

出土饱水古代竹木器的保护实验

——醇醚连浸法的探讨

赵桂芳

我们中华民族历史悠久，在漫长的岁月里，我们的祖先用双手和聪明才智创造了历史。从出土文物来看，都证明了当时生产技术发展和工艺水平达到了相当的程度，也为后来科学技术的发展奠定了坚实基础。如何把这些珍贵的文化遗产保存下来，传之于后世，使之发扬光大，这是文物保护工作者义不容辞的责任。

保护出土饱水竹木漆器已有了一些可行的方法，如溶剂连浸法、冷冻升华法、高分子材料渗透法、自然干燥法等，根据不同对象，采用相应的保护方法。但出土竹木漆器品种繁多，质地各异，制作工艺之差异，加之出土时代、地区及在墓葬内保护情况等差别，因而即使对同一时代不同地区或同一地区不同时代的饱水竹木漆器来说，完全采用同一处理方法也是行不通的，因而只能根据对象不同，采用不同保护方法。

在我国古代文化史上，竹简和木牍作为书写材料都起过重大作用。出土竹木简从最早的战国，经秦汉一直延续到魏晋。文献上记载殷商时期就有了。这些简牍历史久远，经世代变化为什么到现在还能保存下来呢？出土后又如何保护的呢？首先从木材的结构谈起。

木材由细胞组成，细胞有细胞壁和细胞腔。细胞壁的主要化学成分是纤维素、半纤维素、木素等。细胞腔内往往含有淀粉、树脂、单宁、挥发油和少量矿物质。纤维素是由许多 D—吡喃式葡萄糖基相互以 1.4—B 甙键连接而成的多糖。半纤维素是低分子量的聚糖类、其中包括 D—木糖基、D—甘露糖基与 D—葡萄糖基或 D—半乳糖基等。而木素由苯丙烷结构单体的具有三度空间结构的天然高分子化合物所构成。其中纤维素是构成木材细胞壁的物质基础。这些碳水化合物和芳香化合物又是一些昆虫和微生物的良好营养物，其中真菌中的木腐菌在适当的温度（25 ~ 30℃）酸度（pH 在 4.5 ~ 5.5 之间）、含水量（35% ~ 50%）条件下极易生长繁殖，它的菌丝所分泌的种种酵素能把纤维素分解为葡萄糖，致使细胞壁彻底崩溃。上述谈到的是微生物对纤维素的降解作用，纤维素的降解还包括水解、氧化、机械降解等。纤维大分子的甙键对酸稳定性很低，在

适当的氢离子浓度、温度和时间下，它发生水解，最终产物 D-葡萄糖。纤维素大分子的甬键对碱一般情况下是比较稳定，但在适当条件下也会受到碱性水解。碱性水解使纤维素的甬键部分断裂，产生新的还原性末端基、聚合度下降。纤维素容易发生氧化反应的原因是它每个 D-葡萄糖基的 C^2 、 C^3 和 C^6 上存在醇羟基，当氧化剂作用于纤维素时，根据不同条件相应生成醛基、酮基或羟基，形成所谓氧化纤维素。

上述因素的综合作用是致使出土竹木器糟朽严重的原因。出土饱水竹木器在墓葬内经过千百年的变化，出土时多数饱含了水分，但在生物学和化学二者同时变化共同作用下，其在化学成分和显微结构方面发生了很大变化，如纤维素受到破坏、羟基调少、半纤维素分解、木素含量增加或减少（因树种而异），而且残余的纤维素也大大退化，分子链缩短，结构组织松软脆弱，弹性降低，塑性增加。但由于水的存在支撑着细胞，使木材保持一定形状。那么被吸附的水分在木材内是怎样同纤维素结合的呢？木材纤维素大分子间以分子内存在大量的氢键，使大分子牢固地结合着。又由于纤维素结晶区内的羟基都已形成氢键，但在无定形区则有少量的羟基没有形成氢键，而是游离的羟基。羟基是极性基团，木材又有亲水性，于是周围环境中一旦有水分存在，木材中的纤维素上的游离羟基便易于吸附极性水分子，所以水分子可以进入无定形区，而不能进入结晶区。当周围环境的相对湿度在 60% 以下时，水分子进入纤维素分子的无定形区与链分子上原来未结合的羟基或新游离羟基形成氢键，即在链分子间形成水桥，发生润胀，而且润胀程度是各向异性的。吸水同时也存在着热效应。纤维素的一个重要特点在同一相对湿度时，吸附时的吸水量低于解吸时的吸水量，只有在相对湿度为 0 时，此时吸附与解吸温曲线才互相符合。出土竹木器中的水分就是这样地被吸附到纤维内部结构中，所以当木材中的吸着水从细胞壁的微胶粒之间蒸发出来，微胶粒互相靠近，整个细胞壁厚度缩小变薄。同时水具有较大的表面张力，在干燥过程中由于水分的蒸发会产生较大的内应力致使竹木器收缩、开裂、变形、以至于崩溃。

醇醚连浸法的原理：

通过渗透作用使乙醇渗透到木材细胞中，木材中的水分渗透到乙醇溶液中。这种渗透作用的不断进行，直到渗透达到暂时平衡，重换较高浓度的醇溶液，反复置换就能使木材中的水分全部置换出来。再改换醚溶液置换乙醇，方法同上，一直到置换液的比重同纯乙醚比重相等，说明醚置换醇过程结束。

下面就木材在干燥过程中开裂、变形原因谈一点认识。

木材中的水分主要存在两个地方，一部分在细胞壁，一部分在细胞腔。细胞腔对水分的束缚力很小，以至无束缚力；细胞壁内各微毛细管对水分有不同程度的束缚力。在干燥过程中细胞腔的自由水先蒸发，它不引起木材收缩，只有当含水率降到纤维饱和点（23%~30% 之间）以下即细胞壁内水分蒸发时，木材才开始收缩。木材在干燥过程中

主要依靠横跨纤维方向的水分传导,尤其是依靠沿着木材厚度的横跨纤维的传导。木材干燥首先是表面层自由水蒸发,接着吸着水也蒸发一部分,使得表面层含水率降至纤维饱和点以下,因为内部水分传导速度较表层慢些,这样木材内部的水分高于表层的水分,形成内高外低的含水率梯度,原来在表层的木材的尺寸已经在一定程度上塑化固定,原来靠内部的木材在含水率降低时还可以自由收缩。如果干燥过快,木材外部与内部收缩不一致,就会产生内应力,应力的产生,同时就出现了塑化固定。这样如处理不好就使木材组织的较薄弱处受到破坏,脱水的竹木器在干燥过程中放在相适的溶剂气氛中缓慢干燥,同时又必须用适当的工具加以固定,也就是为了抵消部分应力,使脱水后的竹木器能够保持原状,加之木材是各向异性,干燥时弦向收缩最大,径向次之,纵向最少,这也是造成干燥后开裂、变形的原因。

采用醇醚连浸法有三点好处:其一,醇、醚的表面张力小于水,表面张力越小,当溶剂挥发时产生内应力也小,木材开裂变形程度越轻。其二,纤维素润胀程度越大,即吸水越多,干燥时收缩也越严重。而乙醇、乙醚的极性小于水分子,而体积又大于水分子,这样在同一条件下,极性小分子体积大的乙醇或乙醚同纤维素羟基结合数量少即形成氢键量也少,润胀程度小,木材在干燥时收缩相应就小。其三,醇、醚为有机溶剂,其挥发速度较水快,这样在干燥过程中木材内层和表层含醚率梯度小,相应产生内应力概率也小些。

现在利用乙醇乙醚对某些出土竹木漆器脱水效果良好,但还有一定局限性,是否选择其他溶剂,即对要处理器物影响较小同时对人体危害也不大的有机溶剂,则有待于进一步探讨。

用乙醇乙醚连浸法对饱水的木梳、木篦、木牍、竹简脱水处理举两例加以说明。

1) 我们^①同广西博物馆李宗连同志,共同处理了广西贵县汉墓出土木梳、木篦各一把。出土时木梳、木篦包含了水分已糟朽,但保存还完整。处理时无须填充任何材料也能保持住形状,但在处理过程中也一定要小心,因为梳子、篦子不像简牍那样形状规则,齿与齿间都有一定空隙,齿又薄细窄,如若处理不好就会因收缩不匀而开裂、变形,无法挽回。根据器物具体情况我们采用醇醚连浸法处理,经过1个多月时间处理完毕。在干燥过程中采用慢干,即在乙醚气氛中缓慢干燥。脱水后的木梳、木篦色泽正常,无开裂、变形,保持了原貌,稍有一定收缩。木梳脱水前重28.25克,脱水后重8.2克,绝对含水率是245%。木篦脱水前重33克,脱水后重11.4克,绝对含水率是190%。

2) 我们对湖北云梦睡虎地出土的秦代竹简和两块木牍进行了脱水保护工作。这批

^① 中国文物研究所参加该项工作有:胡继高、赵桂芳

简有 1100 多支,出土时保存比较完善,很少残缺,字迹也比较清晰。它大部分记载的是秦的法律和文史,这对我们研究战国晚期至秦代这一期间的政治、经济、军事、文化和社会生活提供了重要的实物资料。

这批简在墓葬内经过了 2000 年来的变化,在地下水、无机盐和微生物的共同作用下,纤维质地已朽烂,出土时又饱含了水分,由于在墓葬内存放的位置不同,周围环境及其诸因素的影响,这批简糟朽程度略有区别。其中较严重些的如编年纪部分等,仔细观察有些简有纵向劈裂现象,字迹较其他的模糊。这批简的薄厚、宽窄、长短也略有区别。为了有的放矢的保护好这批竹简,我们^①同湖北省博物馆后德俊同志和云梦陈抗生同志曾一同研究、试验。

根据出土保存情况看,这批秦简糟朽程度并不完全一样,因此据对象不同准备采用不同试验方法处理,即醇醚连浸法和醇醚树脂连浸法。通过试验表明用醇醚连浸法处理的简脱水后色泽竹黄色,字迹清晰,稍有一定收缩,也略有弹性。我们也做了一些断简和完整的简,效果理想。但对那些质地糟朽严重的简,是否一定加树脂来脱水加固,我们也选择二支编年纪部分残简做了不加树脂的醇醚连浸脱水处理。脱水后竹简仍能保持原状,因此我们考虑到这批简尽量从简面和重量、颜色等方面保持原貌为好,如不加树脂也可定形的,那就尽量不加或少加,因为从过去的醇醚树脂法脱水加固来看竹简色泽稍深,有眩光,重量有所增加,而且竹简的质感也受到一定影响。由于树脂填充到细胞孔隙中,因而简几乎不收缩,但脆性有所增强。这从长远观点来看,要脱水的竹简能不加树脂脱水仍能保持原状的,那就尽量不加或少加为好,树脂在竹材内部还有一个老化问题,直接影响到简的长期保存。当然过去处理的极其糟朽的竹简,在脱水过程中添加必要的天然树脂也是不得已才这样处理的,否则竹简就无法保存住。今后在没有找到更好的填充材料之前,必要时还得这样做。

综上所述,我们采用乙醇乙醚连浸法处理这批竹简,只是对于那些质地较差,朽烂严重的竹简在脱水和干燥过程中多加注意,从工艺角度上增加一些补救措施。

处理方法具体如下:

1) 把要处理的竹简按顺序编号,用 2%~3% 的草酸溶液脱色,时间约 3 分钟,温度 20~25℃,同时又可使那些易溶于酸的物质溶解掉,将竹简上污物清洗干净,再用预热的蒸馏水将竹简漂洗 2~3 遍,时间约 15 分钟,温度 40~50℃,目的是洗净竹面上残留的草酸溶液。

2) 称重、测量尺寸。

3) 用预先准备好的玻璃条把竹简固定绑夹好,薄弱处用折叠的纸片挡住,捆线

^① 中国文物研究所参加该项工作有:王丹华、郭竹云、刘育玲、冯耀川、赵桂芳

固定。

4) 把绑夹好的竹筒放入已盛好乙醇溶液的标本瓶内,使其溶液高出玻璃条 2~3 厘米。

5) 经过一段时间测量置换液的比重,如无变化,更换新液,待其置换液比重同无水乙醇比重相等时,说明乙醇置换水已彻底,再转换到乙醚溶液中进行置换,一直到置换液比重同纯乙醚的比重相等为止,说明置换全过程已结束。

6) 取出后让其溶剂自然挥发,此过程很关键。因此出筒时就马上把捆线处松动一下,有的可能还要重捆,有的还须用纸片在边缘处阻挡住,目的是抵消一部分应力,待其稳定后撤掉纸片称重、测量尺寸。每一批处理全过程大约 1 个月左右。测得筒的绝对含水率在 250%,收缩率纵向是 6%~7%,横向在 11%~17%。采用自然快速挥发的方法定形。我们使用溶液有的由低到高的浓度,也有的用的是较高浓度,一般来说由低到高浓度对细胞影响小些,但也有的直接使用高浓度对收缩影响也不太大,这种情况可能是因为某种内在因素决定的。

几年来在对竹筒、木牍等器物脱水的实践使我们认识到:

1) 使用草酸溶液脱色对竹木器上的残酸一定要用蒸馏水漂洗干净,因为草酸在饱和二元羧酸中酸性还是较强的,如果漂洗不净就会造成一种无形的隐患。因此用蒸馏水漂洗时水温在 40~50℃,10~15 分钟为宜。

2) 在固定筒牍时所捆线部位缠线松紧适度,同一支筒牍上各缠线处松紧尽量相当。因为在出筒时由于同一支筒是一个整体,由于溶剂挥发产生内应力在整个筒牍上分布不匀,就会在压力大或薄弱处使筒断裂。

3) 干燥过程中采用快干法。因为快速干燥的竹筒易引起表面硬化,收缩不均匀,所以其收缩率比均匀而缓慢干燥的竹木器收缩率要小。这从理论和实践上都证明了这一点,但快干产生内应力比慢干大。我们既希望干燥后竹筒收缩率尽量小,同时又尽量不开裂变形。我们认为像竹筒这样小型文物,因为表面积大,体积小,形状规则,薄又不太长的,采用快干较好,同时快干比慢干收缩较小。如果其他竹木器体积较大、又厚,含水率又高,形状不规则,或者较长的竹筒,那么最好慢干燥使其定形比较妥当。

4) 竹材干燥后收缩多少同竹种、竹龄、含水率、采伐季节和同一竹材不同部位均有关系。这里面只有含水率我们可以测得,其他项目均为未知,更何况现在无人搞竹材鉴定,所以关于收缩问题只能定性谈谈。像出土竹筒又同在墓葬内的保存状况和出土后脱水干燥的方式均有关系,由于竹材结构不均匀,其弦向、高向、经向收缩也不相同,上述因素的综合作用使竹筒脱水后收缩。

5) 环境的温湿度对竹筒木器等慢干燥影响较小,因为慢速挥发是将要干燥的竹木器放在盛有相应溶剂气氛中挥发,逐渐降低溶剂的浓度,最后达到干燥目的。

竹木器的快速干燥，周围环境的温湿度对其影响较大，因为自然挥发是在大气中干燥，如温度太高，湿度太低，竹木器中溶剂挥发很快，产生内应力大，易使器物开裂变形，不好控制；如温度太低，湿度很高，又达不到快速干燥目的。因此自然快速挥发时，周围环境温湿度要适当。

(原刊于《文物保护技术》辑刊 1987 年第四辑第 49 ~ 56 页)