

## 东亚大漆<sup>1</sup>的化学分析

### 1. 引言

临潼位于中国陕西省省会西安市的近郊, 中国第一个皇帝秦始皇帝(BC 246-210 年)就埋葬在这里。巨大的皇帝墓冢形成了陵园的中心。迄今, 对这座陵墓仅进行过钻探调查。1974 年春及 1976 年夏, 在这座小山一样的陵墓以东, 三个埋藏着原大陶兵马俑的随葬遗址被首次发现。经测量, 这些遗址距秦始皇陵约 1600 米, 总面积逾 20000 平方米。这些遗址中有数千件绘以艳丽色彩、配有各种兵器的陶俑, 最初它们按编队排列于棚木搭成的坑道之中。工程完成不久即遭劫掠; 后来的漫漫岁月中又遭洪水冲袭, 致使坑道毁坏、覆土塌陷, 大部分陶俑破损, 并深埋于 6-8 米的地下。1974 年以来, 对这三个遗址陆续进行了发掘, 文物的保藏和保护问题也越来越多地呈现在科学家们面前。经试验, 保存已出土陶俑表面的彩绘尤为棘手。彩绘由一层或两层底和其上的颜料层构成。底层采用了中国的髹漆工艺制作而成。陶俑一旦从潮湿的土壤中取出, 彩绘颜料很快就会与底部涂层一起脱落。所以, 在残片分析方面, C. Herm 不仅对颜料, 而且还特别对颜料粘合材料及底层进行了细致地分析研究。<sup>2</sup> 具有漆的外观特征的有机底层的主要成分为东亚漆(在中国称之为: 大漆 Qi-Lacquer)。这个结论是通过对底层所进行的粘合材料微量化学分析和傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 研究得出的。通常, 这种漆是非常耐腐蚀的, 而秦俑彩绘底层却缺乏耐久性, 这很可能与该涂层曾发生过变化有关。几千年来, 陶俑一直埋在潮湿的土壤中, 水带着土壤中的某些成分浸入了漆层, 并可能与之发生了化学反应, 引起了漆层变化, 使漆的聚合结构部分地遭到了破坏。

### 2. 分析和保护问题

由于底层在各种溶剂中几乎完全不溶, 所以, 便不可能采用常规的化学分析方法进行分析。为了解大漆的分解类型及分解程度所进行的底层曾经历过的变化过程的模拟试验, 也只好用参照试样进行。为此, 我们特制备了经过人工老化的漆膜, 并用红外光谱与原始底层进行对比研究。为了找到与原始底层成分尽可能相似的混合物, 所制备的漆样膜中还需加入不同



Begutachtung der Gefriertrocknung im Labor des Museums der Terrakottaarmee in Lintong durch Herrn Zhang Zhijun

*Examination of the freeze drying device at the laboratory of the museum of the Terracotta Warriors and Horses in Lintong by Mr. Zhang Zhijun*

在临潼秦俑博物馆实验室中观察冷冻干燥法的效果, 图中人物为张志军

1 RING 1995.  
2 HERM 1993.



# Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)<sup>1</sup>

## Chemical Analysis of East Asian Lacquer (Qi-Lacquer)<sup>1</sup>

### 1. Einleitung

In Xi'an, in der chinesischen Provinz Shaanxi, liegt die Grabanlage des Ersten Gottkaisers von China, Qin Shihuang (246-210 v. Chr.). Ihr Zentrum bildet der Grabhügel mit dem Mausoleum des Kaisers, welches bisher nur mit Sonden untersucht wurde. Im Frühjahr 1974 und im Sommer 1976 wurden östlich von diesem Hügel erstmals drei Grabbeigabenanlagen mit lebensgroßen Tonkriegerern und -pferden entdeckt. Das Ausmaß dieser Anlagen, die ca. 1,6 km vom Grabhügel entfernt liegen, beträgt mehr als 20 000 m<sup>2</sup>. Sie enthalten Tausende von gebrannten, farbig bemalten und mit Waffen ausgestatteten Tonfiguren, die ursprünglich in aus Holzbalken gefertigten unterirdischen Laufgängen in Formation aufgestellt waren. Durch Brandschätzung der Anlage kurz nach ihrer Fertigstellung und Überschwemmungen einige Jahrhunderte später stürzten die Laufgänge ein und wurden mit Lehm überdeckt, wobei ein Großteil der Terrakottafiguren zusammenbrach und in einer Tiefe von 6-8 m begraben wurde. Bereits seit 1974 werden Ausgrabungen in den drei Grabungsfeldern vorgenommen, bei denen die Wissenschaftler zunehmend mit den Problemen der Erhaltung und Konservierung konfrontiert werden. Bei den ausgegrabenen Terrakottafiguren erwies es sich als besonders schwierig, die polychromen Fassungen zu erhalten. Diese Fassungen bestehen aus einer ein- oder zweischichtigen Grundierung und einer darüberliegenden Farbschicht, die beide in chinesischer Qi-Lacktechnik ausgeführt sind. Sobald die Figuren aus dem feuchten Erdreich entfernt waren, begann der Ton auszutrocknen und die Farbfassungen platzten zusammen mit der Grundierungsschicht ab. Im Rahmen der Untersuchungen der Fragmente wurden daher von C. Herm<sup>2</sup> neben den Pigmenten insbesondere die Bindemittel der Farb- und Grundierungsschicht einer eingehenden Analyse unterzogen. Dabei ergaben sich für die lackartige organische Grundierungsschicht gesicherte Hinweise darauf, daß sie zum größten Teil aus Japanlack (chinesisch: Qi-Lack) besteht. Die mikrochemischen Bindemittelanlysen und die FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen, die mit der Grundierung durchgeführt wurden, belegen dieses Ergebnis. Es liegt nun nahe anzunehmen, daß die schlechte Haltbarkeit der Grundierung mit einer Veränderung des gewöhnlicherweise sehr resistenten Lackanstriches zusammenhängt. Durch die jahrhundertelange Lagerung der Tonkrieger im feuchten Erdreich kann es zwischen der gequollenen Lackschicht und den im Boden vorkommenden Stoffen zu chemischen Reaktionen gekommen sein, die eine Veränderung oder teilweise Zerstörung der polymeren Struktur des Lackes bewirkt haben.

### 2. Problemstellung

Aufgrund der fast vollständigen Unlöslichkeit der Grundierungsschicht in organischen Lösungsmitteln ist eine chemische

### 1. Introduction

In Lintong near the town Xi'an, capital of the Chinese province Shaanxi, lies the tomb of China's first god emperor Qin Shihuang (246-210 BC). Its centre is formed by the mound with the emperor's mausoleum, which up to now has only been investigated by probes. In spring 1974 and in summer 1976 east of this hill three tomb-related sites of life-sized clay warriors and horses were discovered for the first time. The dimensions of these sites, located about 1.6 km from the mound, are more than 20 000 m<sup>2</sup>. They contain thousands of fired, colourfully painted clay figures, equipped with weapons, which originally were lined up in formation in subterranean corridors made of wooden beams. Shortly after completion the complex was pillaged; some centuries later floods destroyed the corridors and covered them with clay, breaking a large part of the terracotta figures and burying them in a depth of 6 to 8 m. Excavations have been underway in three sites since 1974, and scientists are increasingly confronted with problems of preservation and conservation. It has proved to be especially difficult to preserve the polychrome colourings on the excavated terracotta figures. These colourings are made up of a colour layer on top of a priming coat of one or two layers, all executed using Chinese Qi-lacquer technique. As soon as the figures were removed from the moist soil, the colourings flaked off together with the priming coat. Therefore, as part of the analysis of the fragments, not only the pigments but also in particular the binding media of the colouring and the priming coat were investigated in detail by C. Herm.<sup>2</sup> There were certain indications that the organic lacquer-like priming coat was mainly made up of Japanese lacquer (in Chinese: Qi-lacquer). This result was verified by microchemical analysis of the binding media and the FT-IR-spectroscopic investigations which were performed on the priming coat. Thus it seems likely that the poor durability of the priming coat is connected with a change in the lacquer painting, which normally is very resistant. During the centuries that the terracotta warriors were in the moist soil there might have been chemical reactions of the water-soaked lacquer layer with substances from the soil which have caused a change or partial destruction of the polymer structure of the lacquer.

### 2. Problems of analysis and conservation

Because of the almost entire insolubility of the priming coat in organic solvents, a chemical analysis by common methods is not possible. Therefore a simulation of the processes that took place in the priming layer had to be attempted using reference samples, in order to determine the kind and the extent of the lacquer decomposition. For that purpose specially prepared lacquer films had to be aged artificially and then compared to the original priming coat by IR-spectroscopy. In order to find a mixture of utmost similarity to the original priming coat, the lacquer



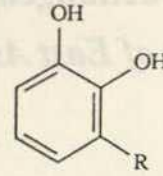
量、不同种类的粘合材料。对参照样成功地进行分解以后(老化以后),还需设法找出合适的化学药剂作为老化过的漆膜的稳定剂。为了稳定原始底层,增加底层与陶体的粘附力,用相同的处理方法(对原始底层)也作了类似的试验。此外,还开展了一项实验,旨在查明那些能够提高或降低聚合速率的化学添加剂会对漆层的硬化或干燥过程产生怎样的影响。鉴于原始底层从陶表面脱落均发生于干燥过程,我们用老化过的漆膜进行了冻干法和微波干燥法等特殊干燥法的试验。这些漆膜在干燥前都分别用不同的加固剂固定在陶片上。用此方法便可以检验干燥方式的改变是否会保持漆膜的稳定性以及在陶片上的粘附性。

### 3. 漆层的成分与硬化

关于生漆的化学成分和与其硬化相关的种种复杂的变化过程,已有许多详细的研究成果。天然出产的生漆是多种不同成分物质的混合物,为了确定这些物质的化学结构和成分,为数众多的致力于这方面研究的科学家们,曾经过了长期而又艰难的努力。<sup>3-10</sup> 生漆的主要组分为漆酚(65-70%),这是一类3位上有取代基的邻苯二酚。漆酚就是由这类酚组成的混合物。取代基R为不同的直链烃基,不但链的长短不同,而且键的饱和度也不同。最常见的是带有0-3个双键的十五碳和十七碳的侧链。含有双键的十五碳侧链,双键位于8,11位置,如果还有第三个双键,这个双键则位于13或14位置上。十七碳侧链的双键一般在10,13及15或16位上。根据R. Majima<sup>3</sup>的广泛而细致的研究成果,W. F. Symes和C. R. Dawson<sup>4</sup>等人于1953年成功地分离和鉴定了含于毒常春藤(Poison Ivy)中的漆酚的四种主要组分。毒常春藤漆酚和东亚漆酚的基本区别在于,占漆酚含量50%的三烯组分的烯键位置不同。例如,东亚漆酚中的3-[8',11',13'-三烯基]-邻苯二酚组分具有两个共轭双键。Y. Du, R. Oshima, J. Kumanotani<sup>6-8</sup>及其合作者用高压液相色谱法(HPLC)从日本漆中成功地分离出多种邻苯二酚的衍生物。用反液相色谱法和熔凝硅毛细管气-液色谱法进行了二甲基漆酚的臭氧分解及漆酚的直接分离。

大漆中还含有水溶性多糖类物质(5-10%),此外,还有不溶的含氮物Cu-漆酶(约1%)。蓝蛋白的星状醌兰晶体(blue protein stellocyanine),以及一些微量元素,水分占20-25%,(大漆的)组成比例会因树种、产地、树龄以及采收季节等方面的不同而有较大差异。

Urushiol  
urushiol  
漆酚 65 - 70 %



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub> 5 %

R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> 27 %

R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 11 %

R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH=CH-CH<sub>3</sub> 48 %

R = C<sub>16</sub>-Seitenkette  
C<sub>16</sub>-side chain  
十六碳侧链 3 %

R = C<sub>17</sub>-Seitenkette  
C<sub>17</sub>-side chain  
十七碳侧链 1 %

Wasser  
water  
水 20 - 25 %

Laccase (Cu-Enzym)  
laccase (Cu-enzyme)  
含氮物 (Cu-漆酶) ≈ 1 %

Polysaccharide  
polysaccharides  
多糖类物质 5 - 10 %

Abb. 1. Zusammensetzung von Rohlack (nach Lit. Anm. 10a, 10b)

Fig. 1. Composition of raw lacquer (according to literature ref. 10a, 10b)

图 1. 生漆的成分 (按照文献注 10a,10b)

3 MAJIMA 1909/1922.

4 SYMES/DAWSON 1954.

5 SUNTHANKAR/DAWSON 1954.

6 YAMAUCHI ET AL. 1982.

7 DU/OSHIMA/KUMANOTANI 1984.

8 DU ET AL. 1984.

9 KUMANOTANI ET AL. 1979.

10 a. MILLS 1987, pp. 104-110.

10 b. KUMANOTANI 1979.



Analyse mit den üblichen Methoden nicht möglich. Es mußte daher versucht werden, an Referenzproben die Vorgänge in der Grundierungsschicht zu simulieren, um Art und Ausmaß des Lackabbaus bestimmen zu können. Dazu sollten speziell angefertigte Lackfilme mit verschiedenen Chemikalien künstlich gealtert und die veränderten Schichten mit Hilfe von IR-Spektroskopie mit der Originalgrundierung verglichen werden. Die Lackfilme sollten außerdem unterschiedliche Bindemittelbeimengungen in unterschiedlichen Anteilen enthalten, um so die der Originalgrundierung ähnlichste Mischung zu finden. Nachdem der künstliche Abbau gelungen ist, sollte versucht werden, durch Behandlung der gealterten Referenzproben mit geeigneten Chemikalien die angegriffenen Bereiche im Polymer wieder zu stabilisieren. Parallel dazu könnte es nun auch möglich sein, in der angegriffenen Grundierungsschicht eine Festigung durch die gleiche chemische Behandlung zu erwirken und somit die Haftung der Grundierung auf dem Tonuntergrund zu verbessern. Es sollte außerdem untersucht werden, inwiefern sich der Prozeß der Trocknung und Aushärtung von Lackschichten durch Zusatz von Chemikalien beeinflussen läßt, die die Polymerisation beschleunigen oder verlangsamen. Da sich die Originalgrundierung beim Trocknungsprozeß vom Terrakottauntergrund ablöst, sollten spezielle Trocknungsverfahren wie die Gefriertrocknung und die Mikrowellentrocknung an gealterten Lackfilmen durchgeführt werden. Dabei sollten die Lackschichten vor der Trocknung mit verschiedenen Festigungsmitteln auf der Terrakotta fixiert werden. Es sollte so festgestellt werden, ob durch eine Veränderung des Trocknungsvorganges die Stabilität und Haftung der Lackfilme erhöht werden kann.

### 3. Zusammensetzung und Aushärtung der Lackschichten

Sowohl über die chemische Zusammensetzung des Rohlacks als auch über die vielfältigen, komplexen Vorgänge bei der Aushärtung, Trocknung und Alterung von Lackschichten existieren zahlreiche, ausführliche Arbeiten. Rohlack ist als Naturprodukt ein Gemisch vieler verschiedener Komponenten (Abb. 1). Die Aufklärung seiner Bestandteile, ihrer chemischen Strukturen und prozentualen Anteile war eine langwierige und schwierige Aufgabe, der sich zahlreiche Wissenschaftler widmeten.<sup>3-10</sup> Der Hauptbestandteil des Lacks ist mit 65-70 % das Urushiol, ein in Position 3 substituiertes Brenzcatechin. Es ist seinerseits ein Gemisch, da der Substituent R eine unterschiedlich lange, mehr oder weniger ungesättigte oder gesättigte, unverzweigte Kohlenwasserstoffkette ist. Am häufigsten treten dabei C15- und C17-Seitenketten auf, die keine, eine, zwei oder drei Doppelbindungen besitzen. Bei der C15-Seitenkette befinden sich die Doppelbindungen an Position 8, 11 und, falls eine dritte Doppelbindung vorhanden ist, an Position 13 oder 14. Beim C17-Rest sitzen die Doppelbindungen an Position 10, 13 und 15 oder 16. Aufbauend auf den umfangreichen Arbeiten von R. Majima<sup>3</sup> gelang 1953 W. F. Symes und C. R. Dawson<sup>4</sup> die Trennung und Identifikation der vier Hauptkomponenten des Urushiols, das im Giftfeu-urushiol ist. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Giftfeu-urushiol und dem Lack-urushiol besteht in der Lage der Doppelbindungen der triolefinischen Komponente, welche mit fast 50 % der Hauptbestandteil ist.<sup>5</sup> So sind beim 3-[8',11',13'-Pentadecatrienyl]-Brenzcatechin aus dem Lack-urushiol zwei olefinische Doppelbindungen konjugiert. Die Isolierung zahlreicher weiterer substituierter Brenzcatechine aus dem Japanlack gelang Y. Du, R. Oshima, J. Kumanotani und Mitarbeitern<sup>6-8</sup>

films needed to contain different admixtures of binding media in various amounts. After successful decomposition of the reference samples, stabilization of the affected areas with the appropriate chemicals had to be attempted. A parallel effort was made to stabilize the original priming coat and to improve its adhesion on the terracotta by the same treatment. Moreover an attempt was made to find out how the process of drying and hardening of lacquer layers can be influenced by the addition of chemicals which accelerate or lower the rate of polymerisation. As the original priming coat separates from the terracotta during the drying process, special drying procedures such as freeze-drying and microwave-drying were tried on the aged lacquer films. Also, before drying the lacquer layers were to be fixed on the terracotta by different consolidants. In this way it should be possible to verify whether a change in the drying procedure could increase the stability and adhesion of the lacquer films.

### 3. Composition and hardening of the lacquer layers

There are numerous detailed works on the chemical composition of raw lacquer as well as on the manifold and complex processes concerning its hardening. As a natural product raw lacquer is a mixture of many different components (fig. 1). The identification of their chemical structures and their composition has been a lengthy and difficult task to which numerous scientists have devoted themselves.<sup>3-10</sup> The main constituent (65-70 %) of the lacquer is urushiol, a catechol substituted in position 3. It is a mixture in itself, because the substituent R is a more or less unsaturated or saturated, non-branching hydrocarbon chain, varying in length. Most frequently there occur C15 and C17 side chains with between zero and three double bonds. The C15 side chain has its double bonds at positions 8, 11 and, if there is a third double bond, at position 13 or 14. The double bonds of the C17 chain are located at positions 10, 13 and 15 or 16. Based on the extensive work of R. Majima<sup>3</sup>, in 1953 W. F. Symes and C. R. Dawson<sup>4</sup> succeeded in separating and identifying the four main constituents of the urushiol which is contained in poison ivy. The essential difference between the poison ivy urushiol and the oriental lacquer urushiol is the position of the double bonds of the triolefinic component, which with 50 % is the main constituent.<sup>5</sup> Thus, the 3-[8',11',13'-pentadecatrienyl]-catechol from lacquer urushiol has two conjugated olefinic double bonds. Y. Du, R. Oshima, J. Kumanotani and co-workers<sup>6-8</sup> succeeded in isolating numerous other substituted catechols from Japanese lacquer by high pressure liquid chromatography (HPLC), ozonolysis of dimethylurushiol and direct separation of urushiol by means of reversed-phase-liquid-chromatography or fused-silica capillary gas-liquid-chromatography.

Lacquer also contains water-soluble polysaccharides (5-10 %), in addition to insoluble nitrogenous substances, the Cu-enzyme laccase (about 1 %), the blue protein stercorin, and a number of trace elements. The water content ranks between 20 and 25 %. The percentages of the components may vary widely and depend on the kind of lacquer tree, its location, its age and the season of the lacquer harvest.

Variations in composition are one reason that the polymerisation of different lacquer layers varies. In addition, the polymerization processes are influenced by external conditions such as humidity of the air, temperature, and UV-radiation. In spite of these individual differences, a fundamentally valid system for the essential polymerization steps could be found through exten-



成分的差异是造成漆层聚合情况不一致的一个原因。此外，聚合过程还会受到外部条件的影响，如空气湿度、温度以及紫外线辐射等等。虽然不同组成的漆的聚合过程都有一些具体的差别，但通过广泛地研究，可以发现适于基本聚合步骤的反应程序。<sup>11-19</sup> 第一步是在 Cu-酶的催化下，漆酚被氧化为相应的醌类<sup>13,17</sup>，接着醌类化合物可与漆酚分子中的不饱和侧链反应，生成漆酚的二聚物(图 2)。根据键的类型会形成不同的二聚体，这些二聚体既可以和其它单体，又可以与其它二聚体的侧链发生进一步聚合。T. Kenjo<sup>15</sup> 用红外光谱法 (IR-spectroscopy) 确定了在第二步反应中所发生的共轭三烯和对称的联二苯化合物。稍后又有如下报告，<sup>18</sup> Oshima 与其合作者用色谱法从漆样中成功地分离出了二十余种不同的二聚体，这些二聚体只是被部分地氧化过，并且还利用质谱法 (mass spectroscopy) 和核磁共振法 (NMR) 对它们成功地进行了鉴定。在这份报告中，还确证了酚的偶联和苯环支链的偶联就是 (大漆的) 二聚反应模式。J. Kumanotani 和 T. Kato 等人，在此以前的研究中曾提出了这种反应模式的假说，并发现了部分偶联方式<sup>12,14</sup>。与前期的假说—苯环侧链偶联期间形成了 C-O 键偶联有所差异的是，只发现了 C-C 键的偶联。虽然在人工合成过程主要形成 C-O 偶联，但是这样的反应在天然漆液中并未发生。Oshima 与其合作者推想，这种偶联位置的配向性与漆液的酸度 (pH 值) 有关。Y. Du<sup>8</sup> 对苯环一侧链偶联机理提出了下述假设，即由侧链上的去氢离子对芳环发生亲电进攻，生成了 C-C 键的二聚物。由于在反应中间阶段形成的 1,7-十七碳三烯二取代的正电离子特别稳定，所以 3-[8',11',13'-三烯基]-邻苯二酚就具有最高的氧化偶联趋势。因而，高比率的三烯漆酚将会通过高度的苯环一侧链偶联形成很好的聚合。引发大漆聚合反应的另一种可能性是漆酚不饱和侧链的自氧化作用<sup>20</sup>，这种引发机理也会在干性油的不饱和脂肪酸中发生。正是这种自氧化作用导致了自由基引发的链式反应。由于主要存在于漆酚侧链上的共轭双烯具有较高的聚合反应趋势，因此自氧化作用将首先起于这个不饱和基团的中心。从而就生成了过氧化自由基，这些自由基若进攻芳香基团或羟基，就会与其它双键一起形成过氧化聚合物或苯环一侧链偶联聚合物。因为生漆汁中含有许多种不同的单体，所以，在聚合反应中就会有多种多样的键合方式。这样也就不难理解，人们不可能给出一个统一的硬化漆膜的聚合物结构。更何况即使漆层已经硬化后，其化学成分和结构仍在不断地变化着。大漆的聚合反应是一个漫长、持续的过程，经过数年、甚至数十年仍未结束，而且，该反应

对外界条件的影响反映强烈<sup>15,16</sup>。外界条件的变化(如湿度、温度、紫外线辐射)能够导致分解变化过程在聚合反应尚未结束之前就同时出现。分解产物又会转而影响聚合反应，并可能生成新的、改变了的聚合物。就像临潼兵马俑的情况一样，埋藏于地下的漆膜由于受周围介质的影响，引起了其聚合物结构的改变。

#### 4. 漆层的人工老化

比较秦俑彩绘原始的底层和新制大漆 (Qi-Lacquer) 漆膜试样的红外光谱，可明显看出位于  $1650\text{ cm}^{-1}$  到  $1750\text{ cm}^{-1}$  之间的吸收带有着明显的差异。在新制漆样的波谱中，有一个或多或少增强了的羰基吸收带出现于约  $1720\text{ cm}^{-1}$  处。这是羧酸酯类、二酮以及环状单酮类基团的典型吸收带。然而，在原始底层的光谱中，却根本看不到这个吸收带。由此可以推测，在陶俑与潮湿土壤长时期的接触过程中，化学分解反应已经破坏了底层漆膜中原有的羰基基团。根据这一假说，通过用某些化学试剂处理新制漆膜的方法，进行了加速模拟分解过程的尝试。

##### 4.1 漆膜试样的制备

漆膜是将滤过的生漆涂于载玻片上并在相同的条件下经过不同的硬化时限而制成的。这样就制得了几个不同的漆膜试样 (试样 A、B 和 C)。而后，将已硬化的漆膜(从玻片上)剥离，装入小玻璃瓶中在无光和室温下保存。在用化学试剂处理之前，采用了将漆膜试样夹入两个 KBr 片之间的方法，测试并记录了漆膜试样的红外光谱 (IR-spectrum)。

处理前的各试样:

试样 A: 在相对湿度 90 % rh、室温及日光照射的条件下，硬化七周后，贮存三个月。

试样 B: 相对湿度 90 % rh、室温、日光下，硬化一周，贮存四个月。

试样 C: 相对湿度 90 % rh、室温、日光下，硬化一周，贮存十三个月。

11 KATO ET AL. 1969.

12 KATO/KUMANOTANI 1969 a.

13 KUMANOTANI ET AL. 1968.

14 KATO/KUMANOTANI 1969 b.

15 KENJO 1973.

16 KENJO 1978.

17 KUMANOTANI 1978.

18 OSHIMA ET AL. 1985.

19 TAKADA ET AL. 1988.

20 KERN/WILLERSINN 1955.



durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) und Ozonolyse von Dimethylurushiol und durch direkte Auftrennung des Urushiols mittels Reversed-Phase-Flüssigkeits-Chromatographie oder Fused-Silica Capillary Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.

Daneben sind im Lack 5-10 % wasserlösliche Polysaccharide neben unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen, etwa 1 % des Cu-Enzyms Laccase, das blaue Protein Stellacyanin und eine Anzahl von Spurenelementen enthalten. Der Wasseranteil beträgt 20-25 %. Die prozentualen Anteile der Komponenten können stark variieren und sind abhängig von der Sorte des Lackbaumes, seinem Standort, seinem Alter und der Jahreszeit der Lackerte.

Die unterschiedliche Zusammensetzung ist ein Grund, warum die Polymerisation verschiedener Lackschichten nicht gleich abläuft. Darüber hinaus werden die Polymerisationsprozesse von äußeren Bedingungen wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur und UV-Strahlung beeinflusst. Trotz dieser individuellen Unterschiede konnte in umfangreichen Untersuchungen<sup>11-19</sup> ein prinzipiell gültiges Schema für die hauptsächlich stattfindenden Polymerisationsschritte gefunden werden. Darin ist der erste Schritt, die Oxidation des Urushiols durch das Cu-Enzym Laccase zum Urushiolchinon.<sup>13, 17</sup> Das Urushiolchinon kann nun die ungesättigte Seitenkette eines Urushiolmoleküls angreifen, was zur Bildung eines Dimeren des Urushiols führt (Abb. 2). Es können dabei je nach Verknüpfung verschiedene Dimere entstehen, die dann entweder mit weiteren Monomeren oder anderen Dimeren über die Seitenkette polymerisieren. Das im zweiten Schritt dieser Polymerisation entstehende, konjugierte Trien konnte von T. Kenjo<sup>15</sup> mittels IR-Spektroskopie ebenso nachgewiesen werden, wie das symmetrische Biphenyl. In einer späteren Arbeit<sup>18</sup> konnten Oshima und Mitarbeiter aus dem nur zum Teil oxidierten Lacksaft zwanzig verschiedene dimere Substanzen mittels chromatographischer Methoden isolieren und durch Massenspektroskopie und Kernresonanzspektroskopie nachweisen. In dieser Arbeit konnten sowohl die Phenolkupplung als auch die Kern-Seitenketten-Kupplung als Mechanismen für die Dimerisierung bestätigt werden, die schon von J. Kumanotani und T. Kato in früheren Untersuchungen angenommen und zum Teil auch gefunden wurden.<sup>12, 14</sup> Im Gegensatz zu der früher angenommenen Ausbildung einer C-O-Bindung bei der Kern-Seitenketten-Kupplung, wurden allerdings nur Kupplungen über C-C-Bindungen gefunden. Obwohl auf synthetischem Weg hauptsächlich eine C-O-Kupplung eintritt, findet sie im natürlichen Lacksaft nicht statt. Oshima und Mitarbeiter führen diese Regiospezifität auf den sauren pH-Wert im Lacksaft zurück. Y. Du<sup>8</sup> vermutet für die Kern-Seitenketten-Kupplung die durch Hydridabstraktion in der Seitenkette bewirkte Bildung eines konjugierten Carbeniumions als Zwischenstufe, das den aromatischen Ring elektrophil angreift, was zu einem C-C-verknüpften Dimeren führt. Da das intermediär entstehende 1,7-disubstituierte Heptatrienyl-Kation besonders stabil ist, hat das 3-[8',11',13'-Pentadecatrienyl]-Brenzcatechin die höchste Neigung zu dieser oxidativen Kupplungsreaktion. Ein besonders hoher Anteil an Trienyl-Urushiol führt daher auch zu einer guten Polymerisation mit einem hohen Grad an Kern-Seitenketten-Kupplungen. Eine weitere Möglichkeit für den Start der Polymerisation im Lack ist die auch bei den ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Öle auftretende Autoxidation<sup>20</sup> der ungesättigten Seitenkette des Urushiols. Sie führt zu freien Radikalen, die eine Kettenreaktion in Gang setzen. Bei den besonders polymerisationsfreudigen konjugierten Doppelbindungen, wie sie in der Seitenkette des

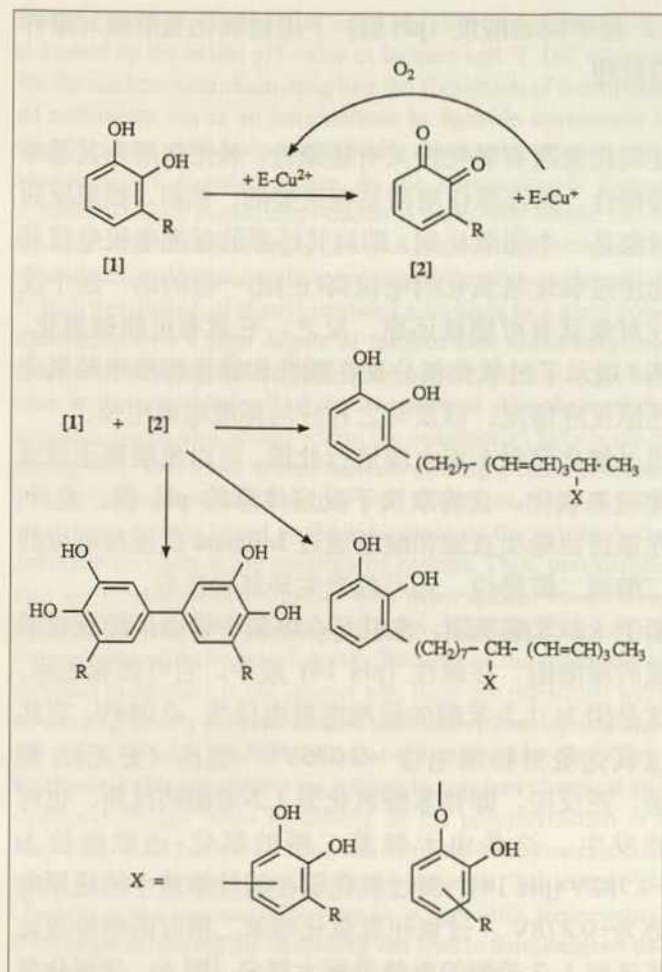


Abb. 2. Beginn der Polymerisation von Urushiol

Fig. 2. Starting of the polymerization of urushiol

图 2. 漆酚聚合的发生

sive investigations<sup>11-19</sup>. The first step is the oxidation of the urushiol by the Cu-enzyme laccase to urushiol-quinone.<sup>13, 17</sup> Then the urushiol-quinone can attack the unsaturated side chain of an urushiol molecule, which leads to the formation of a urushiol dimer (fig. 2). Depending on the type of bond, various dimers can be formed which subsequently either polymerize with other monomers or with other dimers via the side chain. Using IR-spectroscopy T. Kenjo<sup>15</sup> could identify the conjugated triene, formed in the second reaction step, as well as the symmetric biphenyl. In a later work<sup>18</sup> using chromatographic methods Oshima and his co-workers succeeded in isolating twenty different dimer substances from the lacquer sap, which was only partly oxidized, and in identifying them by means of mass spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). In this work the phenol coupling as well as the nucleus-side chain-coupling could be confirmed as mechanisms of the dimerization, as had already been assumed and also partly found by J. Kumanotani and T. Kato in earlier investigations.<sup>12, 14</sup> In contrast to the previously assumed formation of a C-O-bond during the nucleus-side chain-coupling, only C-C-bond couplings were found. Although in synthetic procedures a C-O-coupling is mainly formed, this reaction does not occur in natural lacquer sap.



## 4.2 在不同的酸度 (pH 值) 下用过氧化氢溶液对漆样的处理

过氧化氢既有氧化性又有还原性, 氧化作用为其基本的特性, 而还原作用则是很次要的。然而, 如果反应对象是一个强氧化剂, 即对其还原的标准电极电位若比使过氧化氢氧化了的电位高(正)出一些的话, 这个反应对象就有可能被还原。反之, 它就有可能被氧化。图3展示了过氧化氢分别在酸性和碱性溶液中的氧化还原反应情况, 以及与之相应的标准电极电位。<sup>21</sup>

用过氧化氢对东亚大漆进行处理, 可以使羰基还原或使羟基氧化, 这将取决于反应体系的 pH 值。此外, 在靠近由烯类双键和醚基通过 Michael 反应所形成的二酚或二醇部位, 还可能发生环氧化反应。

至于 1,2-苯醌基团, 也就是在漆膜中曾由漆酚氧化而成的漆酚醌, 在碱性 (pH 14) 液中, 它可能被还原。这是因为 1,2-苯醌的标准电极电位为  $-0.044\text{V}$ , 它比过氧化氢型标准电位  $-0.076\text{V}^{22-24}$  更高 (更正)。但是, 逆反应, 即邻苯二酚氧化为 1,2-苯醌的反应, 也可能发生。这是由于邻苯二酚的氧化-还原电位为  $+0.782\text{V}$  (pH 14), 而过氧化氢在碱性溶液中的还原电势为  $+0.878\text{V}$ 。过氧化氢氧化邻苯二酚时的电势差比其还原 1,2-苯醌的电势差要大得多 (图 4), 过氧化氢的这两种差额较大的电势会更有利于氧化反应并抑制还原反应, 因此, (在整个反应中) 不大可能生成邻苯二酚。总之, 实际的反应过程并不完全取决于反应物的标准电极电势, 它还与反应动力学和热力学因素有很大关系。

漆膜试样经过过氧化氢和氨水溶液处理后, 其红外光谱中羰基吸收带消失了。对此, 可以有下述几种推论: 其一, 反应体系受动力学因素支配, 或者说这些反应物的相对电极电势能够引发还原反应。而在其它条件下 (如: 只用过氧化氢或用过氧化氢和碳酸钠溶液处理) 这种还原反应就不会发生。其二, 或许还有一种完全不同的反应机理导致羰基分解。其三, 可能这里所提到的羰基团并不是 1,2-苯醌的羰基, 而是酯类基团的。这类酯类物质由 1,2-苯醌变化而成, 此反应是按照 H. Tomioka 及其合作者所描述的反应机理进行的。<sup>25</sup> 即 1,2-苯醌通过光辐射脱羰作用变化为环戊二烯酮。此反应要经过一个生成二烯酮的中间状态, 在醇类物质存在时, 二烯酮又进一步转变为二酯 (图 5)。H. Bettermann 及其合作者<sup>26</sup> 跟踪测定了该反应的红外 (IR) 和紫外 (UV) 光谱, 也能证明在碱性基团中有二酯基团生成。这个反应也可以解释在漆膜的红外光谱中未能发现二酮基团所特有的双吸收带 ( $1696\text{ cm}^{-1}$  和  $1667\text{ cm}^{-1}$  处) 的原因。T. Kenjo<sup>15</sup> 认为

Urushiols 绝大部分 vorliegen, greift die Autoxidation an den ungesättigten Zentren an. Dabei entstehen Peroxoradikale, die mit weiteren Doppelbindungen polymere Peroxide, oder bei Angriff am Aromaten oder der Hydroxylgruppe, Kern-Seitenketten-Kupplung ergeben können. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Monomeren im Lacksaft und der daraus resultierenden zahlreichen Verknüpfungsmöglichkeiten bei der Polymerisation ist es verständlicherweise nicht möglich, eine einheitliche polymere Struktur von ausgehärteten Lackfilmen anzugeben. Darüber hinaus unterliegen die Lackschichten bei der Aushärtung und Alterung einer ständigen chemischen und damit strukturellen Veränderung, da die Polymerisation ein sehr lange dauernder Prozeß ist, der auch nach Jahren oder Jahrzehnten noch nicht abgeschlossen ist und stark von äußeren Einflüssen abhängt.<sup>15, 16</sup> Veränderungen der äußeren Einflüsse (Luftfeuchtigkeit, Temperatur, UV-Strahlung) während der Aushärtung können bereits vor Beendigung der Polymerisation zu gleichzeitigen Abbauprozessen führen, deren Abbauprodukte wiederum die Polymerisation beeinflussen und die Entstehung neuer, veränderter Polymere möglich machen. Auch bei einer Lagerung von Lackfilmen im Erdreich, wie es bei den Tonkriegeren der Fall ist, kann eine Veränderung der polymeren Strukturen durch den Einfluß des sie umgebenden Mediums stattgefunden haben.

## 4. Künstliche Alterung von Lackschichten

Vergleicht man IR-Spektren der originalen Grundierungsschicht der Terrakotta-Krieger mit IR-Spektren von jungen, ausgehärteten Qi-Lackproben, so stellt man zwischen  $1650\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  eine sehr unterschiedliche Form der Absorptionsbanden fest. Im Spektrum der jungen Lackprobe tritt bei etwa  $1720\text{ cm}^{-1}$  eine mehr oder minder starke Carbonylbande auf, die für Carbonsäureester,  $\alpha$ -Diketone oder cyclische Monoketone charakteristisch ist. Diese Bande fehlt im Spektrum der Originalgrundierung völlig. Es ist daher anzunehmen, daß während des jahrhundertelangen Kontakts der Tonkrieger mit dem feuchten Erdreich eine chemische Abbaureaktion die vorhandenen Carbonylgruppen zerstört hat. Aufgrund dieser Annahme wurde versucht, durch Behandlung junger Lackproben mit bestimmten Chemikalien diesen Abbauprozess beschleunigt zu simulieren.

### Vorbereitung der Lackproben

Aus filtriertem Rohlacksaft wurden auf Glas-Objektträgern Lackfilme hergestellt und unter gleichen Bedingungen unterschiedlich lange Zeit ausgehärtet. Man erhielt somit drei verschiedene Lackproben (Probe A, B und C):

Probe A: 7 Wochen bei 90 % rF, Raumtemperatur und Tageslicht ausgehärtet, 3 Monate aufbewahrt bis zur Behandlung

Probe B: 1 Woche bei 90 % rF, Raumtemperatur und Tageslicht ausgehärtet, 4 Monate aufbewahrt bis zur Behandlung

Probe C: 1 Woche bei 90 % rF, Raumtemperatur und Tageslicht ausgehärtet, 13 Monate aufbewahrt bis zur Behandlung

21 HOLLEMANN/WIBERG 1985, p. 468.



Die abgelösten und getrockneten Lackfilme wurden in Präparatgläsern im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Vor der chemischen Behandlung wurden von den Proben IR-Spektren als Film zwischen Kaliumbromidfenstern aufgenommen.

#### 4.2 Behandlung der Lackproben mit Wasserstoffperoxidlösung bei verschiedenen pH-Werten

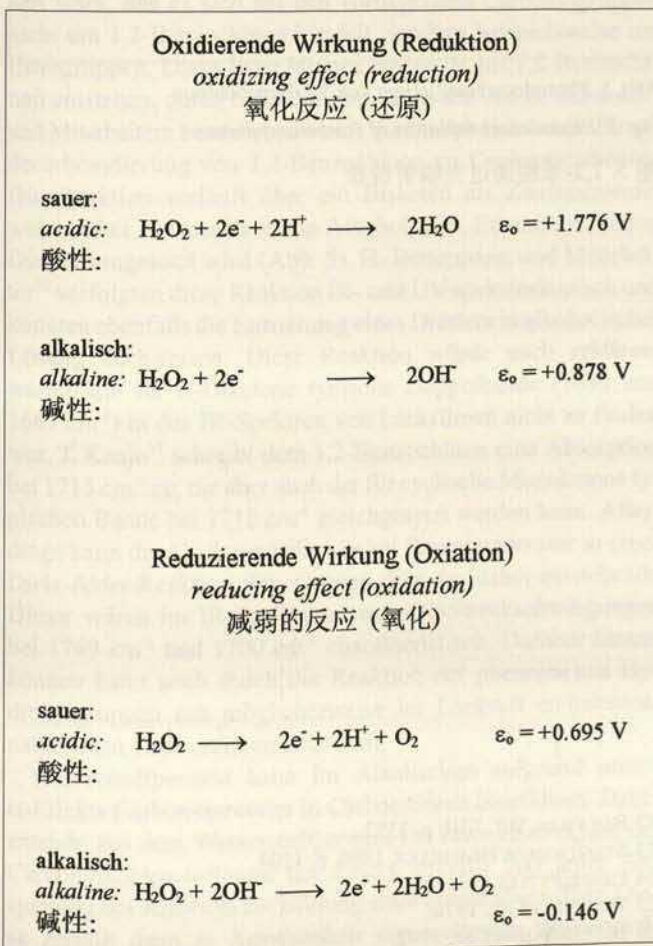
Wasserstoffperoxid kann abhängig vom pH-Wert und vom Reaktionspartner sowohl oxidierend als auch reduzierend wirken. Dabei ist seine charakteristische Eigenschaft die oxidierende Wirkung, während seine reduzierenden Eigenschaften weit weniger ausgeprägt sind. Ist jedoch der Reaktionspartner ein ausgesprochenes Oxidationsmittel, d. h. hat er ein deutlich positiveres Normalpotential  $E_0$  für seine Reduktion als das Wasserstoffperoxid für seine Oxidation, so kann er reduziert werden; ist sein Normalpotential negativer, so wird er oxidiert. Abbildung 3 zeigt die Oxidation und die Reduktion von Wasserstoffperoxid in saurer und in alkalischer Lösung und die dazugehörigen Normalpotentiale  $E_0$ .<sup>21</sup> Bei der Behandlung von Japanlack mit Wasserstoffperoxid können somit abhängig vom pH-Wert Carbonyl-

Oshima and his collaborators supposed that this regiospecivity is caused by the acidic pH-value in lacquer sap. Y. Du<sup>8</sup> assumes for the nucleus-side chain-coupling the formation of a conjugated carbenium ion as an intermediate by hydride abstraction in the side chain, which electrophilically attacks the aromatic ring leading to a C-C-linked dimer. As the intermediately formed 1,7-disubstituted heptatrienyl-cation is especially stable, the 3-[8',11',13'-pentadecatrienyl]-catechol has the highest tendency towards this oxidative coupling reaction. Therefore, an especially high percentage of trienyl-urushiol also leads to a good polymerization with a high degree of nucleus-side chain-coupling. Another possibility for the start of the polymerization in the lacquer is the autoxidation<sup>20</sup> of the unsaturated side chain of the urushiol, which also occurs within the unsaturated fatty acids of drying oils. This leads to free radicals starting a chain reaction. For the conjugated double bonds with a high tendency to polymerize, as mainly found in the side chain of the urushiol, the autoxidation starts at the unsaturated centres. Thus, peroxoradicals are formed, which together with other double bonds form polymer peroxides or nucleus-side chain-coupling, if they attack the aromate or the hydroxyl-group. Because of the multitude of different monomers in the lacquer sap, there are numerous ways of bonding during polymerization, and understandably one cannot give a uniform polymer structure of hardened lacquer films. Furthermore lacquer layers are subject to constant chemical and structural change when hardening, as the polymerization is a very long lasting process, not even finished after years or decades, and is strongly dependant on external influences.<sup>15, 16</sup> Changes in the external influences (e. g. humidity, temperature, UV-radiation) during the hardening can lead to simultaneous decomposition processes already before the end of the polymerization is reached. The decomposition products in turn influence the polymerization and enable the formation of new, changed polymers. A change of the polymer structures of lacquer films that are buried in the ground, as is the case with the Lintong terracotta warriors, can also be caused by the surrounding medium.

Abb. 3. Oxidation und Reduktion von Wasserstoffperoxid

Fig. 3. Oxidation and reduction of hydrogen peroxide

图 3. 过氧化氢的氧化和还原



#### 4. Artificial ageing of lacquer layers

In comparing IR-spectra of the original priming coat of the terracotta warriors to the IR-spectra of young, hardened Qi-lacquer samples, a very different shape of the absorption bands between  $1650 \text{ cm}^{-1}$  and  $1750 \text{ cm}^{-1}$  is ascertained. In the spectrum of the young lacquer sample, a more or less intensive carbonyl band appears at about  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , which is typical for carboxylic acid esters,  $\alpha$ -diketones and cyclic monoketones. This band is entirely missing in the spectrum of the original priming coat. It can thus be assumed that a chemical decomposition reaction has destroyed the existing carbonyl groups during the contact of the clay warriors with the moist soil over the centuries. On the basis of this assumption an attempt was made to simulate an accelerated decomposition process by treating young lacquer samples with certain chemicals.

##### 4.1 Preparation of the lacquer samples

Lacquer films were prepared on glass slides from filtered raw lacquer sap and hardened for different periods of time under the same conditions. Thus various lacquer samples were obtained (samples A, B, and C). The detached and dried lacquer films were kept in glass tubes in the dark at room temperature. IR-



1715  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收就是 1,2-苯醌的吸收带。该处的吸收也有可能被看成是位于 1712  $\text{cm}^{-1}$  处环状单酮的特征吸收带。环戊二酮在室温下会按照 Diels-Alder 反应模式发生二聚反应。由此而生成的二聚物，其红外光谱中有两个 CO 伸缩振动的吸收带分别位于 1769  $\text{cm}^{-1}$  和 1700  $\text{cm}^{-1}$  处，这便是该二聚物的特征吸收带。另外，酚类的羟基基团与天然的、很可能在漆汁中本身就含有的羧酸反应，也能产生酯类。

在强碱性溶液中，由于受碱性的影响，过氧化氢能使羧酸酯转变为羧酸。这个反应首先是由过氧化氢生成过氧化离子，这种阴离子进攻酯的羰基碳原子，在无醇类存在的情况下，就会生成过氧酸。接着过氧化氢又会与过氧酸反应使后者分解，生成羧酸和氧（图 6）。该反应机理和羧酸酯与羟胺或联氨在碱性溶液中的反应机理相同。在这类反应中，受碱性影响而生成的阴离子显示出了很强的效力。羧酸酯与羟胺的反应，将在本文的第 5 部分“异羟肟酸试验”中详细讨论。因而，如果东亚大漆中含有酯类基团，当用过氧化氢的碱性溶液处理时，它们也会转变为羧酸。

#### 4.2.1 用氨水/过氧化氢溶液处理

将已硬化的漆层放入比例为 1:1 的浓氨和 30% 过氧化氢溶液的混合液中，保持数天，就会有大量气体产生。此现象可被认作是过氧化氢还原作用的表征。同时漆样也慢慢开始溶解，溶液变为黄色。对于随后的研究来说，掌握从处理液中取出漆样的确切时间是很重要的。这个确切的时间就是漆样已被处理液完全浸满，但看起来漆层仍然完整之时。到达了这一准确时刻，试样的红外光谱就会与原始底层的光谱形成最佳对照。此时，漆试样已变得脆弱、易损以致于用镊子轻轻地一碰就会碎裂。为了使反应终止，漆样要用水精心清洗，并置于载玻片上在 120°C 的干燥箱中干燥。需要进一步处理的试样则继续留在水中。

#### 4.2.2 用 30% 的双氧水溶液处理

这一小节的漆膜处理是用过氧化氢在中性酸度下进行的。将已硬化的漆膜放入 30% 的过氧化氢溶液中，放置约两周，直至轻微冒泡停止后取出。此时，虽不能确认漆膜是否已溶，但深棕色的漆膜已被溶胀，而且颜色变浅。接着用去离子水清洗，并在干燥箱中 120°C 下干燥 1 小时。然后测定其红外光谱。

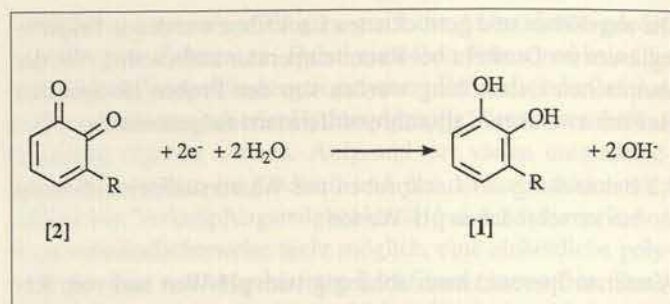


Abb. 4. Reduktion von 1,2-Benzochinon (Urushiolchinon) im Alkalischen

Fig. 4. Reduction of 1,2-benzoquinone (urushio-quinone) in alkaline solution

图 4. 1,2-苯醌 (漆酚醌) 在碱性液中的还原

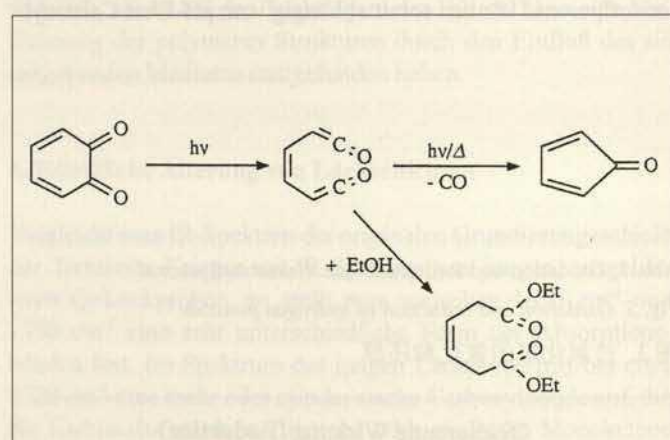


Abb. 5. Photodecarbonylierung von 1,2-Benzochinon

Fig. 5. Photodecarbonylation of 1,2-benzoquinone

图 5. 1,2-苯醌通过光辐射脱碳

22 BEILSTEIN, Vol. 7/III, p. 3352.

23 STREITWIESER/HEATHCOCK 1980, p. 1204.

24 FIESER/PETERS 1931.

25 TOMIOKA ET AL. 1978.

26 BETTERMANN ET AL. 1992.



gruppen reduziert werden oder Hydroxylgruppen oxidiert werden. Außerdem ist eine Epoxidation möglich, die bei olefinischen Doppelbindungen zu Diolen und bei Michael-Systemen zu Ethergruppierungen führt.

Im Falle der 1,2-Benzochinon-Gruppe, die im Lackfilm durch die Oxidation von Urushiol zu Urushiolchinon entstanden ist, könnte eine Reduktion des 1,2-Benzochinons im Alkalischen (pH 14) eintreten, da hier das Normal-Redoxpotential von 1,2-Benzochinon  $-0,044$  V beträgt, und somit positiver ist als das Normalpotential für die Oxidation von Wasserstoffperoxid mit  $-0,076$  V.<sup>22-24</sup> Die Rückreaktion, d. h. die Oxidation von Brenzcatechin zu 1,2-Benzochinon ist allerdings auch möglich, da das Redoxpotential von Brenzcatechin bei  $+0,782$  V (pH 14) liegt, gegenüber einem Potential von  $+0,878$  V für die Reduktion von Wasserstoffperoxid im Alkalischen. Da die Potentialdifferenz für die Oxidation von Brenzcatechin mit Wasserstoffperoxid größer ist als für die Reduktion von 1,2-Benzochinon mit Wasserstoffperoxid (Abb. 4), besteht die Gefahr, daß bei einem großen Überschuß an Wasserstoffperoxid die Oxidation die Reduktion zurückdrängt, und somit kein Brenzcatechin entstehen kann. Allerdings hängt der Ablauf der Reaktion nicht nur von den Normalpotentialen der Reaktionspartner ab, sondern auch sehr stark von kinetischen und thermodynamischen Faktoren.

Daß die Carbonylbande im IR-Spektrum des Lackes nach Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Ammoniaklösung aber dennoch verschwindet, läßt zwei Vermutungen zu. Es könnte sein, daß bei dieser Reaktion eine kinetische Kontrolle oder Potentialverhältnisse vorliegen, die eine Reduktion möglich machen, die unter anderen Bedingungen (nur Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid mit Natriumcarbonatlösung) nicht eintritt, oder aber, es handelt sich um einen völlig anderen Mechanismus beim Abbau der Carbonylgruppe. Eine dritte Möglichkeit wäre, daß es sich bei den vorliegenden Carbonylgruppen nicht um 1,2-Benzochinon handelt, sondern beispielsweise um Estergruppen. Diese Ester können einerseits aus 1,2-Benzochinon entstehen, durch einen Mechanismus der von H. Tomioka<sup>25</sup> und Mitarbeitern beschrieben wurde. Es handelt sich um die Photodecarbonylierung von 1,2-Benzochinon zu Cyclopentadienon. Die Reaktion verläuft über ein Bisketen als Zwischenstufe, welches bei Anwesenheit von Alkohol, z. B. Ethanol, zu einem Diester umgesetzt wird (Abb. 5). H. Bettermann und Mitarbeiter<sup>26</sup> verfolgten diese Reaktion IR- und UV-spektroskopisch und konnten ebenfalls die Entstehung eines Diesters in alkoholischer Lösung nachweisen. Diese Reaktion würde auch erklären, warum die für  $\alpha$ -Diketone typische Doppelbande ( $1690$  und  $1667$   $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von Lackfilmen nicht zu finden war. T. Kenjo<sup>15</sup> schreibt dem 1,2-Benzochinon eine Absorption bei  $1715$   $\text{cm}^{-1}$  zu, die aber auch der für cyclische Monoketone typischen Bande bei  $1712$   $\text{cm}^{-1}$  gleichgesetzt werden kann. Allerdings kann das Cyclopentadienon bei Raumtemperatur in einer Diels-Alder-Reaktion dimerisieren. Für das dabei entstehende Dimer wären im IR-Spektrum zwei CO-Streckschwingungen bei  $1769$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1700$   $\text{cm}^{-1}$  charakteristisch. Darüber hinaus können Ester auch durch die Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppen mit möglicherweise im Lacksaft enthaltenen, natürlichen Carbonsäuren entstehen.

Wasserstoffperoxid kann im Alkalischen aufgrund seines  $\alpha$ -Effekts Carbonsäureester in Carbonsäuren überführen. Dabei entsteht aus dem Wasserstoffperoxid ein Peroxidation, das am Carbonylkohlenstoffatom des Esters angreift und unter Abspaltung des Alkohols zur Bildung einer Peroxosäure führt. Diese zerfällt dann in Anwesenheit von weiterem Wasserstoff-

spectra were recorded from the samples before the chemical treatment, using films between potassium bromide windows.

Sample A: hardened for 7 weeks at 90 % rh, room temperature, and daylight, stored for 3 months until treatment

Sample B: hardened for 1 week at 90 % rh, room temperature, and daylight, stored for 4 months until treatment

Sample C: hardened for 1 week at 90 % rh, room temperature, and daylight, stored for 13 months until treatment

#### 4.2 Treatment of the lacquer samples with hydrogen peroxide solution at various pH-values

Hydrogen peroxide can have an oxidizing as well as a reducing effect. The oxidizing property is characteristic, whereas the reducing properties are far less dominant. However, if the reaction partner is a pronounced oxidant, i. e. if it clearly has a more positive standard potential  $E_0$  for its reduction than the hydrogen peroxide for its oxidation, it can be reduced. If its standard potential is more negative, it will be oxidized. Figure 3 shows the oxidation and the reduction of hydrogen peroxide in acid and in alkaline solutions, respectively, and the standard potentials  $E_0$  connected to them.<sup>21</sup>

By treating Japanese lacquer with hydrogen peroxide, carbonyl groups can be reduced or hydroxyl groups can be oxidized depending on the pH-value. Furthermore, an epoxidation is possible, whereby diols are formed from olefinic double bonds and ether groups from Michael systems.

In the case of the 1,2-benzoquinone-group, which has been formed in the lacquer film by the oxidation of urushiol to urushiol-quinone, there might be a reduction of the 1,2-benzoquinone in an alkaline solution (pH 14), as the standard potential of 1,2-benzoquinone is  $-0.044$  V, which is more positive than the standard potential for the oxidation of hydrogen peroxide at  $-0.076$  V.<sup>22-24</sup> However, the reverse reaction, i. e. the oxidation of catechol to 1,2-benzoquinone, is also possible because the oxidation-reduction potential of catechol is  $+0.782$  V (pH 14), compared to a potential of  $+0.878$  V for the reduction of hydrogen peroxide in alkaline solution. As the potential difference for the oxidation of catechol by hydrogen peroxide is greater than for the reduction of 1,2-benzoquinone (fig. 4) by hydrogen peroxide, it might happen that a great excess of hydrogen peroxide favours the oxidation and suppresses the reduction, and thus no catechol can be formed. However, the course of the reaction depends not only on the standard potentials of the reaction components, but also very largely on kinetic and thermodynamic factors.

The disappearance of the carbonyl band in the IR-spectrum after treatment with hydrogen peroxide and ammonia solution permits two assumptions: It might be that there is a kinetic control or a relation of potentials for these reactions enabling a reduction, which does not take place under other conditions (only hydrogen peroxide or hydrogen peroxide with sodium carbonate solution), or else there is an entirely different mechanism for the decomposition of the carbonyl group. A third possibility might be that the carbonyl groups in the present case are not 1,2-benzoquinone, but for instance ester groups. These esters may be formed from 1,2-benzoquinone by a mechanism described by H. Tomioka<sup>25</sup> and collaborators. It is the photodecarbonylation of 1,2-benzoquinone to cyclopentadienone. The reaction runs via a bis-ketene as intermediate, which in the presence of alcohol (e. g. ethanol) is converted to a diester (fig. 5). H. Betterman and collaborators<sup>26</sup> traced this reaction IR- and UV-spectroscopical-



### 4.2.3 用碳酸钠/过氧化氢溶液处理

用于处理的老化剂由 1 份 30 % 的过氧化氢和 1 份 10 % 的碳酸钠溶液组成, pH 值为 12。漆样碎片放入上述混合液中, 保持 3-4 个月。期间, 漆层没有发生溶解, 漆膜颜色也无变化。接着用去离子水清洗, 并在干燥箱中 120° C 干燥后, 测定其红外光谱。

### 4.3 红外谱图的综评

因为用过氧化氢/氨水溶液处理过的漆膜所发生的变化最大、溶解程度也较大, 因此, 不难预料经过这种方法处理的漆样与未经处理的漆样相比, 红外光谱的变化也最大。事实的确如此, 除非漆层还没有被广泛的溶解。已经过处理, 但仍然稳定、 仍旧较厚的漆层, 其红外光谱与未经处理的漆样的光谱基本相似。但此时, 已可以看出羰基吸收范围有轻微的变化, 经更长时间处理后, 这种变化也就更加明显。因而, 只有用促进溶解的方法, 才能使漆样的光谱发生较大的变化, 最终达到与原始的陶俑底层的光谱相似。用过氧化氢 / 碳酸钠以及单独用过氧化氢处理过的漆膜, 其红外光谱呈现出了明显的变化, 尤其是在 1500  $\text{cm}^{-1}$  和 1750  $\text{cm}^{-1}$  区间。由此可以得出以下推论: 根据反应体系的 pH 值, 过氧化氢溶液将与漆的聚合物结构中的不同基团起化学反应, 或者说将有不同的反应机理。

#### 4.3.1 用过氧化氢/氨水溶液处理过的试样的红外光谱

上文已提过, 用过氧化氢/氨水溶液处理过的漆样的光谱与未处理漆样的光谱相比, 显出了很大的变化。在 OH 伸缩振动范围, 原来宽而光滑的吸收带变得更强、更窄, 谱图中的 3430-3444  $\text{cm}^{-1}$  范围显现出一个醒目的吸收峰。此外, 在 3250  $\text{cm}^{-1}$  处还产生了一个弱的肩峰, 这在试样 A 的光谱中最为明显。CH<sub>2</sub>-和 CH<sub>3</sub>-基团的 CH 伸缩振动在 2927  $\text{cm}^{-1}$  和 2855  $\text{cm}^{-1}$  两处的吸收与 OH 吸收相比, 显得更弱了。特别的是试样 B 的光谱, 在 2500  $\text{cm}^{-1}$  以上范围, 与原始底层的光谱完全相同。在 C=O 伸缩振动的吸收范围, 位于 1722  $\text{cm}^{-1}$  处 ( $\alpha$ -二酮或不饱和酯类) 和 1678  $\text{cm}^{-1}$  处 ( $\alpha, \beta$ -不饱和酮类) 的吸收带, 随着漆样的不断溶解而逐渐消失。造成这些吸收带消失的那些反应在本文 4.2 部分已讨论过了。需要进一步说明的是, 酮类吸收带消失这一现象, 可被看成是还原反应的表征。然而, 试样 A 和 C

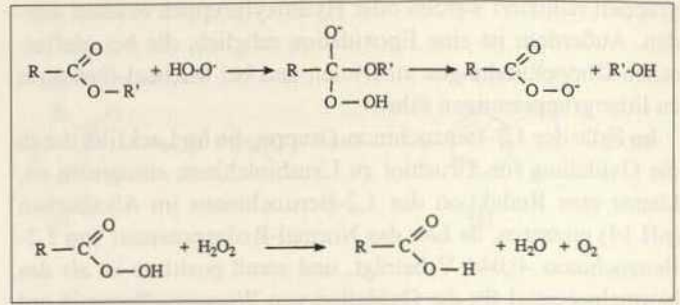


Abb. 6. Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Ester

Fig. 6. Reaction of hydrogen peroxide with ester

图 6. 过氧化氢与酯的反应

的羰基吸收带尚未完全消失, 还可以透过在 1610-1660  $\text{cm}^{-1}$  范围 (芳香基团或烯基) C=C 伸缩振动吸收的宽宽的肩峰辨认出来。但是试样 B 却完全老化了, 在相应的范围只存在着 C=C 伸缩振动的吸收, 显现出与原始底层相同的三角形吸收带。至于 1500  $\text{cm}^{-1}$  以下范围, 只是吸收强度有所增加, 吸收位置几乎未变。在处理过的试样 A 和试样 B 的光谱中, 只有 1371  $\text{cm}^{-1}$  处 (CH-或 OH-的弯曲振动吸收) 的吸收带不复存在, 只留下一个宽肩峰。在充分老化了的试样 B 的光谱中, 1390  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个新的弱吸收, 它可能是源于自由羟基 (OH-).

总之, 处理过的试样 B 和原始底层 B8 的红外光谱形成了最佳对照, 两者几乎完全相同。试样 A 和试样 C 的光谱与原始底层的差异仅仅是由于试样没有充分地老化。

#### 4.3.2 用过氧化氢处理的试样的红外光谱

经用过氧化氢处理过的试样的光谱与未处理过的试样的光谱相比, 最主要的差异是位于 1718-1724  $\text{cm}^{-1}$  之间的羰基吸收增强了。由此, 可以推论: 在中性条件下过氧化氢溶液, 对漆起氧化作用, 并且强有力地促进了业已开始的氧化反应。分别位于 1674  $\text{cm}^{-1}$  (试样 A) 和 1678  $\text{cm}^{-1}$  (试样 B) 两个吸收带的消失, 表明  $\alpha, \beta$ -不饱和酮已被氧化为  $\alpha$ -二酮。不饱和侧链的氧化反应, 还可以由大约位于 1625  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=C 伸缩振动吸收的减弱而得到印证。在低于 1500  $\text{cm}^{-1}$  和高于 1750  $\text{cm}^{-1}$  的范围, 吸收带的位置和强度均看不出有什么变化。



peroxid unter Sauerstoffabgabe zur Carbonsäure (Abb. 6). Sollten also im Japanlack Estergruppen vorhanden sein, so würden diese bei einer Behandlung mit Wasserstoffperoxid im Alkalischen in Carbonsäuren überführt werden. Der Mechanismus dieser Reaktion ist der gleiche wie bei der Reaktion von Carbonsäureestern mit Hydroxylamin oder Hydrazin im Alkalischen. Auch bei diesen Reaktionen entstehen unter dem Einfluß der Base Anionen, die einen starken  $\alpha$ -Effekt aufweisen. Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Hydroxylamin wird unter Punkt 5 unter dem Stichwort Hydroxamsäuretest ausführlich beschrieben.

#### 4.2.1 Behandlung mit Ammoniaklösung/Wasserstoffperoxidlösung

Die ausgehärteten Lackschichten wurden für mehrere Tage in einer Mischung aus konzentrierter Ammoniaklösung und 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung (1:1) aufbewahrt. Dabei trat eine starke Schaumentwicklung auf, die als Hinweis auf eine reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids gesehen werden kann. Die Lackstücke begannen sich dabei langsam aufzulösen, wodurch sich die Lösung gelb färbte. Für die folgenden Untersuchungen war es nun wichtig, die Lackproben genau zu dem Zeitpunkt aus der Lösung zu entfernen, in dem sie schon vollkommen von der Reaktionslösung durchdrungen waren, aber noch als zusammenhängender Film zu erkennen waren. Es war dann genau der Punkt erreicht, zu dem das IR-Spektrum der Probe die größte Übereinstimmung mit dem der Originalgrundierung aufweist. Die Lackproben waren dann allerdings schon so dünn und empfindlich, daß sie bei der geringsten Berührung z. B. mit einer Pinzette zerrissen. Um die Reaktion abzubrechen, wurden die Lackproben vorsichtig mit Wasser gewaschen und für die Aufnahme von IR-Spektren auf einem Objektträger bei 120°C getrocknet. Lackproben, die noch weiterbehandelt werden sollten, verblieben im Wasser.

#### 4.2.2 Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung

Hierbei erfolgte die Behandlung der Lackfilme mit Wasserstoffperoxid in neutralem Medium. Die ausgehärteten Lackfilme wurden in 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung ca. zwei Wochen aufbewahrt, bis die anfängliche geringe Blasenbildung

ly and could also prove the formation of a diester in alkaline solution. This reaction would also explain why the double band, typical for  $\alpha$ -diketones (1690 and 1667  $\text{cm}^{-1}$ ), could not be found in the IR-spectrum of lacquer films. T. Kenjo<sup>15</sup> attributes an absorption at 1715  $\text{cm}^{-1}$  to 1,2-benzoquinone, which can also be interpreted as the typical band at 1712  $\text{cm}^{-1}$  of cyclic monoketones. However, the cyclopentadienone can dimerize at room temperature in a Diels-Alder-reaction. For the dimer formed this way, two CO-stretching vibrations in the IR-spectrum at 1769  $\text{cm}^{-1}$  and 1700  $\text{cm}^{-1}$  would be characteristic. Furthermore, esters can also be formed by the reaction of phenolic hydroxyl groups with natural carboxylic acids, which perhaps are contained in the lacquer sap.

Hydrogen peroxide can convert carboxylic esters to carboxylic acids in alkaline solution due to its  $\alpha$ -effect. This reaction begins with the formation of a peroxide anion from hydrogen peroxide, which attacks the carbonyl carbon atom of the ester and leads to the formation of a peroxy-acid after separating the alcohol. In the presence of hydrogen peroxide the peroxy-acid then decomposes forming a carboxylic acid and oxygen (fig. 6). The mechanism of this reaction is the same as for the reaction of carboxylic esters with hydroxylamine or hydrazine in alkaline solutions. In these reactions, anions showing a strong  $\alpha$ -effect are also formed under the influence of the base. The reaction of carboxylic esters with hydroxylamine will be discussed in detail in section 5 'hydroxamic acid test'. So if there were ester groups in the Japanese lacquer, they would be transformed into carboxylic acids when treated with hydrogen peroxide in alkaline solutions.

#### 4.2.1 Treatment with ammonia/hydrogen peroxide solution

The hardened lacquer layers were kept in a mixture of concentrated ammonia solution and 30 % hydrogen peroxide solution (1:1) for several days. There was intensive production of gas, which can be seen as an indication of a reducing effect of the hydrogen peroxide. The lacquer samples slowly began to dissolve, turning the solution yellow. For the following investigations it was important to take the lacquer samples out of the solution exactly at the moment that they were already completely filled with the reaction solution, but still could be recognized as intact layers. Thus the exact point was reached when the IR-spectrum of the sample showed the best comparison with the spectrum of the original priming coat. At this stage, the lacquer samples were already so flimsy and sensitive that they were destroyed by the slightest touch, e. g. with tweezers. In order to stop the reaction, the lacquer samples were carefully washed with water and dried on slides at 120°C in a drying box. Lacquer samples which were still to be treated remained in the water.

#### 4.2.2 Treatment with 30 % hydrogen peroxide solution

Here the lacquer films were treated with hydrogen peroxide at neutral pH. The hardened lacquer films were kept in 30% hydrogen peroxide for about two weeks, until the slight bubbling had stopped. At that point a dissolution of the films could not yet

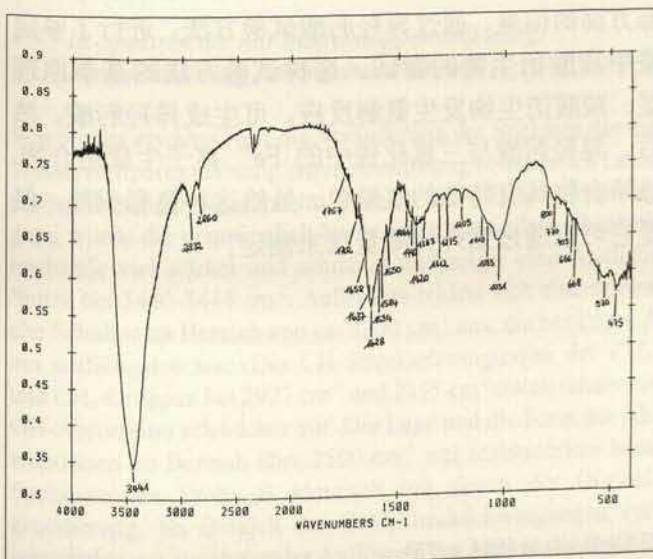


Abb. 7. IR-Spektrum der Originalgrundierung

Fig. 7. IR-spectrum of the original priming coat

图 7. 原始底层的红外光谱





Die Herren Zhon Tie, Zhang Zhijun, He Fan und Frau Ulrike Ring bei Dokumentationsarbeiten in Lintong

Mr. Zhon Tie, Mr. Zhang Zhijun, Mr. He Fan and Mrs. Ulrike Ring at documentation works in Lintong

周铁、张志军、何帆三位先生和乌丽克·林恩女士在临潼进行观察记录

#### 4.3.3 用过氧化氢/碳酸钠溶液处理过的试样的红外光谱

用过氧化氢/碳酸钠溶液处理过的漆层的红外光谱所产生的变化,基本上都小于过氧化氢/氨水溶液处理过的漆层光谱,但变化趋势是一致的。从谱图的基本情况来看,它们具有本质上相同的反应。但随着 pH 值的降低,这些反应的速率也降了下来。有所不同的是,大约在  $1078-1080\text{ cm}^{-1}$  范围的吸收带更弱,以及在  $1024\text{ cm}^{-1}$  处(试样 A)和  $1011\text{ cm}^{-1}$  处(试样 B)分别出现了新的吸收。

#### 5. 异羟肟酸试验<sup>27</sup>

在所有的日本漆膜的红外光谱中,根据漆膜成膜后的时限,在  $1715\text{ cm}^{-1}$  和  $1725\text{ cm}^{-1}$  区间存在着不同强度的羟基吸收带。即使在新漆层的光谱中,就已出现了位于  $1715\text{ cm}^{-1}$  处的漆酚的 O-苯醌基团特征吸收。T. Kenjo<sup>15</sup> 在一份关于漆膜硬化的详细报告中

所述。硬化约 16 天以后,  $1725\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带出现了,随着漆膜的不断老化,该吸收带变得更宽、更强。Kenjo 认为,这是由于漆酚不饱和侧链的氧化而生成的  $\alpha, \beta$ -二酮和醛基或者其它基团的羰基所致。可是,通常苯醌的吸收带和羰基的吸收带都很宽,这样一来就很难区分彼此。为了得到有关羟基吸收带的属源方面的信息,通过异羟肟酸试验方法,进行了鉴定漆中羧酸衍生物的尝试。这种试验方法的基本原理是:羧酸衍生物发生氨解反应,可生成异羟肟酸,然后,异羟肟酸与三氯化铁中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子生成络合物,该络合物具有特殊的红紫色。虽然这种色彩很淡,但是它可以通过紫外光测量仪来测定。

27 ORGANIKUM 1984, p. 733.



aufgehört hatte. Eine Auflösung der Filme war zu diesem Zeitpunkt noch nicht zu erkennen, jedoch waren die dunkelbraunen Lackfilme gequollen und weißlich verfärbt. Sie wurden gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120°C im Trockenschrank eine Stunde getrocknet. Anschließend wurden IR-Spektren aufgenommen.

#### 4.2.3 Behandlung mit Natriumcarbonatlösung/Wasserstoffperoxidlösung

Bei der Behandlung diente eine Mischung aus je einem Teil 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung und 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung, in der ein pH-Wert von 12 vorliegt, als Alterungsreagenz. Die Lackstücke verblieben 3-4 Monate in der Mischung, wobei keine Auflösung der Schichten eintrat. Auch die Farbe der Lackfilme veränderte sich nicht. Nachdem sie mit destilliertem Wasser gewaschen und eine Stunde bei 120°C getrocknet worden waren, wurden von den Lackstücken IR-Spektren aufgenommen.

#### 4.3 Auswertung der IR-Spektren

Da sich die Lackfilme bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung am stärksten auflösten und veränderten, war auch zu erwarten, daß die IR-Spektren von unbehandeltem (Abb. 8 a) und behandeltem Lack (Abb. 8 b) am stärksten voneinander abwichen. Das war auch der Fall; allerdings nur, wenn die Auflösung der Lackschicht sehr weit fortgeschritten war. Bei einem Lackfilm, der noch relativ dick und stabil war, entsprach das Spektrum noch weitgehend dem der unbehandelten Probe. Es ließen sich jedoch schon geringe Veränderungen im Bereich der Carbonylabsorption erkennen, die bei andauernder Behandlung der Probe immer deutlicher wurden. Erst mit fortschreitender Auflösung traten massive Veränderungen im Spektrum auf, bis es schließlich mit dem IR-Spektrum der Originalgrundierung (Abb. 7) der Tonkrieger nahezu übereinstimmte. Die Filme, die mit Wasserstoffperoxidlösung/Natriumcarbonatlösung und nur mit Wasserstoffperoxidlösung behandelt wurden, zeigten auch ohne Auflösung in ihren Spektren deutliche, unterschiedliche Veränderungen, besonders im Bereich zwischen 1550  $\text{cm}^{-1}$  und 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Dies läßt den Schluß zu, daß die Wasserstoffperoxidlösung abhängig vom pH-Wert an unterschiedlichen Stellen der polymeren Struktur angreifen konnte bzw. unterschiedliche Mechanismen des Angriffs vorlagen.

##### 4.3.1 IR-Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung behandelten Proben

Wie bereits erwähnt, war die Veränderung der Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung behandelten Lackproben besonders massiv. Im Bereich der OH-Streckschwingung wurde die ursprünglich breite und abgerundete Absorptionsbande viel stärker und schmaler und zeigte eine deutliche Spitze bei 3430-3444  $\text{cm}^{-1}$ . Außerdem bildete sich eine schwache Schulter im Bereich von ca. 3250  $\text{cm}^{-1}$  aus, die bei Probe A am auffälligsten war. Die CH-Streckschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei 2927  $\text{cm}^{-1}$  und 2855  $\text{cm}^{-1}$  traten relativ zur OH-Absorption schwächer auf. Die Lage und die Form der Absorptionen im Bereich über 2500  $\text{cm}^{-1}$  war insbesondere beim Spektrum der Probe B identisch mit denen der Originalgrundierung. Im Bereich der C=O-Streckschwingungen verschwanden mit zunehmender Auflösung des Lackes die Banden

be determined, but the dark brown lacquer films were swollen and changed to a whitish colour. Then they were thoroughly washed with deionized water and dried for one hour at 120°C in a drying box. After that IR-spectra were recorded.

#### 4.2.3 Treatment with sodium carbonate/hydrogen peroxide solution

For the treatment an ageing reagent was used consisting of one part of 30% hydrogen peroxide and one part of 10% sodium carbonate solution at a pH-value of 12. The lacquer fragments remained in the mixture for 3-4 months, during which time no dissolution of the layers took place. Also the colour of the lacquer films did not change. After washing with deionized water and drying at 120°C in a drying box, IR-spectra were recorded from the lacquer fragments.

#### 4.3 Evaluation of the IR-spectra

Since the biggest changes and most extensive dissolution of the lacquer films happened when treated with hydrogen peroxide/ammonia solution, one could expect the biggest change in the spectra of the lacquer treated by that method as compared to the untreated lacquer. Indeed, this was the case, but only when the dissolution of the lacquer layer had progressed extensively. The spectrum of a lacquer film which was still thick and stable was almost similar to that of an untreated sample. However, one could already recognize slight changes in the region of the carbonyl-absorption, which became more clear after a longer treatment. Only with advanced dissolution did the spectra change severely until finally they were almost equal to the IR-spectrum of the original priming coat of the terracotta warriors. The films which were treated with hydrogen peroxide/sodium carbonate and with hydrogen peroxide only showed clear changes in their spectra, especially in the region between 1550  $\text{cm}^{-1}$  and 1750  $\text{cm}^{-1}$ . This permits the conclusion that, depending on the pH-value, the hydrogen peroxide solution could attack various regions of the polymer structure or that there were different mechanisms of attack.

##### 4.3.1 IR-spectra of the samples treated with hydrogen peroxide/ammonia solution

As already mentioned, the spectra of the samples treated with hydrogen peroxide/ammonia solution showed large changes as compared to the spectra of untreated lacquer. In the region of the OH-stretching vibration, the originally broad and round absorption band became much stronger and more narrow, showing a clear peak at 3430-3444  $\text{cm}^{-1}$ . In addition, a weak shoulder was formed in the region of 3250  $\text{cm}^{-1}$ , which was most conspicuous for sample A. The CH-stretching vibrations of the  $\text{CH}_2$ - and  $\text{CH}_3$ -groups at 2927  $\text{cm}^{-1}$  and 2855  $\text{cm}^{-1}$  were weaker compared to the OH-absorption. The position and the shape of the absorption in the region above 2500  $\text{cm}^{-1}$ , especially for the spectrum of sample B, was identical with the original priming coat. In the region of the C=O-stretching vibration the bands at 1722  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ -diketone or unsaturated esters) and 1678  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone) disappeared progressively, when the dissolution of the lacquer continued. The reactions which might be responsible for the disappearance were discussed in section 4.2. The fact that the ketone band also disappeared can be seen as an in-



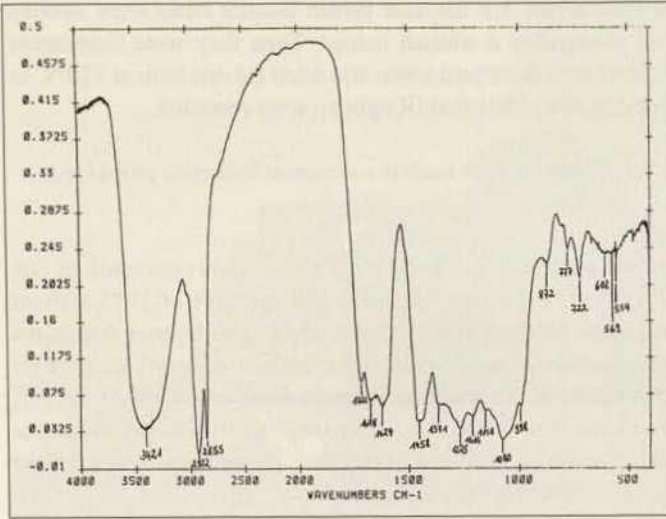


Abb. 8 a. IR-Spektrum der unbehandelten Probe B

Fig. 8 a. Ir-spectrum of the untreated sample B

图 8 a. 未处理的试样 B 的红外光谱

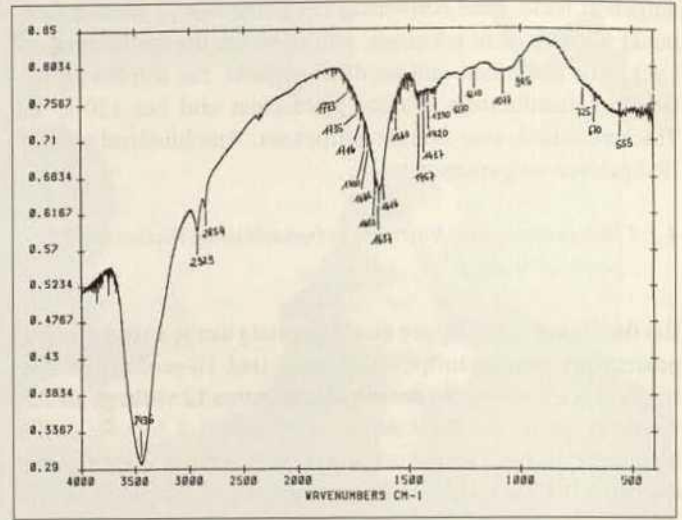


Abb. 8 b. IR-Spektrum der mit Wasserstoffperoxid-/Ammoniaklösung behandelten Probe B

Fig. 8 b. IR-spectrum of sample B after treatment with hydrogen peroxide solution/ammonia solution

图 8 b. 用过氧化氢溶液/氨水溶液处理过的试样 B 的红外光谱

## 5.1 漆样制备

- 试样 1. 过滤生漆汁，加热至 100°C。在 80 % rh、约 20°C、日光条件下硬化三天。
- 试样 2. 过滤，用甲醛处理；在 80 % rh、约 20°C、日光条件下硬化 24 小时。
- 试样 3. 过滤，脱水，用甲醛处理；在 80 % rh、约 20°C、日光条件下硬化 24 小时。
- 试样 4. 过滤，在 80 % rh、约 25°C、日光条件下硬化 7 周。
- 试样 5. 过滤，在 80 % rh、约 25°C、黑暗条件下硬化 7 周。
- 试样 6. 过滤，在 80 % rh、约 25°C、日光条件下硬化 7 周。

## 5.2 紫外光度测定

异羟肟酸试验分两组进行，试样 1, 2 及试样 3 为一组，同时处理。然后再处理试样 4, 5, 6。两组中都增加了一个空白试验。空白样的紫红光谱用作试样光谱的参照。加入氯化铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 溶液后，试样 1 显出浅的红—棕色，试样 3 则显出很有特点红色，试样 2 为肉眼观察不出的红色。对于样品 4 和 5，测试溶液显然是淡红色的，但对于样品 6，仅能看到棕色。对照空白检测得到的光谱，样品溶液的红颜色能从样品光谱最大吸收的长波区域被观察到。此峰值越

bei 1722  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha, \beta$ -Diketon oder ungesättigte Ester) und bei 1678  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton). Die dazu führenden, möglichen Reaktionen wurden unter Punkt 4.2 erläutert. Daß auch die Keton-Bande verschwand, könnte als Indiz für eine Reduktion gesehen werden. Während bei den Proben A und C die Carbonylbanden noch nicht völlig verschwunden waren, sondern noch als verbreiterte Schulter an der Bande der C=C-Streckschwingung bei 1610-1660  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat und Alken) zu erkennen waren, war die Alterung bei Probe B vollständig. Hier war nur noch die Absorption der C=C-Streckschwingung zu finden, die als Bande mit dreieckiger Form, wie im Spektrum der Originalgrundierung, auftrat. Bei Absorptionen unterhalb von 1500  $\text{cm}^{-1}$  nahmen nur die Intensitäten der Banden ab, die Lage blieb weitgehend unverändert. Lediglich die Absorptionsbande bei ca. 1371  $\text{cm}^{-1}$  (CH- oder OH-Deformationsschwingung) war in den Spektren der behandelten Proben A und C nicht mehr zu finden, sondern nur noch eine breite Schulter. Im Spektrum der vollständig gealterten Probe B trat wieder eine schwache Absorption bei 1390  $\text{cm}^{-1}$  auf, die ein Hinweis auf freie OH-Gruppen sein kann.

Insgesamt bestand zwischen den Spektren der behandelten Probe B und der Originalgrundierung (Probe B8) die größte Übereinstimmung. Sie waren annähernd identisch. Die Abweichungen, die die Spektren der Proben A und C gegenüber dem Spektrum der Originalgrundierung aufwiesen, lagen ausschließlich an der nicht vollständigen Alterung der Proben.

### 4.3.2 IR-Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung behandelten Proben

Der auffälligste Unterschied zwischen den Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung behandelten Proben und den Spektren der unbehandelten Lackfilme war eine deutliche Verstärkung der bei 1718-1724  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Carbonylbande. Das läßt



den Schluß zu, daß die Wasserstoffperoxidlösung in neutralem Medium oxidierend auf den Lack wirkte und bereits vorliegende Oxidationsreaktionen stark beschleunigte. Daß die Bande bei  $1674\text{ cm}^{-1}$  (Probe A) bzw.  $1678\text{ cm}^{-1}$  (Probe B) verschwand, deutet darauf hin, daß die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketone zu  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diketonen oxidiert wurden. Eine Oxidation der ungesättigten Seitenkette zeigte sich auch in einer Abschwächung der Absorption der C=C-Streckschwingung bei ca.  $1625\text{ cm}^{-1}$ . In den Bereichen unter  $1550\text{ cm}^{-1}$  und über  $1750\text{ cm}^{-1}$  waren keine Veränderungen der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden zu erkennen.

#### 4.3.3 IR-Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung/Natriumcarbonatlösung behandelten Proben

Insgesamt waren die Veränderungen in den Spektren nach Behandlung der Lackfilme mit Wasserstoffperoxidlösung/Natriumcarbonatlösung zwar wesentlich geringer als nach Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung, doch war die Tendenz die gleiche. Es schienen weitgehend die gleichen Reaktionen abzulaufen, die jedoch durch den niedrigeren pH-Wert verlangsamt wurden. Einzige Abweichungen waren die Abschwächung der Banden bei ca.  $1078$ - $1080\text{ cm}^{-1}$  und das Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei  $1024\text{ cm}^{-1}$  (Probe A) bzw.  $1011\text{ cm}^{-1}$  (Probe B)

### 5. Hydroxamsäuretest<sup>27</sup>

In allen IR-Spektren von Japanlackfilmen tritt je nach Alter der Lackschicht eine mehr oder minder starke Carbonylbande zwischen  $1715$  und  $1725\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Absorption bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  erscheint bereits bei sehr jungen Lackschichten und ist charakteristisch für eine o-Benzochinon-Gruppe, die im Urushiolchinon auftritt. Wie T. Kenjo<sup>15</sup> in einer ausführlichen Arbeit über die Aushärtung von Lackfilmen beschreibt, tritt etwa nach dem 16. Tag der Aushärtung eine Absorption im Bereich von  $1725\text{ cm}^{-1}$  auf, die mit zunehmendem Alter des Lackes stärker und breiter wird. Kenjo schreibt sie der Entstehung von  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diketon-, Aldehyd- und anderer Carbonylgruppen durch Oxidation der ungesättigten Seitenketten des Urushiol zu. In den meisten Fällen treten die Benzochinonbande und die Carbonylbande jedoch verbreitert auf und sind somit schlecht voneinander zu unterscheiden. Um nun genauere Aussagen über die Herkunft der Carbonylbande machen zu können, wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe des Hydroxamsäuretests eventuell vorhandene Carbonsäurederivate, z. B. Ester, nachzuweisen. Hierbei wird eine Aminolyse des Carbonsäurederivates durchgeführt, wobei eine Hydroxamsäure entsteht, die mit Eisen(III)chloridlösung einen Komplex bildet, der durch eine rote bis violette Färbung zu erkennen ist (Abb. 70). Auch wenn diese Färbung sehr schwach ist, kann sie mit Hilfe einer UV-Messung nachgewiesen werden.

#### 5.1 Vorbereitung der Lackproben

- Probe 1: filtrierter Rohlack, auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, bei 80 % rF, ca.  $20^\circ\text{C}$  und Tageslicht drei Tage ausgehärtet
- Probe 2: filtrierter Rohlack, mit Formaldehyd behandelt, bei 80 % rF, ca.  $20^\circ\text{C}$  und Tageslicht 24 Stunden ausgehärtet
- Probe 3: filtrierter, entwässerter Rohlack, mit Formaldehyd behandelt, bei 80 % rF, ca.  $20^\circ\text{C}$  und Tageslicht 24 Stunden ausgehärtet

dication for a reduction. Whereas the carbonyl bands of the samples A and C had not yet disappeared completely but still could be recognized as broad shoulders of the bands of the C=C-stretching vibration at  $1610$ - $1660\text{ cm}^{-1}$  (aromate and alkene), the ageing of sample B was complete. Here only the absorption of the C=C-stretching vibration was still present, which appeared as a triangular shaped band as in the spectrum of the original priming coat. For absorptions below  $1500\text{ cm}^{-1}$  only the intensities of the bands increased but the positions remained almost unchanged. Only the absorption band at  $1371\text{ cm}^{-1}$  (CH- or OH-deformation vibration) could no longer be found in the spectra of the treated samples A and C, rather there was only a broad shoulder. In the spectrum of the fully aged sample B a weak absorption at  $1390\text{ cm}^{-1}$  appeared, which can be a reference for free OH-groups.

Generally, the best comparison was between the spectra of the treated sample B and the original priming coat B8. They were nearly identical. The deviations of the spectra of samples A and C from the spectrum of the original priming coat were only due to the incomplete ageing of the samples.

#### 4.3.2 IR-spectra of the samples treated with hydrogen peroxide

The most dominating difference between the spectra of the samples treated with hydrogen peroxide and the spectra of the untreated lacquer films was an increased intensity of the carbonyl band at  $1718$ - $1724\text{ cm}^{-1}$ . It can be concluded therefore that the hydrogen peroxide solution worked as an oxidant on the lacquer at neutral conditions and strongly accelerated the oxidation reactions which had already begun. The disappearance of the band at  $1674\text{ cm}^{-1}$  (sample A) and  $1678\text{ cm}^{-1}$  (sample B) respectively indicates that the  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones were oxidized to  $\alpha$ ,  $\beta$ -diketones. An oxidation of the unsaturated side chain was also indicated by a decrease of the absorption of the C=C-stretching vibration at about  $1625\text{ cm}^{-1}$ . In the regions below  $1550\text{ cm}^{-1}$  and above  $1750\text{ cm}^{-1}$ , no changes of the positions and the intensities of the absorption bands could be observed.

#### 4.3.3 IR-spectra of the samples treated with hydrogen peroxide/sodium carbonate solution

The changes of the spectra after the treatment of the lacquer layers with hydrogen peroxide/sodium carbonate solution were basically less than after the treatment with hydrogen peroxide solution/ammonia solution, but the tendency was the same. Fundamentally there seemed to be essentially the same reactions, but they were slowed down by the low pH-value. The only deviations were the weaker bands at about  $1078$ - $1080\text{ cm}^{-1}$  and the appearance of a new absorption band at  $1024\text{ cm}^{-1}$  (sample A) and  $1011\text{ cm}^{-1}$  (sample B).

### 5. Hydroxamic acid test<sup>27</sup>

In all IR-spectra of Japanese lacquer films there is a more or less strong carbonyl band between  $1715\text{ cm}^{-1}$  and  $1725\text{ cm}^{-1}$ , depending on the age of the lacquer layer. The absorption at  $1715\text{ cm}^{-1}$  already appears for new lacquer layers and is characteristic for an o-benzoquinone-group of the urushiol. As T. Kenjo<sup>15</sup> describes in a detailed work on the hardening of lacquer films, after about 16 days of hardening an absorption in the region of  $1725\text{ cm}^{-1}$  appears, which becomes stronger and broader with



Probe	Zusatz	An- teil	Farbveränderung	Konsistenzveränderung beim Aufstreichen im Vergleich zum Verhalten von reinem Rohlack	Geschwindigkeit der Aushärtung 48-60 h, 90 % rF <i>speed of hardening</i> 48-60 h, 90 % rh 硬化速度 48-60 h, 90 % rh
sample 标本号	additive 添加剂	per- cen- tage 成分	colour change 颜色的变化	change of consistency during spreading as compared to the behaviour of pure raw lacquer 涂抹时稠度的变化, 与纯生漆相比	
01	Natriumhydrogencarbonat <i>sodium hydrogencarbonate</i> 碳酸氢钠	1 %	rötlicher <i>more reddish</i> 更红	sehr schnell zäher <i>very quickly more viscous</i> 很快变韧	+++
02	Natriumhydrogencarbonat/ Wasser <i>sodium hydrogencarbonate/ water</i> 碳酸氢钠 / 水	1 %/ 9 %	rötlicher  <i>more reddish</i>  更红	geschmeidiger  <i>more flexible</i>  更柔软	--
03	Azobisisobutyronitril (AIBN) <i>azobisisobutyronitril e(AIBN)</i> 偶氮异丁腈	1 %	dunkler, rötlicher <i>darker, more reddish</i> 更暗、更红	sehr schnell zäher <i>very quickly more viscous</i> 很快变韧	+++
04	Rohlack ohne Zusatz <i>raw lacquer without additive</i> 生漆无添加剂	---	hellbeige, gelblich <i>bright beige, yellowish</i> 浅米色, 浅黄	geschmeidig, viskos (wie Honig) <i>flexible, viscous (like honey)</i> 柔软, 粘稠, 如蜂蜜	
05	Ammoniak 25 % <i>ammonia 25 %</i> 氨溶液 25 %	10 %	weißlich, grau <i>whitish, grey</i> 发白、灰色	sehr langsam zäher <i>very slowly more viscous</i> 很慢变韧	---
06	Resorcin <i>resorcinol</i> 间苯二酚	1 %	heller <i>brighter</i> 更明亮	schnell zäher <i>quickly more viscous</i> 较快变韧	++
07	Ascorbinsäure <i>ascorbic acid</i> 抗坏血酸	1 %	---	---	/
08	Natriumhydrogensulfat <i>sodium hydrogensulfate</i> 硫酸氢钠	1 %	---	---	/
09	Piperidin <i>piperidine</i> 胺氮杂环	5 %	sehr dunkel, grauer <i>very dark, more grey</i> 很暗、更灰	zunehmend zäher <i>more and more viscous</i> 韧性递加	+
10	Ameisensäure <i>formic acid</i> 蚁酸	5 %	gelblicher, trüber <i>yellowish and cloudy</i> 更黄、更浊	flüssiger <i>more liquid</i> 更呈液态	-
11	Natriumcarbonat <i>sodium carbonate</i> 碳酸钠	1 %	---	---	/
12	$\beta$ -Picolin <i><math>\beta</math>-picoline</i> 甲基吡啶	3 %	gelber, heller, trüber <i>more yellow, brighter, more cloudy</i> 更黄、更明亮、更浊	zunehmend zäher <i>more and more viscous</i> 韧性递加	/
13	Nicotinsäure <i>nicotinic acid</i> 烟碱性酸	1 %	rötlicher, grauer <i>more reddish and grey</i> 更红、更灰	schnell zäher <i>quickly more viscous</i> 较快变韧	-
14	Essigsäure <i>acetic acid</i> 醋酸	5 %	heller, gelber, trüber <i>brighter, more yellow, more cloudy</i> 更明亮、更黄、更浊	flüssiger <i>more liquid</i> 更呈液态	--

Tab. 1. Zugesetzte Chemikalien und Veränderungen

Tab. 1. Additives and changes in lacquer

表 1. 化学添加剂和变化



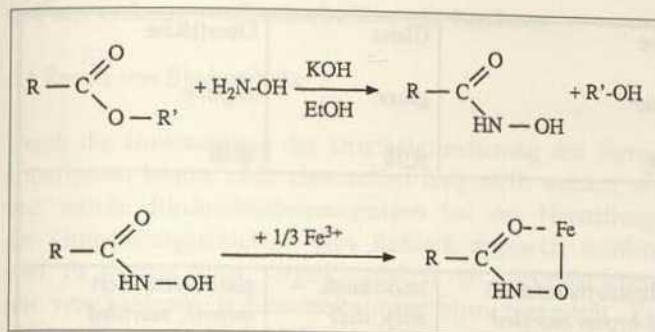


Abb. 9. Hydroxamsäuretest

Fig. 9. Hydroxamic acid test

图 9. 羟肟酸试验

Probe 4: filtrierter Rohlack, bei 80 % rF, ca. 25°C und im Sonnenlicht sieben Wochen ausgehärtet

Probe 5: filtrierter Rohlack, bei 80 % rF, ca. 25°C und im Dunkeln sieben Wochen ausgehärtet

Probe 6: filtrierter Rohlack, bei 80 % rF, ca. 25°C und Tageslicht sieben Wochen ausgehärtet

## 5.2 UV-Messung

Der Hydroxamsäuretest wurde in zwei Gruppen durchgeführt, wobei die Proben 1, 2 und 3 gleichzeitig behandelt wurden und die Proben 4, 5 und 6 ebenso. Für beide Gruppen wurde ein eigener Blindversuch durchgeführt, dessen UV-Spektrum als Vergleich für die dazugehörigen UV-Spektren der Proben diente. Die Probelösungen waren nach Zugabe von Eisen(III)chloridlösung bei Probe 1 schwach rötlich-braun und bei Probe 3 deutlich rötlich gefärbt. Probe 2 zeigte keine erkennbare Rotfärbung. Bei den Proben 4 und 5 färbte sich die Probelösung erkennbar rötlich, während bei Probe 6 nur eine bräunliche Verfärbung festgestellt werden konnte.

Aus einer langwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums im Spektrum der Probe gegenüber dem Absorptionsmaximum im Spektrum des Blindversuches, ist eine Rotfärbung der Probelösung zu erkennen. Je weiter das Maximum zu höheren Wellenlängen verschoben ist, um so größer ist der Rotanteil in der Farbe der Lösung. Mit Ausnahme von Probe 2, bei der keine Rotfärbung auftrat, sind bei allen anderen Proben die Absorptionsmaxima zwischen 7 nm und 17 nm rotverschoben. Daraus läßt sich schließen, daß in allen diesen Proben beim Hydroxamsäuretest eine Hydroxamsäure entstanden ist, die mit der Eisen(III)chloridlösung einen rötlichen Komplex bildete. Dies wiederum ist nur möglich, wenn in den Lackfilmen Carbonsäurederivate vorhanden sind. Wie bereits erwähnt, kann es sich bei den Carbonsäurederivaten um Ester handeln, die sich aus Brenzcatechin (Urushiol) und eventuell vorhandenen Carbonsäuren gebildet haben. Außerdem ist die Entstehung von Diestern nach dem von H. Tomioka<sup>25</sup> und von H. Bettermann<sup>26</sup> beschriebenen Mechanismus möglich. Diese Reaktion ist unter Punkt 4.2 (Abb. 5) genauer beschrieben. Um welche Art von Carbonsäurederivaten es sich letztendlich handelte, konnte anhand dieser Ergebnisse nicht festgestellt werden.

increasing age of the lacquer. Kenjo assigns it to the formation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -diketone- and aldehyde-groups or other carbonyl groups by oxidation of the unsaturated side chains of the urushiol. However, in most of the cases, the benzoquinone bands and the carbonyl bands are very broad, and thus they are hardly distinguishable from each other. In order to get information about the origin of the carbonyl band, an attempt was made to identify possible existing carboxylic acid derivatives by the hydroxamic acid test. The test is based upon an aminolysis of the carboxylic acid derivative, where a hydroxamic acid is formed. The hydroxamic acid then gives a complex with iron(III)chloride solution which can be recognized by a red to violet colour. Although this colour is very weak, it can be registered by a UV-measurement.

## 5.1 Preparation of the lacquer samples

Sample 1: filtered raw lacquer, heated to 100°C, hardened for three days at 80 % rh, about 20°C, in daylight

Sample 2: filtered raw lacquer, treated with formaldehyde, hardened for 24 hours at 80 % rh, about 20°C in daylight

Sample 3: filtered, dehydrated raw lacquer, treated with formaldehyde, hardened for 24 hours at 80 % rh, about 20°C in daylight

Sample 4: filtered raw lacquer, hardened for seven weeks at 80 % rh, about 25°C, in sunlight

Sample 5: filtered raw lacquer, hardened for seven weeks at 80 % rh, about 25°C, in darkness

Sample 6: filtered raw lacquer, hardened for seven weeks at 80 % rh, about 25°C, in daylight

## 5.2 UV-measurement

The hydroxamic acid test was performed in two groups with samples 1, 2, and 3 treated together at one time and then samples 4, 5, and 6. For both groups an extra zero test was performed, the UV-spectrum of which served as a reference for the UV-spectra of the samples. After adding iron(III)chloride solution, there was a weak reddish-brown colouring for sample 1 and a distinctly reddish colouring for sample 3. Sample 2 showed no visible red colouring. For samples 4 and 5, the test solution was distinctly reddish, whereas for sample 6 only a brownish colouring could be noticed.

A red colouring of the sample solution can also be seen from a longwave shift of the absorption maximum in the spectrum of the sample compared to the spectrum of the zero test. The more the maximum is shifted to higher wavelengths, the greater is the part of red in the colour of the solution.

With the exception of sample 2, where no red colouring occurred, all the other samples showed a red-shift of the absorption-maxima between 7 nm and 17 nm. One may conclude from this that a hydroxamic acid was formed during the hydroxamic acid test, forming a reddish complex with the iron(III)chloride solution. This was only possible when there were carboxylic acid derivatives in the lacquer films. As already mentioned, the carboxylic acid derivatives could be esters, which have been formed from catechol (urushiol) and possibly existing carboxylic acids. The formation of diesters was possible according to the mechanism described by H. Tomioka<sup>25</sup> and H. Bettermann.<sup>26</sup> This reaction is described in more detail in section 4.2. (fig. 5). However, the exact kind of carboxylic acid derivatives could not be identified by these results.



Probe sample 标本号		Bindemittel <i>binding medium</i> 粘合剂	Wasser- gehalt water content 水分	Farbe <i>colour</i> 颜色	Glanz <i>gloss</i> 光泽	Oberfläche <i>surface</i> 表面
Rohlack I <i>raw lacquer I</i> 生漆 I						
2/I	50 %	25 % Reiskleister <i>rice starch</i> 米浆	25.0 %	hellbraun-marmoriert <i>light-brown marbled</i> 淡棕色-大理石花纹	seidenmatt <i>silky, dull</i> 黯淡	glatt-marmoriert <i>smooth, marbled</i> 光滑-大理石 花纹
2/Ia	86 %	7 % Reiskleister <i>rice starch</i> 米浆	7.0 %	dunkelbraun <i>dark-brown</i> 深棕色	glänzend <i>shiny</i> 发光	runzelig <i>wrinkled</i> 有皱纹
6/I	94 %	3 % Eialbumin <i>egg-albumin</i> 鸡蛋白蛋白	3.0 %	dunkelbraun <i>dark-brown</i> 深棕色	seidenmatt <i>silky, dull</i> 黯淡	homogen <i>homogeneous</i> 均匀
7/Ia	95 %	2.5 % Weizenmehl <i>wheat flour</i> 麦面粉	2.5 %	hellbraun-marmoriert <i>light-brown marbled</i> 淡棕色-大理石花纹	seidenmatt <i>silky, dull</i> 黯淡	glatt-marmoriert <i>smooth, marbled</i> 光滑-大理石 花纹
10/I	90 %	1 % Hasenleim <i>rabbit glue</i> 兔胶	9.0 %	hellbraun <i>light-brown</i> 淡棕色	seidenmatt <i>silky, dull</i> 黯淡	glatt-marmoriert <i>smooth, marbled</i> 光滑-大理石 花纹
Rohlack VI <i>raw lacquer VI</i> 生漆 VI						
2/VI	63 %	31 % Reiskleister <i>rice starch</i> 米浆	6.0 %	hellbraun <i>light-brown</i> 淡棕色	matt <i>dull</i> 无光	homogen <i>homogeneous</i> 均匀
2/VIa	59 %	25 % Reiskleister <i>rice starch</i> 米浆	25.0 %	mittelbraun <i>brown</i> 中等棕色	seidenmatt <i>silky, dull</i> 黯淡	homogen <i>homogeneous</i> 均匀
6/VI	90 %	5 % Eialbumin <i>egg-albumin</i> 鸡蛋白蛋白	5.0 %	schwarz-braun <i>black-brown</i> 黑棕色	stark glänzend <i>very shiny</i> 很亮	runzelig <i>wrinkled</i> 有皱纹
7/VI	95 %	2.5 % Weizenmehl <i>wheat flour</i> 麦面粉	2.5 %	dunkelbraun <i>dark-brown</i> 深棕色	glänzend <i>shiny</i> 发亮	homogen <i>homogeneous</i> 均匀
10/VI	90 %	1 % Hasenleim <i>rabbit glue</i> 兔胶	9.0 %	beige <i>beige</i> 米色	glänzend <i>shiny</i> 发亮	homogen <i>homogeneous</i> 均匀

Tab. 2. Lackaufstriche der Charge 1

Tab. 2. Lacquer spreads of batch 1

表 2. 第一批生漆涂刷样品

向较高波长处移动，溶液颜色中红色的成分就越大。除了样品 2 没有产生红颜色，所有其它样品都在波长 7 nm 到 17 nm 之间表现出最大吸收值的红移。因此可以得出一条结论：在羟氨酸测试过程中，羟氨酸形成，并与氯化铁 (III) 形成淡红色的络合物。这只有当羧酸衍生物存在于漆膜中时才是

可能的。如上所述，羧酸衍生物可能是酯类，它们或许由邻苯二酚(漆酚)和现存的羧酸形成。按照 H. Tomioka<sup>25</sup> 和 H. Bettermann<sup>26</sup> 的机理描述，双酯的形成也是可能的。这个反应在 4.2 章有更详细的描述。但是，上述的结果无法确定羧酸衍生物的确切种类。



## 6. Untersuchung von Lackschichten mit Zusätzen

### 6.1 Zusatz von Bindemitteln

Durch die Untersuchung der Originalgrundierung der Terrakottafiguren konnte nicht einwandfrei festgestellt werden, ob und welche Bindemittelbeimengungen bei der Herstellung der Grundierungsschichten dem Rohlack zugesetzt worden sind. Es wurden daher Vergleichsproben von Lackaufstrichen mit verschiedenen Bindemittelbeimengungen hergestellt. Es wurden jeweils 10 % der folgenden Bindemittel dem Rohlack zugesetzt: Reiskleister, Kirschgummi, Weizen, Tungöl, Hasenleim, Schweineblut und Campher.

Die Lackaufstriche wurden, wie bereits beschrieben, auf Glas-Objektträgern hergestellt und bei Raumtemperatur und ca. 90 % rF ausgehärtet. Von diesen ausgehärteten Lackschichten wurden IR-Spektren aufgezeichnet und auf Abweichungen zum IR-Spektrum des reinen Lacks untersucht. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurden die trockenen Lackfilme zwischen zwei Kaliumbromid-Fenster gepreßt.

Beim Vergleich der IR-Spektren der Lackgemische mit dem IR-Spektrum des reinen Lacks konnte festgestellt werden, daß durch die Zusätze keine oder nur geringe Veränderungen hervorgerufen wurden. So bewirkten die Zusätze Hasenleim, Schweineblut und Campher weder in der Lage noch in der Intensität der Absorptionsbanden eine bemerkenswerte Veränderung.

Durch den Zusatz von Reiskleister wurde die mittelstarke Absorption bei  $1274\text{ cm}^{-1}$  im Verhältnis zu den Absorptionen bei  $1370\text{ cm}^{-1}$  und  $1205\text{ cm}^{-1}$  deutlich abgeschwächt, während die Banden bei  $1078\text{ cm}^{-1}$  und  $993\text{ cm}^{-1}$  verschwanden und eine neue Bande bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  auftrat. Ebenso neu war eine breite Schulter zwischen  $910\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$ .

Ähnliche Veränderungen wie durch Reiskleister wurden durch Kirschgummi und Weizen hervorgerufen. In beiden Spektren war die Bande bei  $1274\text{ cm}^{-1}$  abgeschwächt und die Bande bei  $1205\text{ cm}^{-1}$  deutlich verstärkt. Auch die Absorptionen bei  $1078\text{ cm}^{-1}$  und  $993\text{ cm}^{-1}$  waren nur noch schwach zu erkennen, während eine neue Bande bei  $1058\text{ cm}^{-1}$  deutlich hervortrat.

Der Zusatz von Kohlenhydraten erhöhte in erster Linie den Anteil an primären und sekundären OH-Gruppen, was an der neuen Bande der C-O-Streckschwingung bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1058\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen war. Die Zunahme der Bande bei  $1205\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Zunahme aromatischer Etherbindungen hin.

Tungöl als Zusatz zu Lack veränderte ausschließlich die Bande der C=O-Streckschwingung bei ca.  $1725\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande wurde extrem verstärkt und gegenüber dem reinen Lack um  $12\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Da Tungöl ein trocknendes Öl ist, nahm der Anteil an C=O-Gruppen bei der Aushärtung merklich zu. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch den Zusatz eines Bindemittels das IR-Spektrum von Qi-Lack nur geringfügig verändert wird. Da sich darüber hinaus die Intensität der Absorptionsbanden während der Aushärtung von Lack ständig verändert, kann anhand eines IR-Spektrums keine verlässliche Aussage über Zusätze im Lackfilm gemacht werden.

### 6.2 Beschleunigung oder Hemmung der Aushärtung durch chemische Zusätze

Um die Vorgänge bei der Trocknung und Aushärtung von Uru-shi-Lack besser beurteilen zu können, wurden dem Rohlack unterschiedliche chemische Zusätze beigemischt, die möglicherweise einen Einfluß auf die Polymerisation haben können.

## 6. Investigation of lacquer layers with additives

### 6.1 Binding media as additive

During investigation of the original priming coat of the terracotta figures, it could not be clearly determined whether additives had been mixed with the raw lacquer in making the priming layers, and if so, which kind of additive. Therefore lacquer spreads were produced as standard samples. From these hardened lacquer layers IR-spectra were recorded and analyzed for deviations from the IR-spectrum of the pure lacquer.

In each case 10 % of one of the following binding media was added: rice starch, cherry gum, wheat flour, tung oil, rabbit glue, pig blood, camphor.

As already described, the lacquer spreads were made on slides and hardened at room temperature and approximately 90 % rh. For the recording of the IR-spectra the dry lacquer films were pressed in between two potassium-bromide windows. Comparing the IR-spectra of the lacquer mixtures with the IR-spectrum of the pure lacquer, one realized that additions caused no or only slight changes. Thus the additives rabbitglue, pig blood and camphor caused a change neither in the position nor in the intensity of the absorption bands.

With addition of rice starch, the intermediate intensive absorption at  $1274\text{ cm}^{-1}$  was distinctly weakened as compared to the absorptions at  $1370\text{ cm}^{-1}$  and  $1205\text{ cm}^{-1}$ , whereas the bands at  $1078\text{ cm}^{-1}$  and  $993\text{ cm}^{-1}$  disappeared and a new band appeared at  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

In the case of cherry gum and wheat flour similar changes were caused as with rice starch. In both spectra the band at  $1274\text{ cm}^{-1}$  was weakened but the band at  $1205\text{ cm}^{-1}$  was distinctly stronger. Also the absorptions at  $1078\text{ cm}^{-1}$  and  $993\text{ cm}^{-1}$  could only be seen weakly, whereas a new band at  $1058\text{ cm}^{-1}$  stood out clearly.

The addition of carbohydrates especially increased the part of primary and secondary OH-groups, which could be seen from the new band of the C-O-stretching vibration at  $1030\text{ cm}^{-1}$  and  $1058\text{ cm}^{-1}$  respectively. The increase of the band at  $1205\text{ cm}^{-1}$  showed an increase of aromatic ether bonds.

Tung oil as an additive changed only the band of the C=O-stretching vibration at about  $1725\text{ cm}^{-1}$ . This band was very much increased and there was a shift of  $12\text{ cm}^{-1}$  towards higher wavenumbers, compared to the pure lacquer. As tung oil is a drying oil, the amount of C=O-groups considerably increased during hardening. To sum up it can be said that the IR-spectrum of Qi-lacquer is only slightly changed by adding a bonding agent. As the intensities of the absorption bands are changing continuously during hardening, it is not possible to make a reliable statement about additives in the lacquer film.

### 6.2 Acceleration or retardation of the hardening by chemical additives

In order to investigate the processes of the urushiol lacquer hardening, the raw lacquer was mixed with different chemical additives which might have an influence on the polymerization.

#### 6.2.1 Additives and changes (see Table 1)

For the production of the lacquer mixture raw lacquer, which was filtered but not dehydrated, was stirred with different chemical additives. In most cases a change of the colour and the con-



## 6. 掺有添加剂的漆层的调查

### 6.1 作为胶结介质的添加剂

在调查秦俑表面的第一道原始涂层期间,尚不能清楚地确定添加剂是否曾被混入原始生漆。假如是这样,应当是何种添加剂呢?因此生漆涂层被制成标准样品。对这些已硬化的漆层进行红外光谱分析,会发现其与纯漆的红外光谱不一致。

在每个样本中,各加入 10% 的下列胶结介质:米浆、樱桃胶、面粉、桐油、兔胶、猪血、樟脑。

如上所述,大漆涂层被制作在载玻片上,然后在普通室温和 90% 的相对湿度下硬化。为了获得红外光谱的记录,干的漆膜被压在两个溴化钾观察窗之间。对比混有胶结介质的大漆与纯漆二者之间的红外光谱,可以认为胶结物质要么不引起变化,要么仅仅是轻微的变化。像兔胶、猪血、樟脑,既不在应有的位置引起变化,也不在吸收峰密集的地方引起变化。

与  $1370\text{ cm}^{-1}$  和  $1205\text{ cm}^{-1}$  处的吸收相比,加入米浆的样本在  $1274\text{ cm}^{-1}$  处的中间强吸收被显著削弱,同时在  $1078\text{ cm}^{-1}$  和  $993\text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱消失,然后一个新的吸收谱出现在  $1030\text{ cm}^{-1}$ 。

在樱桃胶和面粉的样本中,产生了与加入米浆的样本类似的变化。在两者的光谱中,  $1274\text{ cm}^{-1}$  处的谱带被削弱,但是  $1205\text{ cm}^{-1}$  处的谱带被显著增强。在  $1078\text{ cm}^{-1}$  和  $993\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带表现不明显,而在  $1058\text{ cm}^{-1}$  处的新的吸收峰明显地突出。

碳水化合物类的添加剂特别增加了基层部分和二级 OH 官能团,这一点可以从新的 C-O 弹性震动在  $1030\text{ cm}^{-1}$  和  $1058\text{ cm}^{-1}$  处的谱带分别观察到。在  $1205\text{ cm}^{-1}$  处谱带的增加表明芳香醚键的增加。

以桐油作为添加剂的样本仅在约  $1725\text{ cm}^{-1}$  处改变了 C=O 的弹性震动光谱。相对纯漆而言,这个谱形被大大增强,并且在朝较高波数移动时有一个  $12\text{ cm}^{-1}$  的偏移。因为桐油是一种干性油,所以 C=O 官能团的数量在硬化时增加地相当大。概括起来说,秦漆的红外光谱在加入胶结剂后只是被轻微地改变了。由于吸收光谱在漆硬化期间持续变化,因而不可能对漆膜中的添加剂作出可靠的结论。

### 6.2 加入化学添加剂之后生漆硬化的加速和减缓

为了调查生漆漆酚的硬化过程,生漆被混入可能对聚合有影响的不同的化学添加剂。

#### 6.2.1. 添加剂及其变化(见表1)

为了制得所需要的生漆混合物,在经过过滤而非脱水的生漆汁中加入不同化学添加剂,然后搅拌。在大多数情况下,马上可以观察到颜色和稠度的变化。如此所得的混合物被铺展在玻璃片上,其干燥和硬化的速度可被观察,而且可与纯漆进行比较。干燥过程在约  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  且在一个潮湿环境中得以完成。

#### 6.2.2. 关于秦漆聚合机理的结论

可以看到不同化学物质的加入对于生漆的干燥和硬化有着显著的影响。含水溶液的加入全都延长了干燥时间,这主要是由生漆被稀释造成的。至于溶液是否含有甲酸那样的原子团受体或是像氨水那样的液体或是碳酸氢钠溶液,在效果上没有分别。原子团抑制剂对于固化时间的影响相当小。烟酸和甲酸致使硬化时间最长延长 20% - 25%,而抗坏血酸和甲基吡啶不引起丝毫变化。可是, AIBN 添加剂大大加速了硬化。正如 J. Kumanotani<sup>32</sup> 及其合作者所述,对于漆酚经半醌基团转化到漆酚苯醌的酶氧化机理以及随后的聚合反应怎样进行仍是个有争议的问题。通过加入弱碱性的碳酸氢钠提高 pH 值也致使硬化过程急剧加速。碱性更强的碳酸氢钠没有起作用,这很可能是因为在生漆中的溶解性很差。但是强碱仲胺氮杂环乙烷不及碳酸氢钠那样加速了硬化。或许在生漆液的较高 pH 值时,原子核间的链式耦合不但可能借助 C-C 键产生,而且可借助于 C-O 键。根据 Oshima<sup>18</sup> 的研究,这种现象在 pH 值呈酸性时是不可能产生的。但是,如果 pH 值升得太高, C-C 偶极将可能被完全抑制,并且仅有 C-O 偶极产生,这样使得聚合速度降低。像抗坏血酸或硫酸氢钠不会引起聚合变化,因为生漆得 pH 值已经呈酸性。甲酸和烟酸引起的硬化速度的微弱减缓可能是因为原子团的抑制效果,而不是酸性。间苯二酚加入后显著加速硬化的事实很可能是因为它可与漆酚(邻苯二酚)和聚合介质结合起来。

28 THIEME 1993.

29 THIEME 1993, p. 20.

30 *Grundlagen der Gefriertrocknung.*

31 *Instructions for use for the freeze-drying.*

32 KUMANOTANI ET AL. 1988.



### 6.2.1 Zugewetzte Chemikalien und beobachtete Veränderungen (siehe Tabelle 1)

Für die Herstellung der Lackmischungen wurde filtrierter, nicht entwässerter Rohlack mit verschiedenen chemischen Zusätzen verrührt. Dabei waren in den meisten Fällen bereits Veränderungen in Farbe und Konsistenz zu beobachten. Die Lackmischungen wurden auf Glas-Objektträger aufgestrichen und die Geschwindigkeit der Trocknung und Aushärtung gegenüber reinem Rohlack beobachtet. Die Aushärtung erfolgte in feuchter Atmosphäre bei ca. 30° C. Die gefundenen Veränderungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

### 6.2.2 Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polymerisation von Qi-Lack

Es war festzustellen, daß durch die Zugabe unterschiedlicher Chemikalien die Trocknung und Aushärtung des Rohlacks deutlich beeinflußt werden kann. Die Zugabe wäßriger Lösungen bewirkte in allen Fällen eine Verlängerung der Trocknungszeit, was in erster Linie auf die Verdünnung des Rohlacks zurückzuführen ist, unabhängig davon, ob es sich um die Lösung eines Radikalfängers wie Ameisensäure handelt, oder um Ammoniaklösung oder Natriumhydrogencarbonatlösung.

Der Einfluß von Radikalfängern auf die Aushärtungsdauer war eher gering. Nicotinsäure und Ameisensäure verursachten eine Verlängerung der Aushärtungszeit von maximal 20-25 %, während Ascorbinsäure und  $\beta$ -Picolin keine Veränderung bewirkten. Demgegenüber wurde durch den Zusatz des Radikalstarters Azoisobuttersäurenitril (AIBN) die Aushärtung erheblich beschleunigt, was für einen radikalischen Mechanismus bei der enzymatischen Oxidation des Urushiols über das Semichinon-Radikal zum Urushiolchinon und bei der anschließenden Polymerisation spricht, wie er von J. Kumanotani und Mitarbeitern beschrieben wird.<sup>32</sup> Die Erhöhung des sauren pH-Wertes von Rohlack durch Zugabe der schwachen Base Natriumhydrogencarbonat führte ebenfalls zu einer starken Beschleunigung der Aushärtung. Daß das wesentlich basischere Natriumcarbonat keinen Einfluß zeigte, lag vermutlich an seiner sehr schlechten Löslichkeit im Rohlack. Allerdings beschleunigte auch das stärker basische sekundäre Amin Piperidin die Aushärtung nicht so stark wie Natriumhydrogencarbonat.

Möglicherweise kann bei höherem pH-Wert im Lacksaft die Kern-Seitenketten-Kupplung nicht nur über eine C-C-Bindung, sondern auch über eine C-O-Bindung stattfinden, die nach Oshima<sup>18</sup> bei einem sauren pH-Wert nicht möglich ist. Wird der pH-Wert jedoch zu hoch, so wird wahrscheinlich die C-C-Verknüpfung ganz verhindert, und es findet nur noch C-O-Verknüpfung statt. Dadurch nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder ab. Die Beimengung schwach saurer Verbindungen wie Ascorbinsäure oder Natriumhydrogensulfat bewirkte keine Veränderung der Polymerisation, da der pH-Wert im Rohlack bereits sauer ist. Die geringfügige Verzögerung der Aushärtung durch Ameisensäure und Nicotinsäure ist vermutlich auf die Wirkung als Radikalfänger zurückzuführen, und nicht auf die Säurewirkung. Eine deutliche Beschleunigung der Aushärtung bei Zugabe von Resorcin lag möglicherweise an der Beteiligung von Resorcin am Polymerisationsprozeß, da Dihydroxybenzol-Derivat wie Urushiol mit Polymerisations-Zwischenstufen verknüpft werden kann.

sistency could be observed immediately. The lacquer mixtures were spread on glass slides and the speed of drying and hardening was observed and compared to that of pure lacquer. The hardening was carried out in a moist atmosphere at approximately 30° C.

### 6.2.2 Conclusions concerning the mechanism of the Qi-lacquer polymerization

It could be seen that the addition of different chemicals had a distinct influence on the drying and hardening of the raw lacquer. The addition of aqueous solutions in all cases prolonged the drying time, which mainly was caused by the dilution of the raw lacquer. Whether the solution contained a radical scavenger like formic acid or was an ammonia solution or a sodium bicarbonate solution made no difference. The influence of radical inhibitors on the hardening time was rather small. Nicotinic acid and formic acid caused a prolongation of the hardening time for a maximum of 20-25 %, whereas ascorbic acid and  $\beta$ -picoline did not cause any changes. However, the addition of azobis (isobutyronitrile; AIBN) considerably accelerated the hardening, which is an argument for a radical mechanism in the enzymatic oxidation of the urushiol via the semichinon-radical to urushiolquinone and for the subsequent polymerization, as it was described by J. Kumanotani and co-workers.<sup>32</sup> Raising the pH-value of raw lacquer by the addition of the weak base sodium bicarbonate also resulted in a strong acceleration of the hardening. The essentially more basic sodium carbonate had no influence, which was probably due to its very bad solubility in raw lacquer. However, the stronger basic secondary amine piperidine did not accelerate the hardening as much as sodium bicarbonate. Perhaps at a higher pH-value of the lacquer sap, the nucleoside chaincoupling could not only take place via a C-C-bonding, but also via a C-O-bonding, which according to Oshima<sup>18</sup> was not possible at an acidic pH-value.

However, if the pH-value rose too high, the C-C-coupling would probably be completely prevented, and only the C-O-coupling would take place, which would decrease the polymerization speed. The addition of weak acidic compounds such as ascorbic acid or sodium hydrogensulfate did not cause a change of the polymerization because the pH-value of the raw lacquer was already acidic. The slight retardation of the hardening by formic acid and nicotinic acid was probably due to the radical trapping effect, and not to the acidity. A distinct acceleration of the hardening by the addition of resorcin was possibly due to an effect of that substance on the polymerization process, as it could be linked with urushiol and with polymerization intermediates.

## 7. Investigation of different drying methods with aged lacquer samples

The fixing- and drying-experiments carried out by C. Thieme<sup>28,29</sup> on the original priming coat of the terracotta warriors repeatedly showed that the adhesion of the layers to the terracotta ground was insufficient. The priming coats, fixed under moist conditions, always detached from the terracotta when moisture was removed under controlled conditions. In contrast to this a freeze-drying experiment with an original ground layer sample gave a much better result. For a more detailed study and in order to find the most suitable consolidant, different artificially aged lacquer



## 7. 老化漆样的不同干燥方法的调查

C. Thieme<sup>28, 29</sup> 完成的对原始彩绘底层的加固和干燥实验反复地表明彩绘底层对陶质的粘附力是不够的。在潮湿环境中加固的底层总是在环境调节装置丧失水分后脱离陶质表面。与此实验相比,以原始底层作样品的冻干实验获得了好得多的结果。为了更具体地研究并且去找到最合适的加固剂,不同的人工老化的漆涂层被制作出来然后在不同状态下冻干。

此外,实验采用微波进行操作。为了达到上述目的,人工老化的生漆膜被放置在微波装置中,然后在不同状态下处理。

### 7.1 为干燥实验制作的漆涂层 (第一批)

为了老化和干燥实验,加入不同胶结剂添加剂的漆涂层被制作出来,使用的两种生漆来自陕西省(中国),它们被过滤但不脱水。生漆“T”采自漆树枝,非常粘滞,呈现浅棕色,并且几乎没有气味。生漆“VI”采自漆树干,也非常粘滞,有一种讨厌的气味,颜色呈现出浅棕色。在涂刷漆混合物之前,陶板被封上 10% 明胶溶液。用刷子将生漆混合物涂刷到干的陶板上。进而在 90% rh 和 20-25 °C 的状态下进行硬化。用每种生漆混合物涂制四个陶板。

### 7.2 第一批生漆涂刷样品的老化

30% 过氧化氢(双氧水)溶液和 25% 氨水溶液的 1:1 混合液中进行为期四天的生漆涂层的老化。在这期间,用于反应的混合液被更换了一次。老化之后,样品从混合液中取出,用去离子水漂洗几次,然后将之保存于去离子水中,直到用于干燥。在老化期间,漆层被部分地溶解了,这样使得漆层产生了泡沫,并且在某些部位脱离陶质表面。老化期间漆层的变化和老化的速度超乎寻常地取决于添加的胶结物质和使用的浓度百分比。

老化后漆层的外观和特性:

- 2/I: 淡棕色,有光泽,漆层有很多小泡并且与陶质粘附得很好。属中等范围的老化。
- 2/VIa: 棕色,有光泽,牢固。漆层有很多小气泡并且仍与陶表面粘附得很好。老化的迹象可以辨认。
- 6/I: 淡棕色,粗糙,仍很牢固且厚实。有很多小气泡,但仍与陶表面形成很好粘附,轻微老化。
- 7/VIa: 棕色,有光泽且很牢固。虽然有一些大气泡,但漆层几乎不脱离陶质表面。几乎没有老化迹象。

10/I: 淡棕色,有光泽且很牢固。漆层有大的气泡形成,但是仍与陶质粘附的很好。处于中等老化状态。

2/VI: 棕灰色,无光泽,多孔,且柔软。漆层已经在很大程度上被溶解并且有很多小气泡。几乎失去与陶质的粘附力。严重老化。

2/VIa: 淡棕色,发亮,牢固但是柔软。漆层对陶质表面附着得很差,并有很多小气泡。过度地老化。

6/VI: 深棕色,粘稠,很牢固,粗糙,并且依然很厚,有一些大气泡,无明显老化迹象。

7/VI: 棕色,光滑,薄,部分部位多孔,其它部位仍然牢固。漆层有很多小气泡并且仍然与陶质表面附着得很好。呈全面老化状态。

10/VI: 棕色,有光泽,薄,且多孔。漆层有很多小气泡,但仍与陶质附着得很好。呈全面老化状态。

根据上述漆层在老化期间的列表,可得出下列结论:

1. 不管何种添加剂,生漆“VI”组比生漆“T”组老化程度更高。
2. 作为胶结物质的鸡蛋蛋白阻止了渐进的老化。
3. 面粉的加入可以引起相当全面的老化,但是它与生漆不能很好混合,这一点可从生漆膜的颗粒形状看出来。
4. 米浆和兔胶两类添加剂的胶结物质似乎加速了漆层的老化。它们加入得越多,老化过程就越快。

### 7.3 进行干燥实验的生漆涂刷样品 (第二批)

由于米浆和兔胶的加入显然很适于漆膜的人工老化,其它的生漆涂刷样品也都采用米浆或明胶(由兔胶、骨胶和鱼胶组成的混合物,见表 3)制成。过滤后的生漆被分成“V”和“VI”两种类型(“V”:很稀,淡棕灰色,几乎无味,采自漆树枝;“VI”:粘稠,淡褐绿色,有讨厌的气味,采自漆树干)。采用下列物质作为添加剂:明胶(10%的水溶液)和米浆(50%水溶液)。将所得的混合物用刷子涂于  $5 \times 10 \text{ cm}^2$  的经火烧过的陶板上,这些陶板已用胶封护过然后在 90%rh 和 25-30 °C 的环境中进行两周的固化。每一生漆混合物制成五个涂刷样品。

### 7.4 第二批生漆涂刷样品的老化

生漆涂制样品的老化用 25% 的氨水和 30% 的双氧水的 1:1 混合物得以实现,处理过程持续了二到五天。依据老化的程度,在这段时间内,不得不更新老化溶液一至三次,目的是为了漆层与陶质表面尽可能彻底地分离,以便判断加固和冻干的质量。



## 7. Untersuchung verschiedener Trocknungsmethoden an gealterten Lackproben

Bei den von C. Thieme<sup>28, 29</sup> durchgeführten Festigungs- und Trocknungsversuchen an Originalgrundierungen der Tonkrieger zeigte sich immer wieder, daß die Haftung der Schollen am Terrakotta-Untergrund nur unzureichend war. Stets lösten sich die in feuchtem Zustand gefestigten Grundierungsschichten beim kontrollierten Entfeuchten wieder von der Terrakotta ab. Im Gegensatz dazu ergab ein Gefriertrocknungs-Versuch an einer gefestigten Originalscholle bedeutend bessere Ergebnisse. Um diese Methode der Trocknung genauer zu untersuchen und das am besten geeignete Festigungsmittel zu ermitteln, wurden verschiedene, künstlich gealterte Lackaufstriche hergestellt und unterschiedlichen Bedingungen bei der Gefriertrocknung unterworfen. Als weitere Trocknungsmethode wurden Versuche mit Mikrowellentechnik durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls künstlich gealterte und gefestigte Lackfilme in einem steuerbaren Mikrowellengerät unter unterschiedlichen Bedingungen behandelt.

### 7.1 Lackaufstriche für Trocknungsversuche (Charge 1)

Für die durchzuführenden Alterungs- und Trocknungsversuche wurden Lackaufstriche mit unterschiedlichen Bindemittelbeimengungen auf gebrannten Terrakottaplättchen hergestellt (Tab. 2). Die verwendeten Rohlacksorten stammten aus der Provinz Xi'an (China) und wurden filtriert und nicht entwässert. Rohlack I war ein Kleinholz-Lack, der als Lacksaft sehr zähflüssig und von grünlich-beiger Farbe war, jedoch kaum Geruch aufwies. Rohlack VI war ein Großholz-Lack und als Lacksaft ebenfalls sehr zähflüssig, stark übelriechend und von grünlich-brauner Farbe. Vor dem Aufstreichen der Lackmischungen wurden die Terrakottaplättchen mit einer 10-prozentigen Gelatine-Lösung versiegelt. Die Lackmischungen wurden mit einem Pinsel auf die getrockneten Terrakottaplättchen aufgetragen. Die Aushärtung erfolgte bei ca. 90 % rF und 20-25°C. Mit jeder Mischung wurden vier Terrakottaplättchen beschichtet.

### 7.2 Alterung der Lackaufstriche aus Charge 1

Die Alterung der Lackschichten erfolgte in einer 1:1 Mischung aus 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung und 25-prozentiger Ammoniaklösung innerhalb von vier Tagen. Während dieser Zeit wurde die Reaktionslösung einmal erneuert. Nach Beendigung der Alterung wurden die Proben aus der Lösung entfernt, mehrmals gut mit destilliertem Wasser gespült und bis zur Trocknung in destilliertem Wasser aufbewahrt. Während der Alterung kam es zu einer teilweisen Auflösung der Lackschichten, die dazu führte, daß der Lack Blasen warf und sich an einigen Stellen von der Terrakotta-Oberfläche ablöste. Die Veränderung der Lackschichten während der Alterung und die Alterungsgeschwindigkeit waren in hohem Maße abhängig von den beigefügten Bindemitteln und deren Anteil.

Aussehen und Eigenschaften der Lackschichten nach der Alterung:

- 2/I: Hellbraun, glänzend und noch stabil. Es zeigten sich wenige größere Blasen, wobei ein Teil der Schicht noch gut auf der Terrakotta haftete. Mäßig gute Alterung.
- 2/Ia: Mittelbraun, glänzend und stabil. Die Lackschicht warf viele kleine Blasen und haftete noch gut am Untergrund. Alterung erkennbar.

spreads were produced and freeze-dried under various conditions.

Furthermore, experiments were performed using microwaves. For this purpose, artificially aged lacquer films were treated in a microwave device under various conditions.

### 7.1 Lacquer spreads for drying experiments (Batch 1; Table 2)

For the ageing and drying experiments, lacquer spreads with different additions of binding media were produced. The two sorts of raw lacquer used came from the province Xi'an (China); they were filtered and not dehydrated. Raw lacquer I made of branches, was very viscous, of a greenish-beige colour, and almost odourless. Raw lacquer VI, made of stems, was also very viscous, had an offensive odour, and was greenish-brown in colour. Before spreading the lacquer mixtures, the terracotta tiles were sealed with a 10% gelatine solution. The lacquer mixtures were spread on to dried terracotta tiles using a brush. The hardening was performed at approximately 90% relative humidity and 20-25°C. Four terracotta tiles were coated with each mixture.

### 7.2 Ageing of the lacquer spreads from batch 1

The ageing of the lacquer layers was performed in a 1:1 mixture of 30% hydrogen peroxide solution and 25% ammonia solution within four days. During this time the reaction solution was renewed once. After the ageing, the samples were removed from the solution, rinsed well with deionized water several times and kept in deionized water until drying for use. During ageing, the lacquer layers partially dissolved, which caused the lacquer to form bubbles and to detach from the terracotta-surface in some places. The changes of the lacquer layers during ageing and the speed of ageing were highly dependent on the binding media added and the percentage used.

Appearance and properties of the lacquer layers after ageing:

- 2/I: Lightbrown, shiny and still stable. There were few large bubbles and part of the layer still adhered well to the terracotta. Moderately extensive ageing.
- 2/Ia: Brown, shiny, and stable. The lacquer layer had many small bubbles and still adhered well to the surface. Ageing recognizable.
- 6/I: Lightbrown, rough, still very stable and thick. Many small bubbles, but still very well adhered to the terracotta. Little ageing.
- 7/Ia: Brown, shiny and very stable. In spite of some big bubbles, the layer was hardly separated from the surface. Hardly any ageing.
- 10/I: Lightbrown, shiny and stable. There were large bubbles, but still well adhered areas in between. Moderate ageing.
- 2/VI: Beige, dull, porous, and soft. The lacquer layer had largely dissolved and had many small bubbles. Almost no adherence. Severe ageing.
- 2/VIa: Lightbrown, silky, stable but soft. The layer adhered badly and had many bubbles. Extensive ageing.
- 6/VI: Darkbrown, striny, very stable, rough, and still very thick. Some large bubbles. No recognizable ageing.
- 7/VI: Brown, silky, thin, partly porous, otherwise stable. The lacquer layer had many small bubbles and still adhered well. Extensive ageing.
- 10/VI: Brown, shiny, thin, and porous. The layer had many small bubbles, but still adhered well. Extensive ageing.



Probe sample 标本号	Lacksorte lacquer type 生漆	Zusatz additive 添加剂	Anteil percent- age 成分	Aussehen der Lackschicht appearance of the lacquer layer 漆层外观
GL-05-10	V	Gelatine gelatine 明胶	10 %	dunkelbraun, glänzend, feine Risse, Aufstrich streifig <i>dark-brown, shiny, fine cracks, stripy spread</i> 深棕色、发光、有细纹、涂层有花道
GL-05-20	V	Gelatine gelatine 明胶	20 %	dunkelbraun, matt glänzend, feine Risse, Aufstrich streifig <i>dark-brown, shiny, fine cracks, stripy spread</i> 深棕色、发暗光、有细纹、涂层有花道
GR-05-10	V	Reiskleister rice starch 米浆	10 %	dukelbraun, matt, etwas runzelig, streifiger Aufstrich <i>dark-brown, dull shiny, fine cracks, stripy spread</i> 深棕色、无光、有皱纹、涂层有花道
GR-05-20	V	Reiskleister rice starch 米浆	20 %	dunkelbraun, matt, streifiger Aufstrich <i>dark-brown, slightly wrinkled, stripy spread</i> 深棕色、无光、有皱纹、涂层有花道
GL-06-10	VI	Gelatine gelatine 明胶	10 %	dunkelbraun, glänzend, stellenweise Runzeln, Pinselstriche sichtbar <i>dark-brown, shiny, wrinkled in places, brush strokes visible</i> 深棕色、发光、局部有皱纹、能见涂刷痕迹
GL-06-20	VI	Gelatine gelatine 明胶	20 %	dunkelbraun, glänzend, stellenweise Runzeln, Pinselstriche sichtbar <i>dark-brown, shiny, wrinkled in places, brush strokes visible</i> 深棕色、发光、局部有皱纹、能见涂刷痕迹
GR-06-10	VI	Reiskleister rice starch 米浆	10 %	dunkelbraun, glänzend, feine Runzeln <i>dark-brown, shiny, fine wrinkles</i> 深棕色、发光、有细纹
GR-06-20	VI	Reiskleister rice starch 米浆	20 %	dunkelbraun, glänzend, feine Runzeln <i>dark-brown, shiny, fine wrinkles</i> 深棕色、发光、有细纹
06-RK-10	VI	Reiskleister rice starch 米浆	10 %	dunkelbraun, glänzend, etwas runzelig <i>dark-brown, shiny, slightly wrinkled</i> 深棕色、发光、有些皱纹
06-RK-20	VI	Reiskleister rice starch 米浆	20 %	dunkelbraun, glänzend <i>dark-brown, shiny</i> 深棕色、发光

Tab. 3 Lackaufstriche der Charge 2

Tab. 3. Lacquer spreads of batch 2

表 3. 第二批生漆涂层样品

所有以米浆作添加剂的漆层颜色随着老化显著地变淡了，但是加有骨胶的漆层颜色只是稍稍有所变化。样品 GL-05-10 的颜色一点都不变化。样品 GR-05-20 在一天的处理之后即表现了溶蚀的迹象，并且变得柔软，颜色呈现淡褐色，老化速率最高。样品 GL-05-10, GL-06-10, 和 GL-06-20 的老化速率也相当高。两到三天后，它们几乎完全脱离了陶质表面。老化后的漆层呈条状且紧密，与刷子划过的方向成放大的平行关系。样品 GL-06-10 和 GL-06-20 是棕色的，样品 GL-05-10 保持着深棕色。

GK-05-10 和 GL-05-20 两个样品至少用去四天时间。在此之后样品依然很牢固，成带状和棕色。样品 GL-05-20 表现出与刷子涂刷方向非常强烈的平行关系，样品 GR-05-10 轻微地放大了与涂刷方向垂直的

关系。对 GR-06-10 和 GR-06-20 来讲，老化是最不见效的。既使在处理一周之后它们仍然是深褐色，坚硬而粗糙。

样品 06-RK-10 和 06-RK-20 与样品 GR-06-10 和 GR-06-20 组成是一样的，但它们被刷在有些粗糙的陶面上，涂刷厚度也比上述样品薄，因此 3 天的老化使得漆层多孔且有气泡。

### 7.5 冻干法<sup>30,31</sup>

在潮湿状态下，老化漆层都显示出或大或小的与陶质表面的脱离现象。当这些样品被放在室温和通常压力下干燥时，它们几乎从陶质上完全脱离了。漆层的边缘翘起，性质变得脆而易碎。对于未作加固的漆样而



- 6/I: Hellbraun, spröde, noch sehr stabil und dick. Die Lackschicht zeigte vielen Blasen, haftete aber noch sehr fest auf der Terrakotta. Kaum Alterung.
- 7/Ia: Mittelbraun, glänzend und sehr stabil. Trotz einiger großer Blasen, war die Schicht kaum vom Untergrund getrennt. Schlechte Alterung.
- 10/I: Hellbraun, glänzend und stabil. Es waren sehr große Blasen entstanden, zwischen denen die Lackschicht noch gut haftete. Mäßige Alterung.
- 2/VI: Beige, matt, porös und weich. Die Lackschicht war sehr stark aufgelöst und warf viele kleine Blasen. Haftung war kaum noch vorhanden. Sehr starke Alterung.
- 2/VIa: Hellbraun, seidenmatt, stabil aber weich. Die Schicht haftete nur noch schlecht und hatte viele Blasen. Gute Alterung.
- 6/VI: Dunkelbraun, glänzend, sehr stabil, spröde und noch sehr dick. Einige große Blasen. Keine erkennbare Alterung.
- 7/VI: Mittelbraun, seidenmatt und dünn, teilweise porös, sonst stabil. Die Lackschicht zeigte viele kleine Blasen und haftete noch gut. Gute Alterung.
- 10/VI: Mittelbraun, glänzend, dünn und porös. Die Schicht wirft viele kleine Blasen, haftet aber noch gut. Gute Alterung.

Anhand der aufgeführten Veränderungen der Lackschichten während der Alterung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Rohlack VI ist, unabhängig von den Beimengungen, besser zu altern als Rohlack I.
2. Eialbumin als Bindemittel verhindert eine rasche und vollständige Alterung.
3. Mit Weizenmehl als Zusatz ist zwar eine einigermaßen gute Alterung zu erreichen, jedoch läßt es sich mit dem Rohlack nicht gut vermischen, was auch an der „Marmorierung“ der Aufstriche zu erkennen ist.
4. Die Bindemittel Reiskleister und Hasenleim scheinen der Alterung der Lackschichten förderlich zu sein. Dabei altern die Lackschichten um so schneller, je mehr Bindemittel zugesetzt ist.

### 7.3 Lackaufstriche für Trocknungsversuche (Charge 2)

Da sich bei den vorangegangenen künstlichen Alterungen von Lackfilmen die Bindemittelzusätze Reiskleister und Hasenleim als besonders geeignet zeigten, wurden alle weiteren Lackaufstriche ebenfalls mit Reiskleister oder mit Gelatine (Mischung aus Hasenleim, Knochenleim und Fischleim) als Zusätze hergestellt (Tab. 3). Verwendet wurden die filtrierten, nicht entwässerten Rohlacksorten V (Kleinholz-Lack, sehr dünnflüssig, hellbeige, kaum Geruch) und VI (Großholz-Lack, zähflüssig, grünlich-hellbraun, übelriechend). Als Zusätze wurden verwendet: 50-prozentige Lösung von Reiskleister in Wasser und 10-prozentige Lösung von Gelatine in Wasser. Die Lackmischungen wurden auf 5 x 10 cm<sup>2</sup> große, gebrannte, mit Leimlösung versiegelte Terrakottaplättchen aufgetragen und bei ca. 90 % rF und 25-30°C zwei Wochen ausgehärtet. Von jeder Lackmischung wurden mit einem Pinsel fünf Aufstriche hergestellt.

### 7.4 Alterung der Lackaufstriche aus Charge 2

Die Alterung der Lackaufstriche erfolgte mit einer 1:1 Mischung aus 25-prozentiger Ammoniaklösung und 30-prozentiger

From the list of changes in the lacquer layers during ageing, the following conclusions can be made:

1. Irrespective of additives, raw lacquer VI can be aged better than raw lacquer I.
2. Egg-albumin added as a binder prevents progressive ageing.
3. With the addition of wheat flour, a fairly extensive ageing is reached; however, it cannot be mixed well with the raw lacquer, as can be seen on the grained pattern of the spreads.
4. The added binding media rice starch and rabbit glue seem to accelerate the ageing of the lacquer layers. The more bonding agent added, the faster the ageing process.

### 7.3 Lacquer spreads for drying experiments (Batch 2)

As the added binding media rice starch and rabbit glue proved to be very suitable for the artificial ageing of lacquer films, all other lacquer spreads were also produced with additives of rice starch or gelatine (mixture from rabbit glue, bone glue, and fish glue; tab. 3). The filtered raw lacquer types V and VI were selected (V: very liquid, light-beige, almost no smell, made from branches; VI: viscous, greenish light brown, offensive odour, made from stems). The following additives were used: gelatine (10% solution in water) and rice starch (50% solution in water). The lacquer mixtures were applied with a brush on fired 5 x 10 cm<sup>2</sup> terracotta tiles which had been sealed with glue-solution and hardened at 90% rh and 25-30°C for two weeks. Five spreads were made with each lacquer mixture.

### 7.4 Ageing of the lacquer spreads from batch 2

The ageing of the lacquer spreads was achieved using a 1:1 mixture of 25% ammonia solution and 30% hydrogen peroxide solution. The treatment lasted between two and five days, depending on the degree of ageing. During this time, the ageing solution had to be renewed between one and three times. The aim was to separate the lacquer layers from the terracotta surface as thoroughly as possible, in order to determine the quality of fixing and freeze-drying.

The colours of all lacquer layers containing rice starch as an additive lightened considerably with ageing, whereas the lacquer layers with bone glue additive lightened only slightly. Sample GL-05-10 did not change colour at all. Sample GR-05-20, which already showed signs of dissolution after one day of treatment and was soft and lightbrown, aged at the greatest rate. The samples GL-05-10, GL-06-10, and GL-06-20 also aged at rather high rates. After two to three days they almost completely detached from the terracotta. The aged layers were striped, tight, and showed an enlargement parallel to the direction of the brush strokes. Samples GL-06-10 and GL-06-20 were brown, sample GL-05-10 remained darkbrown.

It took at least four days to reach a suitable ageing of the samples GR-05-10 and GL-05-20. After this period the samples were still very stable, striped and brown. Sample GL-05-20 showed a strong enlargement parallel to the direction of the brush strokes, sample GR-05-10 slightly enlarged perpendicular to the brush strokes. Ageing was most ineffective for samples GR-06-10 and GR-06-20. Even after one week of treatment they still were very firm, rough and darkbrown.

Samples 06-RK-10 and 06-RK-20 had been spread on a somewhat rougher terracotta surface and in a thinner layer than the samples described above. Therefore their ageing resulted within



Nr. no. 编号	Proben samples 标本号	Vorbehandlung pretreatment 预处理	Druck pressure 压力 [mbar]	Eis-temp. ice-temp. 冰温 [°C]	Dauer duration 持续时间 [h]
1	2/1a, 2/VI, 6/1, 6/VI, 7/VI, 10/1	ungefestigt, gefroren not stabilized, frozen 未加固、冷冻	$3.0 \cdot 10^{-1}$	-33	24
2	2/1, 2/1a, 2/VIa, 7/VI, 10/1, 10/VI	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	$1.0 \cdot 10^{-1}$	-42	24
3	6/1, 6/VI, 10/VI, 06-RK-10	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	$1.0 \cdot 10^{-1}$	-42	24
3a	6/VI, 06-RK-10, 7/VI	ungefestigt, gefroren not stabilized, frozen 未加固、冷冻	$1.0 \cdot 10^{-1}$	-42	24
4	6/1-2, 10/VI, 7/VI	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	$2.7 \cdot 10^{-1}$	-33	20
5	06-RK-10, 06-RK-20	ungefestigt, gefroren not stabilized, frozen 未加固、冷冻	$5.0 \cdot 10^{-1}$	-27	24
5a	06-RK-10, 06-RK-20	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	$5.0 \cdot 10^{-1}$	-27	24
7	GL-06-10, GL-06-20, GR-06-10, GR-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-10, GR-05-20	ungefestigt vorgetrocknet, gefestigt, gefroren pre-dried not stabilized, stabilized, frozen 未加固预先冷冻、加固、冷冻	$2.0 \cdot 10^{-1}$	-36	21
8	GL-06-10, GL-06-20, GR-06-10, GR-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-10, GR-05-20	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	$1.0 \cdot 10^{-1}$	-42	24
9	GL-06-10, GL-06-20, GR-06-10, GR-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-10, GR-05-20	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	$2.0 \cdot 10^{-1}$	-36	23
10	GL-06-10, GL-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-20	gefestigt, ungefroren stabilized, not frozen 加固、未冷冻	$2.0 \cdot 10^{-1}$	-36	1
11	GL-06-10, GL-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-20, 06-RK-10, 06-RK-20	gefestigt, gefroren stabilized, frozen 加固、冷冻	1.0	-20	24

Tab. 4. Durchgeführte Gefriertrocknungen

Tab. 4. Freeze-drying experiments

表 4. 冻干试验

言, 这种情况多半是典型的, 但对加固过的漆样有时也显示出来。结果, 干燥后的漆层对陶质没有丝毫粘合力, 从而极易剥落, 在通常状态下无法保存。类似的变化在彩绘底层的早期实验研究中曾被观察到。

由于以上情况的存在, 运用某种干燥程序以防止干燥漆层脱离本体便很重要。在很大程度上, 采用冻干法的实验取得了令人满意的结果 (图 10)。用这种干燥方法, 样品中所含水分的失去不是经过蒸发

(液态>气态), 而是经过升华 (固态>气态)。因此, 在生漆层下水体积的急剧增加得以避免, 否则漆层早已脱离本体。生漆层失水过程中出现的微裂隙对于漆层粘附力的丧失也有相当切实的影响, 这有助于减少张力, 要不然漆层将会卷曲。为了找到最优的失水条件, 大量的实验被开展。

如 7.1 和 7.3 两节所描述的那样, 对以米浆、兔胶、面粉和鸡蛋蛋白为添加剂的漆样品进行了冻干处理。在此之前, 曾用双氧水和氨水溶液将之老化



ger Wasserstoffperoxidlösung. Die Dauer der Behandlung variierte zwischen zwei und fünf Tagen, abhängig vom Grad der Alterung. Während dieser Zeit mußte die Alterungslösung ein- bis dreimal erneuert werden. Ziel war, eine möglichst weitgehende Ablösung der Lackschichten vom Terrakotta-Untergrund zu erreichen, um die Qualität der jeweiligen Festigung und Gefrier-trocknung am besten beurteilen zu können.

Bei allen Lackschichten, die als Beimengung Reiskleister enthielten, führte die Alterung zu einer starken Aufhellung der Farbe, während die Lackschichten mit Leimzusatz nur geringfügig heller wurden. Probe GL-05-10 veränderte die Farbe nicht.

Am schnellsten alterte die Probe GR-05-20, die bereits nach eintägiger Behandlung deutliche Auflösungserscheinungen zeigte und weich und hellbraun war. Ebenfalls eine ziemlich schnelle Alterung trat bei den Proben GL-05-10, GL-06-10 und GL-06-20 ein. Nach 2-3 Tagen lösten sie sich weitgehend von der Terrakotta ab. Die gealterten Schichten waren streifig, fest und zeigten eine Verlängerung in Richtung der Pinselstriche. Probe GL-06-10 und GL-06-20 waren mittelbraun, Probe GL-05-10 blieb dunkelbraun.

Mindestens vier Tage waren nötig, um bei den Proben GR-05-10 und GL-05-20 eine brauchbare Alterung zu erzielen. Die Proben waren danach immer noch sehr stabil, streifig und mittelbraun. Probe GL-05-20 zeigte eine starke Ausdehnung in Richtung der Pinselstriche, Probe GR-05-10 dehnte sich quer zu den Pinselstrichen ein wenig aus. Am schwersten waren die Proben GR-06-10 und GR-06-20 zu altern. Sie waren auch nach einwöchiger Behandlung noch sehr fest, spröde und dunkelbraun.

Die Proben 06-RK-10 und 06-RK-20 waren auf einem etwas spröderen Terrakotta-Untergrund und in einer etwas dünneren Schicht aufgetragen als die bisher beschriebenen Proben. Daher führte bei ihnen die Alterung bereits in drei Tagen zu einer porösen und blasigen Schicht, obwohl sie die gleiche Zusammensetzung hatten wie die Proben GR-06-10 und GR-06-20.

### 7.5 Gefriertrocknung<sup>30,31</sup>

Die gealterten Lackschichten zeigten alle bereits in feuchtem Zustand eine mehr oder weniger starke Ablösung vom Terrakotta-Untergrund. Ließ man diese Proben bei Raumtemperatur und Normaldruck trocknen, so lösten sie sich fast vollständig vom Ton ab. Die Ränder der Lackschichten wölbten sich dabei auf und bogen sich vom Terrakotta-Untergrund weg, der Lack wurde spröde und leicht zerbrechlich. Dieses Verhalten zeigte sich besonders stark bei nicht gefestigten Lackproben, trat aber auch bei gefestigten Lackschichten noch deutlich auf. Die Folge war, daß die trockenen Lackfilme, die keine Haftung mehr auf der Terrakotta besaßen, extrem leicht abblätterten und in diesem Zustand nicht erhalten werden konnten. Ein ähnliches Verhalten trat in früheren Versuchen bei der Trocknung von Originalgrundierungen auf.

Aufgrund dieser Umstände war es nun wichtig, ein Trocknungsverfahren anzuwenden, durch das die Ablösung der trockenen Schichten verhindert werden konnte. Die Versuche mit der Gefriertrocknung zeigten größtenteils befriedigende Ergebnisse (Abb. 10 a-c). Bei dieser Form der Trocknung wird das in den Proben enthaltene Wasser nicht durch Verdampfen oder Verdunsten (flüssig > gasförmig) entfernt, sondern durch Sublimieren (fest > gasförmig). Dadurch konnte eine starke Volumenvergrößerung des Wassers unter den Lackschichten vermieden werden, welche ein Ablösen gefördert hätte. Ein weiterer,

three days in a porous layer with bubbles, although they had the same composition as samples GR-06-10 and GR-06-20.

### 7.5 Freeze-drying<sup>30,31</sup>

Already in a moist state the aged lacquer layers all demonstrated a greater or lesser degree of separation from the terracotta surface. When these samples were allowed to dry at room temperature and normal pressure, they almost completely separated from the ceramic. The edges of the lacquer layers curled away from the terracotta surface, the lacquer became brittle and easily breakable. This behaviour was mostly typical on non-fixed lacquer samples, but it sometimes appeared on fixed lacquer samples, too. The consequence was that the dry lacquer layers without any adhesion to the terracotta flaked off extremely easily and could not be preserved in this state. A similar behaviour was observed in earlier experiments concerning the drying of original priming coats.

Due to these circumstances it was important to apply a drying procedure which would prevent separation of the dried layers. To a great extent there were satisfactory results from the experiments with freeze-drying (fig. 10 a-c). With this drying method the water content in the samples was not removed by evaporation (liquid > gaseous) but by sublimation (solid > gaseous). Thus, a great increase of the water volume under the lacquer layers could be avoided, which would have caused their detachment. The formation of micro cracks in the lacquer layers during the drying process was another very positive influence on the adhesion of the layers. This helped to decrease tension, which would otherwise have caused curling of the layers. Numerous drying experiments were performed to find the optimum drying conditions.

The lacquer samples with the additives rice starch, rabbit glue, wheat flour, and egg albumin, described in sections 7.1 and 7.3, were treated after being aged with hydrogen peroxide/ammonia solution as described in sections 7.2 and 7.4. The initial drying experiment without stabilization of the lacquer layer resulted in badly adhered layers similar to those achieved from drying at room climate. After that, all other samples were stabilized in a moist state with 10% gelatine solution before freeze-drying. In most of the experiments they were frozen at -30°C before drying and then put into the vacuum chamber of the freeze-drying equipment. The freezing temperature of the samples during drying was regulated by adjusting the pressure. In order to find the ideal freezing temperature for drying, attempts were made at different pressures corresponding to different freezing temperatures (tab. 4). For the drying experiments the freeze-drying equipment Lyovac GT 2 from AMSCO Finn Aqua was used.

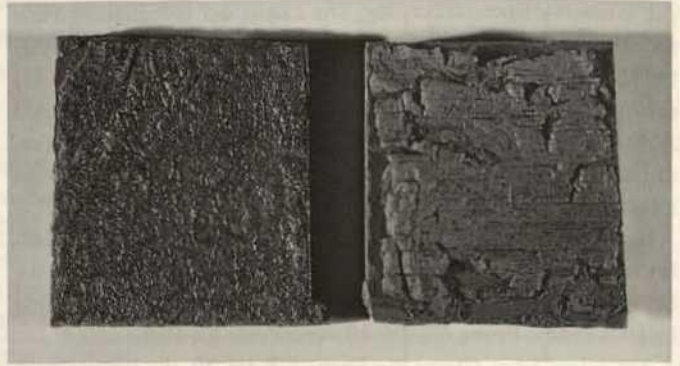
### 7.6 Summary of the drying results

The results gained from the drying experiments can be summarized as follows:

1. Lacquer layers with additives of rice starch, rabbit glue or gelatine, are especially suitable for ageing and freeze-drying. Additives of wheat flour or egg albumin prevent a suitable ageing reaction and thus gave no usable layers for drying.
2. Freeze-drying should only be applied to layers that have been aged to a state at which they are no longer too thick and too stable. The tension within the layers has to be destroyed to a great extent by ageing before freeze-drying is applied.



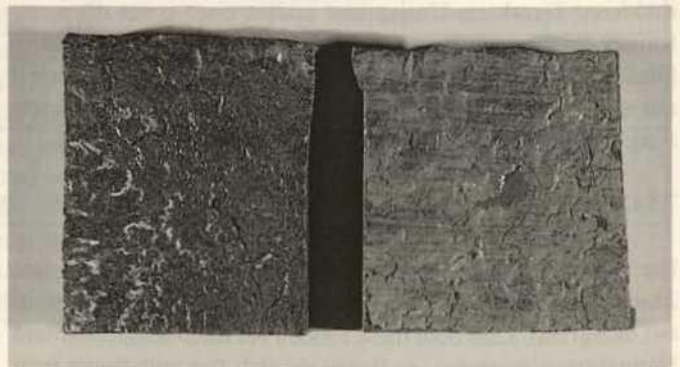
这一点在 7.2 和 7.4 两节中叙述过。最初的失水实验没有预先稳定漆层，致使其与陶质的粘附力很差，这种现象与室内环境中漆层的失水结果是相似的。自此以后，所有其它样品干燥之前都用 10% 的明胶溶液在潮湿状态中进行稳定。在大多数实验里，样品在干燥之前先冻至  $-30^{\circ}\text{C}$ 。然后再将之防于冻干设备的真空容器中，干燥期间样品冷冻温度通过调节容器压力进行控制。为了找到干燥时所应有的理想冷冻温度，又针对不同温度尝试了不同的压力。冻干实验所使用的装备是来自 AMSCO Finn Aqua 的 Lyovac GT2 型冻干机。



a. nicht gefestigt, Raumklima  
a. without stabilization, normal pressure  
a. 标准压力，未能加固



b. nicht gefestigt, gefriergetrocknet  
b. without stabilization, freeze-drying  
b. 冻干，未能加固



c. gefestigt, gefriergetrocknet  
c. with stabilization, freeze-drying  
c. 冻干，得到加固

Abb. 10 a-c. Proben aus Charge 2 nach Gefrieretrocknung

Fig. 10 a-c. Samples from batch 2 after drying

图 10 a-c. 冻干后的第 2 批试样

## 7.6 对干燥结果的概括

干燥实验获得的结果可概括如下：

1. 以米浆、兔胶或明胶为添加剂制得的漆层特别适合老化和冻干。面粉或鸡蛋蛋白两种添加剂阻碍了老化反应，并因此获得对干燥无用的漆层。
2. 冻干法仅用于那些已老化到了不再是太厚和太牢固状态的漆层。也就是说，在冻干之前，漆层间的张力已在很大程度上受到破坏。
3. 冻干前对漆层的加固是必不可少的。没得到加固的漆层冻干时的恶劣效果类似于室温时的效果。
4. 到现在为止，明胶溶液被用作加固剂，实验表明它很宜于这个目的。但是，应当用其它加固剂例如米浆、丙烯酸树脂，或者聚乙烯醇进一步实验。
5. 冻干之前预先在标准压力（约  $-20^{\circ}\text{C}$  到  $-30^{\circ}\text{C}$ ）下冷冻加固之后的潮湿漆层是绝对必要的。这个冷冻过程不应太长（20-30 分钟），否则将形成过大的冰晶。样品的整体必须被全部冻结，如果未冻结样品被放入真空容器，水分的蒸发将在冻干之前开始，这再次破坏了附着于陶质上漆层的稳定性。
6. 对单纯干燥而言，最佳压力在 0.2 到 0.5 mbar 之间（冰温  $-36^{\circ}\text{C}$  到  $-27^{\circ}\text{C}$ ）。少于 0.1 mbar 的压力（冰温  $-42^{\circ}\text{C}$ ）是不适宜的，因为它增加了不必要的干燥时间和使得退吸（化学结合水的迁移）的危险性存在。在稍微较高的压力（1 mbar,  $-20^{\circ}\text{C}$ ）时，干燥也是可能的，但那样以来就得要两轮干燥循环。
7. 干燥的持续时间特别取决于样品的水含量。由于技术原因，20-24 小时曾被选定。在这一时间内，一个彻底的干燥过程得以保证，但很可能在一个较短的时间内完成干燥。在将样品与真空泵分离后干燥的完成可以由真空容器中压力变化的程度所决定。
8. 冻干法也成功地应用于陶俑原始底层碎片的加固。

## 7.7 微波干燥

在微波干燥中，包含在所干燥材料中的水分子被微波辐射的特殊能量激发于振动状态，这样使得热量有了增加。这种热量在样品中的所有部分都是均匀而且强度相同。因此，不会产生温度的差别。从样品的所有部位都有水分的蒸发。根据我们的安排，MIPRO 公司热心地设置了微波装置。该装置允许微波辐射持续



für die Haftung der Schichten sehr förderlicher Effekt war das Entstehen von Mikrorissen in den Lackschichten während des Trocknungsprozesses. Durch sie wurde die Spannung verringert, die sonst das Aufwölben der Schichten bewirkt hätte. Um die optimalen Trocknungsbedingungen zu ermitteln, wurden zahlreiche Trocknungsversuche durchgeführt.

Behandelt wurden die unter 7.1 und 7.3 aufgeführten Lackproben mit den Beimengungen Reiskleister, Hasenleim, Weizenmehl und Eialbumin, nachdem sie, wie unter 7.2 und 7.4 beschrieben, mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung gealtert worden waren. Ein erster Trocknungsversuch ohne Festigung der Lackschicht ergab ebenso schlecht haftende Schichten wie eine Trocknung bei Raumklima. Daraufhin wurden alle weiteren Proben vor der Gefriertrocknung in feuchtem Zustand mit 10-prozentiger Gelatinelösung gefestigt. Bei den meisten Versuchen wurden sie vor der Trocknung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eingefroren und in gefrorenem Zustand in die Evakuierungskammer der Gefriertrocknungsanlage verbracht. Die Einstellung der Eistemperatur auf den Proben während der Trocknung erfolgte über die Regulierung des Druckes. Um die ideale Eistemperatur für die Trocknung zu ermitteln, wurden Trocknungen bei unterschiedlichen Drücken (entspricht unterschiedlichen Eistemperaturen) durchgeführt (Tabelle 4). Für die Trocknungsversuche wurde die Gefriertrocknungsanlage Lyovac GT 2 der Firma AMSCO Finn Aqua eingesetzt.

#### 7.6 Zusammenfassung der Trocknungsergebnisse

Anhand der Ergebnisse, die bei den Trocknungsversuchen erzielt wurden, können folgende Aussagen über die Gefriertrocknung von Qi-Lack-Schichten gemacht werden:

1. Lackschichten mit Beimengungen von Reiskleister oder Hasenleim bzw. Gelatine eignen sich bevorzugt zur Alterung und Gefriertrocknung. Beimengungen von Weizenmehl oder Eialbumin verhindern ein günstiges Alterungsverhalten und somit brauchbare Schichten für die Trocknung.
2. Für die Gefriertrocknung eignen sich nur Schichten, die so weit gealtert sind, daß sie nicht mehr zu dick und zu stabil sind. Die Spannung in den Schichten muß durch die Alterung bereits weitgehend zerstört sein.
3. Eine Festigung der Lackschichten vor der Gefriertrocknung ist unverzichtbar. Nicht gefestigte Schichten zeigen ein ähnlich unbrauchbares Verhalten wie nicht gefestigte Schichten, die bei Raumklima getrocknet wurden.
4. Als Festigungsmittel wurde bisher Gelatine-Lösung verwendet, die sich für diesen Zweck auch sehr gut eignete. Es sollten allerdings noch Versuche mit anderen Festigungsmitteln wie Stärke, Acrylharz oder Polyvinylalkohol unternommen werden.
5. Es ist unbedingt nötig, die gefestigten, feuchten Lackschichten vor der Gefriertrocknung bei Normaldruck einzufrieren (ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$ ). Der Einfriervorgang sollte nicht zu langsam ablaufen (20-30 Minuten), um keine zu großen Eiskristalle zu erhalten. Die Proben müssen vollständig durchgefroren sein. Werden nicht eingefrorene Proben unter Vakuum gebracht, setzt vor dem Einfrieren eine Verdampfung des Wassers ein, die die Fixierung der Schichten auf der Terrakotta wieder zerstört.
6. Der für eine einmalige Trocknung am besten geeignete Druck liegt zwischen 0,2 und 0,5 mbar (Eistemperatur  $-36^{\circ}\text{C}$  bis  $-27^{\circ}\text{C}$ ). Ein Druck von weniger als 0,1 mbar (Eistemperatur  $-42^{\circ}\text{C}$ ) ist ungeeignet, da er die Trocknungszeit unnötig ver-

3. A fixing of the lacquer layers before freeze-drying is indispensable. Non-stabilized layers show an unsuitable reaction similar to that of non-stabilized layers which were dried at room temperature.
4. Until now a gelatine solution was used as a consolidant agent; it proved very suitable for this purpose. However, experiments should still be done using other consolidants such as starch, acrylic resin, or polyvinyl alcohol.
5. It is absolutely necessary to freeze the fixed, moist lacquer layers at normal pressure (about  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $-30^{\circ}\text{C}$ ) before freezing-drying. The process of freezing should not be too long (20-30 minutes), otherwise too large ice crystals are obtained. The whole volume of the samples has to be frozen thoroughly. If non-frozen samples are put into vacuum, an evaporation of the water begins before freezing, which again destroys the stabilization of the layers on the terracotta.
6. The optimum pressure for a single drying is between 0.2 and 0.5 mbar (ice temperature:  $-36^{\circ}\text{C}$  to  $-27^{\circ}\text{C}$ ). A pressure of less than 0.1 mbar (ice temperature  $-42^{\circ}\text{C}$ ) is unsuitable, because it increases the drying time unnecessarily and harbors the danger of desorption (removal of chemically bound water). It is also possible to dry at a slightly higher pressure (1 mbar,  $-20^{\circ}\text{C}$ ), but then two drying cycles are necessary with renewed fixing between them.
7. The duration of drying depends especially on the water content of the samples. For technical reasons 20-24 hours were chosen. Within this time, a complete drying is assured, but probably it is already achieved within a shorter period. The completion of drying can be determined from the degree of pressure change in the sample chamber after separating it from the vacuum pump.
8. The freeze-drying method was also successfully applied for the fixing of fragments of the original priming coat of the clay warriors.

#### 7.7 Microwave drying

In microwave drying, the water molecules contained in the drying material are set in oscillation by microwave radiation of a particular energy, which causes an increase in heat. This heat is uniform and equally intense in all parts of the sample. Thus, no temperature differences occur. There is an even evaporation of the water from all parts of the sample. The microwave device, which was kindly put at our disposal by MIPRO, allowed the continuous control of duration and energy (temperature) of the microwave radiation. Thus it was possible to achieve low degrees of heating and mild drying. However, this method was not suitable for drying of aged lacquer layers. No satisfactory fixation of the layers on the terracotta could be achieved independently from a fixation of the samples by gelatine solution. The main reason for this was that the heating caused an evaporation of the water, resulting in an extreme increase of volume. The fact that all parts of the sample were heated at the same time and no temperature differences occurred as with external heating did not reduce this problem. Even when the equipment was controlled very carefully the drying results were as unsatisfactory as those from drying at room climate.

#### 8. Summary of the investigation results

Qi-lacquer layers were successfully aged by treatment with a mixture of ammonia solution and hydrogen peroxide solution in



时间和能量(温度)的持续控制, 因此借助于它可以获得较低的加热程度和柔和的干燥。从用明胶溶液加固的样品来看, 对于陶质上漆层的加固没有获得任何令人满意的效果。究其主要原因是加热致使水分蒸发, 导致水体积的剧增。样品所有部分都被同时加热并且与外表的加热不产生温差这一事实并没有减少这一问题。即使设备被很好地控制, 干燥结果仍与在室内气候中干燥的结果一样不令人满意。

## 8. 调查结果综述

经过氨水和双氧水的处理, 样品漆层变得与 2000 年前陶俑上附着的漆层具有相似性。这种老化办法是成功的, 人工老化漆层与原始彩绘底层的红外光谱相似, 这可视作陶俑底层由生漆构成的一个依据。

针对酯类官能团的含氧酸实验是调查老化漆层官能团的另一方法。羟氨酸铁(III)络合物的红颜色可用紫外线测量进行探测。这一结果表明老化漆层中存在羧基酯。

用不同胶结物质掺入生漆涂层, 目的是为了记录混合漆层与纯生漆相对照的红外光谱的变化。实验表明, 即使 10 % 的胶结物质也不会引起红外光谱大的变化, 以至从有关胶结物质添加剂的红外光谱几乎得不出什么结论。

为了详细地调查日本漆的聚合机理, 不同的化学物质被加入生漆之中。这些添加剂被认为加速或减缓了原子团的聚合, 或者改变了生漆汁的 pH 值。原子团激发剂引起的硬化的大大加速和原子团阻聚剂引起的硬化的轻微减缓因此被观察到。同样, 较高或较低的 pH 值也改变了生漆的聚合速率。这些变化表明, 对于日本漆的聚合, 原子团和离子的两方面的作用机理都是同时存在的。

调查的另一目的是为了找到对于陶俑表面附着的老化漆层的脱水程序, 按照这种方法可使得漆膜与陶体产生最佳的粘接力。为此, 大量加有胶结添加剂的生漆混合物被涂刷于陶板上, 再进行硬化、老化, 有些作稳定处理, 有些则不, 然后在标准大气压下放入冻干设备或微波装置中进行干燥。冻干法看来是最好的方法。特别是, 用米浆或兔胶作为添加剂并加固的漆层在冻干之后显示出与陶质表面的很好的粘接力。这种方法也成功地用于陶俑体表原始底层碎片的加固。

参考文献: 请见附于书末的 *Literaturverzeichnis*。

(英译汉: 周铁 (1. - 5.1.); 何帆 (5.2. - 8.))

längert und die Gefahr von Desorption (Entfernung chemisch gebundenen Wassers aus den Proben) birgt. Es ist auch möglich, bei etwas höherem Druck zu trocknen (1 mbar, Eistemperatur -20° C), dann sind aber zwei Trockengänge mit dazwischenliegender Nachfestigung nötig.

- Die Dauer der Trocknung hängt in erster Linie vom Wassergehalt der Proben ab. Es wurden aus arbeitstechnischen Gründen bisher 20-24 Stunden gewählt. In dieser Zeit ist eine vollständige Trocknung gesichert. Sie tritt aber wahrscheinlich schon nach kürzerer Zeit ein. Der Endpunkt der Trocknung kann anhand des Druckanstieges in der Probenkammer nach Abtrennen der Vakuumpumpe bestimmt werden.
- Das Gefriertrocknungsverfahren wurde auch mit Erfolg bei der Festigung von Fragmenten der Originalgrundierung der Tonkrieger angewendet.

### 7.7 Mikrowellentrocknung

Bei der Mikrowellentrocknung werden die Wassermoleküle, die im Trockengut enthalten sind, durch Mikrowellenstrahlung bestimmter Energie in Schwingungen versetzt, durch die eine Erwärmung hervorgerufen wird. Diese Erwärmung ist an allen Stellen der Probe gleichzeitig gleich stark. Somit treten keine Temperaturdifferenzen auf. Es findet eine gleichmäßige Verdampfung des Wassers aus allen Bereichen der Probe statt. Mit dem Mikrowellengerät, das von der Firma MIPRO für die Versuche zur Verfügung gestellt wurde, konnten Dauer und Energie (Temperatur) der auf das Trockengut einwirkenden Mikrowellenstrahlung stufenlos reguliert werden. Dadurch war es möglich, nur eine geringe Erwärmung des Wassers zu erreichen, was eine schonende Trocknung ermöglichen sollte.

Für die Trocknung von gealterten Lackschichten war diese Methode jedoch nicht geeignet. Unabhängig von einer Festigung der Proben mit Gelatine-Lösung konnte keine befriedigende Fixierung der Schichten auf der Terrakotta erreicht werden. Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, daß durch die Erwärmung eine Verdampfung des Wassers stattfindet, was eine extreme Volumenvergrößerung zur Folge hat. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß sich bei der Behandlung mit Mikrowellen die Probe an allen Stellen gleich schnell erwärmt, so daß keine Temperaturdifferenzen auftreten wie bei einer Erhitzung von außen. Die Trocknungsergebnisse waren auch bei sehr behutsamer Steuerung des Gerätes genauso unbefriedigend wie bei einer Trocknung im Raumklima.

## 8. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Es ist gelungen, neue, ausgehärtete Qi-Lack-Schichten durch Behandlung mit einer Mischung aus Ammoniaklösung und Wasserstoffperoxidlösung derart künstlich zu altern, daß sie der Qi-Lack-Grundierung der mehr als 2000 Jahre alten Terrakotta-Krieger ähnlich wurden. Die Übereinstimmung der IR-Spektren der künstlich gealterten Lackschichten mit den IR-Spektren der Originalgrundierung kann als Nachweis angesehen werden, daß es sich bei der Grundierung der Tonfiguren um Qi-Lack handelt.

Zum Nachweis funktioneller Gruppen im gealterten Lack wurde der Hydroxamsäure-Test angewandt, mit dem die Anwesenheit von Ester-Gruppen bestätigt werden kann. Die Rotfärbung durch einen Hydroxamsäure-Eisen(III)-Komplex konnte mittels UV-Messung nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß im gealterten Lack Carbonsäureester vorhanden sind.



Es wurden Lackaufstriche mit unterschiedlichen Bindemittelbeimengungen hergestellt, und die Veränderung ihrer IR-Spektren gegenüber dem von reinem Rohlack dokumentiert. Es zeigte sich, daß selbst Bindemittelbeimengungen von 10 % im IR-Spektrum keine wesentliche Veränderung hervorrufen, so daß anhand von IR-Spektren Rückschlüsse auf Bindemittelzusätze kaum möglich sind.

Um den Mechanismus der Polymerisation im Japanlack näher zu untersuchen, wurden dem Rohlack verschiedene chemische Verbindungen zugesetzt, durch die eine radikalische Polymerisation beschleunigt oder gehemmt werden kann, oder die den pH-Wert des Lackes stark verändern. Dabei konnte eine starke Beschleunigung der Aushärtung durch Radikalstarter und eine schwache Verlangsamung durch Radikalfänger festgestellt werden. Ebenso verändert ein höherer oder niedrigerer pH-Wert die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Betrachtung der einzelnen Veränderungen läßt den Schluß zu, daß bei der Polymerisation von Japanlack (Qi-Lack) ein radikalischer Mechanismus neben einem ionischen Mechanismus vorliegt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war es, für gealterte Lackschichten auf Terrakotta-Untergrund eine Trocknungsmethode zu finden, durch die die größtmögliche Haftung der trockenen Lackfilme auf der Terrakotta erreicht werden konnte. Dafür wurden zahlreiche Lackmischungen mit unterschiedlichen Bindemittelbeimengungen auf Terrakottaplättchen aufgestrichen, ausgehärtet, gealtert, gefestigt oder nicht gefestigt, und bei Normaldruck, in der Gefriertrocknungsanlage oder im Mikrowellengerät getrocknet. Dabei stellte sich die Gefriertrocknung als die beste Methode heraus. Besonders gefestigte Lackfilme mit Reiskleister oder Hasenleim als Beimengung zeigten nach der Gefriertrocknung eine sehr gute Fixierung auf dem Terrakottaträger. Dieses Verfahren wurde auch mit Erfolg bei der Festigung der Grundierung von Fragmenten der originalen Tonkrieger angewendet.

a way that they became similar to the Qi-lacquer primer on the more than 2 000 year old terracotta warriors. The similarity of the IR-spectra of the artificially aged lacquer layers and the IR-spectra of the original primer can be seen as a proof that the priming of the clay figures consists of Qi-lacquer.

The hydroxamic acid test for ester groups was another method for the detection of functional groups in aged lacquer. The red colour of a hydroxamic acid-iron(III)-complex could be detected by means of UV-measurement. This result showed that there were carboxylic esters in the aged lacquer.

Lacquer spreads with different admixtures of binding media were produced to document the changes of their IR-spectra compared to the spectra of pure raw lacquer. It was shown that even 10% admixtures of binding media did not cause an essential change of the IR-spectrum, so that conclusions from the IR-spectra about bonding agent additives were hardly possible.

In order to investigate the mechanism of the polymerization of Japanese lacquer in detail, various chemicals were added to the raw lacquer. The additives were supposed to accelerate or to inhibit a radical polymerization, or to change the pH-value of the lacquer. Great acceleration of the hardening by radical initiators and a small retardation by radical inhibitors were thereby observed. Likewise, a higher or lower pH-value changed the polymerization rate. These changes prove that for the polymerization of Japanese lacquer (Qi-lacquer) it is possible that both a radical and an ionic mechanism exist simultaneously.

Another aim of the investigation was to find a drying procedure for aged lacquer layers on a terracotta surface which should result in an optimum adhesion of the dry lacquer films on the terracotta. To achieve this, numerous lacquer mixtures with different bonding agent additives were spread on terracotta tiles, hardened, aged, stabilized or not stabilized, and dried at normal pressure in freeze-drying equipment or in a microwave device. Freeze-drying was found to be the best method. In particular fixed lacquer films with rice starch or rabbit glue as additives showed a very good adherence on the terracotta surface after freeze-drying. This method was also successfully applied for the fixing of fragments of the original priming coat of the clay warriors.

(Translated from the German by Bruno Stöckle)