

置换填充法稳定浙江安吉出土饱水木俑的研究

卢 衡 刘 莺 靳海斌 刘东坡

摘要: 浙江省博物馆 2005 年征集的 3 件安吉良朋出土的饱水木俑, 器物局部残留暗红色彩绘, 年代在战国晚期至西汉早期。鉴于木俑由阔叶材加工, 含水率达 370%, 试样经红外光谱分析及纤维素含量测定, 证明木材已经降解, 适合填充置换法脱水定型。应用丙烯酸乳液封护彩绘, 并在材料分析的基础上选用十六烷醇(以下简称十六醇)作为填充置换材料; 采用恒温热浸工艺、通过密度和黏度标准曲线确定渗透浓度, 使良朋木俑稳定。终点最大收缩率控制在 5.0% 以内。

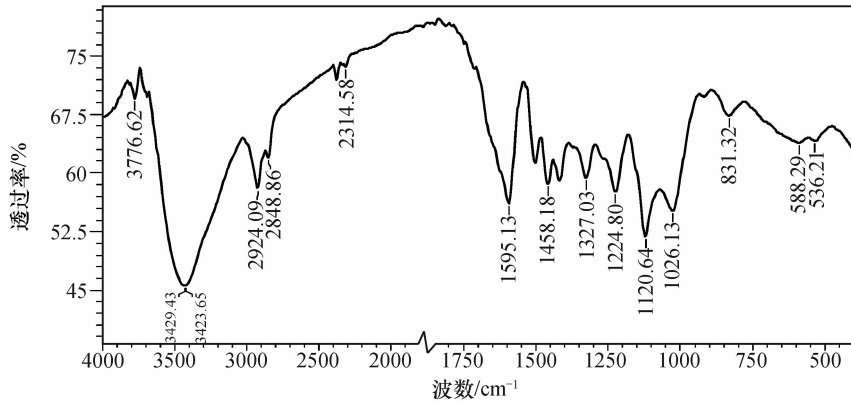
关键词: 出土饱水木俑 降解度分析 材料选择 十六醇 脱水定型

一、FT-IR 分 析

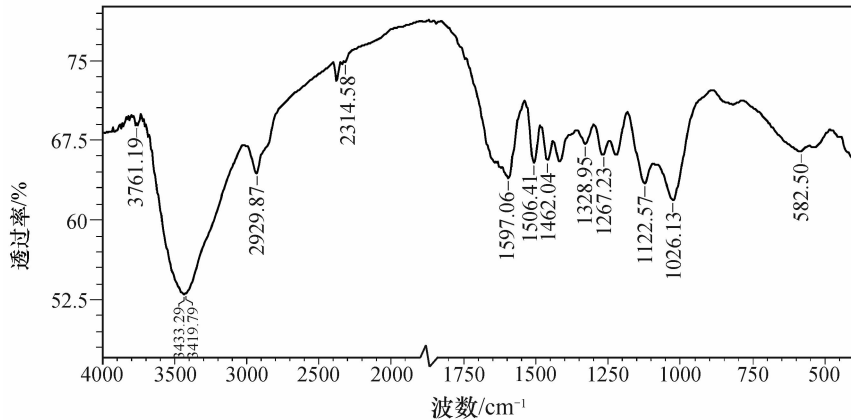
征集的 3 件木俑均为完整器物, 无法取样。同一墓葬出土的可做试样的木俑残块极少, 无法做三向或四向切片分析, 因此取 2 种试样各 5g 左右, 分割成长约 20mm、直径约 2mm 小条状, 经 50℃ 乙醇浸渍 3h, 65℃ 热水浸洗 3h, 干燥后粉碎, 过 200 目筛, 过筛部分做 FT-IR (傅里叶红外光谱) 分析 (图 1), 未过筛部分做纤维素测定。

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 种天然有机高分子物质组成, 此外含有烃类、羧酸、酯类、多酚类等少量而种类繁多的抽提物, 其化学组成和结构极为复杂。纤维素是由 D-吡喃葡萄糖残基通过 B-1, 4 糖苷键相互结合形成的大分子多糖, 羟基是纤维素的主要红外敏感基团。半纤维素也是线型的天然多糖, 含有乙酰基、羧基等红外敏感基团, 红外光谱因单糖残基和其他侧基的不同而异。与纤维素、半纤维素相比, 木质素的组成和结构要复杂得多, 并且一般认为在木材中木质素与半纤维素通过化学键连接形成复合物。木质素可以看成由 3 种苯基丙烷基本结构单元通过 C—C、C—O 相互连接而成的网状结构的分子。这 3 种基本结构单元分别是愈创木基 (guaiacyl) 丙烷、紫丁香基 (syringyl) 丙烷和对羟基苯基 (p-hydroxyphenyl) 丙烷。木质素分子中含有甲氧基、羟基、羰基、C=C 和苯环等多种红外敏感基团。

木材及其 3 种主要组分的红外光谱图极为复杂, 多数吸收峰存在严重的重叠。一般认为纤维素的特征吸收峰为 $2\ 900\text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 425\text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 370\text{cm}^{-1}$ 和 895cm^{-1} 。半纤维素的红外光谱, 因单糖残基和其他侧基的不同而异, 但 $1\ 730\text{cm}^{-1}$ 附近的乙酰基和羧基上的 C=O 伸缩振动吸收峰是半纤维素区别于其他组分的特征。木质素的红外光谱最为复杂, 但同时也是研究最多的木材组分, 通过对几种典型磨木木素的吸收峰归属总结, 波数在 $1\ 600\text{cm}^{-1}$ 以上的 O—H、C—H 和 C=O 伸缩振动吸收带和波数为 $1\ 510\text{cm}^{-1}$ 附近芳香族骨架振动吸收带几乎是“纯”吸收带, 而 $1\ 600\text{cm}^{-1}$ 处的芳香族骨



(a) 木桶试样 a



(b) 木桶试样 b

图 1 FT-IR 图

架振动吸收带则是被 C=O 伸缩振动加宽的多重吸收带。1 430 cm^{-1} 以下区域波谱的解吸非常困难，此区段几乎所有的吸收带都是由各种振动方式叠加产生的复合吸收带。其红外吸收光谱带的归属可参考表 1。

表 1 木材红外吸收光谱带的归属一览表

波数/ cm^{-1}	吸收带归属及说明
3 420 ~ 3 462	O—H 伸缩振动
2 920 ~ 2 945	C—H 伸缩振动
1 710 ~ 1 725	C=O 伸缩振动，非共轭、羰基化合物和酯基的特征（往往是多糖的吸收）；共轭醛或羧酸的吸收在 1700 cm^{-1} 以下
1 654 ~ 1 668	C=O 伸缩振动，对位取代共轭芳酮的特征
1 593 ~ 1 605	C=O 伸缩振动和芳香族骨架振动
1 505 ~ 1 515	芳香族骨架振动
1 460 ~ 1 470	C—H 弯曲振动（表明是木质素、聚糖中的 CH_2 ）和 CH_2 、 CH_3 不对称弯曲振动（表明是木质素）
1 422 ~ 1 430	芳香族骨架振动（纤维素）与 C—H 面内弯曲振动（木质素）
1 365 ~ 1 370	C—H 弯曲振动（ CH_3 而非 CH_3O ）和酚羟基（纤维素和木质素）
895 ~ 897	阔叶材的紫丁香基结构木质素

从以上红外光谱图可以看出, 在 $1\ 422 \sim 1\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 365 \sim 1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 中 C—H 特征峰改变, 即纤维素和半纤维素特征峰变弱, 而木质素的特征峰稍有变化, 尤其是 b 号样品变化更明显。从图谱分析中可以看出, 纤维素分子链已发生改变, 而 $1\ 725 \sim 1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ 的改变说明多缩戊糖也存在变化, 证明安吉良朋木俑的纤维素和半纤维素存在降解的可能。

二、纤维素含量测定

硝酸乙醇法纤维素含量的测定: 精确称取 1g (称准 0.000 1g) 试样于 250ml 洁净干燥的锥形瓶中 (同时另称取试样测定水分), 加入 25ml 硝酸-乙醇混合液, 装上回流冷凝器, 放在沸水浴上加热 1h。在加热过程中, 应随时摇荡瓶内容物, 以防止试样跳动。

移去冷凝管, 将锥形瓶自水浴上取下, 静置片刻。待残渣沉积瓶底后, 用倾斜法滤经已恒重的玻璃滤器, 尽量不使试样流出。用真空原将滤器中的滤液吸干, 再用玻璃棒将流入滤器的残渣移入锥形瓶中。量取 25 ml 硝酸-乙醇混合液, 分数次将滤器及锥形瓶口附着的残渣移入瓶中。装上回流冷凝器, 再在沸水浴上加热 1h。如此重复进行 3~5 次, 直至纤维变白。

最后将锥形瓶内容物全部移入滤器, 用 10ml 硝酸-乙醇混合液洗涤残渣, 再用热水洗涤至洗涤液用甲基橙测试不呈酸性为止。最后用乙醇洗涤两次。吸干洗液。将滤器移入烘箱, 于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干至恒重。

结果计算:

$$\omega = \frac{G_1 - G}{G_2} \times 100\%$$

式中: G ——玻璃滤器重 (g);

G_1 ——盛有烘干后残渣的玻璃滤器重 (g);

G_2 ——风干试样重 (g);

ω ——木俑原料硝酸乙醇纤维素含量 (%)。

测定木俑中硝酸乙醇纤维素含量 (%): 木俑试样 a 为 19.07%, 试样 b 为 21.41%, 而通常原木生材的纤维素含量在 40% 以上, 因此, 良朋木俑木材纤维素含量下降较多, 但与严重降解的浙江河姆渡遗址出土木材相比 (纤维素含量 5.0%~8.0%), 良朋木俑木材处于中等降解程度。

三、材料选择

鉴于良朋木俑材质系降解木材, 许多细胞壁已经呈塌陷状态, 为了支撑细胞壁, 使饱水器物稳定, 通常采用置换填充法脱水定型。目前, 饱水木质文物的置换填充材料主要有乳糖醇、聚乙二醇和高级烷醇等, 保护处理工艺以溶液热浸法为主。实验表明, 上述材料均能稳定饱水古木尺寸, 但处理结果在填充材料的吸湿性、比重、黏度及对古木材的质感影响等方面存在差异。

(一) 材料的吸湿性

乳糖醇稳定饱水木材是在应用蔗糖的基础上发展起来的, 由于蔗糖存在临界吸湿率 (开始大量吸湿时, 蔗糖相对湿度 (RH) 为 85%) 高、容易形成三水化合物及较易发酵 (表 2) 的缺点, 日

本奈良文化财研究所、中国文化遗产研究院（原中国文物研究所）和南京博物院文物保护科学技术研究所等单位的专家学者研究了各种糖和糖醇及其复配物的相关性能，例如日本研究了乳糖醇与甘露醇、海藻糖等的复配物性能；南博认为乳糖醇与壳聚糖复配物可形成一水化合物，按一定比例配制乳糖醇与壳聚糖混合溶液，使乳糖醇以一水合物为主，处理木材的吸湿率比日本保护专家用乳糖醇-海藻糖处理后的吸湿率低。鉴于乳糖醇-壳聚糖的终点酸度呈弱酸性， $pH < 5.0$ ，其复配材料的稳定性，是否存在高吸湿的临界相对湿度及其在梅季等高湿天气的表现等，仍有待观测和研究。鉴于高分子量的聚乙二醇和高级醇不存在高吸湿率的临界相对湿度，因此在聚乙二醇（PEG）与高级醇中做一选择。

（二）材料的密度

分子量在 1 000 以上的 PEG 和高级醇均为固体，其中 PEG 可溶解于水、乙醇、苯、二氯乙烷等，高级醇不溶于水，溶解于甲醇、乙醇等低级醇及醚、氯仿等，溶解性均随溶剂温度升高而增大。溶液密度表示在一定温度下单位体积溶液的重量。以常规处理溶液 PEG1540 水溶液与十六醇乙醇溶液为例，在热浸过程中的密度随溶液浓度的增加而增大（图 2），若设定 70% 浓度为终点浓度，53℃ 时 PEG1540 水溶液的密度接近 1.100 0，而十六醇乙醇溶液的密度为 0.815 0，同一温度下水的密度约为 0.986 6，冷却至室温后将饱水木材重量与置换脱水后该木材重量比较，可得出：PEG 填充木材 > 饱水木材 > 十六醇填充木材，即饱水木材用 PEG 稳定后比之稳定前更重，而用十六醇稳定后的木材比之饱水状态时轻，因此有利于移动和保存。

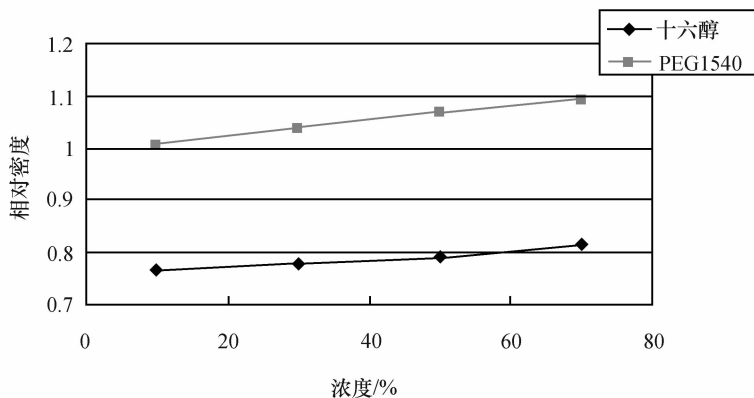


图 2 53℃ 时十六醇乙醇溶液与 PEG1540 水溶液的密度比较

表 2 糖、糖醇、PEG、高级醇的吸湿性比较（单位：%）

名称	抗发酵性能	临界吸湿性 (RH)	形成三水结晶趋势	名称	抗发酵性能	临界吸湿性 (RH)	形成三水结晶趋势
甘露醇	高	>95	无	乳糖醇	高	90	是
木糖醇	高	80	是	PEG2000	高	无	无
山梨醇	高	70	是	PEG4000	高	无	无
海藻糖	中	90	是	十六醇	高	无	无
蔗糖	低	85	是	十八醇	高	无	无

(三) 材料的黏度

PEG 通常配制成水溶液使用, 十六醇的乙醇或甲醇溶液为高级醇的低级醇溶液, 是一种的大分子物质的溶液。一般高分子材料的溶液黏度较高, 尤其是高浓度、高分子量材料溶液黏度特别高。这是由于高分子长链之间相互有作用、无规线团占有较大体积以及溶剂化作用等原因, 使高分子链在流动时受到较大的内摩擦阻力。因此, 各级浓度的 PEG 溶液的黏度比十六醇溶液的黏度高, 且黏度差异随浓度的增加而迅速增大 (图 3)。

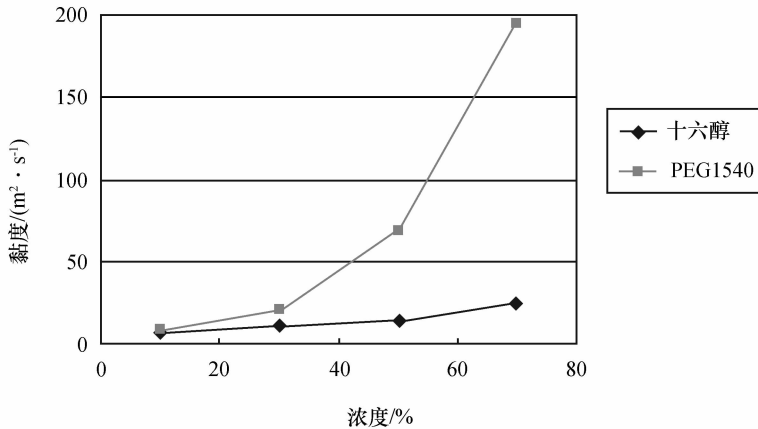


图 3 同一温度 (53°C) 时 PEG1540 水溶液与十六醇乙醇溶液黏度比较

由于高分子链在流动时受到较大的内摩擦阻力的影响, 大大降低了 PEG 进入木材细胞壁和细胞腔的速度, 接近终点浓度 (65%~75%) 时, PEG 溶液的黏度迅速增大, 难以渗透到木材组织内部。实验表明, 由于溶解性、黏度等原因, 古木材中高分子量 PEG 溶液的最终浓度难以达到 75%, 而高级醇溶液浓度可达 100%。

(四) 其他方面的差异

十六醇与 PEG 比较, 还存在以下差异:

(1) 二者的熔点范围相似, PEG 的比重大于十六醇, 如果二者与木材的质量分数相等, 则木材中高级醇的体积大于 PEG;

(2) 空气中 PEG 的吸湿性大于高级醇, 这可能与 PEG 结构中带有众多的羟基有关, 而这方面的性质高级醇与蜡更接近, 因此有憎水作用;

(3) 通常用 PEG 处理的木材色泽较深暗, 而十六醇处理的木材颜色则较浅, 近年来国际上多将 PEG 填充后 (前处理后) 的木材进行冷冻干燥, 以改善木材质感;

(4) 由于十六醇疏水, 因此用十六醇处理的木器的终点含水率通常低于气干木材的平衡含水率, 即处理材偏干;

(5) 丙烯酸乳液形成的膜在水溶液中的溶胀状况比在低级醇溶液中严重, 采用高级醇的低级醇溶液有利于保护木俑上的彩绘。

综合上述比较分析结果, 对浙江安吉良朋出土木俑的脱水定型选择了十六醇置换法。

四、脱水定型

(一) 材料性质

C¹⁴以上的高级烷醇常温下呈固态。高级醇中的十六至十八碳醇的理化性质较适合作为降解木材的填充剂：它们均为白色结晶，熔点范围 26 ~ 60℃，不溶于水，溶于醇、醚、氯仿等，一些相关性质列于表 3。

表 3 部分高级醇的物理性质

名称	分子式	相对分子质量	相对密度	熔点/℃	沸点/℃
十二(烷)醇	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	186.35	0.830 ~ 0.839	26.0	255 ~ 259 (101.3kPa)
十四(烷)醇	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	214.40	0.82	37 ~ 39	277 ~ 288 (101.3kPa)
十六(烷)醇	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	242.45	0.815	49.2	189.5 (2kPa)
十八(烷)醇	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ OH	270.50	0.812	58.5	210.5 (2kPa)

(二) 应用研究概况

20 世纪 90 年代中期，日本报道了用高级醇稳定饱水木器，处理设备是将高级醇浸渍与真空脱醇两部分结合在一起，进行集中控制^[6]。随后中国国内也开始这方面的研究：湖北荆州市文物保护技术中心采用十六醇和十八醇处理饱水竹筒取得了成功，这两种材料已成为长沙走马楼吴简的主要保护材料；成都博物院（前成都市文物考古研究所）试用十七醇稳定木竹文物也积累了有益的经验；四川省考古研究所与日本一研究机构合作，采用甲醇复配十八醇处理饱水漆木器，使一些器形较大的构件脱水定型；中国文物研究所与日本奈良文化财研究所进行漆木竹文物脱水定型方面的多项研究，其中也包括高级醇类对漆木器的稳定研究；浙江省博物馆根据 PEG 热浸法处理饱水木质文物的经验，采用十六醇木材封护剂成功地稳定了杭州萧山跨湖桥遗址出土的 8000 年前的草编织物。

(三) 基本原理

与聚乙二醇法相似，即以十六醇取代饱水木材中的水分，一部分充填细胞腔及纹孔内，另一部分进入细胞壁，作为膨胀剂支撑细胞壁，使脱水后的古木材尺寸保持稳定。

(四) 处理步骤

十六醇乙醇溶液稳定浙江安吉良朋出土汉代木俑的基本处理步骤如下：

- (1) 木俑经测量、编号、绘图、照相，并做文字记录；
- (2) 表面用连二亚硫酸钠水溶液脱色至接近自然色，用蒸馏水清洗木俑至呈中性，再用脱脂棉吸干表面水分；
- (3) 自然环境中室温静置 1h，将陕西省文物考古研究所提供的 AC33 乳液（水剂）稀释至 3%，用毛笔涂布木俑残留的彩绘表面，半干后再涂布一次，待干；
- (4) 将木俑平放在恒温槽内槽的多孔隔板上（隔板离槽底 20mm），用梯级浓度的乙醇水溶液置换木俑内的水分，直至纯乙醇；

(5) 配制质量分数 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 的十六醇乙醇标准溶液，测定各级溶液在 53℃ 时的黏度和密度；

(6) 在相当于置换溶液 2~3 倍体积的乙醇中，按乙醇:十六醇=70:30 (质量分数) 的比例配制十六醇乙醇溶液；

(7) 将饱含乙醇的木俑浸渍于 6 倍以上木俑体积的 30% 十六醇乙醇溶液中，盖上槽盖。采用甘油浴加热，使内槽浸渍液温度逐渐上升至 $53 \pm 1^\circ\text{C}$ ，边渗透边浓缩，然后测定浸渍程度；

(8) 用黏度计测定溶液的黏度变化，并与同一温度下的标准溶液比较，直至溶液浓度达到 80% 甚至更高；

(9) 用密度计测定溶液的密度变化，并与同一温度下的标准溶液比较，直至溶液浓度达到 80% 甚至更高；

(10) 根据木俑含水率和十六醇的比重，计算木俑内的十六醇溶液达到 80%~100% 时的增重，以称重再确定木俑的处理终点；

(11) 用热的乙醇清理木俑表面的残余十六醇等，将饱含十六醇的木俑置于通风柜中干燥。

五、处理结果

安吉良朋木俑处理结果见图 4 和表 4。



(a) 木俑A脱水前照片



(b) 木俑A十六醇脱水后照片



(c) 木俑B脱水前照片



(d) 木俑B十六醇脱水后照片



(e) 木俑C脱水前照片



(f) 木俑C十六醇脱水后照片

图 4 汉代安吉良朋木俑脱水前后比较

表 4 汉代安吉良朋木俑脱水后的尺寸变化

木俑	处理前尺寸/mm			处理后尺寸/mm			收缩率/%		
	通高	最宽	最厚	通高	最宽	最厚	通高	最宽	最厚
AL-1	497	150	58	497	142	57	0.0	5.3	1.7
AL-2	487	148	55	487	141	55	0.0	4.7	0.0
AL-3	377	125	47	373	122	46	1.1	2.4	2.1
平均	454	141	53	452	135	53	0.4	4.13	0.0

处理结果表明,十六醇能较有效地稳定西汉早期的饱水木俑,干燥后的古木俑弦向收缩率控制在 5.0% 以内,且质感较好,基本保留了原有彩绘。平衡含水率在 9.0% 左右,稍低于杭州地区普通木材的平均含水率范围(12%~16%)。