plex-Monomere diffundieren in die umgekehrte Richtung. Beide Flüssigkeiten lassen sich in jedem Verhältnis mischen, jedoch ist die dynamische Viskosität von Plex [ $\eta$  Plex bei 23° C < 15 mPa\*s, Rotationsviskosimeter, Dichte ( $\rho = 1,07 \text{ g/cm}^3$ )] etwas größer als die dynamische Viskosität von Wasser [ $\eta$  H<sub>2</sub>O bei 23° C = 0,93 mPa\*s, Dichte ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ )].

Ein weiterer Effekt entsteht, wenn Plex und Wasser die kleinen Poren des Lackes durchdringen. In porösem Material wie gealtertem Qi-Lack definiert sich die Beweglichkeit von Teilchen durch den Quotienten aus Permeabilität/Viskosität. Über die Permeabilität von Plex in Qi-Lack lagen keine Informationen vor, jedoch absorbiert trockener und feuchter Lack das flüssige Plex. Es wird angenommen, daß die größeren Plex-Monomere langsamer in den Lack hineindiffundieren, als die kleineren Wassermoleküle herausdiffundieren können. Dies führt zu einem Wasserentzug (Dehydratisierung, Austrocknen) des Lackes, was wiederum zu Schrumpfungsrissen in feuchtigkeitsempfindlichen Fragmenten führen kann. Diese Auswirkungen lassen sich verhindern durch die Verwendung einer Lösung mit einer niedrigeren Plex-Konzentration, in welcher der Wasseranteil größer ist. Nach der Bestrahlung mit Elektronen sind die Lackschollen gefestigt und das überflüssige Wasser kann verdunsten. Das Fragment wird dadurch nicht geschädigt.

Um die Entstehung von Rissen zu unterdrücken, wurden zusätzlich Versuche durchgeführt, in welchen eine 80 %, 90 % und 95 % Plex-in-Wasser-Lösung und 100 % Plex durch Elektronenstrahlen gehärtet wurden. Zu dem Festigungsmittel zugege-

that after impregnation with a certain concentration of a non-volatile consolidant (Plex, b.p. 250° C) it was possible to mechanically clean the original fragments outside a climatic chamber. The formation of shrinkage cracks could be reduced by lowering the Plex concentration in the third step of the impregnation from 100 % to 80 %. By this the formation of cracks was almost entirely prevented in one experiment. Whereas it is not possible to prevent the formation of cracks by impregnation with PEG 200 30 % in the first step of the pre-treatment. Fragments which had already been treated with PEG 200 could nevertheless be consolidated using Plex and electron irradiation. An electron beam treatment can consolidate fragments with incarnate layer on top of a thick qi-lacquer layer. Even fragments with more than one polychrome face show good results after consolidation. The multiple irradiation of different faces of the fragment can be done without any difficulties.

Mr. Wu Yongqi, the director of the Museum of the Terracotta Army told us, that it is considered to set up an electron beam facility workshop at the museum site. This would include the acquisition of an electron accelerator and a suitable transport mechanism. It is assumed that this facility will be used as a cost effective and profitable means to treat archaeological objects.

### Reduction of the consolidant concentration

During the pre-treatment of some original samples cracks were observed in the qi-lacquer layer and the polychrome layer when the concentration of the consolidant Plex was increased from 66 % in aqueous solution to 100 %. Most likely the following effect is observed: The water which is contained in the fragment diffuses through the lacquer and the overlying polychrome layer towards the compress containing 100 % Plex. The Plex monomers diffuse in the opposite direction. Both liquids are miscible in every ratio, however the dynamic viscosity of Plex [ $\eta$  Plex at 23° C < 15 mPa\*s, rotating viscometer, density ( $\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$ )] is somewhat larger than the dynamic viscosity of water [ $\eta$  H<sub>2</sub>O at 23° C = 0.93 mPa\*s, density ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ )].

A second effect is expected when Plex and water penetrate the small pores of the lacquer. In porous material like aged qi-lacquer the mobility of particles in the pores is defined by the quotient (permeability/viscosity). No information was gathered on the permeability of Plex in lacquer however dry and wet lacquer is able to absorb the liquid Plex. The larger Plex monomers are supposed to diffuse more slowly into the lacquer than the smaller water molecules diffuse out. This leads to a dehydration (dry up) of the lacquer and results in shrinkage cracks in humidity sensitive fragments.

This effect can be prevented by the use of lower Plex concentrations in which the water content is higher. After the irradiation with electrons the lacquer flakes are consolidated and surplus water can evaporate without causing any harm to the fragment. To suppress the formation of cracks additional experiments were performed in which 80 %, 90 %, 95 % Plex solutions in water and 100 % Plex were electron beam cured. Water added to the consolidant acts like a softening agent. With increased water content the hardness of the consolidated Plex is decreased. At a concentration of 80 % Plex the irradiated samples were considerably more soft than at 100 % Plex. Thus it is not recommended to use Plex in concentrations lower than 80 % in water.

Fragment F-007/99 was cured at 1 MeV, 4.2 mA with a dose of 2 x 50 kGy. For comparison fragment F 001/99 was cured at



90%和95%的Plex水溶液和100%的Plex进行了硬化。在加固剂中添加的水起到软化剂的作用。随着水的份额的增加,被加固的Plex的硬度降低。在Plex浓度为80%时,受过辐射的试样明显比在Plex为100%时要软。因此,建议不要使用在水中浓度低于80%的Plex。

残片F007/99是在1 MeV, 4.2 mA时用 $2 \times 50$  kGy的剂量进行处理的。为作比较,在1 MeV, 2.0 mA时用 $1 \times 60$  kGy加固了残片F001/99。在同样的条件下也用80%、90%、95%和100%的Plex加固了试样。不同的Plex浓度在两种条件下都达到了同样的硬度。根据这些结果,我们用较低的Plex浓度浸渍了对湿度变化反应特别敏感的残片。残片F003/99和F006/99是用80%的Plex,残片F005/99是用90%的Plex进行处理的。

### 对纯单体聚合度的红外线检验

通过红外光谱分析可以证明,原始漆没有由于电子辐射而受到损害。此外,用这一光谱分析法确定了聚合度并因而确定了加固后的Plex试样的硬度。为此,在不同条件下对相同数量的单体进行了一次或多次辐射。辐射时加速电压稳定地保持在1 MeV。Plex比纯的HEMA容易聚合,因为它含有大约15%的横向交联。为在4.2 mA的电流下凝固Plex,必须要用60 kGy的剂量。这一剂量可分一步、二步或三步达到。所要达到的硬度总是同样的,它只取决于总剂量,而不取决于处理步骤的数量。

凝固后的Plex的硬度是通过定量的红外光谱分析用一个Perkin-Elmer IR-1420傅里叶变换红外光谱计确定的。我们检验了液态的、粘稠的、胶状的和象石头那样坚硬的试样。应当借助于其积分与聚合度成直线比例的振荡吸收峰值来测量聚合度。在Plex聚合的时候,产生具有以下结构的链:  $[-CH_2-CR_2-CH_2-CR_2-]$ 。

新产生的甲基组( $CH_2$ )在 $748.5\text{ cm}^{-1}$ 波数段得到证实,它的峰值积分是同聚合度成比例的。聚合链越长,形成的甲基组就越多,在所观察的波数中,吸收就越高。根据详细研究,红外光谱以 $-CH_2-H$ 原子价振荡 $2957\text{ cm}^{-1}$ 波数段为规范(甲基组在反应过程中不变化)。接着,基线得到校正,吸收在 $780\text{ cm}^{-1}$ 波数段定为零。在图5中可以看到在 $748.5\text{ cm}^{-1}$ 波数段时红外光谱的一个片断,试样在这样的红外光谱下通过一步电子辐射得到硬化。剂量在0和80 kGy之间变化,但剂量和吸收之间的比例关系是确定的。

如果在试验中减少辐射电流,撞在用单体浸过的试样上的电子就少。启动链式反应的电子数量越少。聚合物链就可能越长。这意味着,在辐射电流较低时产生

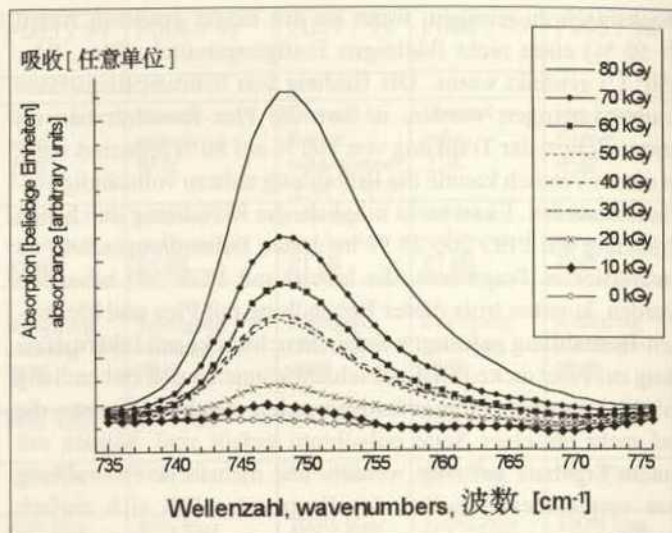


Abb. 5. Elektronenstrahlhärtung von Plex bei unterschiedlicher Gesamtdosis

Fig. 5. Electron beam curing of Plex at different total doses

图5. 不同总剂量的Plex的电子束固化

较长的聚合物。图6是在不同辐射电流下被加固的试样的光谱。

在2.4 mA时,60 kGy的剂量可导致单体的凝固和蒸发。这时一步给与的能量过多。在放射电流为0.6 mA时,一步达到25 kGy的剂量,这样,Plex可聚合为一种非常坚硬的固体并达到最高聚合度。残片006/98是在这样的条件下进行处理的。但是在进行这样的试验的时候,必须特别注意残片会由于电子辐射发热。傅里叶变换红外光谱的物理化学方法使我们能定量测定聚合物链的绝对长度以及电子辐射硬化后的链长的分布。激光解吸质谱分析法(LDMS)很适合于此。

### 通过激光解吸质谱说明特性

在柏林的阿德勒斯霍区的马克斯-波尔恩研究所,我们给电子辐射硬化的单个漆块的试样作了激光解吸质谱(LDMS)分析。这样做的目的,是要确定硬化剂的聚合度和漆层通过电子辐射可能产生的损伤。为此所使用的Lambda Physics公司的XeCl-Excimer Laser LPX-1000型的激发分子激光器(308 nm, 30 ns脉冲持续时间)。在此而产生的正荷离子是用一个自制的反射-飞行时间质谱仪(RETOF-MS)探测到的,质量分辨率 $m/\Delta m = 2000$ ,获得的光谱数据由一台个人计算机处理。光谱仪的构造如图7所示,进一步的说明见注释7。数据处理表明,电子辐射对漆样没有造成任何值得一提的损害。

为检验在漆层中和陶体材料中的由电子辐射感应而产生的聚合而记录了LDMS光谱。用支持基质的激光

benes Wasser wirkte als Weichmacher. Mit steigendem Wasseranteil nahm die Härte des gefestigten Plex ab. Bei einer Konzentration von 80 % Plex waren die bestrahlten Proben deutlich weicher als bei 100 % Plex. Es wird daher nicht empfohlen, Plex in Konzentrationen von weniger als 80 % in Wasser zu verwenden.

Das Fragment F-007/99 wurde behandelt bei 1 MeV, 4,2 mA mit einer Dosis von  $2 \times 50$  kGy. Für Vergleichszwecke wurde Fragment F 001/99 bei 1 MeV, 2,0 mA mit einer Dosis von  $1 \times 60$  kGy gefestigt. Unter denselben Bedingungen wurden auch Proben mit 80 %, 90 %, 95 % und 100 % Plex gefestigt. Für die jeweiligen Plex-Konzentrationen wurde unter beiden Bedingungen ein gleicher Härtegrad erreicht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Fragmente, welche besonders empfindlich auf Änderungen der Feuchtigkeit reagierten, mit niedrigeren Plex-Konzentrationen getränkt. Fragment F-003/99 und F-006/99 wurden mit 80 % und Fragment F-005/99 wurde mit 90 % Plex behandelt.

### IR Untersuchungen zum Polymerisationsgrad bei reinem Monomer

Durch IR-Spektroskopie ließ sich nachweisen, daß der originale Qi-Lack nicht durch die Elektronenbestrahlung geschädigt wurde. Zudem wurde mit dieser spektroskopischen Methode der Polymerisationsgrad und somit die Härte von gefestigten Plex-Proben festgestellt. Gleiche Mengen an Monomer wurden dafür unter verschiedenen Bedingungen ein- oder mehrmals bestrahlt. Dabei wurde die Beschleunigungsspannung konstant bei 1 MeV gehalten. Plex ließ sich leichter polymerisieren als reines HEMA, da es ca. 15 Prozent an Quervernetzern enthält. Um Plex bei einem Strahlstrom von 4,2 mA zu verfestigen, ist eine Dosis von 60 kGy notwendig. Diese Dosis wurde in einem, zwei oder drei Schritten eingebracht. Die erzielte Härte ist stets dieselbe und hängt nur von der Gesamtdosis ab, nicht von der Anzahl an Behandlungsschritten.

Der Härtegrad von gefestigtem Plex wurde durch quantitative IR-Spektroskopie mit einem Perkin-Elmer IR-1420 FT-IR Spektrometer bestimmt. Proben mit flüssiger, viskoser, gummiartiger und steinharter Konsistenz wurden untersucht. Der Polymerisationsgrad sollte mit Hilfe eines Schwingungs-Absorptionspeaks gemessen werden, dessen Integral linear proportional zum Polymerisationsgrad ist. Bei der Polymerisation von Plex entstehen Ketten mit folgendem Aufbau:  $[-CH_2-CR_2-CH_2-CR_2-]$ .

Die neuentstandene Methylengruppe ( $CH_2$ ) wird bei  $748,5$   $cm^{-1}$  nachgewiesen und ihr Peakintegral ist proportional zum Polymerisationsgrad. Je länger die Polymerkette, um so mehr Methylen Gruppen werden gebildet, und desto höher ist die Absorption bei der betrachteten Wellenzahl. Nach ausführlicher Untersuchung wurden die IR-Spektren auf die  $-CH_2-H$  Valenzschwingung bei  $2957$   $cm^{-1}$  normalisiert (die Methylgruppe bleibt im Verlaufe der Reaktion unverändert). Anschließend wurde die Basislinie korrigiert und die Absorption bei der Wellenzahl  $780$   $cm^{-1}$  auf Null gesetzt. In Abbildung 5 ist ein Ausschnitt aus den IR Spektren bei  $748,5$   $cm^{-1}$  zu sehen, bei denen die Proben in einem Schritt mit Elektronenstrahlen gehärtet wurden. Die Dosis wurde zwischen 0 und 80 kGy variiert, wobei eine proportionale Abhängigkeit zwischen Dosis und Absorption festgestellt wurde.

Wird bei den Experimenten der Strahlstrom reduziert, treffen weniger Elektronen auf die mit Monomer getränkte Probe auf.

1 MeV, 2,0 mA with a dose of  $1 \times 60$  kGy. Together with the fragments samples containing 80 %, 90 %, 95 % and 100 % Plex 6803-1 were consolidated. Under both irradiation conditions the degree of hardness of the Plex samples was identical for respective Plex concentrations. The results from this series of experiments were used to impregnate fragments which were very sensitive to changes in humidity with lower Plex concentrations. Fragment F-003/99 and F-006/99 were pre-treated with 80 % Plex. Fragment F-005/99 was pre-treated with 90 % Plex.

### IR investigations on the degree of polymerisation with pure monomer

It was proven by IR spectroscopy that original qi-lacquer was not damaged by electron beam radiation. In addition the degree of polymerisation and thus the hardness of the solidified Plex samples were determined. Therefore equal amounts of monomer were irradiated once or more times under different conditions. During all experiments the accelerating voltage is kept constant at 1 MeV. It is easier to polymerise Plex than pure HEMA, because Plex contains about 15 percent of cross-linker. In order to solidify Plex at a beam current of 4.2 mA a dose of 60 kGy is needed. The dose was administered in one, two or three steps. The hardness attained is the always the same. It only depends on the total dose given independent of the number of steps it is accumulated in.

The degree of hardness of the solidified Plex was determined by quantitative IR spectroscopy with a Perkin-Elmer IR-1420 FT-IR spectrometer. Samples with liquid, viscous, rubber like and rock hard consistency were investigated. The degree of polymerisation was to be measured via a vibration absorption peak whose integral was linearly proportional to the degree of polymerisation. The polymerisation of Plex yields linear chains:  $[-CH_2-CR_2-CH_2-CR_2-]$ .

The newly formed methylene group ( $CH_2$ ) is found at  $748.5$   $cm^{-1}$  and its peak integral is proportional to the degree of polymerisation. The longer the polymer chain the more methylene groups are formed and the higher the absorbance at this wavenumber. After thorough investigation the IR-spectra were normalised for the  $-CH_2-H$  valence vibration at  $2957$   $cm^{-1}$  (the methyl group is not affected in the course of the reaction). The baseline was corrected and the absorption at the wavenumber  $780$   $cm^{-1}$  was set to zero. Figure 5 presents IR spectra of samples solidified in one single step focusing on the peak at  $748.5$   $cm^{-1}$ . The dose was varied from 0 to 80 kGy. Between dose value and absorbance a proportional relationship was discovered.

If the beam current is reduced in the experiments less electrons hit the monomer impregnated samples. The lower the amount of electrons which initiate a chain reaction, the longer the polymer chains grow. This means that at a lower beam current longer polymers are formed. Spectra of samples which were solidified with different beam currents are depicted in figure 6.

At 2.4 mA a dose of 60 kGy results in a solidification and in evaporation of monomer. Too much energy was transferred in a single step here. At a beam current of 0.6 mA a dose of 25 kGy was administered which caused the Plex to polymerise to a rock hard solid with the highest degree of polymerisation. Fragment 006/98 was treated in this way. However in these experiments it is of particular importance to monitor the heat up of the fragments by the electron beam.

解吸和电离 (MALDI) 的预先试验是在使用不同的基质物质下进行的。由于基质残片与试样光谱重叠, 所以数据无法进行处理。与此相反, 激光解吸质谱分析法取得的结果却要好得多。在陶俑中只发现了二至四个单体单位的小残片, 同时在漆中只证实有四至六个单体单位的残片。每一个聚合物链残片都发现了通过钠和锂的加合物<sup>8</sup>以及羟乙基残余的分裂所引起的峰值组合。此外发现了羟基端基, 这些端基可能归因于电子辐射时同陶片产生的反应。但是, 造成漆硬化的聚合物所具有的分子重量却比已经证实的分子残片大得多。当然, 目前还无法用通过证明试验来掌握它们。

### 已加固的漆层横断面磨片

光学显微镜对横断面磨片的检验提供了评估硬化材料进入陶片和它们与这种载体相结合的另一种可能性。为此使用了用 Plex 加固过的秦朝原始漆样。用 50 倍至 100 倍的光学显微镜放大时, 可以确凿地证实陶片和棕色漆之间有一层无色的 Plex 聚合物。这可以在图 8 中清楚地看到。在将原始漆块固定在一个人工陶片上进行这些加固试验时, 这一聚合物层有的部分比原始漆块厚一倍 (1 μm)。但是, 在漆的表面却无法证实有聚合物膜。

### 对于电子辐射所造成的变色的检验

在用原始残片进行试验时, 甚至在使用很高的总剂量之后, 也未观察到陶片的变色。

针对电子辐射, 我们做了兵马俑彩绘中已证实的七种颜料的稳定性试验。众所周知, 用大剂量的强 X 光辐射处理过的试验可能出现颜色变化。如果出现这一结果, 我们想了解, 颜色的变化是可逆的呢 (颜料的离子晶格受损), 还是不可逆的 (颜料的化学变化)。用 3 × 20 kGy 的剂量在 1 MeV 和 4.2 mA 时进行处理结果如下: 铅白变色, 获得一种淡的粉红色色调。其它颜料朱砂 (HgS)、石青 (Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)、孔雀绿 (Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>)、磷灰石 (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH)、铅丹 (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 和赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没有发生变化。

铅白通过电子辐射而发生变化。所接受的能量转化为热量并导致了铅白 (2 PbCO<sub>3</sub> × Pb(OH)<sub>2</sub>) 的分解, 这时 PbO 以红色的四角晶形的变体 (Lithargit, α-PbO) 留了下来。当温度达至 150 °C 时, 颜料通过热脱水分解为: Pb(OH)<sub>2</sub> → PbO + H<sub>2</sub>O。

这一反应受到微量的醋酸盐、氯酸盐或硝酸盐的催化<sup>9</sup>。通过长时间的电子辐射, 铅 (II) 碳酸盐还原为元素铅<sup>10</sup>。但是对原始残片的处理只持续几秒钟。

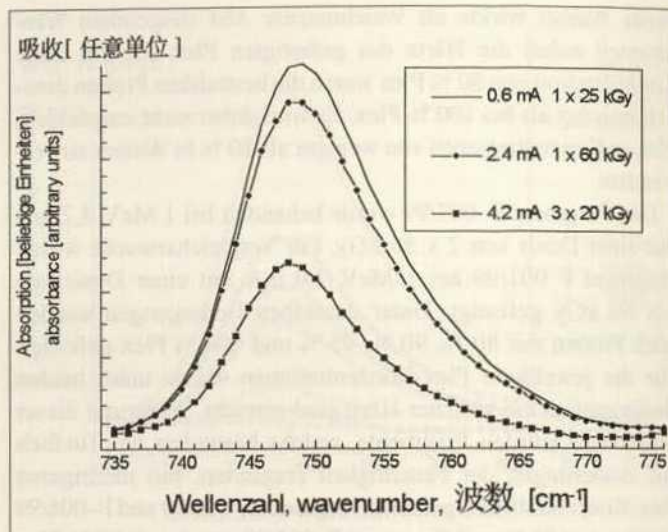


Abb. 6. Mit einem Strahlstrom von 0,6, 2,4 und 4,2 mA im Elektronenstrahl gehärtete Plex Proben

Fig. 6. Electron beam cured Plex samples at a beam current of 0.6, 2.4 and 4.2 mA

图 6. 在电子束为 0.6, 2.4 和 4.2 毫安时固化的 Plex 样品

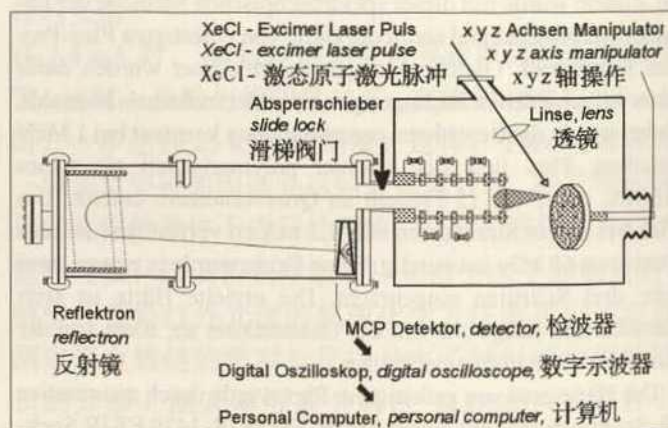


Abb. 7. Laser-Desorptions Massenspektrometer

Fig. 7. Laser-desorptions mass-spectrometer

图 7. 激光解吸质谱仪

7 ROGNER ET AL. 1996, S. 103-108.

8 KOSTER ET AL. 1995, S. 957-962.

\*

7 ROGNER ET AL. 1996, p. 103-108.

8 KOSTER ET AL. 1995, p. 957-962.

\*

7 ROGNER ET AL. 1996, 103-108 页。

8 KOSTER ET AL. 1995, 957-962 页。

9 GMELIN 1969, 铅 C 部分-供应 1, 58 页以下。

10 HEINTZE ET AL. 1957, 277/87 页, 281 页。

Je geringer die Anzahl der Elektronen, die den Start einer Kettenreaktion auslösen, um so länger können die Polymerketten wachsen. Dies bedeutet die Bildung von längeren Polymeren bei niedrigerem Strahlstrom. Abbildung 6 zeigt die Spektren von Proben, die bei unterschiedlichem Strahlstrom gefestigt wurden.

Bei 2,4 mA führte eine Dosis von 60 kGy zu einer Verfestigung und zum Verdampfen von Monomer. Hierbei wurde zu viel Energie in einem Schritt zugeführt. Bei einem Strahlstrom von 0,6 mA wurde eine Dosis von 25 kGy in einem Schritt aufgebracht, dadurch wurde Plex zu einem sehr harten Feststoff polymerisiert und der größte Polymersisationsgrad erhalten. Das Fragment 006/98 wurde unter diesen Bedingungen behandelt. Bei diesen Experimenten ist jedoch die Aufheizung der Fragmente durch die Elektronenbestrahlung besonders zu beachten.

Die physikalisch-chemische Methode der FT-IR Spektroskopie ermöglichte eine quantitative Messung der relativen Polymerlänge. Mit Hilfe einer weiteren Methode sollte die absolute Länge der Polymerketten und die Verteilung der Kettenlängen nach dem Elektronenstrahlhärten bestimmt werden. Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LDMS) ist dafür gut geeignet.

### Charakterisierung durch Laser-Desorptions Massenspektren

Von den mit Elektronenstrahlen gehärteten Qi-Lack Proben einzelner Lackschollen wurden Laserdesorptions-Massenspektren (LDMS) am Max-Born-Institut in Berlin-Adlershof aufgenommen. Damit sollten der Polymersisationsgrad des Härtungsmittels und mögliche Defekte der Lackschicht durch die Elektronenstrahlen festgestellt werden. Als Laser wurde hierfür ein XeCl-Excimer Laser LPX-1000 von Lambda Physics (308 nm, 30 ns Pulsdauer) verwendet. Die hiermit erzeugten, positiv geladenen Ionen wurden mit einem nichtkommerziellen Reflektoren-Flugzeitmassenspektrometer (RETOF-MS) mit einer Massenauflösung  $m/\Delta m = 2000$  detektiert und die erhaltenen Spektren mit einem Personalcomputer ausgewertet. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 7 gezeigt und wird bei Rogner<sup>7</sup> näher erläutert. Die Auswertung ergab, daß die Bestrahlung mit Elektronen keine nennenswerten Schäden an den Lackproben verursacht.

Zur Untersuchung der elektronenstrahl-induzierten Polymerisation in der Lackschicht und im Terrakottamaterial wurden LDMS-Spektren aufgenommen. Vorversuche mit matrix-unterstützter Laserdesorption und Ionisierung (MALDI) wurden unter Verwendung verschiedener Matrix-Substanzen durchgeführt. Da Matrix-Fragmente die Probenspektren überlagerten, war eine Auswertung nicht möglich. Die Laserdesorptions-Massenspektroskopie ergab dagegen erheblich bessere Resultate. In der Terrakotta wurden nur kleine Fragmente aus zwei bis vier Monomer-Einheiten gefunden, während im Qi-Lack ausschließlich Bruchstücke von vier bis sechs Monomer-Einheiten nachgewiesen wurden. Für jedes Polymerketten-Bruchstück wurde eine Kombination von Peaks gefunden, die durch Natrium- und Lithium-Addukte<sup>8</sup> und Abspaltung des Hydroxyethyl-Rests hervorgerufen wurden. Darüber hinaus wurden Hydroxyl-Endgruppen gefunden, die wahrscheinlich auf eine Reaktion mit der Terrakotta während der Elektronenbestrahlung zurückzuführen sind. Polymere, welche die Härtung des Qi-Lacks bewirken, haben jedoch viel höhere Molekulargewichte als die nachgewiesenen Massenfragmente. Sie lassen sich allerdings zu diesem

FT-IR spectroscopy is a physico-chemical method which allows to measure quantitatively the relative length of the polymer chain. The absolute length of the polymer chains and the distribution of the chain lengths after electron beam curing were supposed to be measured by laser desorption mass spectroscopy.

### Characterisation by laser-desorption mass-spectroscopy

Laser desorption mass spectroscopy (LDMS) was carried out on qi-lacquer samples solidified with the electron beam method. The experiments were performed at the Max-Born-Institut at Berlin/Adlershof. The degree of polymerisation of the consolidant and the possibility of damaging effects on the qi-lacquer layer were supposed to be monitored. For laser desorption a XeCl excimer laser LPX-100 Lambda Physik (308 nm, 30 ns pulse width) was used. The positively charged ions generated were separated by a non-commercial reflectron time-of-flight mass-spectrometer (RETOF-MS) and detected with a mass resolution of  $m/\Delta m = 2000$ . The resulting spectra were evaluated on a personal computer. The set-up of the spectrometer is shown in figure 7 and is explained in detail by Rogner.<sup>7</sup> Mass-spectroscopical evaluation shows that irradiation with electrons does not result in noticeable damage to the lacquer samples.

To investigate the electron beam induced polymerisation within the lacquer layer and the terracotta LDMS spectra were taken. Preceding experiments with matrix-assisted laser desorption and ionisation (MALDI) were carried out using various matrix substances. Because of the matrix fragments disguising the sample spectra an evaluation was not possible. Better results were obtained by LDMS. In the terracotta support only short mass fragments consisting of 2-4 monomer units were detected, whereas within the qi-lacquer layer solely polymer fragments with 4-6 monomer units were found. For every polymer chain fragment a combination of peaks could be observed. This is due to sodium and lithium adduct peaks<sup>8</sup> and because of the cleavage of hydroxyethyl groups. Furthermore hydroxyl endgroups were detected which can be attributed to a reaction with terracotta during the electron irradiation. However Polymers which bring about the consolidation of the qi-lacquer have much higher molecular weights than the mass fragments which were detected. Unfortunately these polymers are not detectable with any method of investigation at this point of time.

### Cross-section of consolidated qi-lacquer layers

Another possibility to assess the penetration of the consolidant into the terracotta and to confirm the adhesion of the lacquer to this support is provided light-optical microscopy of cross-sections. Samples of original qi-lacquer from the Qin dynasty were used for investigation. At magnifications of 50 x to 100 x a colourless polymeric layer of Plex can clearly be proven between terracotta and the brown qi-lacquer. Colour Plate XIX, Figure 3 depicts a cross-section through qi-lacquer which was consolidated with Plex. In these consolidation experiments an original detached lacquer flake was fixed to an artificial terracotta support. In some parts the colourless layer is twice as thick (100  $\mu\text{m}$ ) as the original lacquer flake. However on the surface of the qi-lacquer no polymer film can be detected.



Abb. 1. Fragment F 009/98 nach der Behandlung

Fig. 1. Fragment F 009/98 after treatment

图 1. 处理后的残片 F 009/98

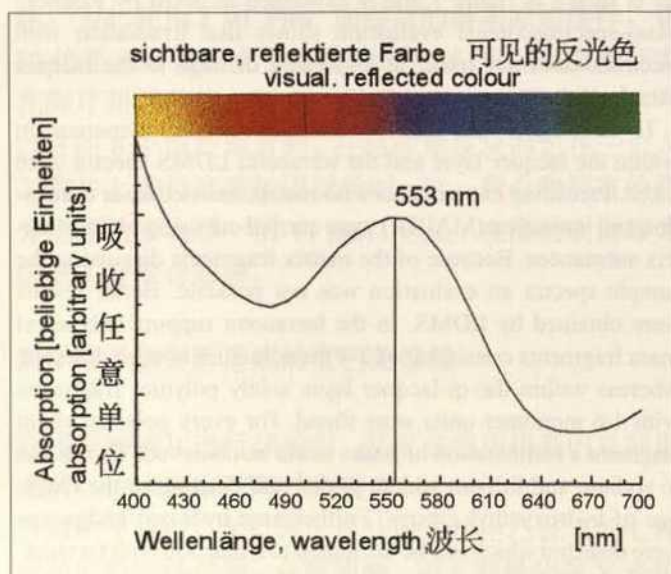


Abb. 2. Absorptionsspektrum von Bleiweiß nach Bestrahlung mit Elektronen

Fig. 2. Absorption spectrum of lead white after irradiation with electrons

图 2. 电子辐射后的铅白的吸收光谱

在反射光中 Lithargit ( $\alpha$ -PbO) 呈灰色, 带紫红色的内反射<sup>11</sup>。颜色的变化是通过带电荷耦合器件摄影机 (CCD-Kamera) 和所连接的计算机数据处理的色度计来测定的。彩图 XIX 图 2 是内插的吸收光谱和生成的互补色。视觉所观察到的颜色变化极其微小, 不会歪曲对处理过的残片的视觉印象。在粉红色部位 (俑衣和皮肤部位), 白色成分发生轻度的、但不可逆的变红, 但这不会导致重大的颜色变化。



Abb. 3. Querschliff von Qi-Lack gefestigt mit Plex

Fig. 3. Cross-section through qi-lacquer consolidated with Plex

图 3. 用 Plex 加固后的漆层横切面

9 GMELIN 1969, Blei Teil C – Lieferung 1, S. 58 ff.

10 HEINTZE U. A. 1957, S. 277/87, 281.

11 GMELIN 1969, Blei Teil A3 Vorkommen S. 80.

\*

9 GMELIN 1969, Blei Teil C – Lieferung 1, p. 58 ff.

10 HEINTZE ET. AL. 1957, p. 277/87, 281.

11 GMELIN 1969, Blei Teil A3 Vorkommen p. 80.

\*

11 GMELIN 1969, 铅 A3 部分-出现, 80 页。

Zeitpunkt noch mit keiner Nachweismethode experimentell erfassen.

### Querschliffe von gefestigten Qi-Lackschichten

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Eindringens des Härtings-Materials in die Terrakotta und des Verbundes mit diesem Träger bietet die lichtmikroskopische Untersuchung von Querschliffen. Dafür wurden die mit Plex gefestigten Proben von originalem Qi-Lack aus der Qin-Dynastie verwendet. Bei Vergrößerungen mit dem Lichtmikroskop von 50x bis 100x ließ sich deutlich eine farblose polymere Schicht von Plex zwischen Terrakotta und dem braunen Qi-Lack nachweisen. Dies ist deutlich in Farbtafel XIX, Abbildung 3 zu erkennen. Diese Schicht ist bei diesen Versuchsfestigungen, bei denen die originale Lackscholle auf einem künstlichen Terrakottaträger fixiert wurde, zum Teil doppelt so dick (100 µm) wie die originale Lackscholle. Auf der Oberfläche des Qi-Lacks kann jedoch kein Polymerfilm nachgewiesen werden.

### Untersuchungen zu Verfärbungen aufgrund von Elektronenbestrahlung

Eine Verfärbung der Terrakotta konnte bei den Versuchen mit Originalfragmenten sogar nach Anwendung einer hohen Gesamtdosis nicht beobachtet werden.

Bei sieben Pigmenten, die in der polychromen Farbfassung der Terrakottaarmee nachgewiesen sind, wurde die Stabilität gegenüber Elektronenbestrahlung überprüft. Es ist bekannt, daß Farbänderungen an Proben auftreten können, die mit einer großen Dosis starker Röntgenstrahlung behandelt wurden. Falls dieser Effekt auftreten sollte, wollten wir sehen, ob die Farbänderung reversibel (Defekte im Ionengitter des Pigmentes) oder irreversibel (chemische Veränderung des Pigmentes) war. Die Behandlung mit einer Dosis von 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA ergab folgendes: Bleiweiß verfärbte sich und erhielt eine leichte rosa Tönung. Die anderen Pigmente Zinnober [HgS], Azurit [Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], Malachit [Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>], Apatit [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH], Mennige [Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] und Hämatit [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] veränderten sich nicht.

Das Bleiweiß wurde durch die Bestrahlung mit Elektronen verändert. Aufgenommene Energie wandelte sich in Wärme um und führte zur Zersetzung des Bleiweiß [2 PbCO<sub>3</sub> x Pb(OH)<sub>2</sub>], wobei PbO in seiner roten tetragonalen Modifikation (Lithargit, α-PbO) zurückblieb. Bei Temperaturen bis zu 150° C zersetzt sich das Pigment durch thermische Dehydratisierung: Pb(OH)<sub>2</sub> → PbO + H<sub>2</sub>O.

Diese Reaktion wird katalysiert durch Spuren von Acetat, Chlorat oder Nitrat.<sup>9</sup> Durch eine lang andauernde Bestrahlung mit Elektronen wird Blei(II)carbonat zu elementarem Blei reduziert.<sup>10</sup> Die Behandlung der Originalfragmente dauert jedoch nur einige Sekunden.

Im reflektierten Licht erscheint Lithargit (α-PbO) grau mit purpurroten inneren Reflexen.<sup>11</sup> Die Farbveränderung wurde erfaßt durch eine kolorimetrische Messung mit einer CCD-Kamera und anschließender Computerauswertung. Das interpolierte Absorptions-Spektrum und die resultierende Komplementärfarbe sind in Farbtafel XIX, Abbildung 2 dargestellt. Die optisch beobachtete Farbänderung war minimal und wird den optischen Eindruck von behandelten Fragmenten nicht verfälschen. In den

### Investigation of discolouration owing to electron beam treatment

Even after administering a high total dose of radiation no discolouration of the terracotta was observed in the experiments with the original terracotta fragments. Seven pigments which were confirmed to compose the polychromy of the terracotta army were tested for their stability towards electron beam radiation.

If samples are irradiated with strong gamma-rays it is well known that colour changes will occur after strong doses were administered. If this effect could be observed we wanted to see whether the change in colour is reversible (changes in the ionic lattice of the pigment) or irreversible (chemical alteration of the pigment). The application of an electron beam dose of 3 x 20 kGy at 1 MeV and 4.2 mA showed the following results: Lead white changed its colour and received a light pink tinge. The other pigments: cinnabar [HgS], azurite [Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], malachite [Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>], apatite [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH], red lead [Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], and iron(III)oxide [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] remained unaffected.

Lead white was affected by the electron beam radiation. Energy was taken up and converted to heat which resulted in a disintegration of the lead white [2 PbCO<sub>3</sub> x Pb(OH)<sub>2</sub>], leaving behind PbO in its red tetragonal modification (Lithargit, α-PbO). At temperatures up to 150° C the pigment disintegrates by thermal dehydration: Pb(OH)<sub>2</sub> → PbO + H<sub>2</sub>O

This reaction is catalysed by traces of acetate, chlorate or nitrate.<sup>9</sup> Prolonged treatment with an electron beam will reduce lead(II)carbonate to elementary lead.<sup>10</sup> However the treatment of the original fragments takes a few seconds only.

In reflected light Lithargit (α-PbO) appears grey white with purple-red inner reflexes.<sup>11</sup> The change in colour was monitored by a colourimetric measurement with a CCD camera and evaluated with a personal computer. The interpolated absorption spectrum and the resulting complimentary colour are presented in Colour Plate XIX, figure 2. The visually observed change in colour was minimal and will not impair the visual impression of the treated fragments. In the pink areas (robe and flesh tone) a slight but irreversible change of the white component to red will not result in an overall colour change.

### Effect of changes in humidity on consolidated fragments

At the University of Oldenburg investigations with laser videoholography were performed in a climatic chamber to evaluate whether severe changes in humidity affect the consolidated qi-lacquer layers. The experiments were carried out by Dr. Gerd Gülker, Akram El Jarad and Arne Kraft. With this method the deformation of a humidity sensitive surface is monitored by laser-interferometry and is visualised via digital image processing (electronic speckle pattern interferometry ESPI). Microdeformations down to about 0.1 µm caused by changes in humidity can be detected.

Two of the original fragments (F-006/98 and F-011/98) were subjected to a drastic change in humidity from 35 % to 83 % relative humidity. However this did not result in any damage to the fragments. Even at the sensitive edges of already existing cracks no new cracks could be observed under the microscope after a cycle of four humidity changes. Small deformations of the consolidated qi-lacquer layer of about 1 µm within subunits of 100 µm diameter can be explained as follows. With increasing humidity the qi-lacquer can take up water via naturally existing

## 潮湿对加固后的残片的影响

在奥尔登堡大学,我们利用激光视频全息摄影,在空调箱里对强烈的湿度变化是否会对硬化后的漆层产生影响做了试验。试验是由哥尔德·古尔克博士、阿克拉姆·埃尔·雅拉特和阿尔纳·克拉夫特进行的。用这一方法,通过干涉作用,可在对湿度敏感的表面看见激光器的斑点图形,并靠一台摄像机对数据处理(电子斑点图形干涉 **electronic speckle pattern interferometry ESPI**)。这样,取决于湿度的变形,哪怕是只有半个激光波长的微小变形都能得到证实。

使两块原始残片(F006/98和F011/98)经受相对湿度从35%到83%的剧烈的湿度变化,但这并没有对试样造成任何损害。经过四次这样的湿度变化,甚至在显微镜下,也无法在加固前已存在的敏感的裂缝边缘发现新的裂隙。已加固的漆层在直径为100  $\mu\text{m}$ 的小单位内有大约0.3  $\mu\text{m}$ 的更小变形,可作以下解释。在湿度增大的情况下,漆通过自然存在的、在漆表面有规律分布的、直径为几微米的小孔吸收水分。

## 对应用于加固的聚合物的长期耐抗性的研究

生产加固剂Plex的公司进行了各种耐抗性试验。

- 1) 聚合物在一个地区污水净化装置的污水中置放了两年,目的是检验污水中典型微生物对聚合物的影响。检验中凭视觉判断,看不出该物质有任何变化。
- 2) 一个化工厂的蓄水池里的水,受到各种各样的化学品的严重污染,在腐蚀性方面,它实为极端的一例。聚合物在未经净化的污水中放置了一年。聚合物的表面颜色变黑,但是别的并没有什么变化。
- 3) 在一系列试验中,聚合物在下列介质中被放置至两年:海水、含水的苯酚溶液(1%)、氨溶液(10%)、醋酸(50%)、硫酸(20%)、氢氧化钙饱和溶液、亚硫酸钠溶液(1%)、硫酸钠溶液(0.1%)、甲醛溶液(30%)、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、丙酮、醋酸乙酯、四氢呋喃、乙醚、*t*-甲基丁酯、二氯甲烷、三氯甲烷、环己烷、石油醚、二甲苯、汽油和柴油。后凭视觉检查,没有发现产生溶解和分解。

除厂家的耐抗性研究之外,文献报道了电子辐射处理方面的有趣特性。对已老化的聚合物膜进行电子辐射,明显导致物理老化的逆转(英文 **deageing**)。MCHERRON等人<sup>12</sup>指出,特殊的老化行为与材料有关,降低老化效应的程度与所吸收的总剂量成比例。为重新完全治愈聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,有机玻璃)的老化效应,必须用三次100 kGy的剂量进行电子辐射。

(德译中:李理;校对:陈钢林)

rosafarbenen Bereichen (Gewand und Hautpartien) wird eine leichte, aber irreversible Verfärbung des Weißanteils nach rot nicht zu einer bedeutenden Farbänderung führen.

## Einfluß von Feuchtigkeit auf gefestigte Fragmente

Ob starke Feuchteschwankungen die gehärteten Qi-Lackschichten beeinflussen, wurde durch Untersuchungen in einer Klimakammer mittels Laser-Videoholographie an der Universität Oldenburg überprüft. Die Experimente wurden durchgeführt von Dr. Gerd Gülker, Akram El Jarad und Arne Kraft. Mit dieser Methode werden die Verformungen einer feuchtigkeitsempfindlichen Oberfläche durch Laser-Interferometrie erfaßt und mittels digitaler Bildverarbeitung visualisiert (electronic speckle pattern interferometry ESPI). Dadurch können feuchteabhängige Mikrodeformationen ab einer Größe von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  nachgewiesen werden.

Zwei der Originalfragmente (F-006/98 und F-011/98) wurden einem drastischen Feuchtewechsel von 35 % nach 83 % rel. Luftfeuchte ausgesetzt, der jedoch keine Schädigung der Probe hervorrief. Nach vier dieser Feuchtewechsel konnten selbst unter dem Mikroskop an den vor der Festigung vorhandenen empfindlichen Rißkanten keine neuen Risse entdeckt werden. Kleinere Verformungen der gefestigten Qi-Lackschicht von ungefähr 1  $\mu\text{m}$  innerhalb kleiner Untereinheiten von 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser können wie folgt erklärt werden. Über natürlich vorhandene Poren, die sich regelmäßig auf der Lackoberfläche verteilen und einen Durchmesser von wenigen Mikrometern [ $\mu\text{m}$ ] besitzen, nimmt der Qi-Lack bei zunehmender Luftfeuchtigkeit Wasser auf.

## Untersuchung zur Langzeitbeständigkeit des zur Festigung verwendeten Polymers

Von der Herstellerfirma des Festigungsmittels Plex wurden verschiedene Beständigkeitsuntersuchungen durchgeführt.

12 MCHERRON U. A. 1993, S. 915-924.

\*

12 MCHERRON ET AL. 1993, p. 915-924.

\*

12 MCHERRON ET AL. 1993, 915-924 页。

1. Eine zweijährige Lagerung des Polymers im Abwasser einer kommunalen Kläranlage sollte den Einfluß der im Abwasser typischen Mikroorganismen auf das Polymer überprüfen. Dabei zeigte eine visuelle Beurteilung keine Veränderungen an der Substanz.
2. Das mit unterschiedlichsten Chemikalien stark belastete Wasser aus dem Sammelbecken einer chemischen Fabrik stellte hinsichtlich der Aggressivität einen Extremfall dar. Die Lagerung erfolgte ein Jahr im ungeklärten Abwasser. Das Polymer war an der Oberfläche schwarz verfärbt, aber sonst unverändert.
3. In einer Versuchsreihe wurde das Polymer in folgenden Medien bis zu zwei Jahre gelagert: Meerwasser, wässrige Phenol-Lösung (1 %), Ammoniak-Lösung (10 %), Natronlauge (10 %), Essigsäure (50 %), Schwefelsäure (20 %), Calciumhydroxid-Lösung gesättigt, Natriumsulfit-Lösung (1 %), Natriumsulfid-Lösung (0,1 %), Formaldehyd-Lösung (30 %), Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, Aceton, Essigsäure-ethylester, Tetrahydrofuran, Diethylether, t-Butylmethylether, Dichlormethan, Chloroform, Cyclohexan, Petrolether, Xylol, Benzin und Dieselöl. Dabei ergab die visuelle Kontrolle, daß keine Auflösung und kein Zerfall stattgefunden hatte.

Außer den Beständigkeitsuntersuchungen des Produzenten berichtet die Literatur über interessante Eigenschaften in Bezug auf die Behandlung mit Elektronenstrahlen. Die Elektronenbestrahlung von gealterten Polymerfilmen führt offensichtlich zu einer Umkehrung der physikalischen Alterung (engl. deageing). McHerron et al.<sup>12</sup> konnten zeigen, daß das spezifische Alterungsverhalten materialabhängig ist und das Ausmaß der Reduzierung der Alterungseffekte proportional von der absorbierten Gesamtdosis ist. Um die Effekte der Alterung in Polymethyl-methacrylat (PMMA, Plexiglas) komplett wieder auszuheilen, ist eine Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von drei Mal 100 kGy erforderlich.

pores. These pores are regularly distributed over the lacquer surface and have a diameter of a few micrometers [ $\mu\text{m}$ ].

### Investigation of the long-term durability of the consolidating polymer

The manufacturer of the consolidant Plex performed different experiments on the long-term stability of the polymer.

1. The polymer was stored in the waste water of a communal sewage purification plant for two years. The effect of microorganisms which are typically found in waste water on the polymer was to be investigated. A visual examination did not show a change of the substance.
2. The polymer was stored in the sewage reservoir of a chemical plant. This waste water was not treated but heavily polluted with chemicals and extremely aggressive. After one year the surface of the polymer was discoloured black, but not deteriorated otherwise.
3. In a set of experiments the polymer was stored for two years in the following liquids: sea water, phenol solution in water (1 %), ammonia solution (10 %), caustic soda solution (10 %), acetic acid (50 %), sulfuric acid (20 %), saturated calciumhydroxide solution, sodiumsulfit solution (1 %), sodiumsulfide solution (0,1 %), formaldehyde solution (30 %), methanol, ethanol, isopropanol, isobutanol, acetone, ethylacetate, tetrahydrofurane, diethylether, t-butylmethylether, dichloromethane, chloroform, cyclohexane, isohexane, xylene, petrol and diesel fuel. A visual examination proved that no dissolution and no decomposition has taken place.

Apart from the manufacturers' experiments on the long-term stability of the polymer reports can be found in the literature on some interesting properties of an electron beam treatment. Electron beam irradiation of aged polymeric films results in an apparent reversal of physical ageing (i. e. deageing). McHerron et al.<sup>12</sup> found the specific deageing behaviour to be material-dependent and the extent of deageing to be proportional to the total absorbed dose. To completely reverse ageing in polymethyl-methacrylate (PMMA, perspex) electron irradiation with a dose of three times 100 kGy is necessary.

(Translated from the German by Ingo Rogner)