

# 天然树脂加固淹埋木质文物

傅 婷, 邱 坚, 夏 炎, 高景然

(西南林业大学材料工程学院, 云南昆明 650024)

**摘要:** 为了对剑川海门口遗址出土的古思茅松进行实验性加固保护, 对古思茅松进行草酸脱色、甲醇溶剂脱水, 然后使用松香和虫胶的甲醇溶液作为加固剂进行渗透、干燥等加固工序。加固后的样品表面色泽浅淡, 保持了木材原有的色泽、纹理和质感。基本密度达到  $0.437\text{g}/\text{cm}^3$ , 已接近现代木材的基本密度。顺纹抗压强度较加固前增加了 24.58%。绝干状态时测得的各向全干收缩率分别为: 纵向 2.22%、径向 3.54%、弦向 7.73%, 均在正常木材干缩变化范围之内。扫描电子显微镜 (SEM) 研究表明: 天然树脂附着在细胞壁表面, 对细胞壁起到了足够的支撑作用, 加固后的木材细胞壁切面平整、致密、轮廓清晰, 胞壁间界面结合好, 细胞腔较光滑。研究表明, 本加固方法能有效降低木质文物的吸湿性、提高其各项物理力学性质。当木质文物需做其它处理时只需用甲醇或乙醇将松香和虫胶溶出即可, 加固过程可逆, 这解决了木质文物将来的再处理问题。

**关键词:** 松香; 虫胶; 淹埋木质文物; 理化性质; SEM

**中图分类号:** G262.5 **文献标识码:** A

## 0 引言

木质文物的保护是考古学领域非常重要的一个方面<sup>[1]</sup>。木质文物因长期深埋地下, 出土时大部分已呈饱水状态, 针叶材含水率为 100% ~ 500%、阔叶材含水率为 200% ~ 1000%<sup>[2]</sup>, 木材的组织结构、化学成分、力学性能等都遭到极大的破坏。这些饱水木质文物出土后若不及时进行相关处理或者处理措施不当, 轻则干裂, 重则变形甚至风化消失。因此, 科学保护好这些木质文物是一项重要的研究课题。

用作木质文物加固剂的物质有明矾、固体醇、甲醛类树脂、聚乙二醇、丙烯和甲基丙烯酸化合物、有机硅聚合物等<sup>[3]</sup>, 但效果并不是很理想。较早用于木材保护的明矾, 加固后的木材内部会释放硫酸, 从而使木材中的木素发生降解, 该方法现已淘汰。室温下十八醇会从文物表面析出, 具有粘性, 易吸附空气中的灰尘, 污染文物。虽然三聚氰胺树脂具有易溶于水、强度大、耐久性好、保持物体原有色泽等优点, 但加固后的木材较脆并且易碎且该过程不可逆。由于 PEG 易溶于水、加固过程可逆, 因此目前该法是考古界常用方法, 但大分子 PEG 渗透性弱、吸湿严重, 而小分子 PEG 稳定性差, 造成处理后的木材颜

色较深, 浓度越大色泽加深越严重, 纹理不清楚, 失去了木材的天然色泽。

本课题是对海门口遗址木质文物保护的技术进行研究。该遗址位于大理甸南镇东北方, 距剑湖湖尾约 250 米, 是目前全国最大的水滨干栏式建筑聚落遗址, 在第三次考古发掘中共发掘出土 4000 多根木桩柱。雨季时剑湖经常泛滥, 造成周边的探方渗水相当严重, 木桩基本被淹没, 旱季时又因水位降低而露出水面, 如此便会加剧木桩的收缩开裂破坏。因此必须采取有效的办法, 对已出土木桩进行保护。由于现今常用的方法均存在一定的不足, 因此本实验采用新的方法。采用松香和虫胶的甲醇溶液对淹埋木质文物进行加固处理, 探索该方法的可靠性。

松香是松树在受伤时所分泌的, 除杀菌和加快伤口愈合外, 还能提高木材的耐久性, 因此可认为松香是种天然的木材防腐剂。李淑君等<sup>[4~5]</sup>研究显示, 松香的疏水性会封闭木材中的游离羟基, 赋予木材一定的阻湿能力, 且阻湿能力随着松香制剂浓度的增大而加强。Schultz 等<sup>[6]</sup>研究表明, 用 3% 的水基松香制剂处理木材, 其吸湿率下降了 2/3。木材吸湿性下降后内部含水量无法满足木腐菌等微生物生存、繁衍所需水分, 从而提高了木材的防腐能力<sup>[4]</sup>。欧荣贤等<sup>[7]</sup>研究表明, 松香分

收稿日期: 2013-07-08; 修回日期: 2013-10-14

作者简介: 傅 婷 (1987—), 女, 西南林业大学木材科学与技术专业硕士研究生, E-mail: 305330722@qq.com

通讯作者: 邱 坚 (1965—), 男, 博士后, 博士生导师。研究方向木材学及木材功能性改良。E-mail: qiujianswf@foxmail.com

子中酸酐基团与木材表面的羟基发生酯化反应。酯化后木材的尺寸稳定性、耐紫外性、弯曲和拉伸力学强度等都有所提高<sup>[8]</sup>。赵世民等<sup>[9]</sup>对虫胶膜的水汽透过性进行研究,结果表明虫胶膜具有良好的水汽阻隔等特性。虫胶的主要成分紫胶树脂具有较好的抗张强度、耐磨性、回弹性和硬度,将紫胶树脂产品掺和到松香树脂中做填充剂,可有效提高木质文物的强度、硬度及抗酸、耐油性等性能<sup>[10]</sup>。

松香的强疏水性及虫胶膜的良好防水性,能够赋予加固后的古木很好的憎水能力,避免了木材受环境湿度影响,自身含水率发生变化,从而避免产生收缩或者膨胀等变形。因此,使用本方法加固后的木质文物既适用于干法保存,又适用于湿法保存。

## 1 实验材料与与方法

### 1.1 试剂与样品

**1.1.1 试剂** 1)二氢松香,纯度为99%,购买于湖南松本化工厂。漂白虫胶,纯度为97.1%,购买于

昆明西莱克生物科技有限公司。2)甲醇溶剂,浓度为99.9%、草酸晶体,纯度为99.6%,均购买于昆明盘龙华森实验设备公司。

1.1.2 样品 剑川海门口遗址出土的古思茅松,距今约3000~4000年,表面腐朽开裂严重,颜色较深,近乌黑,含水率为602.30%。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 天然树脂加固** 有五个步序,分述如下:

1) 脱色处理。由于本试验对象颜色较深,需进行脱色处理。将试样浸泡在质量浓度2%草酸溶液中,常压60℃的条件下进行脱色处理,2~3h更换一次草酸,直至草酸溶液的颜色不再加深,具体脱色时间视被处理物件的尺寸而定,但脱色时间不宜过长,避免草酸腐蚀木材。

2) 清洗脱色剂。将试样放入蒸馏水中浸泡洗去草酸,清洗3~4次。

3) 脱水处理。将经步骤2)处理后的试样浸泡在甲醇溶液中,逐级进行脱水。脱水流程图见图1。

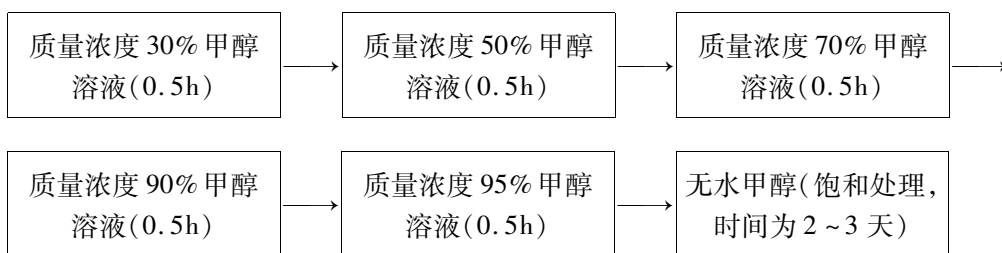


图1 脱水流程

Fig.1 The dehydration process

松香和虫胶在甲醇、乙醇中的溶解性良好,且溶解度相同,但甲醇的表面张力稍小,为避免溶剂的表面张力对试样的损坏,小试件实验时采用甲醇作为溶剂。后期大规模处理时,从安全角度考虑,采用乙醇作为溶剂。

4) 加固剂填充。所用加固液为松香和虫胶的甲醇混合溶液;将被溶剂饱和的试样浸泡于加固液中,渗透填充,直至试样的重量不再增加。

5) 取出加固后的试样,自然阴干。

在预实验阶段及最佳浓度探索阶段,本实验从木材的基本密度、顺纹抗压强度、天然树脂的特性及价格方面综合考虑,确定用以加固保护海门口遗址木质文物的最佳质量浓度为:松香12%,虫胶8%。在脱色阶段探索了不同温度条件下的脱色效果,最终60℃时脱色效果最好,并且所需脱色时间较短,降低了草酸对古木的腐蚀。

**1.2.2 样品性能表征** 用基本密度,顺纹抗压强度,干缩性,SEM来表征。

1) 基本密度。加固前古思茅松的基本密度按式(1)进行计算:

$$\rho = 1 / [(m_1 - m_2) / m_2 + 1 / 1.53] \quad (1)$$

加固后木质文物的基本密度按式(2)进行计算:

$$\rho = 1 / [(m_1 - m_3) / m_3 + 1 / 1.53]^{[11]} \quad (2)$$

式中, $m_1$ 为加固前试样的饱和水质量; $m_2$ 为加固前试样的绝干质量; $m_3$ 为加固后试样的绝干质量。

2) 顺纹抗压强度。按照GB1935-1991《木材顺纹抗压强度试验方法》进行实验。本实验所用仪器为深圳10t三思万能力学试验机,型号为UTM5105。本实验的顺纹抗压强度数据皆为绝干状态时测定。

3) 干缩性。按照GB1932-1991《木材干缩性测定方法》测定。

4) SEM。在常压 60℃ 下先用 PEG1500 对古思茅松样品进行包埋处理,按照电镜扫描所需试样尺寸,用木材切片刀沿包埋过木材的纵向、弦向、径向三个方向规整的进行切取,然后将切取的试样在 60℃ 清水中进行 PEG 脱除。

## 2 结果与分析

### 2.1 材色

本实验方法与考古界目前常用的木质文物加固

法—PEG 法比较,如图 2 所示经天然树脂加固后的古木表面色泽浅淡,保持了木材原有的色泽、纹理和质感。如图 3 所示的 PEG4000 加固后的古思茅松表面颜色乌黑,纹理不清楚,失去了木材的天然色泽。经透射电子显微镜图分析,如图 4 所示,古思茅松木材表面含有大量的树脂,木材中的粘液细胞与 PEG 结合,从而产生黑色的现象。说明剑川海门口遗址出土的古思茅松不适宜采用 PEG 进行加固处理。



图 2 天然树脂加固前(左)后(右)古思茅松样品的表面色泽

Fig. 2 The surface colour and luster of ancient *Pinus kesiya* specimens

Left: Untreated ancient *Pinus kesiya* specimen, Right: reinforced ancient *Pinus kesiya* specimen



图 3 PEG4000 加固后古思茅松样品的表面色泽

Fig. 3 PEG4000 reinforced ancient *Pinus kesiya*

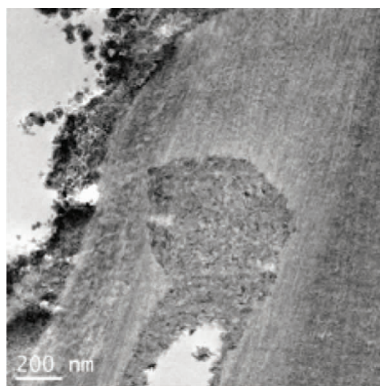


图 4 PEG 加固处理后古思茅松样品的 TEM 图

Fig. 4 The TEM image of untreated ancient *Pinus kesiya*

### 2.2 基本密度分析

基本密度能够反映古木的降解程度,是文物保护界用来反映古木降解程度的物理评价指标。本研究中古木试样加固前的基本密度  $0.312\text{g}/\text{cm}^3$ ,经天然树脂(松香 12% + 虫胶 8%)加固后,基本密度达到  $0.437\text{g}/\text{cm}^3$ ,较加固前增加了 41.40%。加固后古木试样的基本密度已接近现代材的基本密度(思茅松现代材的基本密度为  $0.45\text{g}/\text{cm}^3$  左右),说明本方法能有效提高木质文物的基本密度。

### 2.3 顺纹抗压强度结果分析

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。饱水木质文物长期经地下水侵蚀,纤维素分子解聚、木质素分子的腐变以及细胞壁聚合物之间氢键变弱,力学强度几乎丧失殆尽。

如表 1 所示,与未处理古木相比,经天然树脂加固后试样的平均顺纹抗压强度增加了 24.58%,较好地满足文物保护的要求。本实验对象距今已有 3000 ~ 4000 年,表面腐朽开裂,同

时颜色较深,这都增加了取样的难度。因木材不同部位的化学成分不同,对腐朽的抵御能力就不同。本实验取样时只能剔除开裂及带节点部分,

无法区分出心边材试样,因此造成了最终结果变异系数较大。但总体来说,加固后整体试样的强度是提高的。

表1 顺纹抗压强度统计分析结果

Table 1 The statistical analysis results of the parallel-to-grain compressive strength

实验组别	样本数量/个	含水率/%	最大值/MPa	最小值/MPa	平均值/MPa	标准差	变异系数/%
未处理对照组	20	0	20.59	6.44	13.67	4.15	30.37
12% 松香 + 8% 虫胶处理组	20	0	29.15	10.37	17.03	4.75	27.92

## 2.4 全干干缩率结果分析

为达到加固前后试样的对比条件绝对一致,本研究中干缩性采用全干干缩性,因此得到的干缩率较含水率12%时大。经天然树脂加固后的海门口遗址出土的古思茅松样品,在绝干状态时,与处理前饱水古思茅松相比,各向收缩率为:纵向2.22%、径向3.54%、弦向7.73%(表2)。木材湿胀干缩有很强的各向异性,各向收缩率的变化规律为:纵向<径向<弦向。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%<sup>[12]</sup>。赵红英等<sup>[13]</sup>利用聚乙二醇200双甲基丙烯酸酯单体(PEG200DMA)逐级置换、60Co $\gamma$ 射线辐射固化的方法对信阳长台出土的棺木残片进行实验性保护,保护后的出土梓木样品放置6个月后,与原脱水梓木相比,各向收缩率为纵缩为1.42%,径缩为5.27%,弦缩为6.18%。说明加固后的出土古木的尺寸变化,在正常木材湿胀干缩变化范围之内,加固效果理想。

表2 加固前后古木试样的各向全干干缩率

Table 2 The isotropic dry shrinkage of unreinforced and reinforced ancient specimens

(%)

项目	弦向全干干缩率	径向全干干缩率	纵向全干干缩率
未加固古木试样	18.04	11.43	4.71
加固后古木试样	7.73	3.54	2.22

## 2.5 扫描电镜图片分析

图5是海门口遗址出土古思茅松试样加固前后扫描电镜图片。图5(a)显示,未加固古思茅松样品细胞胞间层保存相对完好,而次生壁破损降解严重,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。海门口出土的古思茅松细胞腔内已充满水,手指轻轻触压即可挤出水,类似吸满水的海绵,这说明出土古思茅松腐朽较严重,

属重度腐朽。图5(b)显示,加固后古木试样细胞中天然树脂附着在细胞壁表面,对细胞壁起到了足够的支撑作用。但是在20%天然树脂加固液浓度下,加固液对木材胞壁的物理支撑作用有限,推测天然树脂与木材细胞壁中的羟基形成化学键,从而使得加固后试样的力学强度提高显著。加固后的木材细胞壁切面平整、致密、轮廓清晰,胞壁间界面结合好,细胞腔较光滑。

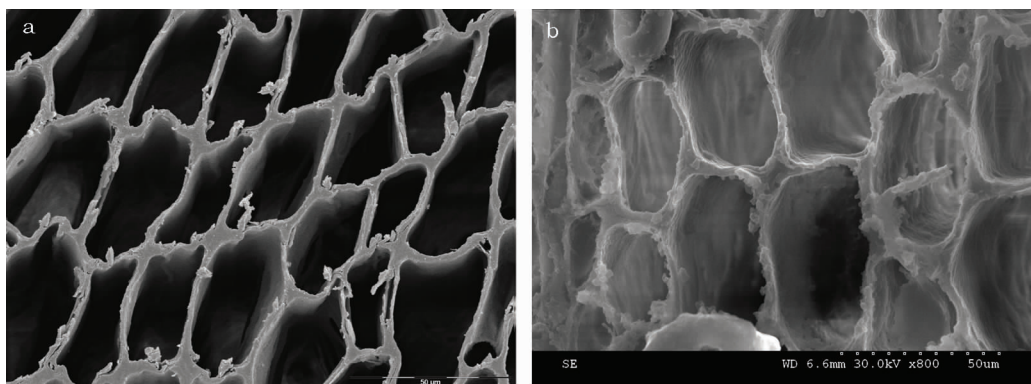


图5 试样加固前(a)后(b)横切面扫描电镜图

Fig. 5 The cross section SEM image

(a) The Unreinforced specimen, (b) The reinforced specimen

### 3 结 论

1) 剑川海门口遗址出土的古思茅松样品经天然树脂加固后:表面色泽浅淡,保持了木材的天然色泽、纹理和质感。

2) 木质文物的基本密度增加显著,已接近现代材的基本密度;与未处理古木相比,木材顺纹抗压强度得到了大幅度的提高,较好地满足文物保护的要求。

3) 各向收缩率均在正常木材湿涨干缩变化范围之内。

4) SEM 表明天然树脂附着在细胞壁表面,对细胞壁起到了足够的支撑作用。但是在 20% 浓度下,加固液对木材胞壁的物理支撑作用有限,推测天然树脂与木材细胞壁中的羟基形成化学键,从而使得加固后试样的力学强度提高显著。加固后的木材细胞壁切面平整、致密、轮廓清晰,胞壁间界面结合好,细胞腔较光滑。

综上所述,本加固方法能有效降低木质文物的各向干缩性、提高其各项物理力学性质。且此加固过程可逆,当木质文物需做其他处理时只需用甲醇或乙醇将松香和虫胶溶出即可,解决了木质文物将来的再处理问题。

### 参考文献:

- [1] 霍立治. 木质文物保护技术的新进展[J]. 中国历史博物馆馆刊, 1994, (1): 109-113.  
Simom Holledge. New progress in wooden relics protection technology [J]. J Chinese Hist Mus, 1994, (1): 109-113.
- [2] 段新芳, 李 坚, 赵有科. 出土木材文物的保护处理方法[J]. 北京木材工业, 1995, (1): 13-16.  
DUAN Xin-fang, LI Jian, ZHAO You-ke. Protection and processing method of unearthed cultural relics [J]. Beijing Wood Ind, 1995, (1): 13-16.
- [3] 郑利平, 席周宽, 武仙竹, 等. 重庆地区馆藏木质文物病害调查与保护[J]. 重庆师范大学学报(哲学社会科学版), 2008, (6): 80-86.  
ZHENG Li-ping, XI Zhou-kuan, WU Xian-zhu, et al. Wood disease investigation and protection of cultural relics collection in Chongqing region [J]. J Chongqing Normal Univ (Soc Sci Ed), 2008, (6): 80-86.
- [4] 李淑君, 阮氏清贤, 韩世岩, 等. 松香在木材防腐中的应用[J].

- 林产化学与工业, 2011, 31 (5): 117-121.  
LI Shu-jun, RUAN-shi Qing-xian, HAN Shi-yan, et al. Application of rosin in wood preservation [J]. Chem Ind Forest Prod, 2011, 31 (5): 117-121.
- [5] 李淑君, 王晓菲, 李 坚. 两种水基松香制剂对木材的保护作用 [J]. 中国造纸学报, 2009, (增刊): 200-203.  
LI Shu-jun, WANG Xiao-fei, LI Jian. Two kinds of water-based resin preparation for wood protection [J]. Trans China Pulp Paper, 2009, (suppl): 200-203.
- [6] Schultz T P, Darrel D N, Jenny S. Water repellency and dimensional stability of wood treated with waterborne resin acids/TOR [C] // IRG 38: The 38th International Research Group on Wood Protection Annual Meeting, 2007.
- [7] 欧荣贤, 王清文. 马来松香对木粉/HDPE 复合材料流变性质的影响 [J]. 林业科学, 2009, 45 (5): 126-131.  
OU Rong-xian, WANG Qing-wen. Effects of maleic rosin on the rheological properties of wood flour/HDPE composites [J]. Sci Silvae Sin, 2009, 45 (5): 126-131.
- [8] 曲保雪, 朱立红. 酯化、醚化木材及其应用 [J]. 河北林果研究, 2008, 23 (2): 162-165.  
QU Bao-xue, ZHU Li-hong. Esterified wood, etherified wood and their application [J]. Hebei J Forest Orchard Res, 2008, 23 (2): 162-165.
- [9] 赵世民, 祝 燕, 唐 辉. 虫胶的基本特性及应用 [J]. 云南化工, 2005, 32 (3): 50-53.  
ZHAO Shi-min, ZHU Yan, TANG Hui. The basic character of shellac and its' application [J]. Yunnan Chem Technol, 2005, 32 (3): 50-53.
- [10] 黄喜坚, 唐 辉, 王莉莉. 紫胶的特性及应用 [J]. 杭州化工, 2009, (1): 11-15.  
HUANG Xi-jian, TANG Hui, WANG Li-li. The characteristics and application of shellac [J]. Hangzhou Chem Ind, 2009, (1): 11-15.
- [11] Smith D M. Maximum moisture content method for determining specific gravity of small wood samples [R]. Wisconsin: Forest Products Laboratory, Forest Service, United States Department of Agriculture, No. 2014, 1954, :8.
- [12] 尹思慈. 木材学 [M]. 北京: 中国林业出版社. 1996: 126.  
YIN Si-ci. Wood science [M]. Beijing: China Forestry Press, 1996: 126.
- [13] 赵红英, 崔国士, 王经武. 出土饱水椴木的辐射法保护 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2008, 26 (2): 116-121.  
ZHAO Hong-ying, CUI Guo-shi, WANG Jing-wu. Radiation protection of waterlogged archaeological catalpa wood uncovered from Changtaigan Xingyang [J]. J Rad Res Rad Proc, 2008, 26 (2): 116-121.

## Reinforcement of buried and waterlogged wooden relics by natural resins

FU Ting, QIU Jian, XIA Yan, GAO Jing-ran

(*Material and Engineering College, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China*)

**Abstract:** To reinforce ancient *Pinus kesiya* wood excavated from the Haimenkou site at Jianchuan, oxalic acid was used to for de-colorization, methanol for dehydration and rosin and shellac in methanol for enhancement. The whole enhancement process includes penetration and drying, and protection by experimental reinforcement. After reinforcement, the surface of the sample had a light color that preserved the original wood color, grain and texture. The density of the treated wood is  $0.437 \text{ g/cm}^3$ , close to its modern counterpart. The parallel-to-grain compressive strength increased by 24.6% after reinforcement. Shrinkage rate, when the wood when completely dried, was: longitudinal direction, 2.2%; radial 3.5%; tangential, 7.7%. All shrinkage rates are within the normal rates seen when wood is dried. Scanning electron microscope (SEM) study showed that the natural resin stayed on the surface of the cell walls, providing great support for them. After reinforcement, the cell walls of the treated wood were smooth, dense and had clear outlines. There was good interface bonding between the cell walls, and the cell cavity was relatively smooth. This research shows that this reinforcement method can effectively decrease the hygroscopic properties of waterlogged wooden relics and improve their physico-chemical properties. When necessary, methanol or ethanol can be used to dissolve the rosin and shellac used, which means the treatment is reversible, allowing for the possibility for other, future treatment.

**Key words:** Rosin; Shellac; Buried and waterlogged wooden relics; Physicochemical property; SEM

(责任编辑 谢 燕)