

文章编号:1005-1538(2022)05-0089-08

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20210502130

HDI 三聚体加固材料对纸质文物字迹保护性能研究

宋睿^{1,2}, 李旭峰¹, 宿强¹, 李文韬¹

(1. 北方工业大学, 北京 100144; 2. 北京建筑大学, 北京 100044)

摘要:以 HDI 三聚体化学加固材料对纸质文物中字迹保护效果为研究对象, 选用纸质档案中常见的墨汁、碳素墨水、蓝黑墨水、纯蓝墨水、红色墨水、铅笔字迹等材料, 根据加固前后字迹的颜色变化、扩散现象, 以及与壳聚糖、羧甲基纤维素、明胶-甘油溶液加固材料所做的对比, 对 HDI 三聚体加固纸质文物字迹的安全性进行评估, 并依据耐酸性、耐碱性、耐氧化性和耐干热老化性能对其耐久性做出综合分析, 进而探究 HDI 三聚体加固材料对字迹的保护效果。结果表明: 在安全性上, HDI 三聚体相比其他加固材料性能更优; 在耐久性上, 其对墨汁、碳素墨水字迹的保护效果较好, 对蓝黑墨水、纯蓝墨水、红色墨水、铅笔字迹的保护效果相对较差。另外, 依据字迹材料特点, 选取适当质量分数加固溶液方能达到理想的加固效果。

关键词: 纸质文物; HDI 三聚体; 字迹材料; 加固保护

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

0 引言

自党的十八大以来, 中央政府及各地方部门都高度重视文物的保护和利用, 其中就包括纸质文物的保护与修复^[1]。纸张的主要原料为植物纤维, 纤维之间含有大量以缔合氢键相连接的羟基^[2]。但是大量羟基的存在也会带来许多弊端。羟基自身具有吸湿性, 会造成纸张含水量上升, 从而降低纸张的强度, 使纸张纤维更容易受到酸蚀降解和微生物降解的侵害, 导致纸张寿命的缩短。

HDI 三聚体具有活性端—NCO 异氰酸酯基和纸纤维中的羟基反应, 在纤维之间架桥, 能在纤维分子间形成三维的交联体系。另外, HDI(1,6-己二异氰酸酯)不含芳香环, 不易泛黄, 制成的三聚体降低了毒性, 并具有较为优异的耐候性、耐热性^[3]。又由于 HDI 三聚体为低聚物, 具有较小的分子量, 因此它比以往高分子量的加固树脂拥有更好的润湿和渗透性。综上所述, HDI 三聚体成为加固纸质文物的一种较好选择。

目前, 前人研究方向大多集中在对纸张本身强度和耐老化性能的提升上。毛科人等^[4]将 HDI 三

聚体和偶联剂(KH-550)配合, 对纸质文物加固保护进行了研究, 结果表明纸张强度明显提高, 纸纤维吸湿性降低, 有效地减缓了纸张的老化降解。徐方圆等^[5]将 HDI 三聚体分别与含氟聚合物 FEVE、双羟基 4 配位硅化合物^[6]配合对纸张进行加固, 实验结果都表现出对纸张的良好加固性能。金姗姗^[7]用改性 HDI 三聚体加固纸张, 纸张的物理强度得到明显提升, 对纸张外观无明显影响。不难发现, HDI 三聚体在纸张加固中具有良好的性能。但现有文献中有关加固剂对纸质文物字迹保护的探究较少, 仅有欧秀花等^[8]在该方面做出深入研究。基于此, 本工作以 HDI 三聚体加固材料对纸质文物中字迹保护效果为研究重点, 旨在促进该材料在纸质文物保护领域的发展。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

1.1.1 实验仪器和工具 BSM220.4 型电子天平(上海卓精电子科技有限公司); SC-10 型色差仪(深圳市三恩时科技有限公司); 电热风鼓干燥箱(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司); 切纸刀

收稿日期: 2021-05-24; 修回日期: 2021-09-04

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019GGX105007)资助, 大学生创新创业训练计划项目(108051360021XN216/002)资助

作者简介: 宋睿(1981—), 女, 高级实验师, 博士, 研究方向为文化遗产保护, E-mail: songrui@ncut.edu.cn

(四川长江造纸仪器有限责任公司);毛笔。

1.1.2 实验材料和试剂 墨汁(北京墨汁,北京一得阁墨业有限公司);碳素墨水(晨光牌,上海晨光文具股份有限公司);蓝黑墨水(晨光牌,上海晨光文具股份有限公司);纯蓝墨水(英雄牌,上海精细文化用品有限公司);红色墨水(英雄牌,上海精细文化用品有限公司);绘图 2B 铅笔(中华,中国第一铅笔蚌埠有限公司);宣纸(安徽泾县徽记宣纸有限公司);氢氧化钠(河南标准物质研发中心);盐酸(河南标准物质研发中心);双氧水(国药集团化学试剂有限公司);乙酸丁酯(AR,河北省标物生物科技有限公司);HDI 三聚体(德国拜耳公司)。

墨汁、碳素墨水、铅笔主要成分是无机颜料,蓝黑墨水的主要成分是有有机颜料,纯蓝墨水和红色墨水的主要成分是染料^[9]。通过这些实验材料模拟纸质文物中字迹材料的不同成分,以达到实验目的。

1.2 实验方法

1.2.1 试样制备 为更真实地模拟文物保存现状,本实验选用安徽泾县的手工宣纸作为实验载体,将宣纸裁剪成 5 cm × 5 cm 的样片,6 种字迹材料分别涂布成面积 3 cm × 3 cm 的色块,置于室温下阴干,以供对加固前后色块色差变化和扩散现象的观察^[10]。

1.2.2 溶液配制 以乙酸丁酯作为溶剂配置不同质量分数的 HDI 三聚体溶液。

1.2.3 加固方法 本实验采用涂刷法——用棉签蘸取加固剂涂刷在试样的字迹色块上。涂刷完毕后立即吹干,防止字迹的快速扩散。该方法的优点是操作简单,易于控制,适合于小面积加固。

1.2.4 老化方法 耐酸性:室温下,在洁净的烧杯中注入 60 mL 0.01 mol/L HCL 溶液,将试样浸泡在溶液中 1 h,取出后用蒸馏水清洗 3 次,阴干待测。

耐碱性:室温下,在洁净的烧杯中注入 60 mL 0.01 mol/L NaOH 溶液,将试样浸泡在溶液中 1 h,取出后用蒸馏水清洗 3 次,阴干待测。

耐氧化性:室温下,在洁净的烧杯中注入 60 mL 1% 质量分数的 H₂O₂ 溶液,将试样浸泡在溶液中 1 h,取出后用蒸馏水清洗 3 次,阴干待测。

耐干热老化性:将试样放在温度(*t*)为(105 ± 5) °C 的干热老化箱中,老化时间为 72 h,取出,冷却至室温,避光保存,待测。

1.2.5 色差检测 在纸质文物的保护与修复中,色差是直接体现纸质文物在用加固材料加固后是否能够保持原貌的重要依据之一^[11]。

为定量表示颜色变化,本工作采用国际照明委员

会 CIELAB 标准色度表色系统进行颜色变化的评价。两种颜色的色差 Δ*E*^{*} 是它们在 CIE1976(*L*^{*}, *a*^{*}, *b*^{*}) 色空间^[12] 中两位置的几何距离,由下式计算:

Δ*E*^{*} = [(Δ*L*^{*})² + (Δ*a*^{*})² + (Δ*b*^{*})²]^{1/2} (1)

其中:

Δ*L*^{*} = *L*^{*} 样品 - *L*^{*}_{标准} (亮暗差异) (2)

Δ*a*^{*} = *a*^{*} 样品 - *a*^{*}_{标准} (红/绿差异) (3)

Δ*b*^{*} = *b*^{*} 样品 - *b*^{*}_{标准} (黄/蓝差异) (4)

Δ*E*^{*} 值越小,表示颜色变化越小,加固材料的加固效果越好^[13]。本次研究通过对字迹材料加速老化前后颜色的测量,得出色差值(Δ*E*^{*}),结合颜色变化对照表(表 1)来评估字迹材料的耐久性。其显著特点是各项实验的测试数据单一、迅捷^[14]。

本次研究选取 Δ*E*^{*} ≤ 1.5 作为色差宽容度。

表 1 色差值与颜色变化对照表

Table 1 Comparison table of color difference value and color change

色差值	颜色变化情况
0 ~ 0.5	痕变
0.5 ~ 1.5	微变
1.5 ~ 3.0	可见变化
3.0 ~ 6.0	明显变化
6.0 ~ 12.0	变化大
12.0 以上	变化很大

2 结果与讨论

2.1 加固剂质量分数范围确定

观察实验前期不同质量分数 HDI 三聚体溶液加固字迹的变化情况。实验结果显示,当加固剂质量分数超过 25% 时,在对字迹材料加固中都会有明显的成膜现象和加固痕迹,违背了文物保护中“修旧如旧”的原则^[15]。在确定质量分数下限时发现当低于 5% 时加固效果不佳,最终选定 5%、10%、15%、20% 和 25% 为本次实验的统一测试质量分数。

2.2 溶剂影响排除

为排除溶剂在加固过程中对于纸张色差的影响,用乙酸丁酯单独涂布空白试样及各色字迹试样。实验结果显示,空白试样平均色差为 0.53,字迹试样平均色差为 0.42,而纸张自身色差为 0.33,色差变化可忽略不计。

2.3 加固后字迹变化

将不同质量分数的 HDI 三聚体溶液涂刷在试样表面,观察并记录字迹的变化情况,如表 2 所示。

表2 经不同质量分数 HDI 三聚体溶液加固后字迹变化情况

Table 2 Handwriting changes after reinforcement with different mass fractions of HDI trimer solutions													
HDI 三聚体 溶液质量 分数/%	纸张 色差	扩散现象						色差值					
		墨汁	碳素 墨水	蓝黑 墨水	纯蓝 墨水	红色 墨水	铅笔	墨汁	碳素 墨水	蓝黑 墨水	纯蓝 墨水	红色 墨水	铅笔
5	1.35	—	—	—	轻微 -	轻微 -	—	1.23	1.79	0.62	1.01	3.66	3.14
10	1.69	—	—	—	轻微	轻微	—	1.19	3.88	1.11	1.11	4.14	5.03
15	2.27	—	—	—	轻微	轻微	—	0.96	5.48	2.49	1.59	6.07	6.33
20	2.11	—	—	—	轻微	轻微	—	3.40	4.99	2.01	1.75	5.42	5.69
25	2.45	—	—	轻微 +	轻微 +	轻微 +	—	3.65	5.73	1.98	1.56	8.37	8.61

由表2可知,随加固剂质量分数的提高,载体纸张色差呈逐步增大的趋势。从扩散现象来看,除纯蓝墨水与红色墨水外其他字迹材料无明显变化,而纯蓝墨水与红色墨水有轻微扩散,而且扩散程度与加固剂质量分数成正比。从加固前后字迹颜色变化来看(图1):纯蓝墨水在加固剂的不同质量分数下色差值变化最小,加固效果较稳定,字迹颜色基本处于微变范围;墨汁与蓝黑墨水次之,但墨汁和蓝黑墨水分别在加固剂质量分数为20%、15%之后色差值有较大变化;红色墨水、碳素墨水与铅笔在加固后色差变化较大,色差随加固剂质量分数上升而增大,红色墨水经加固后颜色有明显的加深,在铅笔字迹色差值测量中, ΔL^* (亮暗差异)变化巨大,该变化可能与加固材料在字迹表面形成的结膜有关^[16],而肉眼观察颜色无明显变化。另外,不同字迹材料最适用的加固剂质量分数也有所区别:墨汁与纯蓝墨水的在15%以内;碳素墨水的为5%;蓝黑墨水的在10%以内;而红色墨水与铅笔的依据实验结果可知为5%,但色差变化依旧较大。

2.4 不同字迹加固材料安全性对比

为验证 HDI 三聚体除对纸质文物具有加固效果外,对文物上的字迹是否具有安全性,本次研究选

用最适用质量分数1%壳聚糖、0.5%羧甲基纤维素(CMC)、1%明胶-甘油溶液3种字迹加固剂与5% HDI 三聚体作对比分析,结果如表3所示(表中1%壳聚糖、0.5%羧甲基纤维素、1%明胶-甘油溶液数据源自学者欧秀花^[10])。

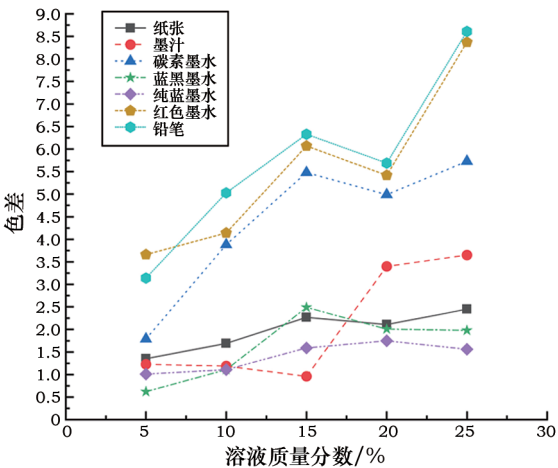


图1 经不同质量分数 HDI 三聚体溶液加固后字迹色差变化图

Fig.1 Variation of color difference of handwriting after reinforcement with different mass fractions of HDI trimer solutions

表3 不同字迹加固材料对比表

Table 3 Comparison of different reinforcement materials for handwriting													
加固剂	载体变化	颜色变化						扩散现象					
		蓝黑 墨水	红色 墨水	纯蓝 墨水	碳素 墨水	墨汁	铅 笔	蓝黑 墨水	红色 墨水	纯蓝 墨水	碳素 墨水	墨汁	铅 笔
5% HDI 三聚体	颜色无明显变化	—	变深 ++	—	变深 +	—	—	—	+	+	—	—	—
1% 壳聚糖	轻微变硬, 变皱, 颜色无明显变化	—	变浅 +	变浅 +	—	—	—	—	++	+	—	—	—
0.5% 羧甲基纤维素 (CMC)	轻微变皱, 颜色无明显变化	变浅 +	变浅 +	变浅 ++	—	—	—	+	++	+	—	+	—
1% 明胶-甘油溶液	轻微变皱, 颜色无明显变化	—	变浅 +	变浅 ++	—	—	—	—	++	++	—	—	—

注: 无明显变化(—); 轻微(+)、明显(++)、严重(+++); 色差值小于1.5为肉眼不可见, 为无明显变化; 色差值大于1.5小于3.0为轻微变化; 色差值大于3.0为明显变化。

由表 3 可知:从加固前后的字迹载体变化看,壳聚糖、CMC 和明胶-甘油溶液都造成载体纸张变皱,壳聚糖甚至会使载体轻微变硬,而 HDI 三聚体对载体纸张无明显影响;从颜色变化来看, HDI 三聚体对红色墨水、碳素墨水影响较大——会造成墨水颜色加深,而壳聚糖、CMC、明胶-甘油溶液会使红色墨水和纯蓝墨水不同程度地变浅,另外经 CMC 处理过的蓝黑墨水也会变浅;从扩散现象看, HDI 三聚体会对红色墨水、纯蓝墨水造成轻微扩散,而壳聚糖、CMC、明胶-甘油溶液对该两种墨水造成的扩散明显大于 HDI 三聚体, CMC 甚至对蓝黑墨水、墨汁也会造成轻微扩散。通过以上对比发现,相较于壳聚糖、CMC 和明胶-甘油溶液, HDI 三聚体在纸

质文物加固的过程中对字迹的影响明显较小,这意味着 HDI 三聚体在字迹保护方面拥有更高的安全性。

2.5 字迹材料耐久性

在纸质文物的保护和修复过程中,既要考虑所用加固材料是否对字迹有不良影响,又要考虑该加固剂是否具有良好的加固效果,是否能经得住时间的检验。因此,测评加固材料的耐久性就显的非常重要了。

以加固后的字迹试样作为标样,对该些字迹试样分别进行耐酸、耐碱、耐氧化、耐干热老化实验并观察扩散现象、测量色差值。实验结果见表 4~表 7 和图 2,具体情况如下。

表 4 加固后字迹材料耐酸性实验结果
Table 4 Experimental results of acid resistance of reinforced handwriting materials

加固剂		扩散现象						色差值					
		墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔	墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔
对照组		—	扩+	扩++	扩+++	扩+++	—	1.13	1.27	7.66	37.02	38.03	0.78
实验组	5% HDI 三聚体	—	—	扩+	扩+++	扩+++	—	0.25	0.30	5.72	33.41	33.41	0.79
	10% HDI 三聚体	—	—	扩+	扩+++	扩+++	—	0.34	0.54	6.17	33.69	31.00	0.72
	15% HDI 三聚体	—	—	扩+	扩+++	扩+++	—	0.24	0.47	5.72	24.64	29.74	0.68
	20% HDI 三聚体	—	—	扩+	扩+++	扩+++	—	0.75	0.16	6.70	20.04	29.35	0.93
	25% HDI 三聚体	—	—	扩+	扩+++	扩+++	—	0.90	0.26	4.73	18.42	21.94	0.20

注:字迹无明显变化(—);轻微(扩+)、明显(扩++)、严重(扩+++)。

表 5 加固后字迹材料耐碱性实验结果
Table 5 Experimental results of alkali resistance of reinforced handwriting materials

		扩散现象						色差值					
		墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔	墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔
实验组	对照组	—	扩+	扩+++	扩+++	扩+++	—	1.24	1.13	15.94	49.82	64.14	0.20
	5% HDI 三聚体	—	—	扩++	扩+++	扩+++	—	0.15	0.27	15.89	49.32	60.65	0.35
	10% HDI 三聚体	—	—	扩++	扩+++	扩+++	—	0.46	0.14	15.46	48.49	60.09	0.24
	15% HDI 三聚体	—	—	扩++	扩+++	扩+++	—	0.31	0.35	15.07	46.17	59.54	0.53
	20% HDI 三聚体	—	—	扩++	扩+++	扩+++	—	0.56	0.10	15.65	47.06	58.12	0.27
	25% HDI 三聚体	—	—	扩++	扩+++	扩+++	—	0.23	0.32	13.63	46.51	54.20	0.38

注:字迹无明显变化(—);轻微(扩+)、明显(扩++)、严重(扩+++)。

1) 耐酸性。墨汁与铅笔在实验组与对照组中均无扩散现象。墨汁在实验组的色差值均比对照组的小,但实验组呈现出随加固剂质量分数增加色差值增大的趋势。铅笔在加固剂质量分数较低时,实验组与对照组的色差值相近,在 25% 时色差值较

小,而在 20% 时色差值比对照组的大,因此在耐酸性实验中 HDI 三聚体溶液对铅笔的加固效果较差。蓝黑墨水与碳素墨水无论在色差变化还是扩散现象方面,实验组都优于对照组,字迹颜色在不同加固剂质量分数下存在波动,没有明显的规律性。另外蓝

黑墨水在加固之后字迹颜色变化明显并有微弱的扩散情况。纯蓝墨水与红色墨水扩散现象严重,在实验中有较严重的褪色,因此色差值变化很大,但随着加固剂质量分数增大,色差值变化有所减小。

2) 耐碱性。墨汁与铅笔在实验组与对照组中均无扩散现象。与耐酸性实验不同,墨汁在耐碱性实验中字迹色差值呈现无序波动,而该实验中铅笔实验组的色差值都比对照组的高,加固剂在对铅笔字迹的耐碱性实验中表现较差。碳素墨水在该实验中与耐酸性实验表现相近。红色墨水中存在与NaOH反应的物质,在实验中存在变色现象,因此色差值变化相较耐酸性实验更大。蓝黑墨水有明显的扩散现象。但红色墨水、蓝黑墨水与纯蓝墨水实验组的结果仍优于对照组的,且加固效果随着加固剂

质量分数的增加而提高。

3) 耐氧化性。红色墨水、纯蓝墨水与蓝黑墨水色差值在该实验中依旧较高,并都有较为严重的扩散现象。墨汁、碳素墨水表现与耐碱性实验相近。铅笔实验组整体色差值低于对照组,在该实验中呈现出良好的加固效果。整体来说,进行加固的实验组表现依旧优于对照组。

4) 耐干热老化。实验数据表明,实验组表现仍旧优于对照组,且整体呈现出随加固剂质量分数增加色差值变化越大的趋势。除纯蓝墨水、蓝黑墨水与铅笔的加固效果不佳外,其他字迹材料加固效果良好,特别是红色墨水的实验结果与其在耐酸性、耐碱性和耐氧化性的实验结果相比,表现出较大的差异。

表6 加固后字迹材料耐氧化性实验结果

Table 6 Experimental results of oxidation resistance of reinforced handwriting materials

加固剂	扩散现象						色差值					
	墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔	墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔
对照组	—	—	扩+++	扩+++	扩+++	—	0.87	0.95	19.90	46.71	54.66	0.82
实验组	5% HDI 三聚体	—	扩+++	扩+++	扩+++	—	0.20	0.44	17.06	43.68	48.76	0.21
	10% HDI 三聚体	—	扩+++	扩+++	扩+++	—	0.37	0.16	17.21	43.97	51.11	0.13
	15% HDI 三聚体	—	—	扩+++	扩+++	—	0.57	0.16	17.95	43.40	37.60	0.59
	20% HDI 三聚体	—	—	扩++	扩+++	—	0.35	0.13	18.03	44.94	50.69	0.53
	25% HDI 三聚体	—	—	扩+++	扩+++	—	0.28	0.25	14.12	41.63	42.06	0.48

注: 字迹无明显变化(—); 轻微(扩+)、明显(扩++)、严重(扩+++)。

表7 加固后字迹材料耐干热老化性实验结果(颜色变化)

Table 7 Experimental results (color change) of dry heat aging resistance of reinforced handwriting materials

加固剂	扩散现象						色差值					
	墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔	墨汁	碳素墨水	蓝黑墨水	纯蓝墨水	红色墨水	铅笔
对照组	—	—	—	—	—	—	1.08	0.95	13.98	15.67	3.25	4.21
实验组	5% HDI 三聚体	—	—	—	—	—	0.22	0.62	6.05	6.27	0.59	2.60
	10% HDI 三聚体	—	—	—	—	—	0.25	0.72	6.92	6.17	0.64	1.32
	15% HDI 三聚体	—	—	—	—	—	0.23	0.60	7.89	6.77	0.83	2.90
	20% HDI 三聚体	—	—	—	—	—	0.36	0.71	12.48	8.47	1.61	3.31
	25% HDI 三聚体	—	—	—	—	—	0.35	0.52	13.33	12.94	2.76	3.10

注: 字迹无明显变化(—); 轻微(扩+)、明显(扩++)、严重(扩+++)。

纸质文物字迹是否具有耐久性取决于两个因素:一个是字迹色素成分是否耐久不易褪色;另一个是字迹色素与纸张的结合是否牢固(通常来说结膜方式比吸收方式更加牢固)。

红色墨水与纯蓝墨水的色素成分为染料,在字迹材料中属于最不耐久的字迹材料,无论是以结膜还是吸收的方式与纸张结合都不能增加其耐久性。在经过 HDI 三聚体溶液加固后,其总体加固效果不

佳(该结果是由字迹材料的色素成分所决定的),但实验组的色差值仍要优于对照组,这也表明 HDI 三聚体对成分为染料的字迹具有一定的加固效果。

蓝黑墨水的色素成分为颜料,与纸张的结合方式为吸收,是比较耐久的字迹材料,在实验中表现中

等。墨水、碳素墨水和铅笔的色素成分都是碳黑,具有比较高的稳定性。墨水和碳素墨水在实验数据中属于加固效果最好的字迹材料,但在耐酸性和耐碱性实验中 HDI 三聚体加固剂对铅笔的加固效果不佳,目前还没有明确该现象的具体原因。

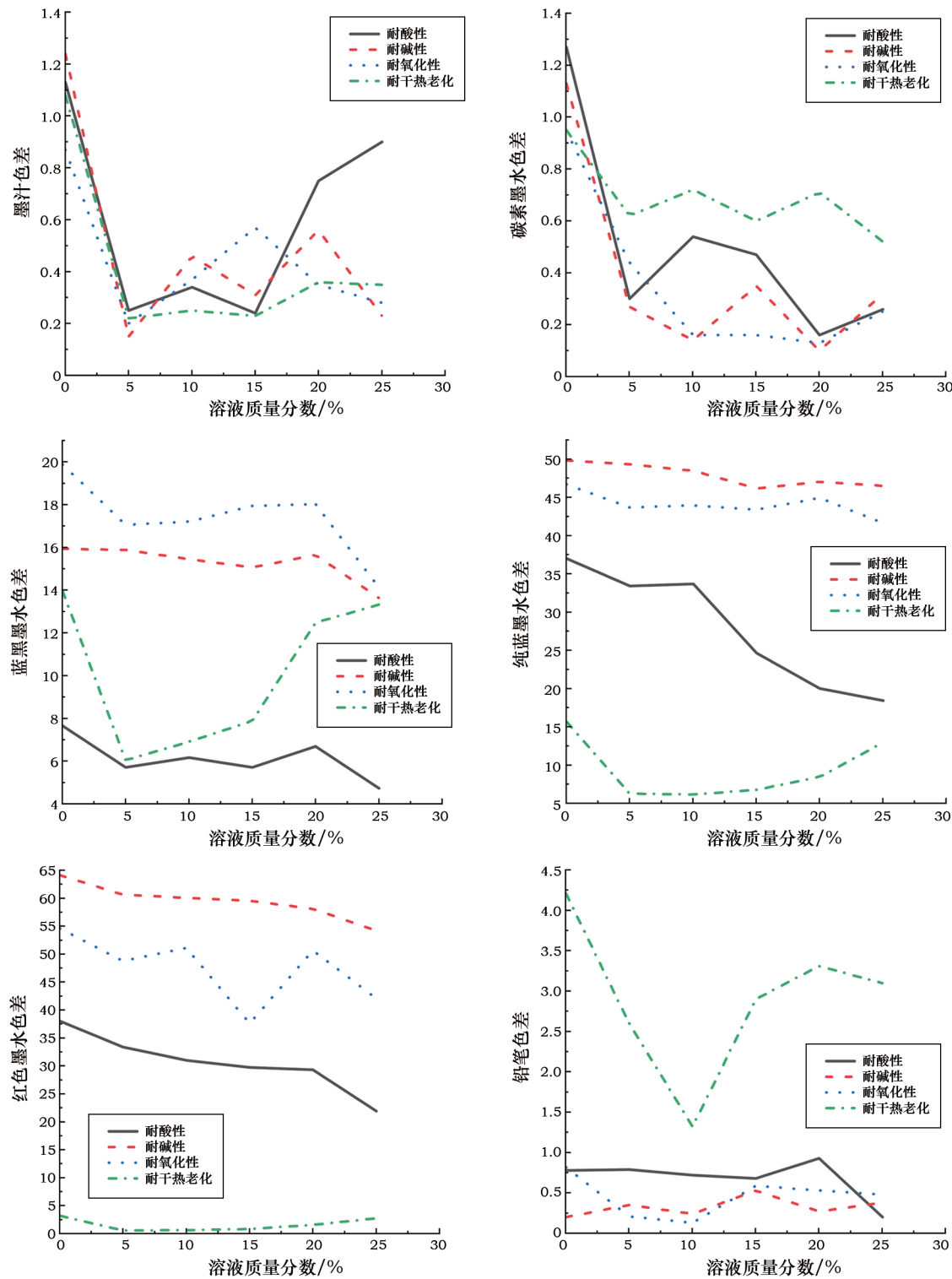


图 2 不同字迹材料耐久性实验色差结果对比图

Fig. 2 Comparison of color differences of different handwriting materials according to the experiments of durability

在选择不同字迹材料的 HDI 三聚体加固剂质量分数时,不仅要参考表 2 的实验结果,也要考虑不同字迹材料的耐久性实验结果,这样才能实现最好的保护效果。由表 2 的实验数据与图 1 和图 2 的折线走势可以得出:墨汁和蓝黑墨水的适用加固剂质量分数在 5% ~ 10%;纯蓝墨水的适用加固剂质量分数在 10% ~ 15%;碳素墨水的最适用加固剂质量分数在 5%;红色墨水与铅笔的最适用加固剂质量分数在 5%,但加固效果依旧较差。

3 结 论

为研究 HDI 三聚体对不同字迹的影响,通过制备不同质量分数的 HDI 三聚体溶液对纸质文物中常见的墨汁、碳素墨水、蓝黑墨水等 6 种字迹材料进行加固实验,并将 HDI 三聚体与其他不同加固剂进行对比分析,得出以下结论。

1) 测评经不同质量分数的 HDI 三聚体溶液加固后的字迹变化情况发现:随着加固剂质量分数的提高,载体纸张色差呈逐步增大的趋势。从扩散现象来看,除纯蓝墨水与红色墨水外的其他字迹材料无明显变化,而纯蓝墨水与红色墨水有轻微扩散,且扩散程度与加固剂质量分数成正比。从加固前后字迹颜色变化来看,纯蓝墨水在加固剂的不同质量分数下色差值变化最小,加固效果较稳定,字迹颜色基本处于微变范围。墨汁与蓝黑墨水次之,但墨汁和蓝黑墨水在部分质量分数下色差值较高。碳素墨水、红色墨水与铅笔最适用质量分数为 5%,但依旧有明显的颜色变化。

2) 将 5% HDI 三聚体与 1% 壳聚糖、0.5% 羧甲基纤维素(CMC)、1% 明胶-甘油溶液作对比分析发现:在载体变化上,经 HDI 三聚体加固过的载体无明显现象,而由壳聚糖、CMC、明胶-甘油溶液加固过的载体纸张会出现变皱、变硬的现象。在字迹颜色变化上,壳聚糖、CMC、明胶-甘油溶液主要是对红色墨水、纯蓝墨水影响较大,会造成字迹变浅,而 HDI 三聚体会使红色墨水、碳素墨水字迹加深。在扩散现象上,HDI 三聚体对字迹造成的扩散明显比另外 3 种加固剂小。综上可知,HDI 三聚体在纸质文物加固过程中对字迹的安全性相对较好。

3) 测评加固材料的耐久性,以加固后的字迹试样作为标样,分别进行耐酸、耐碱、耐氧化、耐干热老化实验并观察扩散现象、测量色差值,可以发现: HDI 三聚体对墨汁、碳素墨水字迹的保护效果较好,对蓝黑墨水、纯蓝墨水、红色墨水、铅笔字迹的保护

效果相对较差。HDI 三聚体加固效果与字迹材料的色素成分及其与纸张结合方式有关,对耐久性好的字迹材料的加固效果明显好于对耐久性差的字迹材料的。虽然在耐久性实验中,HDI 三聚体加固剂无法成为影响加固效果的关键因素,但依旧对字迹材料起到了一定程度的加固作用。

4) 由实验数据可知:墨汁和蓝黑墨水的适用加固剂质量分数在 5% ~ 10%;纯蓝墨水的适用加固剂质量分数在 10% ~ 15%;碳素墨水的最适用加固剂质量分数在 5%;而红色墨水与铅笔在最适用加固剂质量分数 5% 下,加固效果仍然较差。整体来说,HDI 三聚体对字迹材料具有保护效果,但在进行纸质文物保护时,要注意考虑字迹材料的特点,并选择合适的加固剂质量分数,这样才能取得较为理想的加固效果。

参考文献:

- [1] 葛飞. 新形势下如何做好文物保护工作的相关思考[J]. 文物鉴定与鉴赏,2021(2):90-92.
GE Fei. How to do a good job in the protection of cultural relics under the new situation[J]. Identification and Appreciation to Cultural Relics,2021(2):90-92.
- [2] 朱佳佳. 纸质文物加固保护技术研究综述[J]. 客家文博,2020(1),53-59.
ZHU Jiajia. Review of paper cultural relics reinforcement and protection technology[J]. Hakka Cultural Heritage Vision, 2020(1),53-59.
- [3] 张定军,李博文,刘汉杰. HDI 三聚体固化剂的合成和性能——旋转薄膜蒸发器法初探[J]. 现代涂料与涂装,2001(2):7-9,49.
ZHANG Dingjun, LI Bowen, LIU Hanjie. Synthesis and properties of HDI trimer curing agent: a preliminary study of rotary film evaporator method[J]. Modern Paint & Finishing,2001(2):7-9,49.
- [4] 毛科人,邱建辉,徐方圆,等. HDI 三聚体和偶联剂对纸质文物加固保护的研究[J]. 南京航空航天大学学报,2004,36(5):639-643.
MAO Keren, QIU Jianhui, XU Fangyuan, et al. Protection and reinforcement of paper historic relic using HDI trimer and coupling agent[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2004,36(5):639-643.
- [5] 徐方圆,邱建辉,孙振乾,等. 含氟聚合物加固保护纸质文物研究[J]. 文物保护与考古科学,2004,16(4):1-5.
XU Fangyuan, QIU Jianhui, SUN Zhenqian, et al. Study on the protection and reinforcement of paper based relic by fluorine polymer[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2004,16(4):1-5.
- [6] 徐方圆,邱建辉,孙振乾,等. 含硅聚氨酯加固保护纸质文物的可行性[J]. 中国造纸,2005(4):26-28.

- XU Fangyuan, QIU Jianhui, SUN Zhenqian, *et al.* Evaluation of silicon – containing polyurethane for reinforcement and conservation of paper relics[J]. *China Pulp & Paper*, 2005(4):26 – 28.
- [7] 金姗姗. 含硅化合物的聚氨酯加固液对纸张加固保护的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- JIN Shanshan. Study on conservation materials of silicon – based polyurethane for paper relics[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [8] 欧秀花, 张睿祥. 过氧化氢 – 乙醚去污法对档案字迹耐久性的影响研究[J]. *档案学研究*, 2012(6):61 – 65.
- OU Xiuhua, ZHANG Ruixiang. Study on the influence on the durability of file – writing of hydrogen peroxide – ether decontamination [J]. *Archives Science Study*, 2012(6):61 – 65.
- [9] 杨大玉. 档案字迹材料与档案耐久性的关系[J]. *浙江档案*, 2007(4):50 – 51.
- YANG Dayu. Relationship between archival handwriting material and archival durability[J]. *Zhejiang Archives*, 2007(4):50 – 51.
- [10] 欧秀花, 万鑫. 纸质档案字迹加固材料的初步研究[J]. *档案管理*, 2017(2):49 – 51.
- OU Xiuhua, WAN Xin. A preliminary study of handwriting reinforcement materials for paper archives[J]. *Archives Management*, 2017(2):49 – 51.
- [11] 周辉, 潜伟, 周卫荣. 色度测量在文物考古中的应用[J]. *文物保护与考古*, 2021, 33(1):125 – 132.
- ZHOU Hui, QIAN Wei, ZHOU Weirong. Application of color measurement in cultural relics and archaeology[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2021, 33(1):125 – 132.
- [12] 戎岩. 色度学在文物考古中的应用[J]. *咸阳师范学院学报*, 2014, 29(4):22 – 25.
- RONG Yan. Application of colorimetry in archaeology[J]. *Journal of Xianyang Normal University*, 2014, 29(4):22 – 25.
- [13] 欧秀花. 加固材料对纸质档案耐久性的影响研究[J]. *档案学研究*, 2014(1):73 – 78.
- OU Xiuhua. Research on the strengthening materials' influence on the durability of paper archives[J]. *Archives Science Study*, 2014(1):73 – 78.
- [14] 瞿耀良, 戚以东, 张春燕. 档案字迹材料耐久性测试法研究报告[J]. *档案学研究*, 1997(1):53 – 56.
- QU Yaoliang, QI Yidong, ZHANG Chunyan. Research report on durability test method of archival writing materials[J]. *Archives Science Study*, 1997(1):53 – 56.
- [15] 赵鹏, 王宜欣. 论档案修复的基本原则[J]. *北京档案*, 2005(12):16 – 19.
- ZHAO Peng, WANG Yixin. On the basic principles of archives restoration[J]. *Beijing Archives*, 2005(12):16 – 19.
- [16] 关学玲. 常见归档材料的字迹耐久性分析[J]. *赤峰学院学报(自然科学版)*, 2005, 21(3):127 – 128.
- GUAN Xueling. Handwriting durability analysis of common archival materials [J]. *Journal of Chifeng University (Natural Science Edition)*, 2005, 21(3):127 – 128.

Research on the conservation of handwriting on paper relics using the HDI trimer reinforcement material

SONG Rui^{1,2}, LI Xufeng¹, SU Qiang¹, LI Wentao¹

(1. North China University of Technology, Beijing 100144, China; 2. Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The HDI trimer is a chemical reinforcement material for paper. In order to evaluate its safety for the reinforcement of handwriting on paper relics, we selected handwriting materials, Chinese ink, carbon ink, blue – black ink, pure blue ink, red ink and pencil, which are commonly seen in paper files. We noted the color changes before and after reinforcement and the diffusion of the handwriting materials. We also compared the HDI trimer with other reinforcement materials such as chitosan, carboxymethyl cellulose and a gelatin – glycerin solution. In addition, we did a comprehensive analysis of its durability according to the resistances to acid, alkali, oxidation and dry heat aging, and also further investigated the effects of conservation on handwriting. The results show that 1) the HDI trimer performs better than other reinforcement materials in terms of safety; 2) with regard to durability, the HDI trimer has good conservation effects on handwriting materials of Chinese ink and carbon ink, but relatively poorer conservation effects on those of blue – black ink, pure blue ink, red ink and pencil. In addition, in order to achieve ideal reinforcement effects, appropriate mass fractions of the reinforcement material should be chosen according to the characteristics of different writing materials.

Key words: Paper relic; HDI trimer; Writing material; Reinforcement

(责任编辑 张存祖; 校对 潘小伦)