

# 有待开发的木质文物处理技术 ——细胞壁聚合物的化学改性

Roger M. Rowell

(U. S. Department of Agriculture, Madison, WI 153705)

于平陵 张晓梅 译

(陕西省文物保护技术中心, 西安 710061)

**摘要** 木质特性是木材的细胞壁聚合物的物理和化学性能综合作用的结果。在木材老化过程中, 细胞壁聚合物的物理性能发生变化。细胞壁基质的降解和纤维素分子的解聚作用, 导致强度不断下降、完整性逐渐损失。因此, 当饱水木质文物被干燥时, 引起收缩、纹缝、破裂。对于木质文物修复的传统方法是用一种聚合物或多聚合物通过封护加固衰变木材使其恢复强度; 或者当木质干燥时, 用湿胀性化学试剂以避免收缩, 维持其处于膨胀状态。从理论上讲, 另一种方法将可能是从化学角度修复细胞基质和细胞聚合物, 使其达到与原始状态相类似的状况。本文将集中介绍用简单的活性化学试剂、交联试剂或多聚物, 使残留的细胞壁聚合物恢复原状的几种方法。

木材性能是由细胞壁聚合物的理化特性和基质决定的。在材料老化过程中, 发生了化学、生物和物理变化, 分解了细胞壁聚合物, 改变了基质。诸如强度、完整性、美感等特性的失去归因于纤维素、半纤维素、木质素分子以及细胞壁的宏观和微观结构的变化。在大部分情况下, 如果木材已经经过了“自然降解过程”, 其材料就不甚相似于原来的组成。在某种意义上来说, 我们应该感激自然界为木质纤维素材料所提供的降解过程。如果没有这个过程, 世界上将覆盖着没有变化的木材。

木材强度、完整性的损失以及由于水分含量改变所引起的尺寸变化(由于老化作用, 损失更为严重)是保护工作者所面临的最棘手的问题。在讨论恢复木质文物强度和完整性、降低水分吸收趋势的处理之前, 有必要首先对强度、完整性和水分吸收的含义给予解释。

## 1 强 度

从理论上讲, 决定木质强度特性的化学成分可以以截然不同的三个层次去观察: 宏观(纤维)级、微观(细胞壁)级和分子(聚合物)级<sup>[1]</sup>。

1) 宏观。木材的内在应力在于木材是生长着的树的产物。木材以同心式细胞带的形式存在, 这些同心式细胞带为了特定的功能而定向排列。薄壁早期木材细胞起着传导组织的作用, 厚壁晚期木材细胞起着支撑作用。这些细胞中的每一个都是单独的纤维。软木纤维平均大约 3.5 mm 长, 直径为 0.035 mm; 硬木纤维一般较短(1 - 1.5 mm), 直径也较小(0.015 mm)。这些纤维通过木质素酚醛胶连接在一起, 构成了一个庞大的编织网。这个编织网在特性上是各向异性, 但在三轴方向中, 有两向可以通过纵向薄壁组织和射髓薄壁组织来加强。这些薄壁组织细胞通过增加应力分布起着提供一种横向支撑工具的作用。

宏观级的研究要考虑到纤维长度和细胞增长的差异,如早期木材、晚期木材、恢复原状的木材、边材、心材、矿物成分、树脂成分和密度。生长化学方面的不同能引起木质强度的显著差异。

2) 微观。在微观级,木材相当于缠绕在一起的纤维的各组分体系。每一个组分以这样一种方式与其他组分互补;即鉴于各种物理特性的整体效应,结合在一起的组分性能优于单个组分。

在细胞壁内,每一个不同的区域,有着截然不同的组成和属性。对于典型软木来说,中间层和初级壁大部分是木质素(总重量的8.4%)、半纤维素(1.4%)和很少量的纤维素(0.7%)。S<sub>1</sub>(外)层是由纤维素(6.1%)、半纤维素(3.7%)和木质素(10.5%)构成。S<sub>2</sub>(内)层是最厚的一层,并具有最高的碳水化合物含量,其中大部分是纤维素(32.7%),其次是半纤维素(18.4%)和木质素(9.1%)。S<sub>3</sub>层是最内层或末端层,由纤维素(0.8%)、半纤维素(5.2%)和极少量的木质素组成。

在纤维素分子之间,存在着大量的氢键,产生了如此强的横向连接力以致纤维键的一些区域被认为是结晶质。60%多的纤维素以这种结晶形式存在<sup>[2]</sup>,它们比结晶质较少区或非晶形区更硬更强。结晶区大约是60 nm长,并遍及整个细胞壁。

微纤维是包含着少量的半纤维素和木质素的纤维素的高度规则组合。这里主要讨论微纤维的精确组成、微纤维在聚合链和分层细胞之间的相对位置<sup>[3]</sup>。对于每一个细胞壁层来说,微纤维的方位(纤维角度)是有明显差异的。整个微纤维链系统是刚性纤维链的组合,这种纤维链类似于加固混凝土的高强度钢筋,或类似于增加丝绕塑料强度的玻璃纤维或石墨纤维。绝大部分组成物质使用着将整个物质连接成一个系统的某种粘合剂。在木材中,虽然木质素不是真正的粘合剂或单纯的粘合剂,且本身没有增加多少强度,但它毕竟起着粘结物质的作用。

3) 分子。在分子级,强度和化学组成的关系决定了组成细胞壁的单个聚合物的组分。在化学强度方面,纤维素、半纤维素和木质素的理化性能起着重要的作用。这三种聚合物分布于木材的整个细胞壁,且含量在每层细胞壁上都不相同。我们对木质聚合物特性的理解是从木质系统分离出来的、并可能发生变化的聚合物为基础的。这些单个聚合物组合相互间存在着比我们想象的更为紧密的联系。

纤维素是一种没有分枝的刚性链的线性聚合物,它是由脱水D-吡喃葡萄糖通过 $\beta$ -1,4-配糖链结合而成的。聚合链越长,聚合度就越高,细胞单元的强度就越大<sup>[3]</sup>,因此,木材的强度就越大。纤维素链可以是5000-10000葡萄糖单元长,因此吡喃糖环内的共价键和单个单元之间的共价键,致使纤维素有很强的抗拉应力。纤维素之间的氢键,通过应力传递提供刚性,并使分子能缓冲振动。

半纤维素是各种基本的糖单元所组成的碳水化合物分子,这些基本糖单元主要是六碳糖(D-葡萄糖、D-半乳糖和D-甘露糖)和五碳糖(L-阿拉伯糖和D-木糖)。半纤维素有一个线性链作主干,且有许多支链,比纤维素有更低程度的聚合。半纤维素结构中的糖,在半纤维素链内以及半纤维素和纤维素之间存在着氢键合。人们发现大部分半纤维素在纤维素链的非晶形区域,并与木质素有密切的联系,半纤维素可能是纤维状纤维素和非晶形木质素之间的连接物质。对于纤维素来说,它们也可充当一种基质,以增加细胞壁的堆积密度。

我们对木质素了解的甚少,从化学角度来说,木质素主要是三合一木质结构的复合聚合物。它的组成主要是以有机的三维酚醛聚合物链为基础,而不是以有分枝的线性碳水化合物链为基础。它能够在碳水化合物及其周围充当一种封护剂,因而限制了水对碳氢化合物部分

的影响,所以,当水分被引进木材体系时,木质素的这个性能是木材维持其强度和硬度的基石。干燥的去木质木材与正常干燥木材接近同样的强度,但湿的去木质木材是湿的正常木材强度的10%<sup>[4]</sup>。因此,木材强度部分归因于木质素的性能,即限制水分进入部分碳氢化合物,减少水分对于木材氢键结构的影响。

总而言之,由于生长(宏观级)、细胞壁的构成(微观级)和细胞壁聚合物的特性(分子级)综合作用,导致木材产生强度。在宏观级,木材强度的损失是由于裂缝、裂解、脱层及树脂和无机物的抽提。在微观级,强度的损失是由于纤维素和细胞壁基质的断裂、木质素的抽提、细胞壁层的生物腐蚀和纤维丝的衰变。在分子级,强度的损失是由于纤维素分子的解聚作用、木质素分子的腐变以及细胞壁聚合物之间氢键强弱变化的结果。

### 2 完整性

Webster 定义完整性为:“完全度,完全或未受损伤的状态。”完整性和强度之间有着一定的关系,某个物体的强度是根据机械特性来测量的,但完整性是根据物体的完全度,主要依据视觉来决定的。木质文物能够经受相当可观的水解作用,即使纤维素聚合度损失(即导致相当大的强度损失),但看起来似乎没有受损。

描写完整性似乎有点困难。当木质文物在手里破裂时,显然已经失去了强度和完整性。但许多木质艺术品,乍看起来似乎处在“原来的形状”或“正常的状态”,所以仍然被说成是具有完整性。事实上,它们只具备原有断裂模量、比例极限内的纤维应力、弹性模量、比例极限的功、最大负载的功、压力和拉力强度、硬度和韧性(即强度特性)的一部分。

完整性的损失主要是宏观级上强度损失的结果,在某种意义上来说,也有微观级的原因。例如,经过很多年的户外风化以后,木材变成灰色,表面非常粗糙,进而产生深的细纹和裂缝,这些木材表面上即使有雕刻,也可能失去,但几乎没有发生强度损失。对于小件木质文物,完整性的损失比强度损失更重要。

### 3 吸收水分

由于细胞壁聚合物包含着通过氢键吸收水分的羟基和别的含氧官能团,因此木材尺寸随水分含量的变化而发生变化。在聚合物内,占居空间的水分膨胀了细胞壁,而木材的膨胀恰正比于所吸收的水分,直到细胞壁用水渗透(达到纤维饱和点)。在空隙结构里,该饱和点以外是自由水,不会有助于进一步的膨胀。这个过程是可逆的,低于纤维饱和点时,随着水分的失去,木材收缩。

纤维素(HOLO)、半纤维素(HEMI)和木质素(硫酸木素(LIG)和木质(WOOD))吸收水分的程度各不相同(图1)。半纤维素比纤维素容易吸水,纤维素比木质素容易吸水<sup>[5]</sup>。这意味着木质素(非晶形且整个可达到)、半纤维素

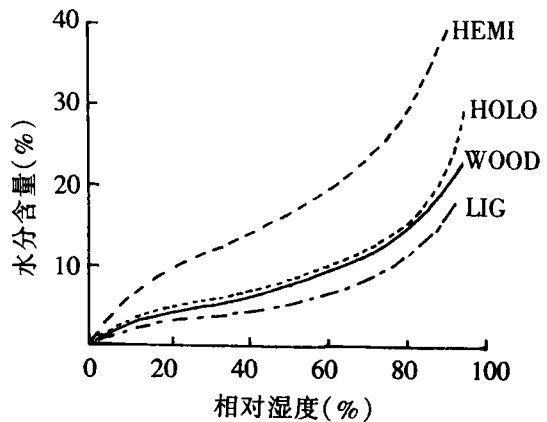


图1 对于木材 HEMI、HOLO、LIG、WOOD 的吸附等温线

(所有非晶形且接近整个达到)、纤维素的非晶形部分、纤维素结晶体表面都可以通过木材细胞壁吸收水分。

如果不是由于细胞壁聚合物存在于基质内的话,进一步的膨胀将会出现。纤维素、量变中的半纤维和木质素构成了纤维丝,纤维丝被定向于细胞壁层的不同方向。在 $S_2$ 层的纤维丝几乎与细胞轴平行,且随着水分的增加,主要沿横向膨胀。在 $S_1$ 和 $S_3$ 层的纤维丝垂直于细胞轴并趋于限制细胞壁的横向膨胀,正如同胶合板上交叉层压的薄木片。来源于细胞壁聚合物基质的这些限制力控制着细胞壁所能承受的最大膨胀。

由于三种主要的细胞壁聚合物和细胞壁基体的吸湿膨胀所产生的膨胀量取决于细胞壁的密度(即吸附材料的数量),而晚期木材的细胞壁比早期木材的细胞壁的密度大,所以膨胀就更厉害。在南方的松木中,晚期木材具有 $0.70\text{ g/cm}^3$ 的密度,早期木材细胞具有 $0.33\text{ g/cm}^3$ 密度,晚期木材细胞壁的膨胀大约是早期木材细胞壁膨胀的两倍。由于切向细胞壁比经向细胞壁厚,切向膨胀比经向膨胀就多。在大部分材种中,经向膨胀大约是切向膨胀的40% - 70%。

老化木材比新木材膨胀的更多。在新木材里,结晶纤维素的大部分(60%)是不能得到水分的。但是,随着化学作用和微生物所引起腐变的开始,大部分纤维素可以吸收水分。伴随着腐变,产生了更多的表面和空间来容纳和渗透水分。

随着岁月的增加,细胞壁基体的老化导致基体所提供的限制力不断丧失,从而细胞壁聚合物膨胀到超过湿体积状态限。

为减少饱水木质文物的膨胀,恢复强度和完整性所进行的化学处理包含两方面的内容:传统方法和理论方法。传统方法已在有关文章中详细地论及,这里仅作出总结性的陈述。

1) 传统方法。对于强度和完整性修复的传统方法是以加固系统为中心,这个系统由浸渗到木材的天然和合成树脂组成。天然树脂通常是蜡或油脂,合成树脂要么是热塑性的(如多聚乙酸乙烯酯、多聚乙酸醇缩丁醛或丙烯酸类),要么是热固性的(以环氧树脂、聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲脂为基础)。一般来说,由于该加固系统的所有试剂没有足够的极性或分子尺寸太大,所以不能渗透到细胞中去。

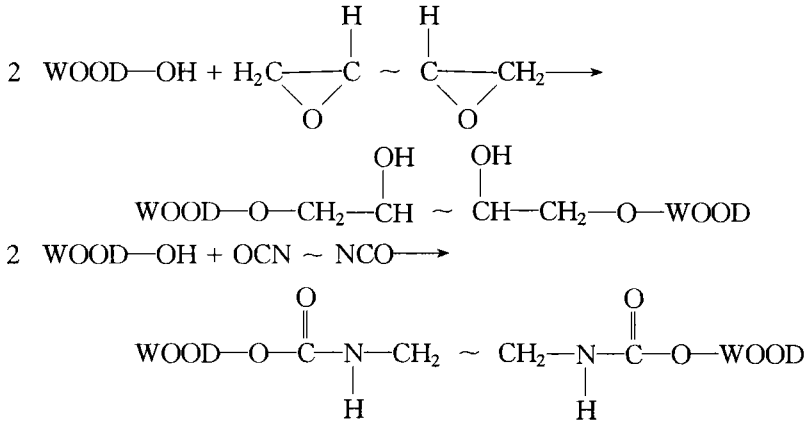
加固系统的主要作用是密封剩余的木材结构,通过树脂系统的特性,恢复强度和完整性。以高分子量交联合成树脂为基础,恢复其强度。完整性渊源于天然和合成树脂所能充的容积。偶尔在合成树脂里加入添加剂以增加强度,扩展所能填充的空间容积或控制颜色(例如纤维、粉末填充物、染色)。

为了减少由于吸收水分所引起的木材膨胀,传统方法是用具有极性的、水溶性的、低分子量的化学试剂填充细胞壁。最常使用的化学试剂就是聚乙二醇(PEG)。PEG的分子量控制到能够渗透细胞壁。处理后,PEG填充细胞壁恢复到它的原有体积。PEG是吸湿的和水溶性的,所以用PEG处理的木质文物必须用隔湿层裹起来,并不能让它与液体水接触。其他填充的化学试剂也被使用,如简单的糖、溶解盐和其它的有机药品,但都没有PEG使用得广泛。

2) 理论方法。保护本质文物的传统方法多半并不依赖于仍然残留的细胞壁聚合物。这里论述的理论方法将残留的细胞壁聚合物作为修复系统的一部分。

强度:纤维素是木材强度的一个主要部分,恢复其强度的一种方法就是设法通过化学反应将残留的纤维素拢回原处。这一步可以通过两种反应类型来实现,交联反应和共聚结合的键接反应。

在交联反应中,应用某种具有双重功能的化学试剂,该试剂能够和纤维素、半纤维素或木质素上的羟基反应。据文献[6,7]报道,具有两种功能的环氧衍生物和异氰酸酯能与木材细胞壁聚合物反应。



通过交联反应,这些残留的细胞壁聚合物被重新结合,由于老化变质所损失的某些强度特性得到恢复。

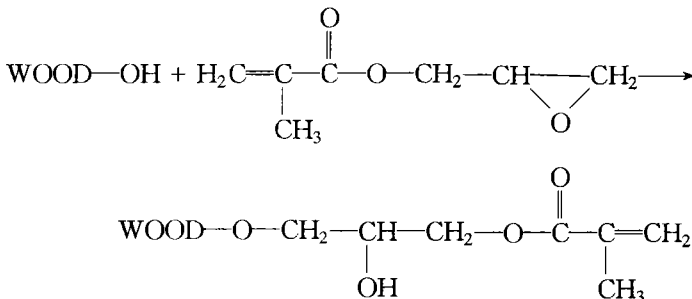
与这种方法有关的、或者说与任何需要化学试剂渗入木材的处理有关的一个问题就是难以使得化学试剂进入细胞壁。在极性溶剂中,无论是极性化学试剂还是非极性化学试剂都可以用来大大提高渗透性。在朽变木材中,由于老化作用引起细胞壁开放,渗透相对更为容易。

许多具有两种功能的环氧衍生物、异氰酸酯类、酞类或醛类,都可进行此反应。一般来说,两个反应官能团之间的碳链越短,反应就越快。在很多情况下,一个官能团已经反应了一次,第二次的反应速率就会降低。

这种方法还涉及一些别的问题,如交联后多余的化学试剂去除、与大的木材横截面的反应以及在反应前要干燥木材。这是一种很有趣的方法,然而对此所做的研究工作还相当少。

第二种能够用来恢复强度的化学系统是这样的:首先用一种化学试剂和一个细胞壁聚合物上的羟基反应,然后接枝共聚成一个大的交联聚合物网络。

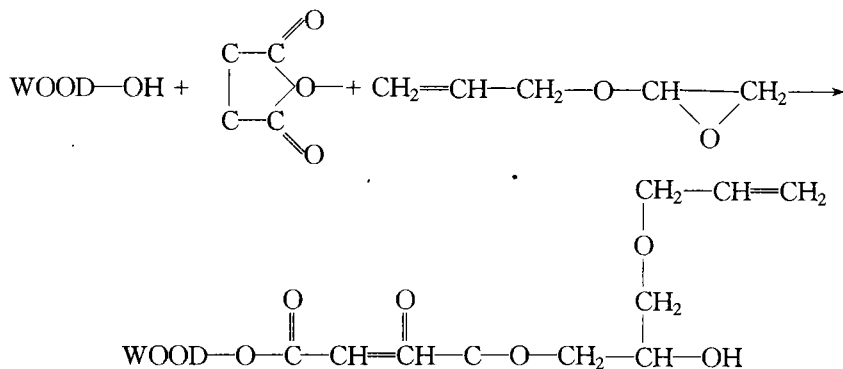
甲基丙烯酸缩水甘油酯和木材的反应就是这种方法的一个例子<sup>[9,10]</sup>



环氧化合物与残留细胞壁上羟基中的一个反应产生了一个随时可以和丙烯酸酯或异丁烯酸酯单体聚合的醚键异丁烯酸环<sup>[11]</sup>。在丙烯酸酯聚合作用下加入一种交联剂,如乙二醇二甲基丁烯酸或乙二醇三甲基丁烯酸酯,就会产生一种高度交联的、强度大的、不可析出的聚合物。

已经被研究的另一个化学系统就是木材与顺式丁烯乙酸酐及烯丙基缩水甘油醚的反应。随着残留细胞壁聚合物的碎片所发生的初始反应,在接枝物上引入一个乙烯基,就可再与腈、

丙烯酸酯类、苯乙烯或别的乙烯基单体共聚。



如同具有两种功能的交联反应一样,接枝共聚反应的研究工作做的很少。已经做的研究中没有一个是对木质文物修复的。

完整性:上面所述的化学方法也可用于修复完整性,但其超出了单独修复完整性所需要的范畴。在处理现场,没有首先进行交联或接枝的聚合物可以用于恢复木质文物的完整性。一般传统的方法涉及到要被浸渗到变质木材里面的预聚物。但是,在处理现场,聚合作用在木材细胞壁内组成了聚合物。

很多单体已经被研究,包括丙烯腈、丙烯酸酯类、异丁烯酸酯类、苯乙烯和 *t*-丁基苯乙烯<sup>[11]</sup>。对于这些单体所做的大部分研究表明:预聚物是在腔内,而不是在细胞壁内。在膨胀的情况下,细胞壁渗透剂对细胞起渗透作用,以便所形成的聚合物是在细胞壁和腔内。

在这种情况下,一个新的强度完整性基体被形成,该基体不依赖于现存的细胞壁聚合物,但与它们有联系。在聚合以前,生物活性单体也可能混和到单体掺和物里去,因此,对所处理的样品带来了生物阻力。三正丁基异丁烯酸、五氯酚钠、五溴苯酚、丙烯酸酯和异丁烯酸酯已被共聚在木材里<sup>[9,13]</sup>,结果对霉菌和海生有机物起到了抑制作用。

水溶性的酚醛溶液也能够被浸渗到变质木材中去并聚合<sup>[14]</sup>。尽管这个树脂系统大大地改进了强度和完整性,但处理过的木材的颜色总是淡红褐色。这种颜色对于较深颜色的木材不是什么问题,但对于很多投入实用的木材来说,这是个严重的缺陷。

水分吸收:水分吸收及由此导致的木材体积的变化可以通过改善残留的细胞壁聚合物的几种方法来减小。交联、键接和细胞壁填充法都会导致水分吸收的减少和尺寸稳定性的提高。如果木材吸收水分的话,填充到细胞壁里的化学物质占据了水分将占据的空间。除非细胞基质衰变得很严重以致无限制的膨胀,额外的膨胀几乎不能够发生。

另一种稳定尺寸和减少水分吸收的方法就是将活性化学试剂连接到残留的羟基上。酞类、异氰酸酯类、环氧树脂、醛类、甲基化合物和烷基氯化物已经被研究<sup>[8]</sup>。这些化学药品中的一些是单点加成(即与单个的羟基反应),一些是聚合加成(即与单个的羟基因反应,然后聚合)。无论哪种方式,细胞壁停止膨胀及扩展到它的湿体积。

如果所使用的化学试剂是憎水的,这就不仅填充了细胞壁,同时也增加了木材的增水性。用这种方法,需要一种少量的键合化学试剂达到最终效果。改性木材即具有增水性,又具有尺寸稳定性。

首先仍然残留在细胞中的聚合物与一个简单的活性化学药剂反应,然后,紧接着就是一种可聚单体的渗入,这是可能的。简单的键合膨胀化学试剂提供尺寸稳定性,聚合单体提供强

度<sup>[16]</sup>。

在处理木材中,所期望的其它特性有可能在该化学系统中予以考虑。阻燃料、化学耐久性和抗紫外线照射性可以通过键合或聚合系统实现。因此,当木材的稳定性、强度和完整性得到提高时,就可以解决这些严重问题。

#### 4 总 结

通过对一块局部变质的木质文物所残留的细胞壁聚合物的化学改性,强度、完整性和尺寸稳定性能够被大大的提高。在这个领域所做的研究工作还非常少。新的活性单体、交联剂和聚合系统将有所发现,将会不断地扩展对于木质文物保护的研究。

#### 参 考 文 献

- 1 Winandy J E, Rowell R M. The Chemistry of Solid Wood. In: Rowell R M, Ed Advances in Chemistry, 207. American Chemical Society: Washington DC, 1984: 211
- 2 Stamm A J. Wood and Cellulose Science. New York, Ronald, 1964
- 3 Mark R E. Cell Wall Mechanics of Tracheids. Yale University New Haven: CT, 1967 310
- 4 Lagergren S, Rydholm S Stockman L. Scen. Papperstidn. 1957, 60, 632
- 5 Christensen G N, Kelsey K E. Holz Roh Werkst. 1959, 15(5):178
- 6 Rowell R M, Ellis W D Research Paper FPL 451; U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1984
- 7 Ellis W D, Rowell R M. Wood Fiber Sci, 1984 16(3): 349
- 8 Rowell R M The Chemistry of Solid Wood In Rowell R M Ed Advances in Chemistry , 207 American Chemical Society. Washington D C. 1984 175
- 9 Subramanian R V. The Chemistry of Solid Wood In Rowell R M Ed Advances in Chemistry, 207. American Chemical Society, Washington D C. 1984, 291
- 10 Matsuda H Ueda, M Mokyza Gakkaishi, 1985 31 468
- 11 Meyer J A. The Chemistry of Solid Wood. In: Rowell R M Ed Advances in Chemistry , 207. American Chemical Society, Washington D C. 1984, 257
- 12 Matsuda H Ueda M Mori H Wood Sci. Technol. 1988 22 21
- 13 Rowell R M In Controlled Release Delivery Systems Chapter 23 Marcel Dekker New York, 1983
- 14 Stamm A J Seborg R M Report No 1380; U S Department of Agriculture, Forest Service Forest Products Laboratory: Madison W1 1962
- 15 Rowell R M; Moisuk R Meyer J A Wood Sci 1982 15(2) 90
- 16 Rowell R M; Konkol P General Technical Report EPL - GTR - 55. 1987; U. S.

---

1992-10-08 收到

1996-10-15 修回