

# 考古出土木质文物变定的产生、回复及其永久性固定

李 玲

**摘要：**本文对降解古木的微观结构进行深入的剖析，阐明其变定的缘由，确定木材变定是基于干燥应力而产生。在研究如何控制干燥应力的基础上，研究出考古出土饱水古木变定回复及永久性固定的方法及处理工艺，有效地解决了出土古木保护的瓶颈问题。

**关键词：**木质文物 变定 回复 固定

## 一、木材变定的产生及其特征

木材由细胞组成，构成细胞壁的有机物质是纤维素（占 42% 以上）、半纤维素（占 20% ~ 35%）和木素（占 15% ~ 35%）等。纤维素纤维是由纤丝构成，纤丝是由微纤丝构成，微纤丝则是由基本纤丝构成。在微纤丝周围，有半纤维素、木质素和水等物质存在。纤维素分子链组成的基本纤丝包括结晶区和非结晶区（无定形区）。无定形区内纤维素是构成细胞的骨架物质，所以纤维素被破坏后，木材强度就会降低。半纤维素由多糖类物质构成，分子质量较低，与纤维素相似在适当条件下会发生水解、吸水膨胀等，但化学稳定性较小，易于被酸水解。木质素结构非常复杂，化学稳定性较差，易于受氧化剂、卤化物的影响。它遍布在细胞壁中，从胞间层到细胞的角隅。半纤维素和木质素在细胞壁中构成结壳物质，包围在纤丝、微纤丝周围，借以增加细胞的刚性（图 1）。

非结晶区是由纤维素分子上的羟基与水分子形成，纤维素分子之间排列不平行、不规则，结合力较松弛，木材变定的产生是基于无定形区的松弛。木材在没有应力作用下干燥时，非晶区内的纤

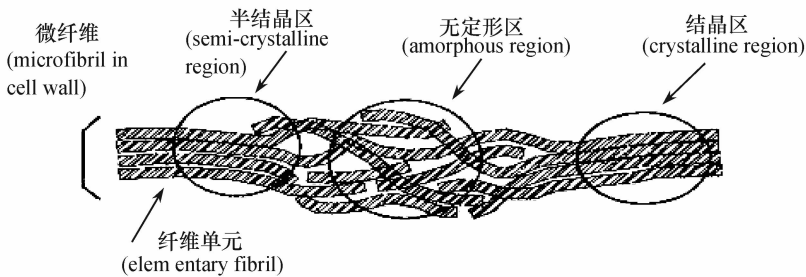
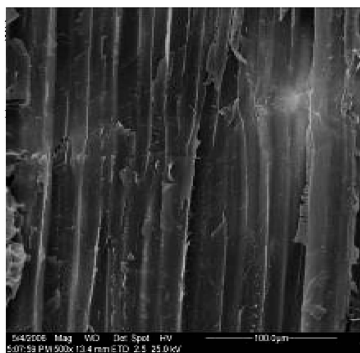


图 1 纤维素分子链组成

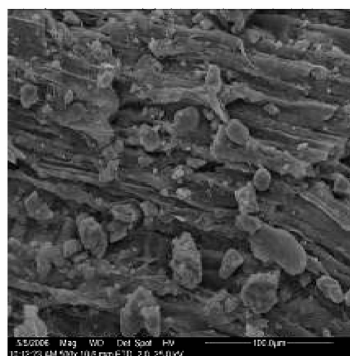
纤维素羟基之间或以水分子为介质形成的无定形区产生收缩；但在拉应力作用下干燥时，纤维素链之间产生滑移，各羟基在新的位置再次形成氢键而结合，导致无定形区产生非常大的变形，直至干燥结束后，变形被冻结，因此木材的变定是基于干燥应力而产生。另外，由于无定形区在拉伸状态下被冻结，纤维素的晶区重新排列，所以结晶区也在拉伸状态下被冻结。这样形成的变定状态是一种具有潜在回复势能的稳定状态。

当木材吸湿时，水分子切断了无定形区内的氢键结合，冻结被解除，无定形区的熵值增大，并先进行膨胀；无定形区的熵超过某个临界值时（含水率约 10%），结晶区中的弹性回复力开始起作用，并进而成为变定回复的主要动力。当达到纤维饱和点（含水量 30%）时，木材的变定完全回复，此时纤维素分子链处于稳定状态（对于新材而言）。

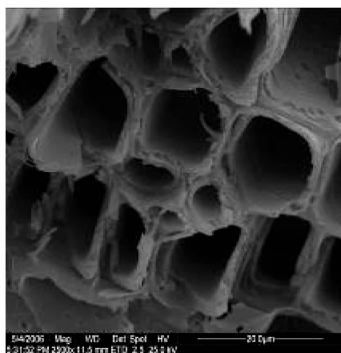
考古出土饱水木材与新鲜木材是大不一样的。考古出土的古木材中的含水状况为影响木质文物



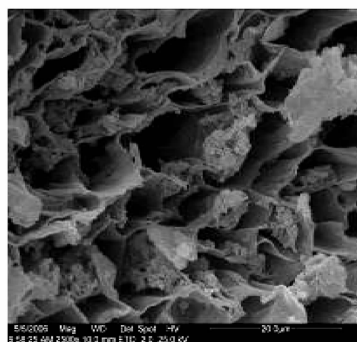
(a) 新木纵截面SEM图



(b) 古木纵截面SEM图



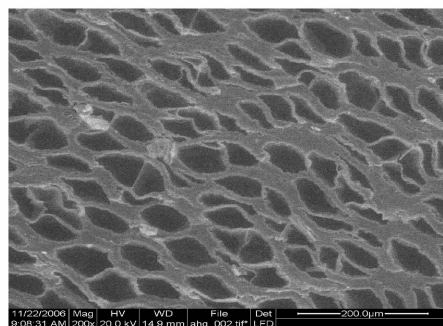
(c) 新木横截面SEM图



(d) 古木横截面SEM图



(e) 饱水状态



(f) 干缩状态

图2 SEM图

形态稳定相当重要的因素之一。考古出土饱水木制品被发掘时往往保存完好的形态，多数墓葬出土的木质文物皆受到地下水的浸渍，其文物于地下水浸渍的过程中，因水中的酸碱物质、微生物作用而使得木材中的纤维素与半纤维素产生严重的降解（Degradation）现象，使得浸水木色泽变深、强度变低。许多含水量高的浸泡木会呈现海绵状，丧失了原有的机械强度。当它们暴露到大气环境中就变得极不稳定，常以惊人的速度收缩、扭曲。我们将出土的饱水古木进行切片，观察其形态时显示出的是带状形态。古木颜色或硬度不同（用针刺）呈现的往往两个或更多的不同带，如果所观察的木材切片没有不同带，那么不是木头全松软了就是像新木材一样硬。从切片看，硬的地带因为纤维突起显示出是毛状，软的地带看上去平滑，显示出纤维组织被改变。硬心被软组织包围的呈带状这种古木，说明降解从外向内进行。我们根据 Hoffmann 先生对饱水木材按含水率的高低分轻度降解木材 70%~180%、中度降解木材 180%~300%、高度降解木材 300% 以上的分类标准。研究发现（图 2），饱水糟朽木材在实际干燥过程中，与健康木材相比，存在以下几点特殊性：①不符合木材纤维饱和点（fiber saturation point, FSP）理论，即木材在含水率高于 30%，新木材孔隙内的含水率降至 FSP 点以下时，则木材的纤维体积随含水量的递减而收缩，直到含水量减到零为止。②饱水古木含水量在 400% 以上的高度降解木材失水时，当含水量降到 300% 以下时浸水木的尺寸开始收缩，到了 200% 收缩的情形就十分的显著<sup>[1]</sup>。③对于干缩后又湿胀的木材，如果再一次干燥时，仍然不符合纤维饱和点理论，那么失去自由水就会发生收缩。④饱水古木在自然干燥后，往往产生严重的收缩变形，即使重新将木材浸入水中，虽然会发生部分湿胀，但木材整体与原尺寸仍有差距，有的甚至相去甚远，并且木材腐朽程度越大，这个差距越大。如果反复重复干缩和湿胀，每一次干缩和湿胀后的尺寸会越来越小。⑤随着木材腐朽程度的增加，开始收缩的含水率逐渐向饱水方向移动。

因此，考古出土饱水古木干燥后所产生变形主要原因：①水的作用；②木材结构的变化。因此对于饱水古木的有效处理措施：“脱水处理”与“纤维强度加固”。

## 二、考古出土木质文物变形回复尺寸稳定性分析

基于饱水古木变形原因，古木材尺寸稳定化处理的原则是：在保持木质文物原真性的前提下，改变其吸湿和干缩湿胀性能。一般将其分为两类处理方式：①处理细胞壁内纤维素的非结晶区部分；②限于坍塌细胞腔内物质的充填，即通过对木材的增容或增重达到尺寸稳定。对于轻度降解木材 70%~180% 的古木来说第一种处理方式较为适宜，即“克服水的表面张力”用一种比水表面张力小的液体以取代水，如乙醇乙醚连浸法。对于中度降解木材 180%~300% 或高度降解木材 300% 以上的古木来说采用“加固木材细胞壁结构”。目前所采的方法为：①选择一种能与细胞壁成分产生化学作用硬化纤维素的高分子聚合材料，即木材通过交联剂处理使木材细胞壁内纤维素非结晶区纤维素分子链的产生交联反应，如乙二醛法。②渗入一种固体物质，而这种物质能滞留细胞壁上，于细胞壁中加固，如 PEG（聚乙二醇）置换法。因此饱水古木脱水进行加固后，细胞中就充填高分子材料，同时细胞孔洞也有部分被高分子材料填满，原本于木胎内可呼吸调变湿度的顺畅纤维孔隙，也因充填而变得阻滞断续。

### 三、纤维交联复合剂在木质文物变定回复及永久性固定中的应用

#### (一) 应用实例

乙二醛又名草酸醛，为无色或淡黄色的易潮解的棱状体结晶或液体，呈酸性  $\text{pH}=2$  左右。能与醇、胺、醛等物质反应生成稳定的化学产物。乙二醛分子结构中的并列双官能团能与大分子纤维素羟基发生反应。

乙二醇最简单的二醇分子式为  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。它是邻二醇的典型代表。乙二醇为无色黏稠液体，熔点  $-11.5^\circ\text{C}$ ，沸点  $198^\circ\text{C}$ ，相对密度 1.1088 ( $20/4^\circ\text{C}$ )。化学性质与乙醇相似，主要能与无机或有机酸反应生成酯，常温环境下只有一个羟基发生反应，经升高温度、增加酸用量等，可使两个羟基都形成酯。

饱水木质文物由于本身的材质以及地下埋葬时所处的环境和年代的差异，都将造成器物的含水率和腐朽程度不同，在实际应用中应视器物腐朽状况和加固要求配置适宜于木质文物变定回复及永久性固定的加固剂。利用乙二醛与大分子纤维素羟基发生反应、在酸性条件下乙二醇与纤维羟基形成酯的化学特性，经实验研究表明：采用浓度 20% 和 40% 的乙二醛溶液，与分子量为 4 000 乙二醇溶液进行交联处理考古出土饱水古木，确保出土的木质文物变定回复及永久性固定。

工艺流程及方法：①先将器物洗净吸干称重后，置于乙二醇与乙二醛（乙二醇与乙二醛的摩尔比为 5:10）加固液中（乙二醛通常从 15% 开始）。②待器物全部沉入溶液底部后（开始时器物漂浮于液面上）。③依次将器物浸泡于浓度不断递增的乙二醇、乙二醛加固液中，待器物几乎无法沉入一定浓度的加固液时为终点，该加固液为该器物的最高浸渍浓度。④取出器物，用少量清水清洗表面并吸干后称重。从重量变化可估算出渗入器物的乙二醇、乙二醛量。在处理过程中加固液浓度的递增速率是技术要点，若初始浓度过大，器物细胞壁内外浓度差过高，产生很大的液体净压力，引起毛细管受损或塌陷。特别是对于腐朽严重、材质十分疲弱的器物，只有减小浓度的递增幅度，才能使加固液在器物内的细胞腔中得到均匀的分配，使高浓度加固液能够均匀地渗入器物内部深处的细胞腔内<sup>[2]</sup>。

#### (二) 乙二醇、乙二醛加固考古出土饱水古木机理

通过电子红外衍射光谱分析及理论计算证明单体乙二醛的结构分子为平面结构单体。乙二醛化学性质极不稳定，在微量水存在条件下即可快速聚合形成聚乙二醛水合物。从木材加固混合试剂结构分析，乙二醛存在形式是多样的，乙二醛加固液在处理饱水木器中的作用除了渗入器物、滞留于木胎空隙和细胞腔内支撑朽蚀的木胎结构、避免干燥应力，还有防止木胎扭曲作用。同时在细胞腔内充当吸湿缓冲剂，随着环境湿度变化，聚乙二醛水合物将发生分子间或分子内脱水变化，减小环境相对湿度变化对器物的影响。当配比复合加固液中乙二醛浓度为 20% 时，乙二醇酯化和自身聚合作用明显，乙二醛与木材细胞壁纤维素分子的交联作用不明显，乙二醇渗入木胎空隙和细胞腔内支撑朽蚀的木胎结构；当乙二醛浓度增加至为 30% 和 40% 时，主要是乙二醛与木材细胞壁纤维素分子交联、处理细胞腔内纤维素的非结晶区部分，使非结晶区的变定状态被冻结，而乙二醇酯化和自

身聚合作用受抑制,因此在交联处理古木过程中,乙二醛与乙二醇复合液效应是协同的。乙二醛与纤维素分子交联作用、乙二醇的酯化及其自身聚合填充木胎空隙和细胞腔内作用是使木材加固的根本。

采用化学分析光电子能谱 ESCA 对交联反应过程碳元素价态变化分析进一步得以证明:经过乙二醛、乙二醇复合液处理考古出土饱水古木较没有处理古木材中羟基 ( $-C-O-H-$ ) 数量减少,酯基 ( $-O-C=O$ ) 数含量大于没有处理古木材,同时生成新的 ( $-C-O-C-$ ) 醚键官能团,由此说明乙二醛与木材交联反应生成醚键。因此乙二醛与木材纤维素交联反应能使木材的碳元素价态改变,亲水集团羟基 ( $-C-O-H-$ ) 数量减少,憎水基团酯基 ( $-O-C=O$ )、( $-C-O-C-$ ) 醚键官能团数量增加。乙二醇、乙二醛复合液浓度递增过程中随着乙二醛体积分数的增加,古木的增容率随之增加。当乙二醛在 20% 时,交联反应基本发生在细胞壁非结晶区纤维素分子,使细胞壁变宽,使增容率增加迅速;但抗收缩率减小,但减小不明显;当乙二醛为 30% 时,不仅发生上述反应,而且有细胞腔的充胀,因而增容率增加缓慢,主要表现重量增容率的增加。随着乙二醛体积分数的增加,抗收缩率随之增大,乙二醛为 40% 时不仅在细胞壁发生交联反应,而且在细胞腔发生填充,填充的主要是乙二醛与乙二醇及其反应物,其含有大量的羟基,收湿性增大,抗收缩率减小,阻湿率的变化趋势与抗收缩率的大致相同。由于木材经乙二醛和乙二醇处理,抗胀缩能力增大,主要表现在径、弦向干缩率大幅度降低,同时木材的阻湿性能也大大提高,使古木的尺寸稳定性得到提高,从而使木质文物变定回复及永久性固定得以实现。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 李国清. 饱水木质文物的干缩性问题与发掘时的保护. 考古与文物, 1991, (2)
- [ 2 ] 罗曦芸. 乙二醛用于加固饱水漆木器研究. 化学世界, 2001, (3)