

书画装裱粘接剂糊化及剥离强度研究

武望婷, 刘树林, 楼朋竹, 张亦驰, 马燕, 范胜利, 郭斌, 任静怡

(首都博物馆, 北京 100045)

摘要: 浆糊是书画装裱过程中主要的黏合材料, 是装裱优劣和成败的关键, 浆糊的制作条件决定其使用品质。为此, 本工作以书画装裱用的粘接剂小麦淀粉为原料, 采用快速粘度分析仪(RVA)制作糊化淀粉, 研究了不同浓度、搅拌速率、搅拌时间和最高温度等制作条件对糊化曲线的影响。结果表明随着浓度的增加, 衰减值和回生值分别增大, 说明浆糊的稳定性差、冷却后凝胶性强。随着搅拌时间和速率的增加, 最终粘度下降。最高温度对糊化特性曲线形状有影响, 最高温度越高, 糊化温度升高, 最终粘度增大。利用物性仪测试了不同陈化时间对成糊淀粉粘接力影响。陈化时间越长, 糊化淀粉发生大分子链降解或重结晶等不同程度的老化, 表现为剥离强度减小, 粘附性下降。由实验结果确定浆糊的最优制作条件是浓度 3g/25mL, 温度 95℃, 搅拌时间 2min, 搅拌速度 120r/min。以上工作在验证传统经验的同时也给书画装裱提供了理论依据。

关键词: 装裱; 糊化淀粉; 粘度; 剥离强度

中图分类号: K879.4 **文献标识码:** A

0 引言

中国古书画在世界享有文明, 书画的保存、展示和研究都离不开装裱工作, 书画装裱则构成书画艺术不可获取的条件。浆糊是书画装裱过程中重要的黏合材料, 也是装裱优劣和成败的关键。装裱一门传统技术, 其中装裱黏合剂质量会影响装裱品质, 也关系到书画日后的保存。对于古代书画来说多一次装裱, 丧失一份神韵。书画裱件出现虫蛀、霉变、瓦患、翘曲、中空、重皮, 无不与浆糊质量和调制、使用有关。明代周嘉胄在《装潢志》中说:“裱之于糊, 犹墨之于胶。墨以胶成, 裱以糊就”。国外学者对浆糊长期封存方法做过一些研究^[1,2], 国内学者在浆糊的研制和添加剂方面也做了大量研究^[3~5]。在文物修复及装裱中, 浆糊调制的浓度、温度、搅拌时间及速度等都是师傅多年装裱经验的积累, 迄今没有对其进行系统科学的研究。本工作以书画装裱所用粘接剂的原料小麦淀粉为对象, 对其粘性随浓度、最高温度、糊化时间、搅拌速率、陈化时间等因素的变化做了分析。

1 实验仪器与材料

澳大利亚 Newport Scientific 生产的 Super 4 型快速黏度分析仪, 英国 SMS 公司生产的 TA-XT-Plus 型物性仪, 电子天平、刷子、裁刀、镇尺, 双面胶、绢布购于北京瑞蚨祥, 小麦淀粉(自制), 提取方法见文献^[6]。

2 实验方法

2.1 淀粉水分的测定

首先烘干铝盒至恒重(130℃条件下烘 30min); 置于干燥器内冷却 30min, 称重(W_0); 称取 3g 样品(准确至 0.001g)(W_1), 待烘箱温度升至 130℃, 将盛有样品的铝盒放入烘箱内, 在 5min 内将烘箱的温度调到(130±2)℃, 烘 40min; 烘后取出, 放置于干燥器中, 冷却 30min, 称重(W_2)。水分公式(%) = $(W_1 - W_2) / (W_1 - W_0) \times 100$, 式中: W_0 为铝盒重(g); W_1 为烘前试样和铝盒重(g); W_2 为烘后试样和铝盒重(g)。

2.2 淀粉糊化特征曲线的测定和浆糊的制作

采用快速粘度计(RVA)测定不同条件下小

收稿日期: 2013-01-14; 修回日期: 2013-05-07

基金项目: 国家文物局课题资助(2013-YB-HF036), 北京市科学技术委员会项目资助(Z121100000312025)

作者简介: 武望婷(1978—), 女, 2007年毕业于西北大学化学学院, 博士, 副研究员, 首都博物馆技术部从事文物保护工作, E-mail:

wangtingwu@126.com

麦淀粉的糊化特征^[7]。准确称取 3.0g 样品,加入到装有 25.0mL 蒸馏水的铝罐中,用旋转浆充分搅拌后置于 RVA 样品台上,国家标准条件为最初 10s 以 960r/min 搅拌形成均匀悬浊液后,保持 160r/min 转速至实验结束。RVA 初始温度 50℃ 保持 1min,再以 12℃/min 提高到糊化温度 95℃,糊化搅拌时间保持 4min,再以 12℃/min 降到 50℃ 即可。由 RVA 获得的典型糊化特征曲线见图 1,常用特征参数如下:1) 糊化温度,即起始糊化温度(Pasting temperature),指测试过程中试样黏度 P 开始有明显增加(≥ 20 cp)时的温度;2) 峰值粘度(Peak viscosity),指测试加热期间试样的最大粘度值(cp 或 RVU);3) 峰值时间(Peak time)指试样达到峰值黏度的时间(min);4) 保持强度即最低粘度(Holding strength),指试样冷却前达到的最小黏度值(cp 或 RVU);5) 最终粘度(Final viscosity),指测试结束时试样黏度(cp 或 RVU);6) 衰减度或崩解值(Breakdown),指峰值粘度与最低粘度的差值(cp 或 RVU),主要反映淀粉糊的热稳定性值越大,稳定性越差;7) 回生值(Set-back),指最终粘度与最低粘度差值(cp 或 RVU),反映淀粉老化或回生的程度及冷却形成凝胶的强弱,回生值越大,凝胶性越强越易回生;8) 消减值,指最终粘度与峰值粘度的差值(cp 或 RVU),反映淀粉糊凝沉性强弱,值越大凝沉性越强。

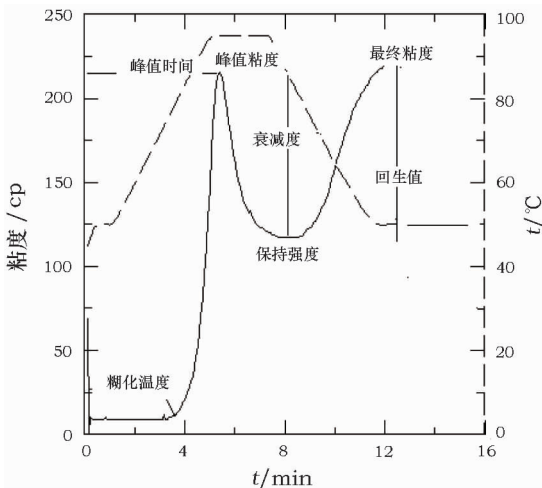


图1 淀粉糊化曲线

Fig.1 Curve of gelatinized starch

1) 浓度的影响。按照水分测定结果分别配制浓度每 25mL 为 0.75、1.5、3.0、4.5、7.5g 的淀粉悬浊液,其他条件为国标,测定其糊化特性,每个试验平行四份。

2) 糊化搅拌时间的影响。糊化搅拌时间分别为 4、7 和 10min,其他条件为国标,测定其糊化特性,每个试验平行四份。

3) 最高温度的影响。糊化温度分别为 85、90 和 95℃,其他条件为国标,测定其糊化特性,每个试验平行四份。

4) 糊化搅拌速率的影响。糊化搅拌速率分别为 120、160 和 200r/min,其他条件为国标,测定其糊化特性,每个试验平行四份。

将上述制好的浆糊分别陈化 0、5、10 和 15d,每天在表面换自来水封存,作为原料制作 3 的裱件,为测试剥离强度做准备。

2.3 浆糊裱件的制作

首先将测试绢布剪裁成大小为长 23cm,宽 11.5cm。将不同条件下的陈化凝胶浆糊打散成均匀糊状,时间为 5min,以便浆糊能均匀涂抹于测试绢布上。称取 7.00g 上述浆糊,均匀涂抹在绢布上,用刷子上下左右刷 2min,保证浆糊均匀分布在绢布上。将刷好的绢布对折,换一把干净刷子上下左右刷 3min,使对折的绢布不出现气泡,均匀粘在一起。室温下放置 30min。然后将镇尺放置在绢布上压 10min,使上下绢布和浆糊之间充分接触。室温放置 1h,待绢布干透后,裁剪成长 10.5cm,宽 1.5cm 的绢布条做剥离试验。严格控制操作步骤,减免人为因素的影响。

2.4 淀粉浆糊剥离强度的测试

将上述制好的绢布条一端的两面用双面胶固定在物性仪的底盘和上悬 SMS/36R 探头上,做 180°剥离,以 0.50mm/s 的速度均匀拉开,拉伸距离 20cm,记录过程中力-距离曲线,过程中的剥离力即为浆糊的粘接力,结果取三次平均。

3 结果与讨论

3.1 淀粉浓度对糊化性质的影响

淀粉在糊化过程中粘度要经历升高、崩解和回生三个过程,淀粉浓度对糊化过程的影响很大,RVA 曲线见图 2,实验数据见表 1。随着浓度的增加,衰减度和回生值分别增大,说明浆糊的稳定性差、冷却后凝胶性强。这是因为浓度越大,单位体积内淀粉分子数目增多,分子之间的距离越小,已形成氢键和产生范德华力。停止加热时淀粉分子间的作用力总和增大,形成的网络结构更致密,所以浓度大凝胶性增强。

糊化温度 (Pasting Temp) 随浓度升高依次递减, 增加幅度逐渐降低, 因为淀粉糊化是淀粉颗粒在加热过程中吸水溶胀的过程, 浓度越大, 颗粒越多, 分子之间内摩擦作用发生突变性增大, 在较低温度下更易糊化, 实验结果与吕振磊等的研究成果相符^[8]。另外随着浓度增加, 淀粉吸水膨胀的机会相对减少, 延缓了糊化过程, 峰值时间增加, 同时减少了膨胀糊化淀粉颗粒的水分, 所以粘度增加。当浓度为 7.5g/25mL 时, 粘度太大, 超出 RVA 量程, 无法获得糊化特征曲线。

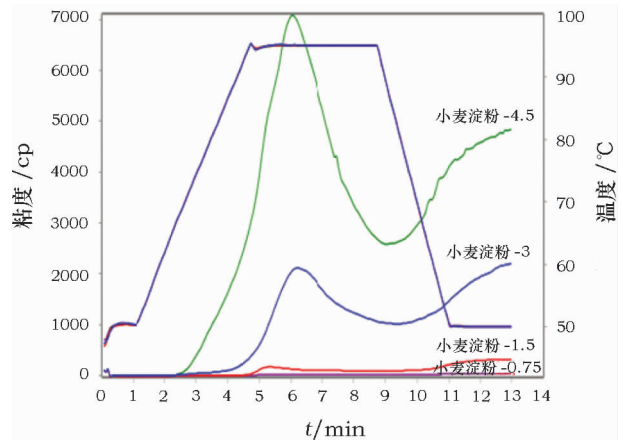


图 2 不同淀粉浓度的 RVA 曲线

Fig. 2 The RVA curve on different concentration

表 1 淀粉浓度对糊化性质的影响

Table 1 Effect of concentration on gelatinization properties of wheat starch

淀粉浓度	峰值粘度 /CP	保持强度 /CP	衰减值 /CP	最终粘度 /CP	回生值 /CP	峰值时间 /min	糊化温度 /°C
0.75	13	10	3	37	27	5.2	93.1
1.5	174	92	82	323	231	5.3	67.8
3.0	2120	1020	1100	2197	1177	6.2	65.2
4.5	6945	2638	4307	4983	2345	6.0	64.5

3.2 糊化搅拌时间对淀粉糊化性质影响

由图 3 可知, 搅拌时间对淀粉糊化曲线特征没有较大影响, 峰值粘度和时间相差不大, 但对最终和最低粘度值有一定的影响。崩解值随搅拌时间增加而变大, 热稳定性差。搅拌时间越长颗粒破裂程度增大, 流动阻力下降因此最终粘度下降(表 2)。

3.3 最高温度对淀粉糊化性质的影响

由图 4 和表 3 可知, 最高温度对淀粉糊化曲线的特征影响较大。最高温度为 95°C 是淀粉标准的

特征糊化曲线, 最高温度为 85°C 时, 峰值时间 9min 有所延迟, 峰值粘度显著降低, 是因为温度较低淀粉受热少, 分子内震动不剧烈, 糊化过程持续的时间较长, 糊化不充分, 粘度降低, 糊化曲线变形。最高温度为 90°C 时, 淀粉分子受热不充分, 峰值时间 7min 持续时间较长, 但最高峰值粘度受影响不大。随着最高温度的升高, 淀粉的崩解值和回生值增高, 热稳定性和凝胶性减弱, 分析原因受热的温度越高, 分子处于活跃态的能量越高, 最终温度降低, 分子趋于稳定要回到基态, 稳定性就越差。

表 2 搅拌速度对淀粉糊化性质的影响

Table 2 Effect of Stirring time on gelatinization properties of wheat starch

搅拌时间 /min	峰值粘度 /CP	保持强度 /CP	衰减值 /CP	最终粘度 /CP	回生值 /CP	峰值时间 /min	糊化温度 /°C
2	2080	1283	797	2429	1146	5.9	63.6
4	2120	1020	1100	2197	1177	6.2	65.2
7	2125	778	1347	1741	963	6.27	65.3

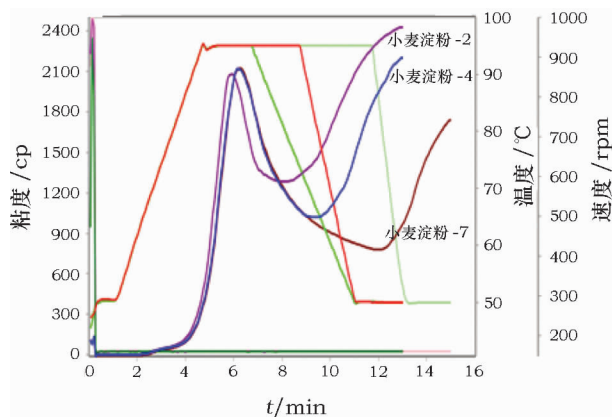


图3 峰值不同搅拌时间的RVA曲线

Fig. 3 The RVA curve on different Stirring time

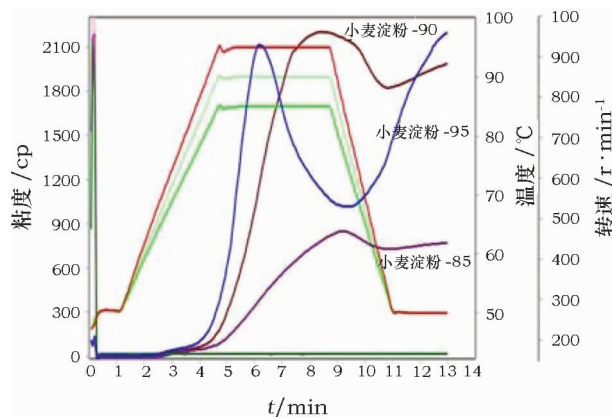


图4 不同温度的RVA曲线

Fig. 4 The RVA curve on different temperature

表3 最高温度对淀粉糊化性质的影响

Table 3 Effect of temperature on gelatinization properties of wheat starch

糊化温度 /°C	峰值粘度 /CP	保持强度 /CP	衰减值 /CP	最终粘度 /CP	回生值 /CP	峰值时间 /min	糊化温度 /°C
85	564	357	207	772	415	7.0	63.8
90	1837	1061	776	1988	927	7.0	64.3
95	2120	1020	1100	2197	1177	6.2	65.2

3.4 糊化搅拌速率对淀粉糊化性质的影响

由图5和表4可知,在糊化温度95°C、浓度3g/25mL、搅拌时间4min为国标情况下,改变搅拌速度,转速由120r/min增大到200r/min,曲线特征未发生变化,峰值时间和粘度值随转速增加呈下降趋势,表明转速增大,剪切应力增大,颗粒破裂程度增大,流动阻力下降因此粘度下降,此实验结果与李娜等研究相符^[9]。

3.5 浆糊陈化时间对剥离强度的影响

将不同条件下制作的浆糊陈化后做成裱件,在物性仪上做剥离试验,测试浆糊的剥离强度即粘附性,实验数据见表5。分别做不同条件对应的粘附性曲线(图6)。总体来看,放置时间越长,剥离强

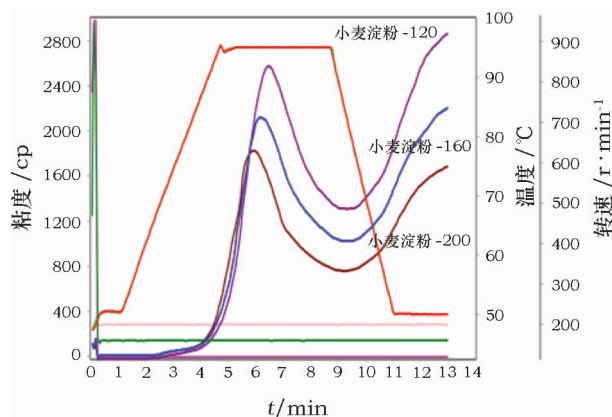


图5 不同搅拌速度的RVA曲线

Fig. 5 The RVA curve on different Stirring speed

表4 糊化搅拌速度对淀粉糊化性质的影响

Table 4 Effect of Stirring speed on gelatinization properties of wheat starch

搅拌速率 /r/min	峰值粘度 /cp	保持强度 /cp	衰减值 /cp	最终粘度 /cp	回生值 /cp	峰值时间 /min	糊化温度 /°C
120	2576	1306	1270	2857	1551	6.5	65.3
160	2159	985	1174	2141	1156	6.2	65.3
200	1825	757	1068	1680	923	5.9	64.5

度值越低,粘附性也下降,这是因为糊化淀粉随着时间增长会自发变成淀粉似水不溶性状态,这种现象叫老化。它与糊化现象相反,由无序向有序转化,部分恢复结晶状态。从图 6a、表 5 上看,随浓度增大,同一陈化时间对应的剥离强度值变大,粘附性也增强,但浓度为 1.5g/25mL 和 3g/25mL 时粘度随陈化时间变化幅度不大,而为 4.5g/25mL 其粘度增加的幅度很大。陈化 5~10d 分子链不同程度断裂,老化急剧,表现为粘度突降。由图 6C、表 5 的陈化时间-粘附性对应糊化搅拌时间变化可知,搅拌时间越长,剥离强度和粘接力在同一老化时间会相应增加,但当陈化 15d 时,老化对分子链的破坏占优势,剥离强度及粘度下降到了同一值。由图 6C、表 5 的陈化时间-粘附性对应最高温度变

化可知,90℃ 和 95℃ 时浆糊随陈化时间粘度变化趋势线一致,对应 90℃ 粘度稍高于 95℃,但 85℃ 浆糊随陈化时间粘度发生了较大变化。放置 10 天时粘度出现了高数值,随后下降,结合 85℃ RVA 糊化曲线分析原因,可能是糊化时淀粉分子没有完全膨胀,糊化不充分,在日后放置的过程中,未完全膨胀的分子再吸收水分溶胀,粘度增高,到一定程度后老化占优势,粘度又开始下降。由峰值搅拌速度对应的陈化时间-粘附性图 6d、表 5 可知,搅拌速度达到一定程度对浆糊的粘度影响不大,但搅拌速率越高剥离强度和粘接力会有相应的提高。随陈化时间增加,糊化淀粉分子链断裂或重结晶导致浆糊老化,剥离强度降低粘接力减弱。

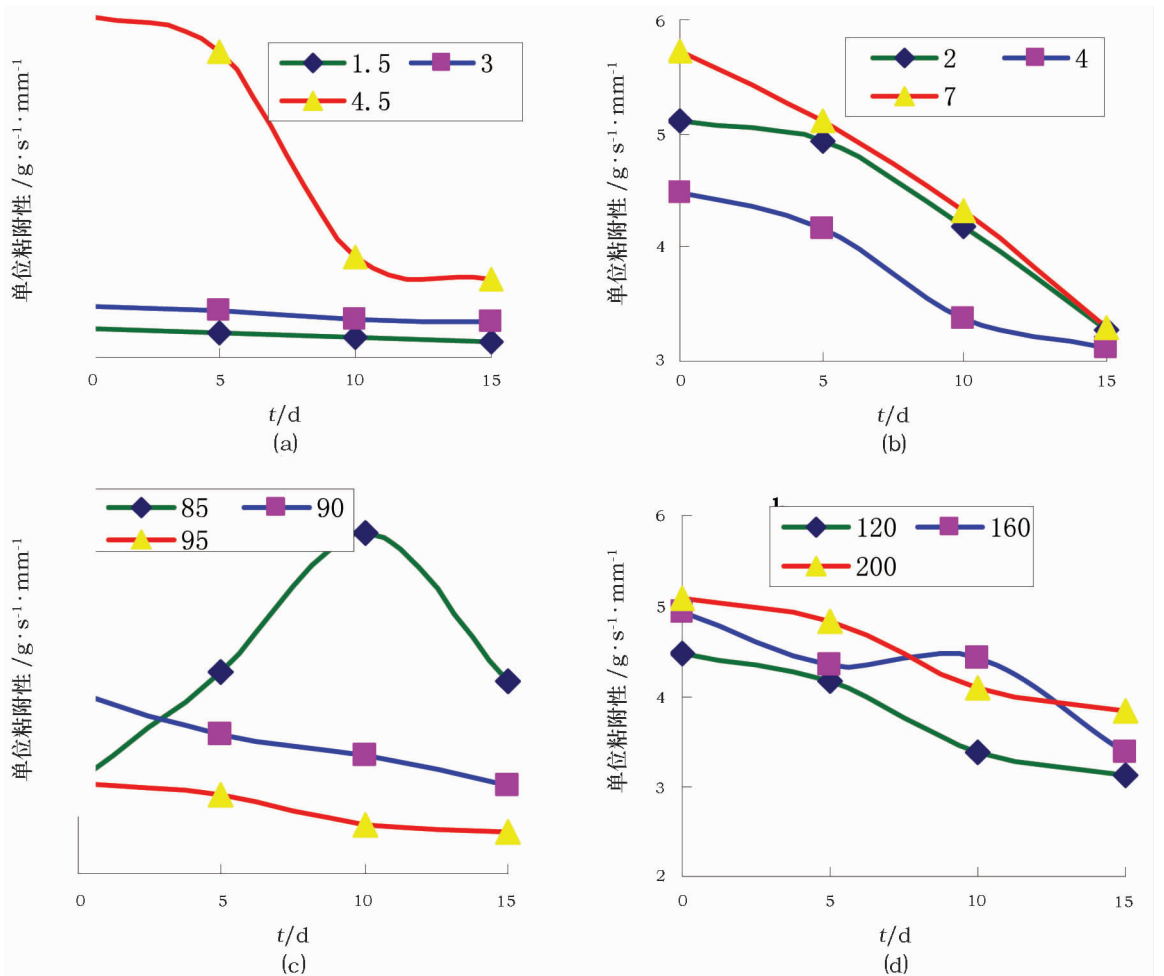


图 6 不同条件制作的浆糊随陈化时间粘度变化

a. 浓度, b. 搅拌时间, c. 温度, d. 搅拌速度

Fig. 6 Effect of aging time on peel strength

表5 陈化时间对不同条件下糊化淀粉粘接力的影响

Table 5 Effect of standing time on properties of wheat starch gelatinization

(g/s · mm)

陈化时间/d	浓度/g · (25mL) ⁻¹			搅拌时间/min			温度/°C			速率/r · min ⁻¹		
	1.5	3	4.5	2	4	7	85	90	95	120	160	200
0	2.49	4.48	29.58	5.12	4.48	5.73	4.53	7.03	4.48	4.48	4.93	5.09
5	2.21	4.16	26.43	4.94	4.16	5.12	7.58	5.86	4.16	4.16	4.35	4.82
10	1.83	3.38	8.66	4.19	3.38	4.32	11.41	5.28	3.38	3.38	4.42	4.10
15	1.45	3.13	6.82	3.27	3.13	3.30	7.33	4.44	3.13	3.13	3.37	3.83

4 结论

1) 利用RVA仪研究了书画装裱粘接剂所用原料小麦淀粉的糊化特性与淀粉浓度、最高温度的搅拌时间、最高温度搅拌速率和最高糊化温度的关系。结果表明随着淀粉浓度的增加,最低粘度与峰值粘度和最终粘度相差越大,即衰减值和回生值分别增大,糊化温度降低。搅拌时间和搅拌速率对糊化特性的影响基本相同,随着搅拌时间和速率的增加,最终粘度下降。最高糊化温度影响淀粉糊化特性曲线形状,最高温度越高,糊化温度升高,最终粘度增大。

2) 利用物性仪测试了不同陈化时间对成糊淀粉粘接力的影响。总体来看,糊化淀粉放置时间越长,会发生大分子链降解或重结晶等不同程度的老化,表现为剥离强度减小,粘附性下降。制作浆糊的条件不发生老化的程度也各异,如浓度为4.5g/25mL放置5~10d糊化淀粉迅速老化,浓度较低时老化速度相对较小。不同搅拌时间和速率制作的糊化淀粉随陈化时间的增加,老化趋势线基本一致,表现为剥离强度减小,粘附性下降。最高温度为85°C时,粘度随陈化时间出现了异常,可能是糊化时淀粉分子没有完全膨胀,糊化不充分,在日后放置的过程中,未完全膨胀的分子再吸收水分溶胀,粘度增高,到一定程度后老化占优势,粘度又开始下降。

3) 在传统书画装裱过程中,师傅凭经验打制浆糊,温度要高,制出的浆糊粘附性高,这些在此工作中用数据得到了很好的证明。最优的制作条件是浓度3g/25mL,温度95°C,搅拌时间2min,搅拌速度120r/min。针对不同裱件部位的装裱,需要将浆糊放置不同时间,使其懈劲、浆性小,实际是由陈化时间造成的老化,使糊化淀粉分子链降解,破坏致密的网状结构,达到流动性好,粘度适中的效果。

参考文献:

- [1] Miller B F, Root W. Long-term storage of starch paste[J]. Stud Conserv, 1991, **36**(2): 85-89.
- [2] James D Horton, Walston S, Zounis S. Evaluation of the stability, appearance and performance of resin for the adhesion of flaking point on ethnographic object[J]. Stud Conserv 1991, **36**(4): 203-206.
- [3] 卢衡,郑幼明,浦爱莲. 防霉防蛀装裱粘合剂 SDK 的性能研究[J]. 文物保护与考古科学, 1999, **11**(1): 1-6.
LU Heng, ZHENG You-ming, PU Ai-lian. A study on the characters of antifungus and insectproof adhesive SDK used for mounting[J]. Sci Conserv Archaeol, 1999, **11**(1): 1-6.
- [4] 姬志峰,韩明. 新型书画装裱用氧化淀粉的研制[J]. 河南师范大学学报, 1997, **25**(3): 92-94.
JI Zhi-feng, HAN Xiang-ming. New development of oxidized starch for mounting[J]. J Henan Normal Univ (Nat Sci), 1997, **25**(3): 92-94.
- [5] 马淑琴,田金英. PM 防霉剂在裱画中的作用[J]. 北方文物. 1991, **26**(2): 98-103.
MA Shu-qin, TIAN Jin-ying. The function of fungicide PM on mounting[J]. Northern Herit, 1991, **26**(2): 98-103.
- [6] 雷宏,王晓曦,曲艺,等. 小麦粉中的淀粉对其糊化特性的影响[J]. 粮食与饲料工业 2010, **10**: 8-11.
LEI Hong, WANG Xiao-xi, QU Yi, et al. Effect of starch in wheat flour on its gelatinization characteristics [J]. Cereal Feed Ind, 2010, **10**: 8-11.
- [7] Narpinder singh, Naoyoshi inouchi, Katsuyoshi nishinari, et al. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize [J]. Food Hydrocolloids, 2006, (20): 923-935.
- [8] 吕振磊,李国强,陈海华. 马铃薯淀粉糊化及凝胶特性研究[J]. 食品与机械, 2010, **26**(3): 22-27.
LV Zhen-lei, LI Guo-qiang, CHEN Hai-hua. Gelatinization and gel properties of potato starch [J]. Food Mach, 2010, **26**(3): 22-27.
- [9] 李娜,张英华. 用RVA仪分析玉米淀粉的糊化特性[J]. 中国粮油学报, 2011, **26**(6): 21-24.
LI Na, ZHANG Ying-hua. Analysis on pasting properties of maize starch by RVA [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2011, **26**(6): 21-24.

Study of adhesive gelatinization and peeling strength of paste used in calligraphy and painting mounting

WU Wang - ting, LOU Peng - Zhu, ZHANG Yi - Chi, MA Yan, FAN Sheng - Li, GUO Bin

(*Capital Museum, Beijing 100045, China*)

Abstract: In China, paste is the main adhesive material used during the process of painting and calligraphy mounting, and is key to determining the quality of mounting and a deciding factor for the success or failure of the whole process. Paste production conditions determine its serviceability. In this study wheat starch was used as the adhesive material, a rapid viscosity analyzer (RVA) was used to analyze the adhesive gelatinization curves obtained for pastes made under various conditions of concentration, stirring speed, stirring time and temperature. The results show that as the concentration increases, both the attenuation and retrogradation values increase, indicating poor stability of the paste and strong adhesive power after cooling. As the stirring time and frequency increases, the final viscosity decreases. The highest heating temperature has an effect on the adhesive gelatinization curve: the higher the heating temperature, the higher the gelatinization temperature and the higher the final viscosity. Physical property test instrument was used to test the influence of different aging times on the viscosity of starch paste. It was found that the longer time the gelatinized starch was kept, the more its macromolecular chains degraded or recrystallized and, as a result, the performance of the peel strength decreased, and adhesiveness also declined. Based on this study, it was found that the best conditions for preparing the paste are: paste concentration, 3 g/25 mL; heating temperature, 95°C; stirring time, 2 minutes; and stirring rate, 12 revolutions/min. This study confirms traditional paste preparation techniques and provides a scientific basis for it.

Key words: Mounting; Gelatinized starch; Viscosity; Peeling strength

(责任编辑 潘小伦)