

文章编号:1005-1538(2019)01-0041-09

一种新型水溶性单体聚合-冷冻干燥联用法在饱水木质文物脱水定型应用中的研究

王 飞

(浙江省博物馆,浙江杭州 310013)

摘要: 为了改善饱水木质文物脱水定型技术保护的定型效果、操作周期以及环保经济性,本研究以田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址出土的3种饱水木材试样为实验对象,进行了以水溶性单体丙烯酰胺(AM)和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为反应物的单体聚合-冷冻干燥联用法的研究。首先在水体系中选择不同比例的AM和NVP在水溶液中聚合,并根据聚合和冷冻前后的体积变化率控制在 $\pm 5\%$ 以内的标准进行聚合体系的筛选。然后选取其中5组符合条件的聚合体系对3种饱水木材进行脱水定型处理,当在聚合体系中AM和NVP的质量分数总和不高于7.5%时,经单体聚合-冷冻干燥联用法处理后的试样的尺寸变化率可控制在 $\pm 5\%$ 以内,达到良好的脱水定型的效果。

关键词: 单体聚合-冷冻干燥联用法;水溶性单体;饱水木质文物;脱水定型

中图分类号: K876.6 **文献标识码:** A

0 引言

人类在原始时期就开始将周围环境中的天然材料制成各种工具和生活所需品,这不仅增强驾驭自然的能力,而且驱动了人类社会文明的发展。其中,木材是人类最先使用的重要材料之一。在各类石器时代遗址中就出土了大量远古时代人类所使用的木器,如萧山跨湖桥遗址的独木舟、木桨等^[1];余姚河姆渡遗址的斧柄、木刀、蝶形器等^[2]。这类出土木质文物由于长期的地下埋藏,受到酸、碱、离子浓度以及微生物的腐蚀,使得木材细胞中的纤维素、半纤维素等成分降解,导致木材结构逐渐疏松,强度降低,含水率提高,形成了饱水木质文物。此时只能依靠水分的支撑作用才能保持原有形状。但是,饱水木质文物出土后若不采取任何保护措施使其水分减少,会引起木材外形尺寸的“不可逆”的收缩变形,这会使其失去了应有文物的价值^[3]。

饱水木质文物的技术保护处理需达到“脱水”和“定型”这两个目的:既要在保持器物原形的基础上去除其中的大部分水分至其含水量对器物本身无害的范围内,又要通过填充剂渗入或者表面附着处理对器物进行适当的加固。目前典型的脱水定型方

法大致为以下几类:自然干燥法^[4]、溶液浸渍法^[5]、单体聚合法^[6]、高分子浸渍法^[7]、冷冻干燥法^[8]等。除了自然干燥法,其他的单种方法或者多种方法联用,主要的处理步骤都包括填充剂的渗透加固和溶剂的去除这两个必要步骤。大部分的溶液浸渍法和单体聚合法都采用易挥发易燃的有机溶剂,例如乙醚、乙醇等,这对实际操作、物料储存和安全防护要求高,同时在操作过程中对人体和环境存在一定的危害性。部分高分子浸渍法采用的水溶液体系例如聚乙二醇,由于高分子的分子量比较大,使得高分子填充剂在饱水木器中的渗透周期相对于小分子填充剂的要长。冷冻干燥法是运用水分子冷冻以后直接升华的原理进行脱水,可以有效地缩短脱水周期。但是该方法一般是和高分子浸渍法等方法联用,因此,也会受高分子填充剂渗透性的影响。

本研究拟依据单体聚合法的应用原理,选择以水溶性单体丙烯酰胺(AM)和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),将其引发聚合进行饱水木质文物的定型加固,同时联用真空冷冻干燥的方法完成水分脱除的步骤,以到达在饱水木质文物脱水定型应用中实现脱水定型效果好、周期短,更加环保经济的研究目标。

收稿日期:2017-10-20;修回日期:2018-01-04

作者简介:王 飞(1982—),女,2011年博士毕业于中国科学院理化技术研究所,研究方向为饱水漆木器文物技术保护和研究, E-mail: tinainzj@163.com

1 实验样品和方法

1.1 样品以及化学试剂

本次研究对象是田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址的出土的 3 种饱水木材试样。

采用的化学试剂如下:分析纯 AM 均购自成都市科龙化工试剂厂;99% 纯度的 NVP 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;98% 纯度的 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑-2-基-)丙烷]盐酸盐(VA-044)购自北京百灵威科技有限公司。研究中采用的水均采用 10 μs 以下的纯净水。

1.2 实验仪器

田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址出土的饱水木材的绝对含水率通过 Select-Horn 型 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 电子控温马弗炉烘干称重计算而得。聚合物的老化实验在 DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱中加热完成。新型单体聚合-冷冻干燥联用法中饱水木材的脱水步骤通过北京四环科技仪器厂有限公司生产的 LGJ-10C 四环冷冻干燥机完成。

1.3 实验步骤

1.3.1 木材基本性质分析 饱水木质文物含水率的测试,在饱水木材样品从外表面至木材芯部 3 个不同位置上进行取样。取样后滤纸吸取表面的自由水分,并进行准确称量。然后将样品放置于 $(103 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中干燥,每隔 3 d 进行称重,直至质量变化率 $\leq 0.3\%$ 为止。将干燥恒重后的木材质量与饱水时的质量进行计算得到其绝对含水率和质量变化率的结果^[9]。其计算公式如式(1)和式(2)所示:

$$w = \frac{m_0 - m_t}{m_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w 为饱水木材的绝对含水率; m_0 为饱水木材的初始质量; m_t 为饱水木材的绝干质量。

$$R_x = \frac{x_0 - x_t}{x_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_x 为试样经处理前后的质量、尺寸等的变化率; x_0 为处理前的质量、尺寸等的初始数值; x_t 为处理后的质量、尺寸等的数值。

木材树种鉴定按照国家标准 GB/T 16734—1997《中国主要木材名称》中的规定对古木进行三切面的永久切片的方法进行制作^[10]。样品微观横切面和弦切面在 10 倍显微镜下观察,径切面在 50 倍显微镜下观察。

1.3.2 新型单体浸渍聚合-冷冻干燥联用法 新

型单体聚合-冷冻干燥联用法是通过称取不同质量分数的 AM 和 NVP,以及单体总质量的 1% 的 VA-044 作为引发剂,配成 15 组不同浓度的水溶液,分别放置于 50 mL 的具塞试管中,并记录下反应前体系水平放置的水溶液的高度。然后将上述聚合溶液放置入 45 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中进行聚合,反应时间为 5 h。反应后水平直立放置 24 h 记录下其溶液的聚合后体系高度。将上述溶液水平直立放入 0 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行冷冻 8 h 左右,再次记录冷冻后其高度。由于整个反应均是在同一支试管中进行,因此聚合和冷冻后的反应体系液面高度变化率与体积变化率是一致的,其计算方法见式(2),并以此作为筛选单体聚合-冷冻干燥联用法的聚合体系的参考。

选取三组不同质量分数 AM 和 NVP 的聚合物(以 AM $x\%$ - NVP $y\%$ 的格式表示,其中 $x\%$ 和 $y\%$ 分别表示 AM 和 NVP 单体在反应体系中的质量分数):AM 5.0% - NVP 0%、AM 5.0% - NVP 2.5% 和 AM 0% - NVP 5.0% 分别在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热 30 d 对它们进行老化实验。

在田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址出土的饱水木块上分别选取试样块,选择 AM 5.0% - NVP 0%、AM 0% - NVP 5.0%、AM 0% - NVP 20.0%、AM 5.0% - NVP 2.5%、AM 2.5% - NVP 2.5% 这 5 组体系进行了饱水木材的脱水定型的实验。将每个遗址出土的相应的试样块分别在 5 组聚合反应溶液中浸泡。浸泡 7 d 后,放入 45 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中进行聚合 5 h。将试样从高分子溶液中取出后用滤纸将表面的聚合物溶液拭去,接着放入 0 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行冷冻 8 h 左右。然后将试样放入真空冷冻干燥箱进行冷冻干燥 24 h 左右,其温度、真空度分别控制在 -35 $^{\circ}\text{C}$, 10 Pa 左右的条件下。最后对试样进行拍照、尺寸和质量的记录,并且以式(2)的方法计算相应的变化率。

2 结果与讨论

2.1 聚合物合成与老化性质研究

2.1.1 聚合体系的筛选 为了实现在饱水木质文物脱水定型应用过程中缩短操作周期,简化操作步骤,环境保护、减少试剂浪费等目的,选择一种新型的水溶性单体聚合-冷冻干燥联用法进行研究。AM 和 NVP 作为一种常见的水溶性可聚合单体,聚合形成的聚丙烯酰胺(PAM)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)已被广泛应用于工业领域,尤其是 PVP 的应

用领域甚至涉及医药、食品等领域。此外,两者均为非离子性化合物,可以减少它们在脱水定型过程中对饱水木质文物造成 pH 值、电离平衡等性质的影响。此外,高分子自由基聚合是一种操作简单、反应条件低和转化率较高、应用十分广泛的高分子聚合方法。本研究采用了水溶性引发剂 VA-044,它的热引发温度为 44 °C。当体系温度达到 44 °C 以上时,引发剂就发生大量分解形成具有引发活性的自由基活性基团,在体系中遇到单体 AM 或者 NVP 就会和它们分子结构中的碳碳双键发生加成反应,并使得加成后的基团的一端仍带有自由基活性基团,与下一个单体继续加成从而使得高分子链的增长,直至高分子链端的自由基活性基团失去活性,聚合反应才终止。

目前,饱水木质文物脱水定型效果主要以文物在处理前后的颜色、形态和尺寸的变化为主要的判

断标准。本研究中采用的 AM 或者 NVP 进行单体聚合-冷冻干燥联用法进行饱水木质文物的脱水定型的应用,其主要实验步骤包括单体渗透、单体聚合、冷冻、冷冻干燥 4 个基本步骤。当单体聚合形成聚合物以及将体系冷冻的两个步骤中,会引起整个体系的体积的变化。由于糟朽程度严重的饱水木质文物力学强度低,这两个步骤引起体系过大的收缩率或者膨胀率有可能会使器物随着体系体积变化而破损。因此,本研究以体系聚合和冷冻前后的体积变化率控制在 $\pm 5\%$ 之内作为体系优化依据之一。

如表 1 所示,上述 15 组反应体系的聚合产率均可达到 97% 以上,说明利用 VA-044 在水体系中引发 AM 和 NVP 聚合产生高分子的反应是比较彻底的。而且其聚合反应的条件仅需将体系温度控制在 44 °C 以上即可,说明本研究采用的方法是一种简单、可操作性强的实验方法。

表 1 不同的高分子聚合体系在聚合、冷冻后高度变化统计

Table 1 Changes in height of different polymerization systems after polymerization and freezing (%)

组别	名称	聚合形态	产率	R_p	R_f
1	AM 5.0% - NVP 0%	L	98.3	1.90	2.86
2	AM 7.5% - NVP 0%	L	98.7	1.96	-3.92
3	AM 10.0% - NVP 0%	S	99.2	9.57	-2.61
4	AM 20.0% - NVP 0%	S	98.7	1.87	-3.74
5	AM 0% - NVP 5.0%	L	97.3	-1.92	0.96
6	AM 0% - NVP 10.0%	L	98.6	2.61	-1.74
7	AM 0% - NVP 20.0%	L	98.1	1.87	-1.87
8	AM 0% - NVP 30.0%	S	98.0	0.00	-2.88
9	AM 2.5% - NVP 2.5%	L	98.6	-0.87	-4.35
10	AM 2.5% - NVP 5.0%	L	98.1	1.94	-3.88
11	AM 2.5% - NVP 10.0%	L	99.3	4.84	0.81
12	AM 2.5% - NVP 15.0%	S	98.4	0.00	-5.71
13	AM 2.5% - NVP 20.0%	S	98.8	0.00	-8.26
14	AM 5.0% - NVP 2.5%	L	97.7	-1.85	-4.63
15	AM 5.0% - NVP 5.0%	S	98.9	2.59	-0.86

注: AM $x\%$ - NVP $y\%$ 表示在聚合反应体系中 AM 与 NVP 在反应体系中所占的质量分数;聚合形态中 L 表示液态(Liquid),S 表示固态(Solid); R_p 和 R_f : 分别表示聚合后和冷冻后体系在试管中的高度的变化率表征体积变化率,计算方法见式(2)。

聚合体系中单体聚合产生聚合物的形态随着 AM 和 NVP 单体的质量分数不同而发生变化。体系组 1~4 是以 AM 为单一聚合单体时,聚合后聚合物的形态随着 AM 的质量分数增加至 10.0% 及以上时,高分子形态就由无色透明有黏度的流动性液态转化成无色透明凝胶状固态。相同的变化趋势也出现在以 NVP 为单一单体聚合的体系组 5~8 中,其体系状态由液态转变成固态的 NVP 的质量分数为 30.0%。当将 AM 和 NVP 进行混合共聚时,在相应

的体系组中增加 NVP 或者 AM 的浓度时,也会使得聚合物的形态由液态转化成固态。由于当上述聚合所得高分子形成凝胶状的固体形态,其总体黏度比较大。当脆弱的饱水木质文物从高分子中取出时,很有可能会造成器物的损伤。因此,当反应聚合后形成固态的体系在实际应用中存在明显的局限性。

在表 1 中,部分体系在单体聚合后的体系体积变化率 R_p 基本呈正值,即表示反应后体系的产生了收缩的现象。这是由于单体聚合形成大分子量的聚

合物时其密度要比单体的要大,因此会造成聚合物体系的体积减小。而冷冻后的体积变化率值 R_F 正值或者负值均存在,这是由于体系冷冻后部分体系的体积与聚合反应前相比,总体产生了收缩或者膨胀的现象。液态水在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻成固态冰,由于密度减小会引起体积的膨胀。当这一因素引起的体系膨胀率大于单体聚合引起的体系收缩率的情况下,则聚合-冷冻联用后的体系与聚合反应前的初始状态相比总体仍产生了膨胀的现象, R_F 呈负值。若前者小于后者的影响,体系则总体产生了收缩的现象, R_F 则呈正值。数据中显示除了 AM 10.0% - NVP 0%、AM 2.5% - NVP 15.0%、AM 2.5% - NVP 20.0% 体系以外,其他体系分别在聚合、冷冻后 R_p 和 R_F 的数值均在 $\pm 5\%$ 之内。

结合上述实验结果, AM 5.0% - NVP 0%、AM 7.5% - NVP 0%、AM 0% - NVP 5.0%、AM 0% - NVP 10.0%、AM 0% - NVP 20.0%、AM 2.5% - NVP 2.5%、AM 2.5% - NVP 5.0%、AM 2.5% - NVP 10.0%、AM 5.0% - NVP 2.5% 这几组体系在聚合后聚合物形态以及聚合、冷冻后体积变化率比较符合饱水木质文物脱水定型的应用的要求。

2.1.2 老化性质研究 选取 AM 5.0% - NVP 0%、AM 5.0% - NVP 2.5% 和 AM 0% - NVP 5.0% 三组聚合物作为老化实验的研究对象,并且分别在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的进行了持续 30 d 的老化实验。如图 1 所示,在烘箱中在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 30 d 后,上述三组聚合物的颜色与未加热时的状态和颜色基本保持不变。但是三组聚合物在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下老化出现了不同的老化现象:AM 5.0% - NVP 0% 在 30d 的老化过程中状态和颜色基本不变;AM 5.0% - NVP 2.5% 聚合物在 25 d 开始颜色微微发黄,直至 30 d 时保持该种微黄的状态;AM 0% - NVP 5.0% 聚合物在 11 d 开始颜色发黄,随着时间的延长逐渐变深,直至 30 d 时呈金黄色。

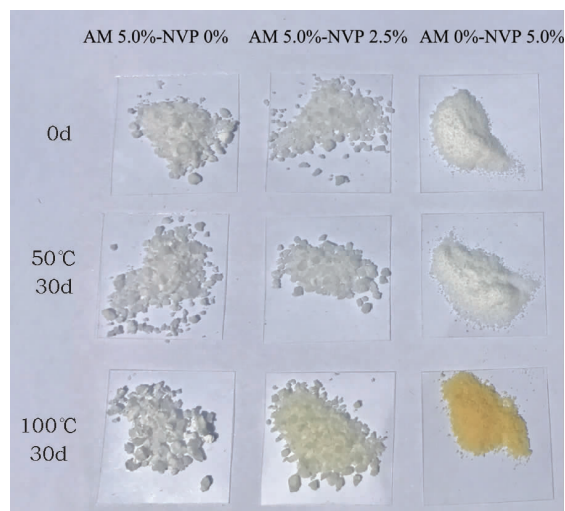


图 1 AM 5.0% - NVP 0%、AM 5.0% - NVP 2.5% 和 AM 0% - NVP 5.0% 三组聚合物的老化实验照片

Fig. 1 Photographs of polymers treated at different temperatures

上述结果说明,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的老化条件下,三组聚合物都具有很好的耐老化性质。但在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的老化条件下,在固定 AM 质量分数不变的情况下,聚合物的耐老化性随着 NVP 质量分数的增加而降低。木质文物的脱水定型以后的保管条件中温度一般控制在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,因此三组聚合物在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下表现出的强耐老化性已经完全可以满足当前木质文物保护的要求。此外,仅有 AM 单体聚合而成聚丙烯酰胺单聚物在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的老化条件下均具有很强的耐老化性,说明聚丙烯酰胺单聚体在文物的脱水定型保护中有更广泛的应用前景。

2.2 脱水定型

2.2.1 饱水木材基本性质分析 田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址出土的 3 种饱水木材的绝对含水率、质量变化率以及木材种属的结果如表 2 所示。

表 2 3 种出土饱水木材试样的绝对含水率、绝干前后的质量变化率以及木材种属

Table 2 Absolute moisture content, mass change rate and material identification of three waterlogged woods

样品	绝对含水率/%	质量变化率/%	材种鉴定
田螺山遗址	901	90.02	榆科糙叶木 (<i>Aphananthe sp.</i>)
河姆渡遗址	761	86.86	樟科香樟木 (<i>Camphorwood sp.</i>) ^[7]
茅山遗址	436	81.35	松属硬松 (<i>Pinus sp.</i>)

上述 3 种不同遗址出土的饱水木材试样的绝对含水率、绝干后的质量变化率以及木材材种均不相同,说明本研究中采用这 3 种木材均具有一定

的代表性。表 2 中数据显示田螺山木材的绝对含水率最高,说明该木材的糟朽程度最严重。其次是河姆渡遗址出土的木材,最后是茅山遗址出土的木材

试样。

2.2.2 饱水木材脱水定型结果分析 根据聚合体系的优化筛选的结果,选取了 AM 5.0% - NVP 0%、AM 0% - NVP 5.0%、AM 0% - NVP 20.0%、AM 5.0% - NVP 2.5%和 AM 2.5% - NVP 2.5%这5组体系对3种不同遗址出土的饱水木块的试样分别进行了脱水定型的实验。

如图2所示,3种不同遗址出土的饱水木材试样 T-0、H-0 和 M-0 在无填充的自然环境中逐渐干燥处理所得,试样的形状和尺寸与处理前均发生了明显的变化。如表3所示,3块试样在木材纹理生长的3个方向(长L、宽W、高H)的尺寸变化率均超过了10%,田螺山遗址和河姆渡遗址出土的试样块部分方向的变化率值甚至达到65%以上。

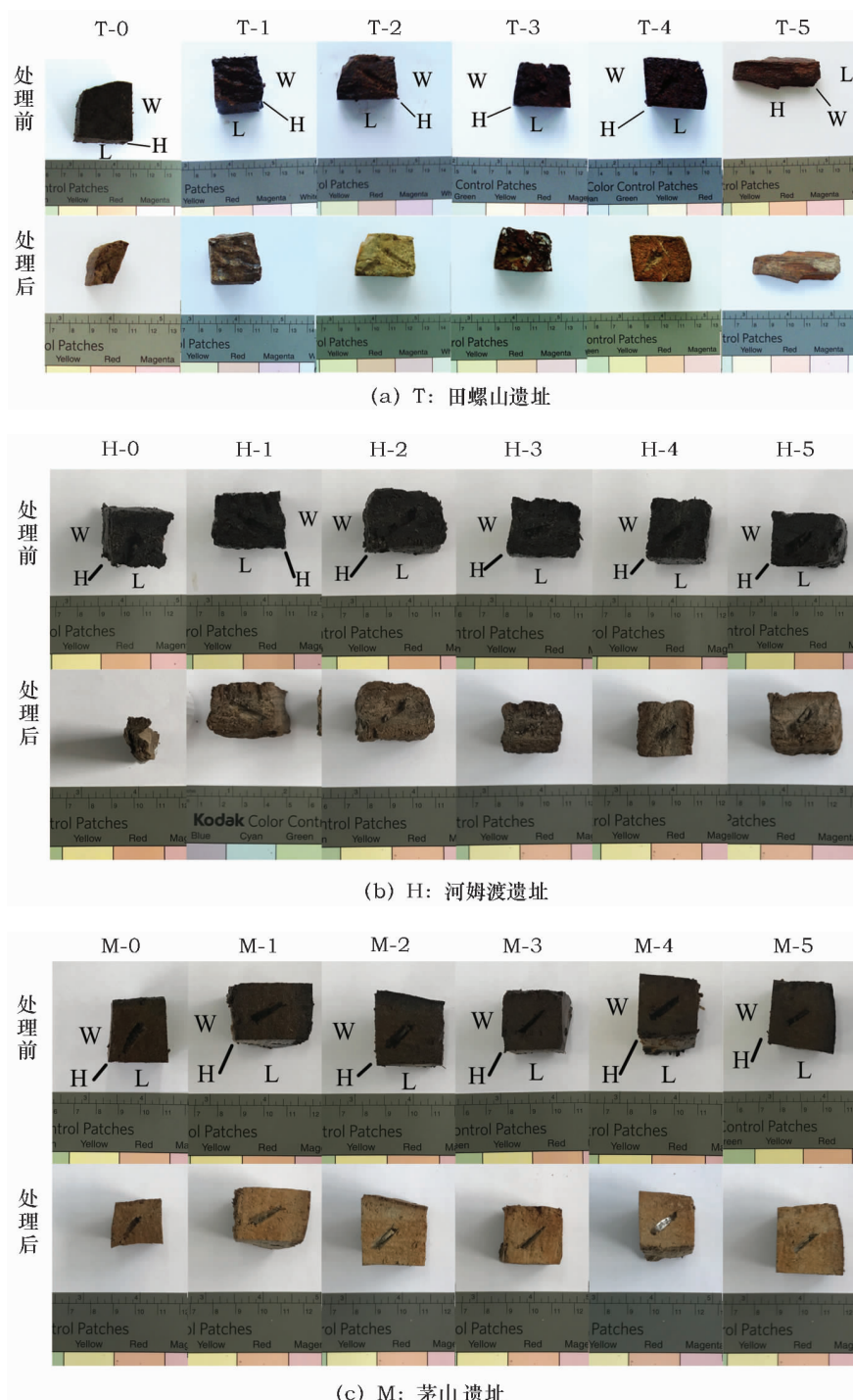


图2 3种饱水木材试样在不同条件下的脱水处理前后的试样照片
Fig.2 Photographs of the samples treated under different conditions

表 3 无填充干燥法与单体聚合-冷冻干燥联用法处理前后三种木材试样质量和尺寸变化结果

Table 3 Changes in weight and size of three wood samples treated with drying and polymerization - freeze drying (%)

遗址	名称	体系	R_M	R_L	R_W	R_H
田螺山 遗址	T-0	无填充干燥	84.30	68.44	31.87	24.52
	T-1	AM 5.0% - NVP 0%	82.73	-1.37	-0.04	-0.69
	T-2	AM 0% - NVP 5.0%	80.61	0.90	1.22	-0.56
	T-3	AM 0% - NVP 20.0%	73.91	1.33	6.36	1.03
	T-4	AM 5.0% - NVP 2.5%	80.39	-0.07	-2.83	4.00
	T-5	AM 2.5% - NVP 2.5%	82.68	4.47	2.97	2.28
河姆渡 遗址	H-0	无填充干燥	84.24	28.58	66.28	20.22
	H-1	AM 5.0% - NVP 0%	80.01	2.10	3.99	1.52
	H-2	AM 0% - NVP 5.0%	81.04	0.08	0.22	2.84
	H-3	AM 0% - NVP 20.0%	75.74	5.50	-1.41	0.54
	H-4	AM 5.0% - NVP 2.5%	81.67	2.31	-1.51	3.92
	H-5	AM 2.5% - NVP 2.5%	82.51	0.79	2.82	0.70
茅山 遗址	M-0	无填充干燥	83.16	24.19	11.08	13.74
	M-1	AM 5.0% - NVP 0%	72.99	2.43	2.47	2.28
	M-2	AM 0% - NVP 5.0%	73.19	0.48	1.24	3.40
	M-3	AM 0% - NVP 20.0%	65.21	1.56	2.97	4.44
	M-4	AM 5.0% - NVP 2.5%	68.36	3.40	0.60	4.57
	M-5	AM 2.5% - NVP 2.5%	71.07	0.11	0.68	3.96

这是由于上述 2 种饱水木材的糟朽程度更加严重且自身力学强度低,在不采取任何保护措施下的脱水会引起其试样块严重变形和收缩的现象。

在图 2 中,利用不同的单体聚合-冷冻干燥联用处理后的 3 种饱水木材的相关 5 组试样与其未处理前的饱水状态下的木材形状、尺寸等方面进行对比,其形状基本保持一致,说明该方法达到了一定的定型效果。表 3 数据显示,相应试样的尺寸变化率比无填充干燥法有明显的降低。除了样品 T-3 和 H-3 以外,其他单体聚合-冷冻干燥联用法处理后的样品在 3 个木材纹理生长方向的尺寸变化率均在 $\pm 5\%$ 以内。其中部分样品的尺寸变化产生了负值,这是由在处理过程中的液态水冷冻转化成冰的膨胀率大于单体聚合引起的体积收缩率而引起的。其次,它们的质量变化率均明显低于表 3 中相应遗址出土的木材在无填充自然干燥条件处理后的质量变化率,说明采用单体聚合-冷冻干燥联用法脱水定型以后,一定量的由单体聚合生成的高分子已经填充至木材的内部。

综上所述,AM 5.0% - NVP 0%、AM 0% - NVP 5.0%、AM 5.0% - NVP 2.5% 和 AM 2.5% - NVP 2.5% 这 4 组体系的反应单体质量分数之和均

不高于 7.5%,它们的脱水定型效果在 3 种糟朽程度不同的饱水木材中均取得了比较优良的效果。与传统脱水定型方法相比,本方法具有采用水体系同时单体反应总浓度低的特点,可避免因更换溶液体系或者提高填充剂浓度梯度而进行的反复浸泡的操作步骤。这不仅减少了化学试剂的浪费,简化了实验操作步骤,大幅度缩短了操作周期,有效地提高了体系的环保经济性。

2.2.3 脱水定型后的饱水木材显微结构 图 3 是采用了田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址出土的 3 组木材分别在自然干燥和经过 AM 5.0% - NVP 2.5% 的单体聚合-冷冻干燥联用处理后的显微镜照片。

在横切面方向,自然干燥的条件下的 3 组木材 T-0、H-0 和 M-0 基本上不能观察到木材纤维管的横切面排列的结构。而通过单体聚合-冷冻干燥联用脱水定型处理后的样品 T-4、H-4、M-4,在横切面可以观察到木材纤维管在横切面的孔洞的排列结构,尤其是茅山遗址出土的试样中最明显。同时在脱水定型后的田螺山遗址和河姆渡遗址出土的木材样品照片中,可以观察到部分纤维管内有填充物。而在茅山遗址出土的木材样品照片中甚至出现了纤维管壁加厚的现象。在纵切面方向,田螺山遗址和河姆渡遗址出土的木材试样在自然干燥和单

体聚合-冷冻干燥联用脱水定型处理的微观形貌区别不是很明显。说明上述两种木材的糟朽程度比较严重,木材内部的植物细胞结构和排列已经遭到一定程度的破坏,水溶液在木材内部的流通不受阻滞,因此高分子在木材纤维之间均匀地分布填充,造成在纵切面表面可以观察到一层膜状物质。而茅山遗

址出土的木材试样在单体聚合-冷冻干燥联用处理后,可以在纤维束管内看到白色的填充物。上述实验结果说明,饱水木材在通过单体聚合-冷冻干燥联用脱水定型处理后,有一定量的高分子填充在木材纤维结构内部,从而使得出土饱水木材脱水后不发生变形、塌陷的现象。

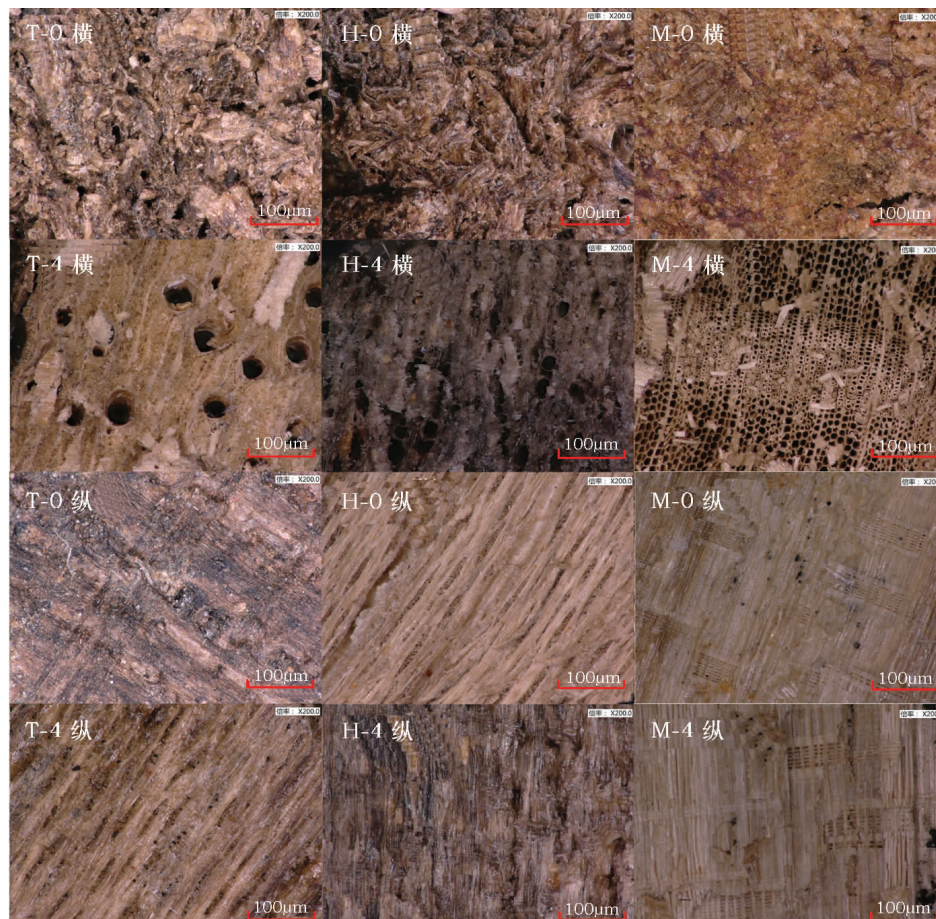


图3 饱水木材无填充干燥和单体聚合-冷冻干燥联用法脱水定型后横切面和纵切面的显微镜对比照片

Fig. 3 Microphotographs of the samples treated with drying and water-soluble monomer polymerization-freeze drying respectively

综上所述,单体聚合-冷冻干燥联用的脱水定型的原理为:当饱水木材浸泡在聚合溶液中,水溶性的单体AM、NVP和引发剂在水溶液中通过自由扩散的作用,逐渐渗入饱水木材的内部并达到整个浸泡水体系的浓度平衡。在木材内部扩散过程中单体和引发剂的分布是随着水分子在饱水木材的细胞壁内、细胞壁的孔隙或者纤维束管道等流通方向进行均匀分布。当聚合体系温度达到引发剂的引发温度时,引发剂分解产生自由基。单体就在木材内部就发生了自由基聚合形成高分子。由于AM和NVP单体分子结构中均含有羰基,所得高分子是一个富含羰基的大分子。植物的纤维素是一个多糖结

构,含有大量的羟基,因此可与聚合所得高分子之间发生氢键的作用使得高分子与植物细胞壁进行结合,从而达到填充加固支撑饱水木材结构的作用^[9]。待聚合反应结束后,将饱水木材样品取出通过冷冻后,再通过冷冻干燥的方法把内部的水通过升华的方式除去。此过程理论上不产生表面张力的作用,因此消除了饱水木材在直接脱水过程中由于水分子表面张力对饱水木材结构的影响,更加有利于饱水木材的定型,并且达到样品快速脱水的目的。

本研究采用的单体聚合-冷冻干燥联用的方法有以下几个优点:1)整个脱水定型过程在水体系中

完成,环保经济;2)小分子水溶性单体渗透性好且浓度要求低,减少了填充剂渗透时间而且避免了逐步提高浓度梯度的反复浸泡的操作步骤;3)自由基聚合方法应用广泛,反应条件简单,可操作性高;4)联用冷冻干燥法进行脱水,消除了水分子的表面张力对饱水木材结构的影响,提高了木材定型的效果,并且缩短了操作周期。

3 结论

本研究以田螺山遗址、河姆渡遗址和茅山遗址出土的饱水木材作为研究对象,进行了以水溶性的AM或者NVP作为单体的单体聚合-冷冻干燥联用法的脱水定型的应用研究。研究结果显示当AM和NVP在反应溶液中质量分数的总和不高于7.5%的时候,通过该方法处理的上述3类饱水木材试样的尺寸变化率均可控制在 $\pm 5\%$ 以内,取得了良好的脱水定型的效果。此外该方法具有环保经济、操作简单以及周期短的优点,在饱水木质文物脱水定型处理中具有较广泛的应用性。

参考文献:

- [1] 张慧,张金萍,杨隽永.浙江萧山跨湖桥独木舟遗址加固保护试验研究[J].文物保护与考古科学,2012,24(3):95-99.
ZHANG Hui, ZHANG Jin-ping, YANG Jun-yong. Conservation and reinforcement of the Kuahuqiao canoe Site of Xiaoshan Zhejiang Province[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2012, 24(3):95-99.
- [2] 浙江省文物管理委员会,浙江省博物馆.河姆渡遗址第一期发掘报告[J].考古学报,1978(1):39-95.
Zhejiang Cultural Relics Management Committee, Zhejiang Museum. First excavation report of Hemudu Site[J]. Acta Archaeologica Sinica, 1978(1):39-95.
- [3] 李国清.出土饱水古木件干缩性探讨[M]//文物保护技术(1981—1991).北京:科学出版社,2010:259-363.
LI Guo-qing. The research of dry shrinkage of unearthed water-logged wood cultural relics[M]//Conservation technology of relics (1981—1991). Beijing: Science Press, 2010:259-363.
- [4] 刘丽,李文英,杨竹英.硅胶在出土浸饱水漆木器脱水定型中的应用与研究[J].文物保护与考古科学,2005,17(2):39-41.
LIU Li, LI Wen-ying, YANG Zhu-ying. Application and study on silica gel used for dehydrating and shaping waterlogged painted woodware[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2005, 17(2):39-41.
- [5] 胡继高.银雀山和马王堆出土竹筒脱水试验报告[J].文物,1979(4):64-72.
HU Ji-gao. A report on the dehydration of bamboo slips unearthed from Yinqueshan and Mawangdui[J]. Cultural Relics, 1979(4):64-72.
- [6] 李澜.襄阳文物考古研究所藏出土饱水木漆器保护与修复[J].中国生漆,2012,31(1):9-12.
LI Lan. Protection and restoration of the lacquer ware from Xiangyang archaeology institute[J]. Journal of Chinese Lacquer, 2012, 31(1):9-12.
- [7] 刘东坡.PEG稳定河姆渡遗址出土香樟的干燥特性研究[J].文物保护与考古科学,2015,27(2):13-18.
LIU Dong-po. The drying characteristics of polyethylene glycol-stabilized camphor tree excavated at the Homutu Ruins[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2015, 27(2):13-18.
- [8] 张绍志,房园园,虞效益,等.木质文物真空冷冻干燥的实验研究[J].真空,2011,48(1):75-77.
ZHANG Shao-zhi, FANG Yuan-yuan, YU Xiao-yi, et al. Experimental study on vacuum freeze-drying process for archaeological wooden artifacts[J]. Vacuum, 2011, 48(1):75-77.
- [9] 马菁毓,胡继高.古代饱水木材脱水定型机理探讨[J].文物保护与考古科学,2005,17(2):52-56.
MA Jing-yu, HU Ji-gao. Discussion on the dehydration mechanism of water-logged archaeological wood[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2005, 17(2):52-56.
- [10] 中国主要木材名称:GB/T 16734—1997[S].北京:中国标准出版社,1997.
Name of Chinese main woods: GB/T 16734—1997[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997.

Dehydration conservation for waterlogged wooden cultural relics using water – soluble monomer polymerization – freeze drying

WANG Fei

(Zhejiang Museum, Hangzhou 310013, China)

Abstract: To improve operating times, conservation effects and environmental protection when using dehydration for conservation of waterlogged wooden cultural relics, we studied a new method, namely, polymerization – freeze drying with water – soluble monomers such as acrylamide (AM) and N – Vinyl – 2 – pyrrolidone (NVP). The waterlogged wood samples treated were from the Tianluoshan, Hemudu and Maoshan Liangzhu Culture Sites. The monomers at different concentrations were polymerized in water. The optimal polymerization systems were then selected on the basis of volume change rate after polymerization and freezing. Five polymerization systems with change rates controlled within $\pm 5\%$ were finally chosen for research on dehydration conservation. When the total concentrations of AM and NVP in monomer polymerization – freeze drying system were equal to or less than 7.5%, the size change rates of the samples could be controlled within $\pm 5\%$.

Key words: Monomer polymerization – freeze drying; Water – soluble monomer; Waterlogged wooden cultural relics; Dehydration conservation

(责任编辑 马江丽)