

氰乙基壳聚糖对纸质文物加固保护的应用研究

卢 珊, 邱建辉*, 赵 强, 彭 程, 冯 雁

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院文物保护材料研究所, 江苏南京 210016)

摘要: 为研究对壳聚糖进行氰乙基化改性后对纸质文物加固保护的可行性, 将试验得到的壳聚糖改性产物配制成适当浓度的胶液, 喷涂于纸样表面, 分别进行抗张强度测试、耐折度测试、抗干热加速老化试验、光泽度测试等工作, 并用 FT-IR 进行表征。结果表明, 经最佳浓度为 30% 的氰乙基壳聚糖胶液保护后, 纸样保持了原有的质感、光泽、颜色, 抗张强度提高了 67%, 耐折度提高了 5.5 倍。由此证明, 氰乙基壳聚糖对纸质文物的加固保护效果明显, 为天然高分子在文物保护中的应用开辟了广阔的前景。

关键词: 氰乙基壳聚糖; 纸质文物; 保护

中图分类号: TH 113.1 **文献标识码:** A

纸质文物作为中华民族文化的特殊载体, 见证了华夏文明五千年的历史变迁, 具有极高的研究和保存价值。但流传至今的这些浩如烟海的典籍、书画随着时间的推移、环境条件的变化, 出现了不同程度的“病变”: 发黄、霉变、粉化、老化、脆断等。其中已有相当一部分残损严重, 无法翻阅。因此急需对这类纸质文物进行保护处理。

喷胶加固法是对纸质文物进行加固保护处理的有效方法之一^[1]。也是近年来对纸质文物保护研究的热点之一。其方法是将天然或合成树脂配成胶液, 喷涂在纸质文物表面, 依靠溶剂渗入纸张纤维内部, 通过物理或化学的方法将断裂、粉化的纤维粘合连接起来, 从整体上增强纸质文物的物理强度; 而包覆在纸张纤维表面的胶液能够抵御或抑制外界不良因素对纸张的侵蚀。由此可见, 其中的树脂材料是关键, 所用的树脂除了要求无色透明、无光泽、不成膜, 对字迹、色彩无遮盖、不脱色, 对纤维无不良副作用外, 而且能与纤维有机地结合, 长久有效。由于古代纸质文物采用的是天然材料, 因此采用天然高分子进行加固保护处理更具有独到之处。

本工作研究的是壳聚糖(chitosan)一类的天然高分子材料对纸质文物进行的加固保护。壳聚糖^[2,3], 线形高聚物, 分子量大, 对纸张纤维有足够

的粘合强度, 能在纤维间架桥, 而且其结构类似纸张中的纤维素(见图 1), 与纤维素有良好的生物相容性, 因此是纸质文物保护的一种比较理想的材料。但由于壳聚糖分子中的氢键作用, 分子间的有序结构使结晶致密稳定, 因而难溶于有机溶剂和水中, 只能溶于一些稀酸溶液, 而壳聚糖在稀酸中溶解的实质不是壳聚糖溶于稀酸中, 而是壳聚糖的盐溶于水中, 就是说壳聚糖分子链上具有游离氨基, 游离氨基的氮原子上存在一对未结合电子, 此氨基在水溶液中呈现弱碱性, 能从溶液中结合一个氢质子, 从而使壳聚糖成为带阳电荷的聚电解质或高分子盐, 这些阳离子破坏了壳聚糖分子间和分子内的氢键, 因此壳聚糖溶于水。然而, 若采用壳聚糖酸溶液处理纸

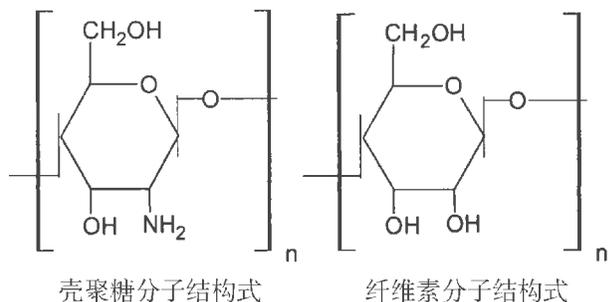


图 1 壳聚糖和纤维素的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of chitosan and fibrin

收稿日期: 2005-10-19; 修回日期: 2005-12-20

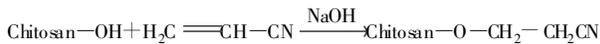
基金项目: 国家文物局文物科研项目基金(编号 200102)、江苏省科研基金(编号 BS2003032)资助

作者简介: 卢 珊(1981-), 女, 硕士, 功能高分子材料, E-mail: lushanapple@126.com

* 通讯联系人: qjhnuaa@sina.com

张, 酸能催化, 使纸张中纤维素大分子基环间的葡萄糖苷键发生断裂, 能降低其中葡萄糖苷键断裂的活化能, 造成聚合度降低, 其结果是使纸张变质发脆。若能研究解决壳聚糖的酸溶问题, 壳聚糖就是纸质文物保护处理一类比较理想的天然高分子材料, 因此需对壳聚糖进行必要的改性。

本工作采用丙烯腈对壳聚糖进行氰乙基化接枝改性, 得到水溶性的氰乙基壳聚糖, 配制成适当浓度的胶液, 既避开了酸的影响, 且氰乙基壳聚糖中大量的 $-CN$ 与纸张纤维中的 $-OH$ 形成氢键, 加固保护纸质文物, 其原理由下式显示。



1 试验材料和方法

1.1 原料

壳聚糖(脱乙酰度 92%), 由江苏南通兴成生物工程公司生产; 纸样, 由浙江奉化市棠云溪下造纸加工厂生产; 由于文物保护的特殊性, 试验不能直接在纸质文物上进行。为了提高试验的真实性, 本试验所用的纸样均采用仿古手工艺生产, 并预先进行了加速老化试验, 使之最大程度接近于纸质文物材料。试剂: 氢氧化钠、丙烯腈、甲醇、盐酸。

1.2 试验步骤

1.2.1 氰乙基壳聚糖制备^[4] 将壳聚糖粉分散到 10% NaOH 溶液中浸泡几分钟, 按壳聚糖中氨基葡萄糖单元: 丙烯腈 = 1:30 的摩尔比加入丙烯腈单体。40 °C 下搅拌, 保温 1h, 过滤后用蒸馏水和甲醇洗涤, 除去 NaOH 和丙烯腈。再用少量盐酸中和, 迅速得到均相溶液。

1.2.2 纸样处理 将氰乙基壳聚糖配制成一定浓度的溶液并用 NaHCO_3 调节 pH 值至 6.8 - 7.0, 用喷枪对纸样进行适量喷涂。喷涂时, 喷枪先由左向右将胶液均匀覆于表面, 待干燥后, 再由右向左喷涂一遍, 保证喷在纸样的胶含量基本一致。

1.3 纸样性能测试方法

按国际 GB/T465.2 进行试样的抗张强度测定(恒速加荷法); 按国际 GB/T457-1989 进行试样的耐折度测定(肖伯尔 Schopper 纸张耐折度测定仪); 按国际 GB 8941.1-88 进行试样光泽测定(20°角测定法); 按国际 GB/T464.1-1989 进行试样干热老化试验(100 ± 2 °C, 72h)后观测其变化; 用傅氏变换红外/拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司, Nexus670 型)对氰乙基壳聚糖进行分析; 用扫描电子显微镜(Philip 公司, Quanta200)观察加固前后纤维形貌。通过这些性能参数的综合分析评估选用的氰乙基壳聚糖对纸质

文物的保护性能。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

将未处理纸样与涂有胶液的纸样分别作红外光谱分析, 结果见图 2、图 3。比较图 2、3 可看出, 图 3 在 1630cm^{-1} 处增加了 $-C=N-H$ 的伸缩振动峰。可以认为, 其中氰乙基壳聚糖中大量的 $-CN$ 与纸张纤维中的 $-OH$ 形成了氢键。

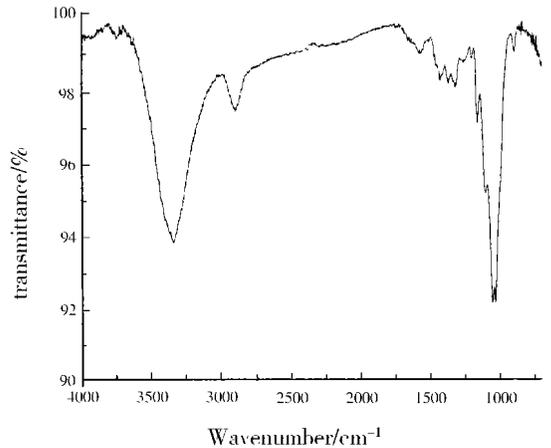


图 2 处理前纸样红外分析

Fig. 2 FT-IR of paper untreated

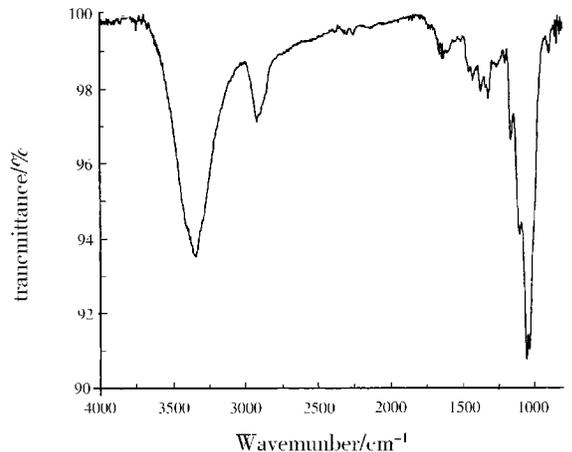


图 3 处理后纸样红外分析

Fig. 3 FT-IR of paper treated

2.2 纸样抗张强度

对用氰乙基壳聚糖处理后的纸样进行抗张强度测试的结果见图 4。由图 4 可见, 用 ≥ 30% 浓度氰乙基壳聚糖处理后, 纸样的抗张强度比处理前提高了 67%, 因氰乙基化在壳聚糖单元上接上大量的 $-CN$, $-CN$ 具有形成氢键的能力, 大大提高了壳聚糖与纤维素形成氢键的数量, 使得抗张强度大幅度提高, 且氰乙基化仅仅是在壳聚糖的单元上进行醚

化, 接上的基团较小, 没有破坏壳聚糖的分子结构, 保持了壳聚糖对纤维素的亲和力, 使其填充到纤维之间, 粘合了断裂纤维, 使强度提高。由图 4 可看出, 在浓度为 30% 时, 抗张强度基本达到最大值, 再增加浓度, 强度只略有提高。

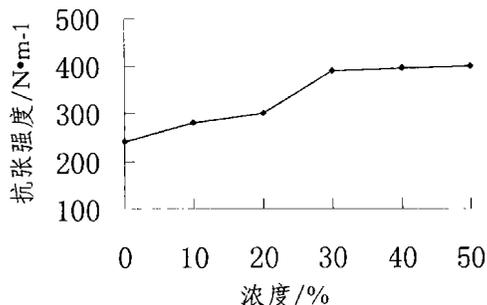


图 4 氰乙基壳聚糖浓度对纸样抗张强度的影响

Fig. 4 Effect of cyanoethyl - chitosan concentration on paper's tensile strength

2.3 纸样耐折度

对氰乙基壳聚糖处理后的纸样进行耐折度的测试结果见图 5, 耐折度的大小反映了纸样加固保护前后柔韧性的变化情况。由图 5 可见, 经氰乙基壳聚糖处理后的纸样耐折度最大可提高 5.5 倍, 这说明加固保护材料不仅没有使纸样发硬变脆, 而且还提高了纸样的柔韧性, 耐折度的峰值也出现在浓度为 30% 处, 这与纸样抗张强度一致。因此, 选定氰乙基壳聚糖浓度 30% 为最佳加固保护浓度。

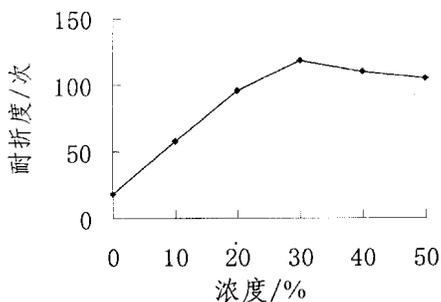


图 5 氰乙基壳聚糖浓度对纸样耐折度的影响

Fig. 5 Effect of cyanoethyl - chitosan concentration on paper's folding endurance

2.4 纸样耐干热老化性能

对氰乙基壳聚糖处理后的纸样按照国际 GB/T464.1 - 1989, 在 100 °C 下加速老化 72h (相当于自然条件下 22 年), 测得其性能的变化见图 6。由图 6 可见, 纸样经干热老化后, 空白纸样局部变黄, 抗张强度损失 25%; 而经氰乙基壳聚糖处理过的纸样外观略微泛黄, 抗张强度仅损失 10%。说明氰乙基壳聚糖与纸张纤维的结合很紧密, 在提高纸张强度的同时还能阻止纤维的老化断裂, 保护了纤维素的弱键,

一定程度提高了纸张干热老化的性能。

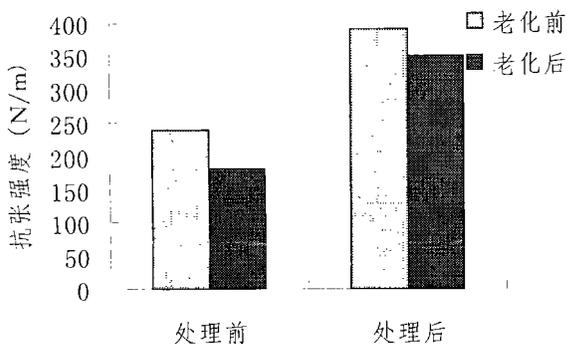


图 6 纸样干热老化前后抗张强度的变化

Fig. 6 Tensile strength change of paper before and after dry - heat aging resistance

2.5 处理后纸样外观质感

对用氰乙基壳聚糖处理前后的纸张观察和测试其光泽度和外观, 结果如表 1 所示。

表 1 处理前后纸样外观变化

Table 1 Appearance change of paper untreated and treated

	光泽/20°	厚度/μm	质感 颜色
处理前	0.8	46	柔软、微黄
处理后	0.8	48	柔软、微黄

从表 1 可知, 经氰乙基壳聚糖处理后, 纸张的外观基本无变化。这是由于氰乙基壳聚糖的结构与纤维素相似, 因而具有很好的相容性, 对纸张的颜色、质感和光泽度基本无影响。

2.6 扫描电镜分析

处理前后纸样纤维的形貌如图 7、8 所示。由图 7 可见处理前纸样中纤维纤细, 纤维间分布有较多孔洞。而由图 8 可见, 经氰乙基壳聚糖处理后, 纤维增粗, 对纤维起到了加固作用, 氰乙基壳聚糖一定程度上填充了纤维之间的空隙, 有效地提高了纸张的强度, 纤维表面覆盖了一层膜, 隔绝了与空气的接触。此外, 保持了纸张原有的网孔结构, 宏观上保留了原有的质感。



图 7 处理前纸样纤维电镜图

Fig. 7 SEM of paper untreated

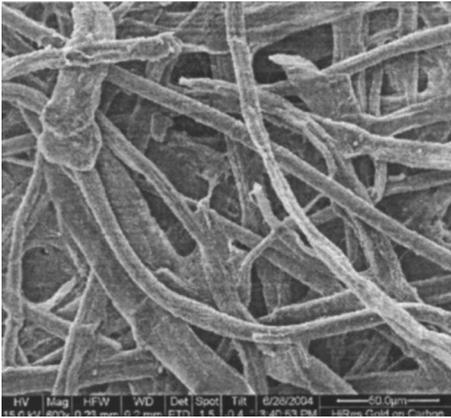


图 8 处理后纸样纤维电镜图

Fig. 8 SEM of paper treated

3 结 论

通过氰乙基化改性的壳聚糖胶液对纸样进行的处理试验及其一系列性能测试,得到以下结论:

(1) 反应在碱性条件下进行,避免了酸对纸质文物加速老化的不良影响。

(2) 氰乙基壳聚糖浓度为 30% 时,经氰乙基壳聚糖处理后纸样的抗张强度和耐折度提高最大。抗张强度提高了 67%,耐折度提高了 5.5 倍,纸样经处

理后,具有一定的耐老化性能,且氰乙基壳聚糖保护材料老化后降解产物为小分子糖类物质,对纸张纤维不会造成损害,具有可再保护性。

(3) 保护后的纸样外观基本上没有发生改变,满足了文物保护“修旧如旧”的要求。

综上所述,氰乙基壳聚糖因其对纸张纤维有良好的相容性、加固性、无损伤、可再保护性等优点,为天然高分子在文物保护中的应用开辟了广阔的前景。

参考文献:

- [1] Diane Van Der Reyden. Recent scientific research in paper conservation [J] . JAIC, 1992, 31: 117.
- [2] 蒋挺大. 甲壳素[M] . 北京: 化学工业出版社, 2001.
JIANG Ting - da. Chitosan[M] . Beijing: Chemical Industry Publication, 2001
- [3] Kunita K, Yoshida A Y. Studies on chitin[J] . Pure Appl Chem A, 1992, 29(11): 1007 - 1015.
- [4] 谭凤娇, 孟伏梅. NaHSO₃ - K₂S₂O₈ 引发壳聚糖与丙烯腈接枝共聚的研究[J] . 化工技术与开发, 2003, 32(1): 1 - 3.
TAN Feng - jiao, MENG Fu - mei. Graft copolymerization of acrylonitrile onto chitosan initiated by NaHSO₃ - K₂S₂O₈ [J] . Chem Ind Technol Develop, 2003, 32(1): 1 - 3.

Study on the conservation of paper historic relic by cyanoethylated - chitosan

LU Shan, QIU Jian - hui, ZHAO Qiang, PENG Cheng, FENG Yan

(College of material science and technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Jiangsu 210016, China)

Abstract: The study focused on the modification of chitosan by cyanoethylation. The product was dissolved in water at proper concentration and sprayed to the surface of paper. Tensile strength, folding endurance, glossiness, dry - heat ageing resistance and FT - IR tests were conducted on those samples. The results showed that the paper treated by 30% cyanoethylated - chitosan glue contained its origin feeling, glossiness and color, meanwhile compared to the untreated paper tensile strength was increased by 67% and folding endurance was increased 5.5 times. It proves that cyanoethylated - chitosan has good effect on the protection of paper historic relic.

Key words: Cyanoethylated - chitosan; Paper historic relic; Protection