

中国北方干燥地区出土漆器漆皮回软方法研究*

马清林 卢燕玲

胡之德 陈兴国

张 岚

(甘肃省博物馆,兰州 730050)(兰州大学化学系,兰州 730000)(上海博物馆,上海 200003)

摘要 通过试验比较,以水、乙醇和丙三醇作为中国古代北方干燥地区出土漆器漆皮的回软修复材料,取得了很好的实际效果。回软剂主要以氢键作用与漆膜中漆酚的酚羟基结合,改善漆膜的可塑性,减少了漆膜外层与内层之间的收缩应力,使漆皮易于挠曲和展平。此方法的试验成功为出土漆器干燥漆皮的回复提供了可供使用的回软方法与材料。

关键词 漆皮卷曲开裂 漆皮回软

中国分类号 K876.7 **文献标识码** A

在中国西北的考古发掘工作中,发现内蒙古、陕北、山西、甘肃、青海及新疆地区存在着大量的秦汉文物。漆器作为当时比较奢侈的生活用具,被一般的贵族富豪们大量使用。北方出土漆器由于在长期埋葬环境中没有大量水对漆器胎木的充填,在长期微生物的腐蚀下,木质极度糟朽,常呈酥烂状。在地下腐朽过程中,许多器物坍塌变得残缺不全,或支离破碎。表面漆皮卷曲开裂,大量的漆器出土时已变成一堆碎片,因而留存下来有保护修复价值的器物已不是很多。加之出土时和出土后缺乏有效的保护手段,使本来潮湿的器物在自然干燥过程中遭受到更大的破坏,漆皮稍一触及,即碎为数块或成粉末。仅甘肃目前保存的此类器物有近百件之多,以武威、静宁地区出土最多。而静宁地区的漆器纹饰精美,从残破的漆片看,工艺精湛,线条优美,有一些已运用精致的线刻工艺。如何使这些有重要工艺美术和文物价值的文化遗产得到科学地保护修复,是我们面临的新课题。漆皮是彩绘图案的载体,也是漆器文物的精华所在,因此,妥善地将这些绘有图案的漆膜进行展平,加固,并使其传之久远,是此类漆器保护的要点。

根据仔细研究,我们认为此类漆器保护的首要问题就是要选择适当的方法,使漆皮回软,回软后的漆膜需要相当的弹性和挠曲性,才有利于展平与实施加固。

中国古代漆器的漆膜是由大漆添加一些填料涂刷而成。大漆的主要成膜物质是漆酚,在漆酚经过空气氧化及酶氧化成膜后的三维固化立体结构中,仍存在大量的酚羟基,这些酚羟基由于固化中位构关系,较难生成分子内氢键,而较易生成分子间氢键,因此,研制回软剂的着眼点以有利于氢键的形成入手。另外,漆膜是高分子材料聚合物,也有一般聚合物的特性即热塑性,在一定的温度范围内,在不改变漆膜化学性质的前提下,通过直接加热或水溶液加热的方法使漆皮回软。可用作回软的化学试剂很多。根据以前在皮革文物回软方面的较成功方法^[1],和用于文物的适用性考虑,通过大量的试验对比之后,缩小了回软剂的选择范围,选择水、乙醇、丙三醇、PEG400、PG(α -丙二醇)作为回软剂,作进一步的比较试验。

1 实验材料与方法

水采用蒸馏水 ;乙醇用分析纯试剂 ;α - 丙二醇、丙三醇、PEG400 为化学纯试剂。

α - 丙二醇 (Propylene glycol): 又名 1,2 丙二醇 ,分子式为 :CH₃CH₂OHCH₂OH ,无色粘稠液体 ,有吸湿性 ,相对密度 1.0381(20℃) ,可作为抗冻剂、润滑剂与脱水剂等。此材料在纤维文物保护方面已得到应用^[2]。

丙三醇 (glycerine), 又名甘油 ,分子式为 CH₂OHCHOHCH₂OHCHOH ,无色无臭而有甜味的粘滞性液体 ,密度 1.2613。可以与水以任何比例混溶。有极大的吸湿性 ,稍溶于乙醇和乙醚。可用作增塑剂和吸湿剂。

PEG400 (Polyethylene glycol) :聚乙二醇 400 ,分子式为 CH₂OH[CH₂OH]_nCH₂OH ,无色无臭液体 ,溶于水、乙醇和许多其它有机溶剂。蒸汽压低 ,对热稳定 ,与许多化学品不起作用 ,不水解 ,不变坏。可用作增塑剂、软化剂、增湿剂和润滑剂。

在试验过程中 ,将几种回软材料互相以一定的比例混合 ,并将液温控制在 40—60℃ 之间。通过比较可见 ,以水、乙醇、丙三醇的混合液回软性最好 (见表 1) ,在液温回复到室温时经过较长时间漆皮仍有很好塑性与弹性。

表 1 漆皮回软前后效果比较 (液温 60℃)

Table 1 The softening results of lacquer after treatment (60℃)

混合溶液	回软效果
PEG400 + α - 丙二醇 + H ₂ O	* *
丙三醇 + α - 丙二醇 + 乙醇 + H ₂ O	* *
α - 丙二醇 + H ₂ O	* *
丙三醇 + 乙醇	* * * *
丙三醇 + 乙醇 + H ₂ O	* * * * *

* 的多少代表回软程度大小

The number of the indicate * softening results

2 结果与讨论

从水、乙醇、丙三醇等的分子结构看 ,分别含有一个至三个羟基 ,相互之间能以氢键结合 ,因此相互间的互溶性比较好。其次 ,由于分子大小的差异 ,其穿透力及附着力也有差异 ,从漆膜分析 ,漆膜长时期在恶劣地下条件下 ,表面致密的状况已不存在 ,根据漆膜表面的 SEM 图片 (图 1) 可以看出 ,漆膜表面由于地下腐蚀作用 ,其表面遍布呈三角形形状的裂口及裂缝 ,这些密布的裂口形成应力集中 ,在外力的作用下 ,裂口加大而形成大裂缝。这是漆膜在稍受外力即成碎片的主要原因。

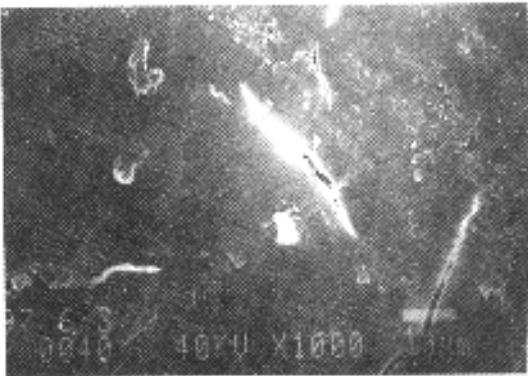


图 1 汉代漆膜表面 SEM 图 ,有许多裂缝 (1000 倍)

Fig. 1 Many minor fissures are on the surface of lacquered layer (SEM, x1000), Han dynasty

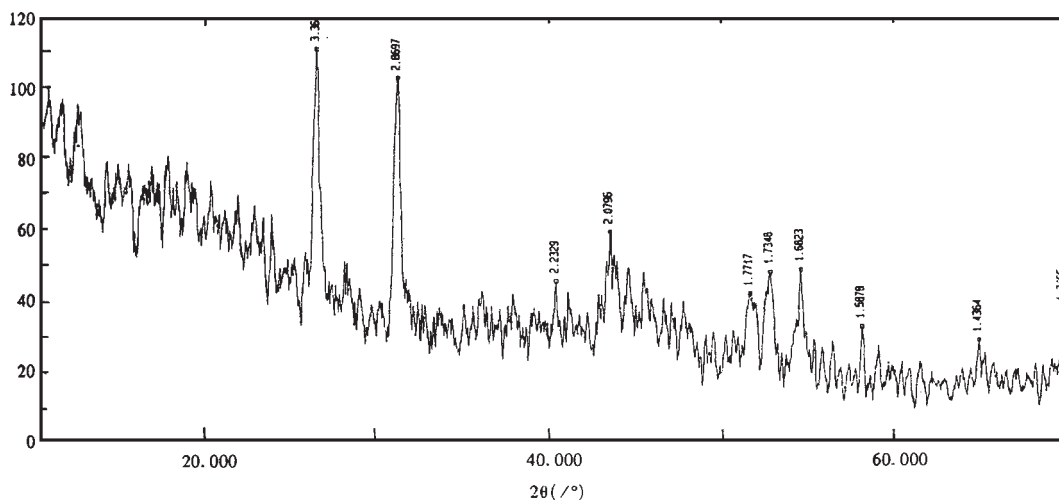


图 2 汉代漆器朱砂颜料 X—射线衍射图

Fig. 2 X - ray diffraction of red pigment of lacquerware (vermillion, HgS), Han dynasty.

漆膜的断面图显示出漆皮层分为 4—5 层, 最外层为彩绘颜料层 (见图 2, 朱砂, HgS), 一般采用油绘, 较易脱落; 其次为漆膜层, 此层从断面照片看, 漆膜内层呈现出波浪状皱褶, 并且布有许多孔洞, 愈靠近漆膜的最外层, 漆液固化程度愈好, 断层也愈致密 (见图 3), 这种微观结构是漆皮层朝向漆膜面内卷曲的主要原因。因为漆膜层表面紧密, 伸缩的余量很小, 并且在干燥的过程中, 其收缩应力主要集中在与漆膜面平行的方向, 漆膜内层由于皱褶方向与漆膜表面层垂直, 其干燥收缩过程中与膜平面方向的收缩力很小, 被漆膜表层的收缩所主导, 故而呈现向上翘曲环抱的状态。漆膜层下为细漆灰层, 由漆灰构成, 结构也较细密, 但其收缩应力比漆膜层大大减弱。加之漆皮受腐蚀后, 这层细漆灰层与漆膜的结合力减弱, 会有分层现象。再下层则为粗漆灰层或麻布层并且与胎木相连, 此层漆腻对漆皮的回软影响较小。

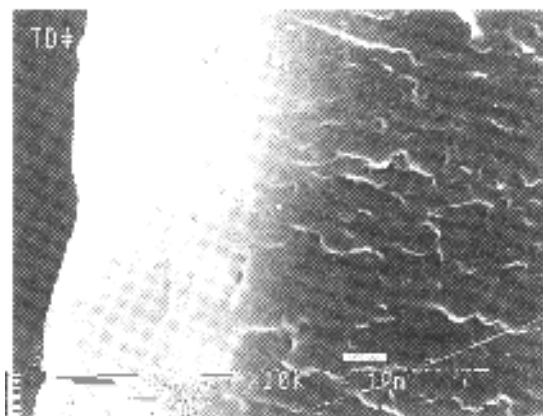


图 3 汉代漆膜断面 SEM 图

Fig. 3 The cross - section figure of lacquer (Han dynasty).

从漆皮表面形态以及断面形态图我们可以看出, 在加热过程中, 可以消除部分漆膜收缩应力, 使漆皮软化并展平, 但冷却后漆皮又恢复原先的状态。

而回软剂其作用机理则有所不同。由于漆膜表面层及内层有许多微孔道及孔洞, 这些回软剂小分子材料可以渗透浸入到这些孔洞中, 并且起到一定充填支撑作用, 由于漆膜中存在许多酚羟基, 这些小分子化合物除相互间形成氢键外, 尚能与酚羟基形成氢键, 使得漆膜的可塑性发生显著的变化, 并且维持一定的时期。回软剂不仅渗入漆膜内层改变了漆膜的塑变性, 而且在漆皮的内外两个表面, 回软剂同样以氢键结合的方式改变了内外表面的物理性质, 这样漆皮整个处于回软剂与其形成的氢键的环境中, 应力得以分散。犹如漆皮关于有弹性的膜

层中,其挠曲性自然地得到了极大的改善。

在漆膜回软过程中,保持液温在 40—60℃ 之间,因为加热有利于渗透和扩散。对一些不能加热的漆皮,则采用涂敷回软剂的方法处理,处理时间较长。

回软后的漆皮应保持在 70% 以上湿度环境维持一段时间,此时漆皮挠曲性很好。

另外由于丙三醇有极强的吸湿性,能较长久地保持漆皮中吸附的水分子和乙醇分子,在相对湿度较高的情况下(80%),可维持 2—3 个星期,而这些时间对于小块漆皮的修复加固是较充足的,同时还可以不定期给漆膜表面涂敷回软剂来延长回软过程。

我们将漆皮回软前后的漆皮进行了红外光谱测定,其结果显示,回软剂对漆膜化学性质没有影响(图 4—图 5)。乙醇在回软剂中既有回软作用,又有一定的防霉作用。

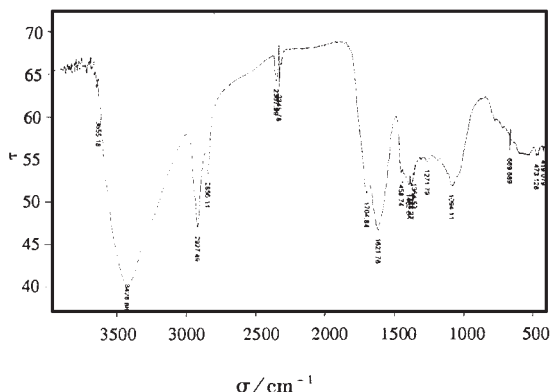


图 4 未回软漆膜的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of un-softened lacquer (Han dynasty)

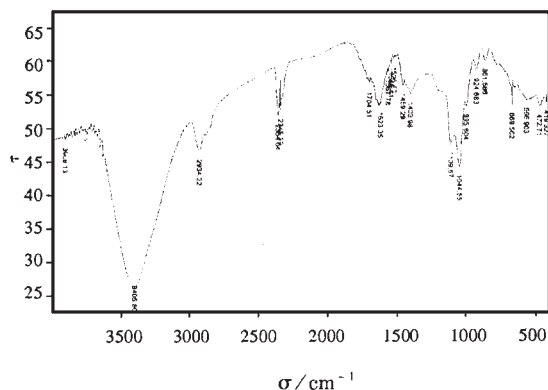


图 5 回软剂处理之后漆膜的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of softened lacquer (Han dynasty).

3 结论

通过试验比较,以水、乙醇和丙三醇作为中国古代干燥漆皮的回软修复材料是适用的,并取得了很好的实际效果。回软剂主要以氢键与漆膜中漆酚的酚羟基结合,同时占据漆膜微孔和微空隙,分散了裂孔的应力,改善了漆膜的可塑性,另外改变了漆膜外层与内层之间的收缩应力对比,使得漆皮易于挠曲和展平。此方法的试验成功不仅为出土的干燥漆皮的回复,并且对那些出土于南方、但自然干燥后损坏的饱水漆器漆皮的回复与保护,提供了适用的回软方法与材料,是此类中国古代漆器文物保护方面的重要进展。

致谢:此研究工作得到国家文物局专项资金及甘肃省文物局静宁汉代漆器保护经费的资助,得到了甘肃省文物局、甘肃省博物馆领导和同志们的指导与帮助,在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- 1 黄志强,马清林,卢燕玲. 甘肃省博物馆文物保护修复二、三事. 陇右文博, 1997, (2): 53—56
- 2 李国清. PG 材料在纤维文物保护上的应用研究. '96 中国材料研讨会生物及环境材料论辑. 北京:化学工业出版社 1997, P569—576

The coated layer of lacquerware softening methods research

MA Qinglin LU Yanling

(Analytical and Conservation Laboratory, Gansu Province Museum, Lanzhou 730050)

HU Zhide CHEN Xingguo

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ZHANG Lan

(Shanghai Museum, Shanghai 200003)

Abstract

There are many lacquerwares excavated in northern China, the preserving states of them are seriously concerned by the conservators and the archaeologists. They are different from the lacquerwares unearthed from south China. These lacquerwares are dug from a moisture state not an waterlogged state, the wooden part of most lacquerwares supported the coated layers once had rotted because of water, salts, micro-organisms and other damaged agents. Though the wooden cores of some lacquerwares are preserved now, they are seriously damaged too. The lacquer film become fragile and it is difficult to keep them intact. To preserve these precious lacquerwares, the lacquer film soften methods are carried out using the mixed solutions which contain of ethyl alcohol, water, propylene glycol, glycerylene glycol and polyethylene glycol. This research work shows the interesting results, however, further experiments should be done if the hopeful consequence is to be expected.

Key words Lacquerwares of Han Dynasty Soften for the lacquer Conservation

勘误：

本刊 2000 年第 1 期“一对青花云龙纹象耳瓶热释光年代测定报告”第 24 页的图 2、3、4

“Int = 507—— $S_{N+2\beta}$ ”	“Int = 429—— $S_{N+2\beta}$ ”	“Int = 400—— $S_{N+2\beta}$ ”
Int = 1481—— $S_{N+\beta}$	Int = 1023—— $S_{N+\beta}$	Int = 2069—— $S_{N+\beta}$
Int = 6927—— S_N	Int = 4436—— S_N	Int = 4184—— S_N
Int = 8755—— S_0	Int = 5794—— S_0	Int = 5050—— S_0

应为

“Int = 507—— S_0 ”	“Int = 429—— S_0 ”	“Int = 400—— S_0 ”
Int = 1481—— S_N	Int = 1023—— S_N	Int = 2069—— S_N
Int = 6927—— $S_{N+\beta}$	Int = 4436—— $S_{N+\beta}$	Int = 4184—— $S_{N+\beta}$
Int = 8755—— $S_{N+2\beta}$	Int = 5794—— $S_{N+2\beta}$	Int = 5050—— $S_{N+2\beta}$

特向作者致歉。