

出土饱水梓木的辐射法保护

赵红英¹ 崔国士² 王经武¹

¹(郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052)

²(河南省科学院同位素研究所 郑州 450052)

摘要 利用乙醇浓度梯度脱水、保护单体(PEG200DMA)逐级置换、⁶⁰Co γ 射线辐射固化(吸收剂量率为 30.72 kGy, 剂量率 90.35 Gy/min)的方法对信阳长台关出土的棺木残片进行了试验性保护。保护后的试验样品外观颜色接近原文物,无开裂翘曲、无表面泛光和发黑现象、纹理清晰;顺纹压缩强度(33.06 MPa)接近现代新材;保护前后相比的最大收缩率分别为:长度方向 1.05%,径向 4.10%,弦向 4.32%;在常温常湿(温度:20~28℃,相对湿度:35%~65%)条件下贮存 180 d 前后相比的收缩率分别为:长度方向 0.076%,径向 1.17%,弦向 1.86%;在干燥环境(温度:(25±2)℃,相对湿度:(5±2)%)中贮存 90 d 前后相比收缩率分别为:长度方向 0.066%,径向 0.115%,弦向 0.279%;在高湿环境(温度:(25±2)℃,相对湿度:(5±2)%)中放置 90 天后的湿胀率与干燥环境相比分别为:长度方向 1.79%,径向 2.42%,弦向 2.61%。微观结构研究表明:固化后的聚合物充满了残存饱水梓木内的毛细孔隙,提高了木材的力学强度和尺寸稳定性。

关键词 饱水出土梓木,辐射固化,顺纹压缩强度,形稳性

中图分类号 O631.3+4, TL99

饱水木质文物,即存在于海水、河水、地下水和湿地等环境中,出土时器物内部充满水分的木质文物,虽然外形一般保存都很完整,但其内部物理、化学性质都已发生了很大变化。出土后,如不采取合理的保护措施,即会在几小时至几天内发生快速地收缩、扭曲甚至崩溃,造成无法逆转的损失。关于饱水木质文物的保护方法的研究是文物保护领域的一个重要课题。

目前,饱水木质文物加固保护方法主要有渗透填充法和渗透聚合法等。渗透填充法是采用聚乙二醇、蔗糖、乳糖等非挥发性物质对饱水木质文物进行逐级置换,以代替原来的水分,支撑文物形状。其优点是保护过程中收缩率低,但保护后文物机械强度差、对储存环境要求高^[1-4];渗透聚合加固法包括乙二醛法、有机硅法和单体渗透辐照聚合法等。其原理是利用可聚合单体置换水分,然后再引发聚合,进而加固和保护文物。有机硅保护法处理后的器物存在机械强度差和器物表面泛白等缺点;乙二醛法则存在原料浓缩困难、固化周期长,而且刺激性强,对操作人员健康影响较大^[5,6]。单体渗透辐射聚合法通常选用甲基丙烯酸酯、苯乙烯等乙烯类单体作为填充固化物质。具有机械强度高、储存稳定

性好等优点,尤其适合处理大件器物,但固化过程中收缩率高、易开裂,保护后文物表面颜色发黑、木质感变差,人为痕迹比较明显^[7-10]。

梓木因其优异的耐腐蚀性能成为古代王公贵族棺木的首选用料,在我国出土文物中非常普遍。本工作选用低收缩率、具有聚乙二醇“内核”的聚乙二醇 200 双甲基丙烯酸酯(PEG-200DMA)作为保护浸渍液,用天然多孔性吸附材料包覆被保护器物,采用无氧常压辐射固化技术对河南信阳长台关出土的棺木残片进行了试验性保护,并对辐射保护方法的效果进行了评价。试验结果表明上述几项措施有效地克服了单体渗透辐射聚合法通常存在的缺点。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

出土梓木:从信阳长台关战国早期楚国墓葬出土棺木残片,经中国林业研究院木材工业研究所鉴定为梓木。试样的绝对含水率为 629.69%,基本密度为 145.1 kg/m³,属高度腐朽;梓木新材:采自河南嵩县;聚乙二醇 200 双甲基丙烯酸酯(PEG200DMA),山东烟台云开化工有限公司。

第一作者:赵红英,女,1966年10月出生,2003年于郑州大学获硕士学位,现为郑州大学材料工程学院博士研究生,从事高分子材料和辐射化学研究

通讯联系人:王经武, E-mail: jingwuwang@zzu.edu.cn

收稿日期:初稿 2007-12-12, 修回 2008-01-25

1.2 主要仪器

7.4PBq 的 ^{60}Co γ 射线源: 河南省科学院同位素研究所; 电子万能试验机: WSM-100KN, 长春市智能仪器设备有限公司; 扫描电子显微镜: 型号 JSM 5160 LV, 日本电子株式会社。

1.3 出土梓木辐射法保护

将经乙醇浓度梯度脱水、保护单体(PEG200DMA)逐级置换的出土梓木从浸渍液中取出, 擦干表面所粘附的单体。在室温空气中置放 24h, 称重, 量尺寸, 观察文物尺寸变化情况。然后用多孔性吸附材料包裹, 装入真空包装袋中, 然后连同真空包装袋一起置于真空包装机中。经历 3 次抽真空, 充氮气循环过程之后, 在包装袋中充入少量氮气, 使包装袋中维持与外界大气压相当的压力水平, 热封, 辐照。辐照工艺条件: 辐照剂量率 90.35Gy/min, 时间 340 min, 剂量 30.72 kGy。室温 26°C, 相对湿度 60%。

1.4 出土梓木形稳性试验方法

1.4.1 出土梓木辐照保护过程中形稳性试验方法在出土梓木试验样品长度方向、径向和弦向尺寸的最大值点和最小值处用不锈钢针标定测量点, 然后在保护前、脱水后、单体置换后和辐照固化后分别称重, 测量尺寸, 计算尺寸变化率和重量变化率。

1.4.2 出土梓木存贮形稳性研究^[11] 常温常湿环境(温度 20~28°C, 相对湿度: 35%~65%): 在储存 90、120、150、180 d 分别称重, 量尺寸, 计算尺寸变化率和重量变化率。

干燥环境(温度: (25±2)°C, 相对湿度: (5±2)%): 在储存 30、60 和 90 d 后分别称重, 量尺寸, 计算干缩率和减重率。干燥环境的建立: 选取新选的氧化钙, 置于马弗炉中 600 °C 煅烧 2 h, 冷却后, 立即放入干燥器中。将干燥器置于生化培养箱控制温度恒定。24 h 后干燥器中即为恒温干燥环境。

高湿环境(温度: (25±2)°C, 相对湿度: (98±2)%): 在储存 30、60 和 90 d 后分别称重, 量尺寸, 计算湿胀率和增重率。高湿环境是利用在恒温和密闭条件下, 饱和盐溶液上方相对湿度一定的原理, 将饱和 K_2SO_4 溶液盛于密闭容器中, 密封后置于生化培养箱控制饱和盐溶液的温度恒定, 以便保证密闭容器上方的空气相对湿度稳定。

试验程序为: 辐射保护试样→常温常湿→干燥环境→高湿环境。

1.5 顺纹压缩强度的测定

按 GB/T1935 进行测试^[12]。试验条件: 压缩速度 2 mm/min, 测试温度 25°C, 相对湿度 56%。

1.6 扫描电镜观察

保护前的出土梓木用双面刀片切取 5 mm×5 mm×0.5 mm 大小试材, 经乙醇浓度梯度脱水、丙酮置换、二氧化碳超临界干燥。保护后的出土梓木采用热水软化切片法, 真空干燥。观察面溅射碳膜, 在加速电压 10 kV 下观察。

2 结果与讨论

2.1 保护前后出土梓木外观

保持文物原貌是文物保护工作的最基本原则。对糟朽的饱水木质文物进行脱水加固保护, 必须做到在对器物进行加固的同时, 尽量不改变器物的外观。本文采用 PEG-200DMA 作为辐射固化单体。PEG-200DMA 是一种大分子类单体, 具有固化收缩率低、不易挥发、不易迁移、与木材亲和力强等特点, 可以有效克服丙烯酸酯、苯乙烯等乙烯类单体的缺点。此外, 本文采用多孔性吸附材料包覆被保护器物, 吸收固化过程中迁移到器物表面的单体, 有效地避免了器物表面变黑、反光现象。

图1 (a), (b) 是按1.3所述试验方法保护前后出土梓木的照片, 图1 (c) 是按1.3所述试验方法, 但未采用多孔吸附材料包覆进行保护的出土梓木照片。由图1的3张图片对比可以看出, 按上述措施保护后的文物, 没有开裂翘曲和变黑发亮等现象; 外观颜色接近原文物, 纹理清晰, 木质感好, 达到了木质文物保护的外观要求。

2.2 保护前后出土梓木力学性能

力学强度是保证文物在长期存放、展示和运输过程中不受损害的重要因素。饱水木质文物经长期地下侵蚀, 力学强度已丧失殆尽。因此任何针对饱水木质文物的保护加固措施必须考虑尽可能提供更高的力学强度。已有的聚乙二醇填充保护法保护后的饱水木质文物力学强度较低, 因此导致了文物在存放过程中发生变形, 尤其对于体积较大的木质文物, 变形更为严重。近年来, 这种情况已引起文物保护学者的高度关注^[4]。表 1 显示了按 1.3 所述试验方法保护前后出土梓木的顺纹抗压强度, 并与聚乙二醇法和梓木新材作了比较试验。

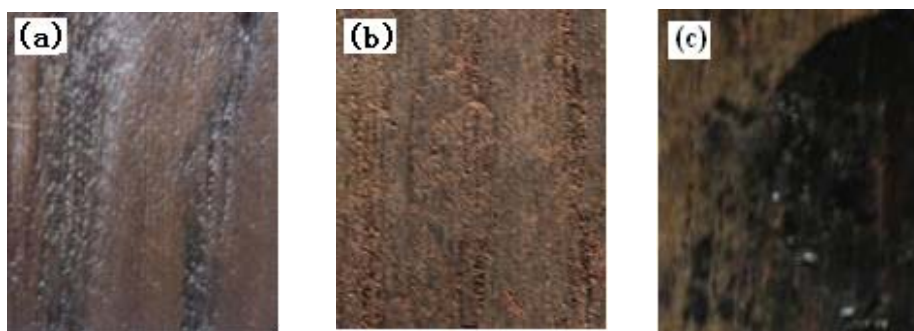


Fig.1 Appearance of waterlogged Catalpa wood before and after protection
(a) Before protection; (b) After protection covered; (c) After protection (uncovered with microporous material)

Table 1 Compressive strength parallel to the grain of different types of Catalpa wood

Sample	Protected with PEG-200DMA	Waterlogged archaeological catalpa wood	Protected with PEG	Modern Catalpa wood
Compressive strength parallel to the grain /MPa	33.06	0.02	3.21 ^a	45.15

Note: a The method of treatment as the same as that reported in literature [1]. Performance test method is the same as that in 1.5

由表1可知, PEG-200DMA 辐射固化保护后出土梓木的顺纹抗压强度远远高于保护前的出土梓木, 是聚乙二醇保护法的10余倍, 接近现代梓木新材试样的顺纹抗压强度, 较好地满足文物保护的要求。

2.3 出土梓木保护过程中重量和尺寸变化情况

在饱水木质文物的保护过程中, 保证文物外形稳定或尽可能减小变化是文物保护的又一重要原则。本文对出土梓木在保护过程中的重量和尺寸变化进行了跟踪研究, 具体数据见表2。

Table 2 Changes of weight and size in the protection process and after protection about catalpa wood unearthed

	Original messages	Dehydration	PEG200DMA replacement	Radiation curing
Mass /g	46.9865	38.5545	49.2426	47.4836
Change rate /%	—	-17.95	4.80	1.06
Parallel to grain direction /mm	53.48	53.44	53.44	52.92
Change rate /%	—	-0.075	-0.075	-1.05
Radial direction1/mm	61.44	61.20	61.10	58.92
Change rate /%	—	-0.391	-0.553	-4.10
Tangential direction1/mm	19.42	19.05	19.20	18.58
Change rate /%	—	-0.412	-0.618	-4.32
Radial direction2 /mm	40.60	40.50	40.36	39.06
Change rate /%	—	-0.246	-0.591	-3.79
Tangential direction2 /mm	18.34	18.14	18.06	17.60
Change rate /%	—	-0.436	-0.654	-4.04

由表2可以看出, 乙醇浓度梯度脱水、保护单体(PEG200DMA)置换过程中器物尺寸变化很小, 辐射固化过程中器物尺寸略有变化, 且长度方向收缩率<径向收缩率<弦向收缩率。固化单体的选择是控制辐射固化过程中的文物尺寸收缩的关键, 本文选用PEG200DMA作为保护单体, 分子量适中, 收缩率较低(最大收缩率4.32%), 属于正常木材湿胀干缩变化范围之内^[13], 基本满足了文物保护的要求。

2.4 保护后的出土梓木存储形稳性

文物的形稳性是指文物在长期收藏和展示过程中的外形尺寸稳定性。它对于保持文物的收藏价值是十分重要的。本文详细考察了保护后的出土梓木在不同存放条件下的形稳性, 具体情况见表3、表4和表5。

Table 3 Changes of weight and size of reinforced ancient wood in atmosphere condition

Time / d	Mass change rate /%	Change rate parallel to grain length direction /%	Change rate in radial direction /%	Change rate in tangential direction /%
90	-0.144	-0.038	-0.984	-1.62
120	-0.135	-0.076	-1.15	-1.83
150	-0.126	-0.076	-1.17	-1.86
180	-0.122	-0.076	-1.17	-1.86

Table 4 Changes of weight and size of reinforced ancient wood in dryness condition

Time / d	Mass change rate /%	Change rate parallel to grain direction /%	Change rate in radial direction /%	Change rate in tangential direction /%
30	-1.12	-0.033	-0.115	-0.279
60	-1.50	-0.033	-0.115	-0.279
90	-1.69	-0.066	-0.115	-0.279

Table 5 Changes of weight and size of reinforced ancient wood in high relative humidity condition

Time / d	Mass change rate /%	Change rate parallel to grain direction /%	Change rate in radial direction /%	Change rate in tangential direction /%
30	7.47	1.13	2.42	2.42
60	9.21	1.79	2.42	2.61
90	9.56	1.79	2.42	2.61

表 3 是保护后的出土梓木在常温常湿环境中存放的重量及各向尺寸变化。数据显示, 辐射固化保护后的出土梓木在室温存放过程中重量变化率不大, 各向收缩率呈现出长度方向<径向<弦向的变化规律, 在存放 120 d 左右重量趋于稳定, 各向尺寸继续变化的幅度不大。

表 4 是保护后的出土梓木常温干燥环境存放重量及各向尺寸变化。数据显示, 辐射固化保护后的出土梓木在干燥环境存放过程中重量减少较常温常湿存放多, 各向尺寸变化不大, 收缩率变化规律依然是: 长度方向<径向<弦向。存放 30 d 后各向尺寸已趋于稳定。

表 5 是保护后的出土梓木常温高湿环境存放的重量及各向尺寸变化。数据显示, 保护后的出土梓木在高湿环境中, 重量增加非常明显, 但各向尺寸变化不大, 湿胀率变化规律依然是: 长度方向<径向<弦向。存放 60 d 后各向尺寸已趋于稳定, 随后重量增加也不明显。

木材湿胀干缩有很强的各向异性。一般正常木材的干缩率为纵缩: 0.1%~0.3%, 径缩: 3%~6%, 弦缩: 6%~12%, 差异干缩即弦缩与径缩之比值为 2:1 (即 2 倍)^[13]。本文保护后的出土梓木样品放置 6 个月后, 与原饱水梓木相比, 长度方向收缩率 1.42%, 径向 5.27%, 弦向 6.18%, 说明保护后的出土梓木的尺寸变化, 在正常木材湿胀干缩变化范围

之内, 是比较满意的结果。

本试验未经保护的出土梓木试样在温度 25℃、相对湿度 65% 条件下, 长度方向收缩率 9.83%, 径向 50.82%, 弦向 59.84%, 经辐射法保护的出土梓木的抗收缩系数 69.80%, 与文献报道数值相当^[14]。

综上所述, 经本文保护处置的出土梓木在设定的三种存放条件下, 尺寸变化都不大。干燥环境和常温常湿环境对储存保护后的文物较为有利; 辐射固化保护出土梓木能够经受高湿环境的考验, 各向尺寸较为稳定。

2.5 保护后出土梓木微观形态及其尺寸稳定机理分析

图 2 (a)、(b) 分别是保护前后出土梓木样品微观形态的扫描电镜图像。图 2 (a) 显示, 经过乙醇浓度梯度脱水、二氧化碳超临界干燥, 出土梓木细胞间层保存较为完好, 细胞依然保持了原有的形状和边界; 次生壁降解严重, 已无法支撑自身的形状, 呈塌陷状, 并与初生壁完全剥离开来, 这说明出土梓木已高度腐朽。图 2 (b) 显示, 出土梓木的细胞腔已被保护树脂完全填充, 保护树脂与木质细胞之间结合紧密, 无收缩缝隙; 固化的保护树脂中杂有粒状无定形物质, 多呈圆环状, 推测可能是次生壁残留物; 保护后细胞边界清晰, 形状保持良好。按日本学者元京提出的关于尺寸稳定化处理木材的

构造模型^[15],属于“不仅细胞壁受处理,细胞腔已被处理剂填充”的满细胞填充法,该方法处理的结果对木材的尺寸稳定性有两方面的贡献,其一加固了

原有残存的木材组织。其二,填充了木材细胞壁的毛细管及细胞腔等大大小小的空隙,使得保护后的出土梓木吸湿性能降低,力学强度大幅度提高。

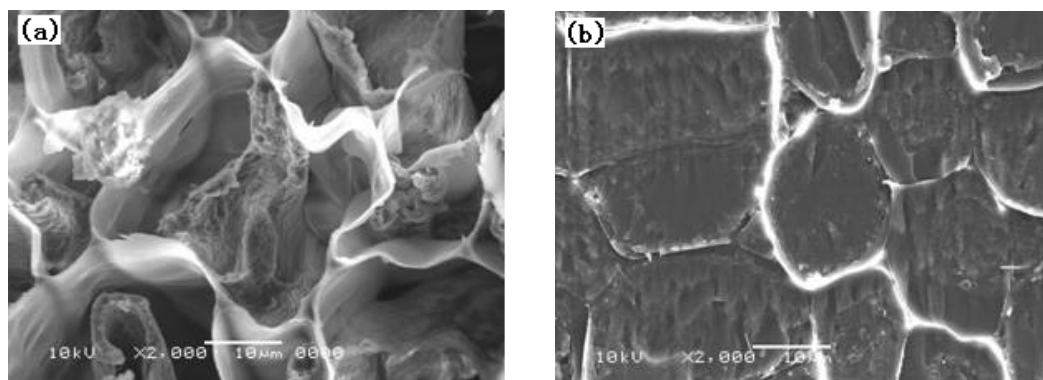


Fig.2 Scanning electron micrographs of archaeological *Catalpa* sp. (transverse section)

(a) Before protection; (b) After protection

3 结论

(1) 信阳长台关出土棺木残片经乙醇浓度梯度脱水、PEG200DMA 逐级置换、多孔吸附材料包覆、无氧常压辐照固化技术等措施保护后,木质文物外观颜色接近原文物,没有开裂翘曲,无表面反光和发黑现象,木质感好,纹理清晰,机械强度接近现代新材。(2) 经本文保护处置的出土梓木在常温常湿、常温干燥、常温高湿三种存放条件下,各向尺寸变化均在正常木材的湿胀干缩变化范围之内。干燥环境和常温常湿环境对保护后文物的储存较为有利。存放过程形稳性能够满足文物保护的要求。(3) 微观结构分析表明: PEG200DMA 辐射固化达到了“满细胞填充法”保护饱水木质文物的效果,不仅加固了原有残存的木材组织,并且大大降低了木材的吸湿性能,提高了木材在高湿环境中的尺寸稳定性。

参考文献

- Hoffmann P, Singh A, Kim Y S, *et al.* *Holzforschung*, 2004, **58**: 211-218
- Kaye B. *Chem Soc Rev*, 1995, **24**(1): 35-43
- 张振军. 乳糖醇处理出土饱水古木的研究. 硕士学位论文, 南京林业大学, 2006
ZHANG Zhengjun. Research on the Excavated Water-logged Wood Treated by Lactitol. Master's degree thesis, Nanjing Forestry University, 2006
- Ljungdahl J, Berglund L A. *Holzforschung*, 2007, **61**: 279-284
- Arantes V, Adriane, Ferreira A M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006, **81**(3): 413-419
- 罗曦芸. 乙二醛用于加固饱水漆木器的研究. *化学世界*, 2001, **42**(3): 134-137
LUO Xiyun. *Huaxue Shijie*, 2001, **42**(3): 134-137.
- Munnikendam R A. *Studies in Conservation*, 1967, **12**(2): 70-74
- Quoc-Khoi Tran, Regis Ramiere, Andre Ginier- Giliet. Impregnation with radiation-curing monomers and resins. American Chemical Society. Rowell R M, Barbour R J(Eds.), *Archaeological wood, properties, chemistry and preservation*, Advances in chemistry series 225. Washington, D C: American Chemical Society, 1990. 217-233
- Goven O. *Radiat Phys Chem*, 1988, **22**(35): 116-121
- Schaudy R. *Radiat Phys Chem*, 1990, **35**(13): 173-179
- Fan M Z, Bonfield P W, Dinwoodie J M, *et al.* *Wood Sci Technol*, 2004, **38**: 335-347
- 张文庆, 张松琴, 李源哲, 等. GB/T1935-1991
ZHANG Wenqing, ZHAN Songqin, LI Yuanzhe, *et al.* GB/T1935-1991
- 尹思慈. 木材学. 北京: 中国林业出版社, 1996. 126
YIN Sichi. *Wood Science*. Beijing: China Forestry Publishing Company, 1996. 126
- Grattan D W. *Studies in Conservation*, 1982, **27**: 124-136
- 李坚. 木材科学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2002. 348-351
LI Jian. *Wood Science*. 2nd ed. Beijing: Higher Education Publishing Company, 2002. 348-351

Radiation protection of waterlogged archaeological catalpa wood uncovered from Changtaiguan Xingyang

ZHAO Hongying¹ CUI Guoshi² WANG Jingwu¹

¹ (College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052, China)

² (Isotope Institute of Henan Academy of Science, Zhengzhou, 450052, China)

ABSTRACT Waterlogged archaeological catalpa wood uncovered from Changtaiguan was tentatively treated by gradient dehydration of ethanol concentration, replacement of PEG200DMA gradually, and ⁶⁰Co γ -rays radiation curing with absorbed dose 30.72 kGy at dose rate 90.35 Gy/min. It can be found that the color and appearance of reinforced archaeological wood with clear texture looks like original one. There is no cracking, no warping, and no glare on the wood surface. The Compression strength of reinforced ancient wood (33.06 MPa) is close to that of modern Catalpa wood. The maximum linear shrinkage of reinforced ancient wood is 1.05% in grain direction, 4.10% in radial direction, and 4.32% in tangential direction respectively compared with that of original sample. The linear shrinkage under the condition of 180 days storage in the ambient temperature and humidity is 0.076% in grain direction, 1.17% in radial direction, and 1.86% in tangential direction respectively. The linear shrinkage under the condition of 90 days storage in the temperature (25 \pm 2) $^{\circ}$ C and relative humidity (5 \pm 2)% is 0.066% in grain direction, 0.115% in radial direction, and 0.279% in tangential direction respectively. The linear swelling ratio after 90 days storage in the temperature (25 \pm 2) $^{\circ}$ C and relative humidity (98 \pm 2)% is 1.79% in grain direction, 2.42% in radial direction, and 2.61% in tangential direction respectively. It is confirmed by microstructure study that capillaries in residual wood has been filled with polymers, so that the wood mechanical strength and the shape stability is improved respectively.

KEYWORDS Waterlogged catalpa wood, Radiation curing, Compression strength parallel to the grain, Shape stability

CLC O631.3+4, TL99