

胶矾水在熟化书画用宣纸中的应用机理探究

何秋菊^{1,2}, 王丽琴¹, 张亚旭¹

(1. 西北大学文化遗产学院, 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西西安 710069;

2. 首都博物馆文物保护修复部, “北京文博文物科技保护研究与运用”北京市重点实验室, 北京 100045)

摘要: 为了揭示胶矾水熟化书画用宣纸的科学内涵, 通过胶矾水固化性能、墨滴晕散实验揭示明矾在胶料固化及抗墨滴晕散中所起到的作用。利用扫描电子显微镜(SEM)、高场²⁷Al核磁共振波谱(²⁷Al-NMR)和红外光谱(ATR-FTIR)研究胶与矾在熟化宣纸时各自的作用及协同效应。最后, 通过湿热老化实验探讨明矾的负面影响。结果表明: 1) 明矾作为促干剂加速了胶水凝固固化; 作为软化剂增加了胶料弹性。2) 明矾也可作为助留剂, 起到墨滴助留作用。施加胶矾水的宣纸抗墨滴晕散性能优于单纯的胶水或矾水; 有胶无矾时, 墨迹浮在纸上, 存在大量微孔, 易漏墨。3) SEM、²⁷Al-NMR和FTIR分析表明, 胶和矾在提高宣纸憎水性及抗墨滴晕散性能方面可起到协同作用。明矾以单核物 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 AlSO_4^+ , 高聚物 $\text{Al}_{30}([\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+})$ 等形式与明胶的羟基或羧基键合, 形成的紧密网络结构加强了胶料的交联, 提高了胶料的抗水性。同时, 铝离子可起到桥联作用, 将带负电的明胶粒子转化为带正电的明胶粒子, 促使明胶微粒沉淀在带负电的纤维表面。4) 明矾用量越大, 湿热老化后酸性越强, 纸张越脆, 严重威胁纸张的寿命。因此, 传统胶矾水在熟化纸张时可起到促干剂、软化剂及助留剂的功能, 但用量越大, 纸张酸化越严重, 建议研发可替代胶矾水的新一代施胶剂。

关键词: 胶矾水; 熟化; 宣纸; 应用机理; 酸化

中图分类号: K876.6 **文献标识码:** A

0 引言

中国古代书画是中华民族的传统艺术门类之一, 各博物馆都有大量的藏品。几千年来, 古人将胶矾水广泛运用到熟化宣纸、绘画染纸等各个领域。十七世纪王概等^[1]编纂的《芥子园画谱》中, 记载有“矾法”: “夏月每胶七钱用矾三钱, 冬月每胶一两用矾三钱”。制作纸本或绢本书画的纤维间存在大量孔隙, 书写绘画时易于晕散走墨。因此, 古人常用一定比例的胶料和明矾水刷制宣纸或绢料, 使其熟化, 达到一定的抗水性, 便于书写绘画。胶矾水也常用于全色前, 使待全色处的补纸具有抗水性, 颜色不至于晕染到画心洞口边缘。

然而, 明矾易于水解, 水解后产生的酸加速了纸或绢中的主要成分纤维素或丝素蛋白水解老化, 导致古书画不易耐久保存。特别是对于时间久远, 材质酥脆的古书画来说, 无疑会产生致命的危害。有大量文献报道了胶矾水对纸或绢带来的危害^[2-5],

我国馆藏明清古旧书画中刷过胶矾水的熟绢画绝大多数已发黄、变脆、折断, 有的甚至粉化。胶矾水作为一种延续千年以来至今还在书画中广泛使用的材料, 有其缺陷亦有其优势。在研究胶矾水在古书画的作用方面, Irene bruckle^[6]认为明矾可有效降低墨水的浸润性能; 张恒^[7]指出胶矾水的应用一是加强画幅的色墨, 二是增强纸绢的抗水性, 减少伸缩性。王亚龙^[8]认为在纸张熟化以及绘画中明矾可起到沉淀剂的作用, 将胶料固定在纤维上; 以上研究多是从文献查阅或使用经验出发描述胶矾水的作用, 缺乏通过科学实验研究验证胶矾水的内在作用机制。

本研究通过胶矾水固化性能、墨滴晕散实验揭示明矾在胶料固化及抗墨滴晕散中所起到的作用; 利用扫描电子显微镜(SEM)、高场²⁷Al核磁共振波谱(²⁷Al-NMR)和红外光谱(ATR-FTIR)研究胶与矾在熟化宣纸时各自的作用及协同效应; 最后, 通过湿热老化实验探讨明矾的负面影响。该研究将明确古人应用胶矾水的科学内涵, 促使传统书画修复工

收稿日期: 2016-08-18; 修回日期: 2016-12-23

基金项目: 北京市科委课题资助(Z161100002416020), 北京市优秀人才培养计划资助(2014000020044G003)

作者简介: 何秋菊(1982—), 女, 西北大学文化遗产学院在职博士生, 就职于首都博物馆, E-mail: keke8862@163.com

通讯联系人: 王丽琴, E-mail: wangliqin@nwn.edu.cn

艺迈向科学化,对于古书画纸张的长久保存具有重要意义。

1 实验材料和方法

1.1 实验仪器与材料

KH-3000VD 三维视频显微镜(日本浩视);HVS-1000Z 数显显微硬度计(上海研润);YT-N-135 MIT 耐折度仪(杭州研特);Alpha 便携式红外光谱仪(德国布鲁克);Avance III 500 核磁共振波谱仪(德国布鲁克);S-3400N 扫描电子显微镜(日本日立);Hanna HI9025 便携式酸度计(意大利哈纳);HS-50A 恒温恒湿箱(无锡意尔达)。

明矾购于北京大森国画材料有限公司,明胶购于北京东信文化发展有限公司,墨汁购于北京一德阁墨业有限公司,宣纸(特净皮)购于安徽省泾县汪六吉宣纸有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 胶矾水固化性能实验 为了探讨明矾对胶料固化速率及硬度的影响,制备明胶含量在 0.1%~10%(共 5 个梯度),不含明矾或明矾含量为 3% 的胶矾水。胶料固化速率采用称重法测试有无明矾的明胶溶液蒸发速率,即在表面皿上滴 2mL 的胶矾水溶液,每隔 60min 称重一次,直至恒重,可认为胶矾水已经干燥成膜,然后测各样品的固化硬度。固化硬度采用数显显微硬度计测试其维氏硬度(HV),加载力为 0.2kg,加载时间为 10s。

1.2.2 墨滴晕散实验 制备尺寸为 5cm×5cm 的宣纸样品,用排刷分别蘸取单独含明胶 1%~8% 的胶水;含明矾 1%~8% 的矾水;含有 3% 明胶,明矾含量在 1%~8% 的胶矾水;含 1% 明矾,明胶含量在 1%~8% 的胶矾水沿宣纸样品同一方向,各均匀涂刷三遍,自然晾干。将微量注射器固定在距离纸张样品 0.5cm 处,将 4 μ L 的墨滴(墨:水=1:1)以缓慢、恒定的速度滴加到宣纸样品表面(图 1)。待墨滴干燥后通过显微镜拍照并利用显微镜自带软件计算墨滴晕散面积。

1.2.3 胶与矾的协同作用实验 通过扫描电子显微镜、高场²⁷Al 核磁共振波谱和红外光谱对施胶后的表面状况、铝离子存在形态及明矾与胶料、纤维的化学结合情况进行观察与测试,以研究明胶和明矾的协同作用。测试条件如下:扫描电镜测试电压 10kV,放大倍率为 400~1000 倍。核磁共振谱采用高场核磁(500MHz)在室温 25℃ 下对胶矾水膜及刷有胶矾水的宣纸进行²⁷Al-NMR 分析,以 D₂O 为锁场试剂。共振频率 132.2MHz,采样时间 0.02s,脉宽

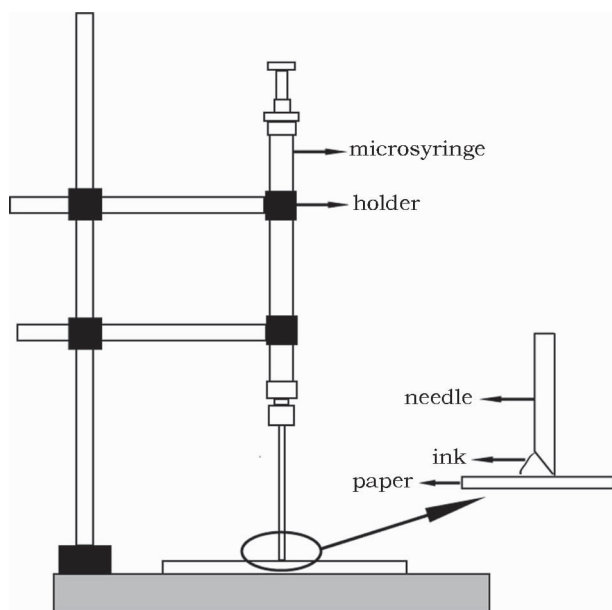


图 1 墨滴晕散实验设计示意图

Fig. 1 The design schematic diagram of ink droplets scattering experiment on Xuan paper

10 μ s,循环延迟时间 1s,扫描次数 256 次。红外光谱仪采用 ATR 附件,测试范围 400~4000cm⁻¹,分辨率 4cm⁻¹。

1.2.4 老化方法 制备明胶含量 2%,明矾含量在 0~2% 之间的 9 个宣纸样品。设置恒温恒湿老化箱温度 80℃,相对湿度 65%,加速老化 28 天,每隔 7 天取出测试。利用便携式 pH 计测试宣纸表面的酸度变化,利用耐折度仪测其抗往复折叠能力。纸张耐折度测试按照 GB/T2679.5—1995 进行,设置纸张的施加张力为 9.81N。对宣纸纤维的纵向进行测试,各准备五个平行样,求其平均值。

2 结果与讨论

2.1 明矾对胶料固化性能的影响

图 2 和图 3 分别为明胶样品和胶矾水样品的固化速率曲线。由图可知,加入明矾后的胶矾水溶液的蒸发速度增加。单独的明胶溶液固化成膜时间平均在 700min 后,而加入明矾的胶矾水溶液基本在 620min 左右便可固化成膜。说明明矾可作为促干剂,加速胶水凝聚固化。胶矾水成膜主要受物理和化学过程的影响。胶矾水在成膜的过程中,其中的水分会不断地蒸发。另外明矾溶于水后,铝离子水解生成带正电的絮凝状的胶体氢氧化铝,推测其可与带负电荷的胶料发生电中和凝聚,通过静电中和减弱了胶粒之间的排斥力,使得胶粒借助范德华力较快速的聚结凝固。

由表 1 硬度测试的三次平均值可知,不加明矾

或加明矾的样品均表现出明胶浓度越大,胶膜硬度越高的规律;当相同浓度的明胶加入3%的明矾时,胶膜的硬度会有不同程度的减小,至少减小1.3。

推测铝离子水解生成氢氧化铝絮凝体使胶料柔韧性增加,降低了单独胶水的硬度。可见,明矾对胶料发挥了软化剂的作用。

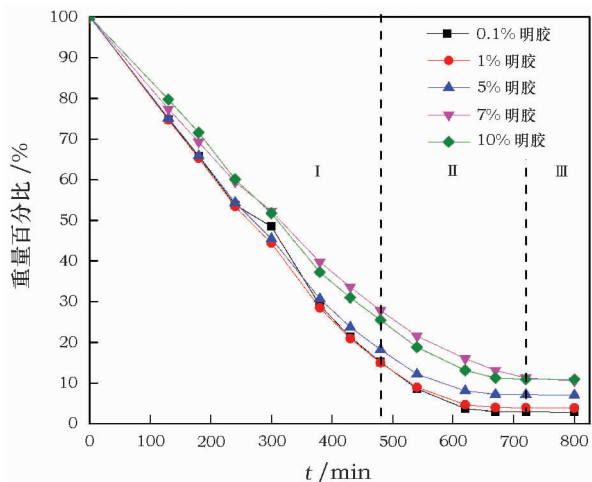


图2 明胶样品固化速率曲线

Fig. 2 The curing rate curve of gelatin samples

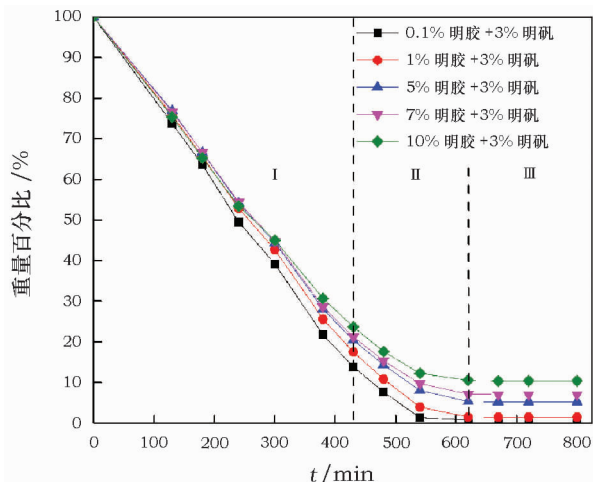


图3 胶矾水样品固化速率曲线

Fig. 3 The curing rate curve of alum gelatin samples

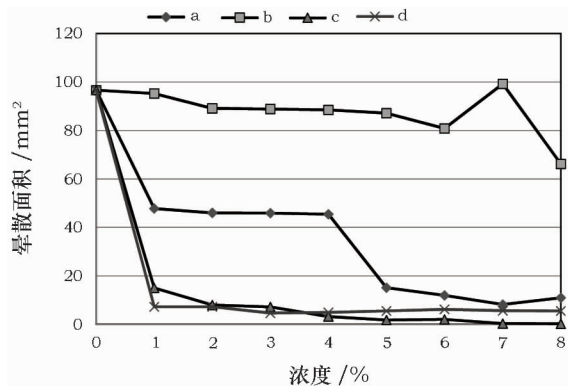
表1 明矾浓度对胶膜硬度的影响

Table 1 Effect of alum concentration on hardness of plastic film

明胶浓度	不加明矾			加3%明矾		
	5%	7%	10%	5%	7%	10%
硬度	19.0	19.7	20.1	14.2	18.1	19.4
	18.9	19.7	20.0	14.6	18.4	19.0
	18.5	20.2	21.4	15.1	18.9	19.1
平均值	18.8	19.87	20.5	14.6	18.5	19.2

2.2 墨滴晕散面积

胶矾水的应用使得古书画载体材料(宣纸)产生了抗水性,从而在一定程度上阻止了墨滴的晕散,不同配比胶矾水可形成墨韵千变的效果。然而,胶料与明矾各自发挥了什么样的效果,胶矾水使书画材料产生抗水性的主导因素有待研究。图4为各样品的墨滴晕散面积变化图。可见,明胶与明矾共同组成的胶矾水抵抗墨滴晕散的能力最强。胶含量3%,加明矾1%时墨滴晕散面积即由空白样的 96.61m^2 降低到了 7.28m^2 ,随后随着矾浓度的提高,晕散面积基本保持不变(图4d)。对比图4a和4c可知,相同胶含量时,当添加了1%的明矾,抗晕散性能有了不同程度的提高,尤其在胶浓度较低时影响较为显著,随着含胶量的逐渐升高,抗晕散性能均逐渐增强。不含胶的矾水,抵抗墨滴晕散性能最差,明矾浓度1%时,比空白样晕散面积仅降低了 1.33m^2 ,且随着矾浓度的增加,抗晕散性能变化不大(图4b)。可见,在墨滴抗晕散性能中胶料的影响较为显著,明矾可提高胶料的抗水能力。



a. 明胶;b. 明矾;c. 1%明矾+明胶;d. 3%明矾+明矾

图4 各宣纸样品的墨滴晕散面积变化图

Fig. 4 Photo of ink droplets shading area on Xuan paper

2.3 书写效果

明胶与明矾的配比不仅影响着墨滴晕散面积的大小,还影响着实际的书写效果,显微镜下拍照的施加不同胶矾水的宣纸样品表面情况见图5。其中,1-3和1-7分别为胶含量为3%和7%的胶水涂刷,2-7为矾含量为7%的矾水涂刷,4-5分别

为胶含量为4%,矾含量2%的胶矾水涂刷而成。由图5中F1-3、F1-7可见,有胶无矾时,墨会浮在纸上,墨与纸无法很好地结合,存在大量微孔;在宣纸背面(图5中B1-3、B1-7)有明显的漏墨现象,即便增加胶含量也不能明显改善。图5中F2-7、B2-7为有矾无胶的宣纸正反面墨迹情况,可以看到正面墨迹扩散,反面渗墨严重,可见仅用矾水涂刷后,宣纸憎水性差,墨迹易于晕散。图5中F4-5为胶与矾2:1时涂刷宣纸后的效果,可见宣纸憎水性明显提高,书写无跑墨和渗漏现象,可见明矾的加入可

对墨滴具有显著的助留作用。

2.4 协同效应

2.4.1 扫描电镜观察 利用扫描电镜对未施加胶矾水、施加明胶和胶矾水的宣纸表面微观形态进行对比观察(图6),没加入明胶和胶矾水的宣纸的纤维上条状纹理清晰可见,纤维间存在孔洞,没有交联的现象。而施加明胶或胶矾水后,明胶不仅能包覆纤维,并能在纤维间形成交联结构。纤维和明胶分子之间的结合使得纸张空隙率减小,从而使纸张抗水性及强度得以提高。

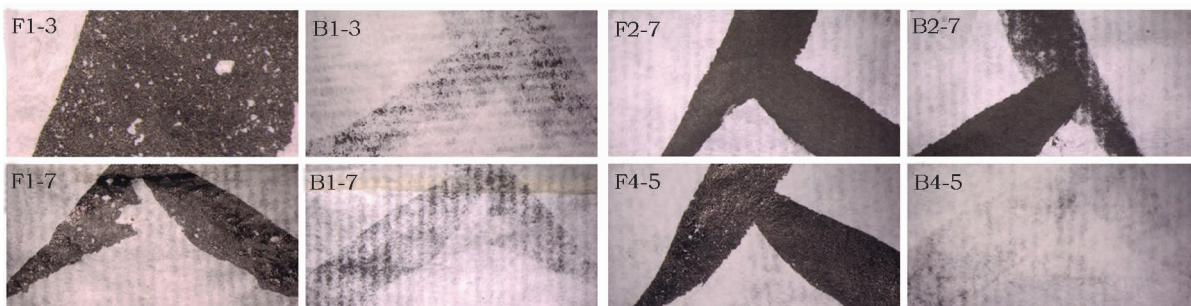


图5 不同胶矾水配比宣纸表面书写效果

Fig.5 The results of alum gelatin samples on Xuan paper

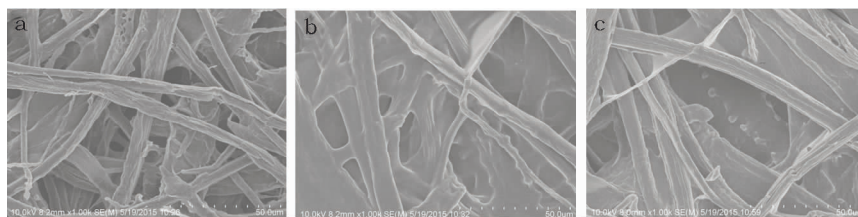


图6 宣纸施胶前后微观形貌对比

Fig.6 SEM photo of Xuan paper before and after sizing

2.4.2 ^{27}Al 核磁共振波谱 ^{27}Al 核磁共振谱可用于铝离子的化学存在形态分析。图7为胶矾水膜(胶:矾=3:5)的 ^{27}Al 谱。其中,化学位移 δ 在71.48处的宽峰对应于 Al_{30} 中四配位的铝氧四面体($[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$)^[9],化学位移0.67对应六配位铝氧八面体的单核络合物 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, -2.64处的共振峰代表单核物 AlSO_4^+ ^[10]。可见,胶矾水膜明矾中的Al可以单核络合物、 Al_{30} 铝氧四面体多核络合物的形式与明胶结合。

图8为采用胶矾水(胶:矾=3:5)涂刷后的宣纸的 ^{27}Al 核磁共振谱。分析表明,71.86处的宽峰对应 Al_{30} 中非对称的铝氧四配位体,1.15处的峰位对应八面体的单核络合物 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 。结合峰的面积,发现Al主要以带正电的 Al_{30} 铝氧四配位体的形式存在于纤维中。明矾中的 Al^{3+} 在水解过程中会形成一系列羟基聚合阳离子化合物,包括单核物 $[\text{Al}^{3+}$ 、

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、多核聚合物 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}]$ 及聚集体等。有研究表明 Al_{30} 聚合形态是由2个 δ - Al_{13} 聚合形态通过4个六配位的铝氧八面体联结而成的具有30个铝原子的聚集体^[9]。该聚合形态只有采用高场 ^{27}Al -NMR分析方法才能检测得到。

2.4.3 红外光谱 用便携式红外光谱仪测试胶矾水膜及涂刷胶矾水宣纸样品的红外吸收光谱。图9为明胶及胶矾水成膜后的红外光谱图。其中,明胶的红外光谱图中, 3278cm^{-1} 为明胶胶原蛋白中酰胺的N-H或O-H伸缩振动吸收峰, 1630cm^{-1} 处是酰胺I带C=O的特征吸收峰, 1530cm^{-1} 为酰胺II带C-N键或N-H键的特征吸收峰, 1081cm^{-1} 为C-O的伸缩振动峰^[11]。胶矾水膜除了以上特征峰外,在 601cm^{-1} 和 554cm^{-1} 出现新的吸收峰,该峰位对应的为Al-O及Al-OH金属键吸收峰。分析可能明胶微粒中羟基(O-H)或羧基(-COOH)的O在

干燥过程中与明矾的 Al(III) 发生络合效应, 形成网状络合物, 加强了胶料的交联, 提高了胶料的抗水性。

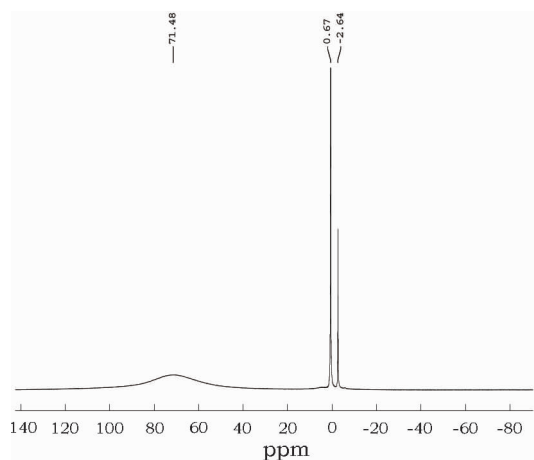


图7 胶矾水膜的²⁷Al核磁共振谱

Fig. 7 ²⁷Al NMR spectra of alum gelatin samples

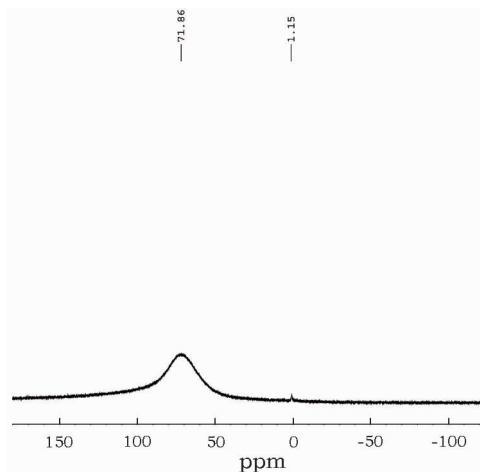
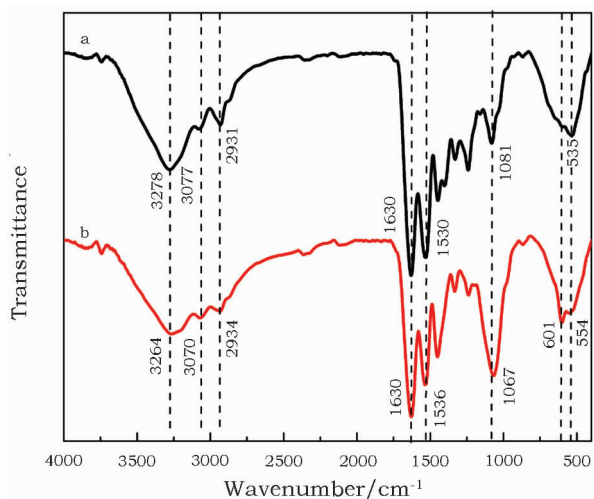


图8 胶矾水涂刷宣纸后的²⁷Al核磁共振谱

Fig. 8 ²⁷Al NMR spectra of Xuan paper treated by alum gelatin solution

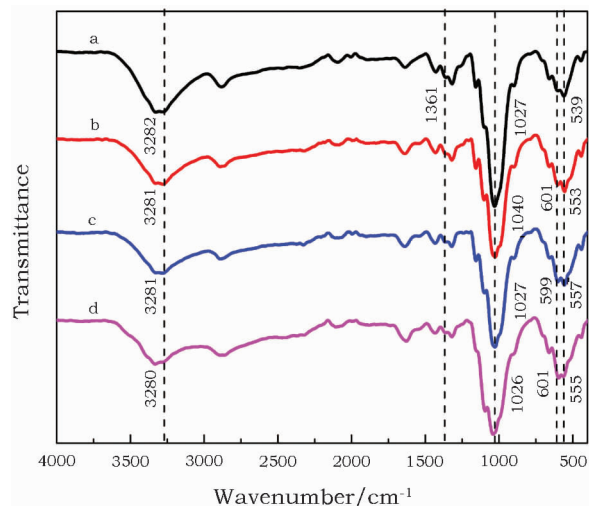


a. 明胶; b. 明胶:明矾 = 7:3

图9 明胶及胶矾水薄膜的红外光谱对比图

Fig. 9 FTIR of gelatin and alum gelatin solution

图10为宣纸空白及施加胶矾水的宣纸红外光谱对比图。由图可知, 施加胶矾水后宣纸植物纤维 3282cm^{-1} 的羟基(O—H)吸收峰的变宽, 并向低波数 3281cm^{-1} 移动。表明胶原蛋白的羟基、一部分氨基和羧基与植物纤维表面的非离子区域的羧基能形成众多的分子间的氢键^[12]。 1027cm^{-1} 处纤维 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 吸收峰的强度减弱, 1361cm^{-1} 处峰位消失, 601cm^{-1} 和 553cm^{-1} 新产生了的Al—O及Al—OH吸收峰, 推测该吸收峰为明矾中Al取代了明胶微粒中羟基(O—H)或羧基(—COOH)。结合核磁共振结果可知, 明矾以单核物或多核物的形式与明胶发生键合后, 将原本带负电的明胶粒子转化为带正电的明胶粒子, 带正电的Al离子可起到桥联作用, 与带负电的纤维结合, 促使明胶微粒沉淀在纤维表面, 图11为胶矾水作用示意图。红外光谱表明, 随着胶



a. 宣纸空白; b. 明胶:明矾 = 3:5; c. 明胶:明矾 = 3:7; d. 明胶:明矾 = 3:10

图10 宣纸空白及施加胶矾水的宣纸红外光谱对比图

Fig. 10 FTIR of Xuan paper before and after sizing

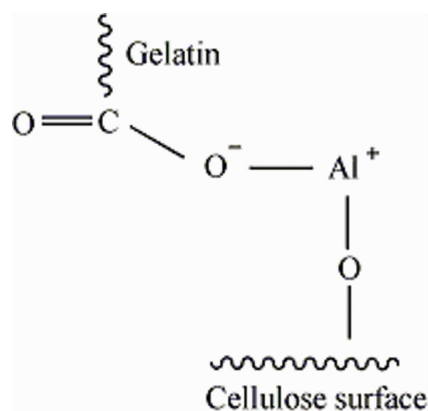


图11 胶矾水作用示意图

Fig. 11 Schematic diagram of alum gelatin solution

矾水中明矾含量不断增加, 601cm^{-1} 附近吸收峰的强度不断增加, 说明随着明矾浓度增加, 与纤维结合的 Al 的量也不断增加。

2.5 明矾的负面效应

利用便携式 pH 计及耐折度仪考察宣纸湿热老化前后酸度及耐折度的变化。由图 12 可见, 老化前明矾含量越高, 宣纸的 pH 值越低, 明矾含量大于 0.4% 时, 样品 pH 值便在 6 以下。随着老化时间的

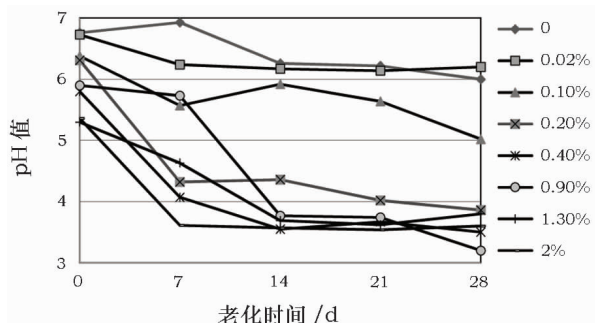


图 12 明矾对宣纸表面酸度的影响

Fig. 12 Effect of alum on Xuan paper surface acidity

3 结论

本研究通过模拟试验可以得出以下结论:

1) 明矾作为促干剂加速了胶水凝聚固化; 作为软化剂增加了胶料弹性。也可作为助留剂, 起到墨滴助留作用。施加胶矾水的纸张抗墨滴晕散性能优于单纯的胶水或矾水; 有胶无矾时, 墨迹浮在纸上, 存在大量微孔, 易漏墨。有矾无胶时, 则抗水性差, 墨滴易于晕散。

2) 扫描电镜 (SEM)、 ^{27}Al 核磁共振 (^{27}Al - NMR) 和红外光谱 (ATR - FTIR) 分析表明, 胶和矾在提高宣纸憎水性及墨滴晕散性能方面可起到协同作用, 明矾以单核物 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 AlSO_4^+ , 高聚物 $\text{Al}_{30}([\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+})$ 等形式与明胶的羟基或羧基键合, 形成的紧密的网络结构加强了胶料的交联, 提高了胶料的抗水性。同时, 铝离子可起到桥联作用, 将带负电的明胶粒子转化为带正电的明胶粒子, 促使明胶微粒沉淀在带负电的纤维表面。

3) 由以上研究可知, 明矾发挥着促干剂、软化剂、墨滴助留剂的重要作用, 可明显提高胶料的抗水性。然而, 明矾用量越大, 纸张老化后酸性越强, 纸张越脆, 严重威胁纸张的寿命。因此, 很有必要在明确胶矾水应用机理的基础上, 研发一种能够替代胶矾水的新型施胶剂。

延长, 明矾含量大于 0.2% 的样品 pH 值降低到了 5 以下, 矾含量越大, 老化后酸性越大。老化 14d 后, 矾含量大于 0.9% 的样品, pH 值均在 4 以下。图 13 为明矾浓度对宣纸耐折性能的影响图, 该测试每组五个平行样品, 数据标准偏差为 8%。结果表明, 老化前不同明矾含量样品耐折度差距不大, 老化后明矾含量大于 0.1% 的样品耐折度迅速下降, 矾含量越高, 纸张越脆, 越易于折断。

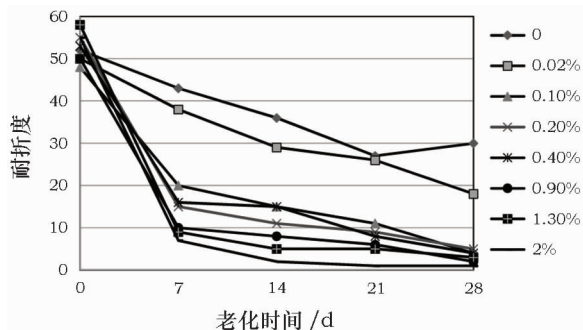


图 13 明矾对宣纸耐折性能的影响

Fig. 13 Effect of alum on the resistance of paper folding

参考文献:

- [1] (清)王 概. 芥子园画传[M]. 济南:山东美术出版社,2016.
WANG Gai. Mustard seed garden[M]. Jinan:Shan Dong Fine Arts Publishing House,2016.
- [2] Ekaterina P, Season T, Alison M. An investigation of alum in the gelatin sizing of far eastern paintings on silk[C]//Scientific Research on the Pictorial Arts of Asia, Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art, Archetype Books, 2005:81.
- [3] 张 诺,何伟俊,朱庆贵,等. 书画修复中胶矾水利弊的探讨[M]//中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集,北京:科学出版社,2012:160-169.
ZHANG Nuo, HE Wei-jun, ZHU Qing-gui, et al. The advantages and disadvantages of alum glue water in calligraphy and painting repair[M]// Proceedings of the Seventh Annual Conference of the China Association for the Protection of Cultural Relics, Beijing: Science Press,2012:160-169.
- [4] 徐文娟. 明矾对宣纸耐久性影响的研究[J]. 文物保护与考古科学,2008,20(4):47-50.
XU Wen-juan. The effect of aluminum potassium sulfate (PAS) on the durability of Xuan paper[J]. Sci Conserv Archaeol,2008,20(4):47-50.
- [5] 时 倩,铁付德,梅建军. 胶矾水浓度对宣纸性能影响初探[J]. 国家博物馆馆刊,2013(11):136-150.
SHI Qian, TIE FU-de, MEI Jian-jun. The impact of gelatin and alum concentration on Xuan Paper[J]. J Nat Museum,2013(11):136-150.
- [6] Irene Brückle. The role of alum in historical papermaking[J]. The Abbey Newsletter,1993,17(4):1-12.

- [7] 张恒. 浅析胶矾在中国绘画艺术中的应用[J]. 株洲师范高等专科学校学报, 2003, **8**(6): 4-44.
ZHANG Heng. Application of glue and kalinite in Chinese Painting [J]. J Zhu Zhou Teachers Coll, 2003, **8**(6): 4-44.
- [8] 王亚龙. 明矾在纸质文物中的应用研究[J]. 南方文物, 2013(1): 154-156.
WANG Ya-long. Application of alum in paper relics [J]. Relics South, 2013(1): 154-156.
- [9] 陈朝阳, 栾兆坤, 范彬, 等. 水解聚合铝阳离子 Al_{13} 和 Al_{30} 的 ^{27}Al 核磁共振定量研究[J]. 分析化学, 2006, **34**(1): 38-42.
CHEN Chao-yang, LUAN Zhao-kui, FAN bin, *et al.* Quantitative studies on Keggin polycation Al_{13} and Al_{30} in hydrolytic polymeric aluminum aqueous solution by ^{27}Al nuclear magnetic resonance [J]. Chin J Anal Chem, 2006, **34**(1): 38-42.
- [10] 王先龙, 邹公伟, 毕树平. ^{27}Al 核磁共振波谱法测定环境生物样品中铝研究进展[J]. 无机化学学报, 2000, **16**(4): 548-560.
WANG Xian-long, ZHOU Gong-wei, BI Shu-ping. Advances in determination of Aluminum in environmental and biological materials by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chin J Inorg Chem, 2000, **16**(4): 548-560.
- [11] 郭明媛, 苏秀霞, 周丽, 等. 硫酸铝改性骨胶的制备及其胶接工艺[J]. 中国胶粘剂, 2015, **24**(2): 29-32.
GUO Ming-yuan, SU Xiu-xia, ZHOU Li, *et al.* Preparation and bonding technology of bone glue modified by aluminum sulfate [J]. China Adhes, 2015, **24**(2): 29-32.
- [12] 付丽红, 张铭让, 齐永钦, 等. 胶原蛋白和植物纤维结合机理的研究[J]. 中国造纸学报, 2002, **17**(1): 68-71.
FU Li-hong, ZHANG Ming-rang, QI Yong-qin, *et al.* Bonding mechanism of collagen protein and cellulose base fibers [J]. Trans China Pulp Paper, 2002, **17**(1): 68-71.

Study on application mechanism of alum gelatin solution curing Xuan paper in Chinese painting and calligraphy

HE Qiu-ju^{1,2}, WANG Li-qin¹, ZHANG Ya-xu¹

(1. College of Cultural Heritage, Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation (Northwest University), Ministry of Education, Xi'an 710069, China;

2. Department of Conservation and Restoration of Cultural Heritage, Key Laboratory of Beijing Cultural Relics and Museums Sci-tech Protection, Research and Application, Capital Museum, Beijing 100045, China)

Abstract: In order to reveal the scientific connotation of alum gelatin solution who is widely used in curing Xuan paper, the solidification and ink droplets shading experiment were performed to investigate the roles of alum; the effect and synergistic reaction of glue and alum were studied by scanning electron microscope (SEM), high-field ^{27}Al -NMR spectroscopy (^{27}Al -NMR) and attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR); the negative impact of alum was discussed through damp and heat aging test. The results showed that: 1) As a dry-promoter, alum could accelerate the glue agglomeration and solidification; as a softener, alum could increase glue elasticity. 2) Alum could also be used as retention aid, played the role of ink droplet retention. When paper treated by alum gelatin solution, the performance of anti-ink droplets scattering was better than pure glue or alum; If only existed glue without alum, the ink would float on paper and it was easy to leak ink for numbers of pores in paper. 3) SEM, ^{27}Al -NMR and ATR-FTIR results showed that the gum and alum had synergistic reaction in improving hydrophobicity and ink droplets scattering property. Form of $Al(H_2O)_6^{3+}$, $AlSO_4^+$ and $Al_{30}([Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, alum bonded together with hydroxyl or carboxyl from gelatin. The tight network structure they formed could improve the crosslinking and water-resistance of glue. Meanwhile, as a bridging role, Al ions could transform negative gelatin particle into positive charge, prompt gelatin particles deposited on the negatively charged fibers. 4) The greater the amount of alum, the stronger the acid, the paper was more brittle after ageing. So it was a serious threat to the life of paper. In summary, the study showed that the traditional alum gelatin solution played the role of dry-promoter, softener and retention aid, but larger amount of alum made paper serious acidification. At last, it is suggested to develop a new kind of sizing agent to replace alum gelatin solution used in prior process.

Key words: Alum gelatin solution; Curing; Xuan paper; Application mechanism; Acidification

(责任编辑 谢燕)