

档案与古文献修复过程中易损原貌防损预加固和染料字迹 加固关键技术研究

针对我国国家重点档案修复保护工程中存在的字迹遇水润化、脆弱颜料墨迹脱落、糟朽纸张浆化等瓶颈性难题，在无国际研究先例的背景下，开创性完成“修复工程中易损毁档案加固技术”，包括3项创新：

1、修复过程中防止水溶性字迹润化消失、糟朽纸张浆化

针对档案纸张补洞、去污过程中，水溶性字迹润化消失、糟朽纸张浆化损毁等难题，创建了水溶性字迹静电吸附、凝聚，糟朽纸张降解纤维素氢键交联体系，研发出壳聚糖微量沉淀加固剂，能完全防止修复过程中水溶性字迹润化消失，避免糟朽纸张浆化。

2、圆珠笔、复写纸字迹固色

针对档案中数量巨大的圆珠笔、复写纸字迹需加固的现实需求，在微量沉淀的基础上，研发出圆珠笔、复写纸字迹加固剂，防止其褪色、扩散。

3、修复过程中防止古代圣旨、佛经、书画上脆弱颜料、墨迹脱落消失

针对古代圣旨、诏书、佛经、家谱、书画等特藏档案修复过程中脆弱颜料、墨迹脱落消失的难题，研发了水性氟加固剂，能完全防止修复过程中脆弱颜料、墨迹脱落消失，完整保护档案原貌。

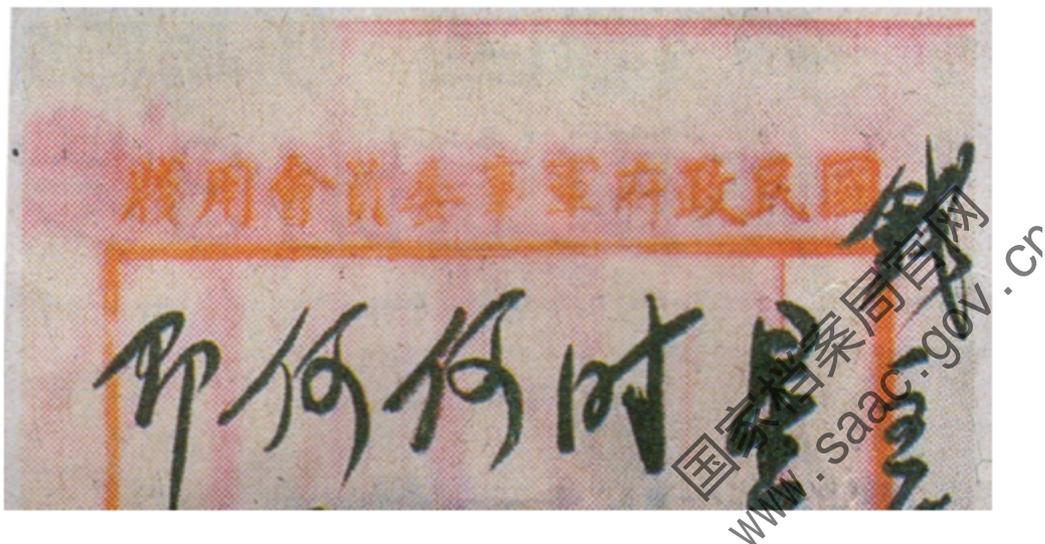
4、酸化、糟朽、成渣双面字档案纯棉网兼容性修复加固与脱酸

针对大量珍贵报纸、期刊酸化、糟朽、成渣继续抢救现实需求，发明了通透性、兼容性、可逆性超细棉网双面字档案加固与脱酸技术，实现了酸化、糟朽双面字档案的同步脱酸与加固

第一部分 修复过程中水溶性字迹防洇化消失、糟朽纸张防 浆化预加固

档案是历史的真实记录，档案的凭证与查考作用决定了档案原件的原始信息必须得到完整保护。我国晚清至建国初期的档案中，有大量水溶性染料字迹的文件，这些染料写印字迹真实记述了文件的形成机构、等级和格式等信息，对档案的凭证查考和历史研究都是不可取代的重要原始信息。革命纸质文物与图书馆馆藏的名人手稿具有同样的属性，是进行爱国主义教育的珍品。档案修裱在我国档案部门非常普及，必须以传统修裱工艺对年久破碎的档案进行修裱。近几十年来，修裱了大量破碎档案，尤其是近几年开展的国家重点档案抢救工作，修裱是其中的一项重要内容，在修裱过程中大量以水溶性染料形成的档案字迹严重洇化扩散，使非常重要的原始信息永远消失，造成了档案内容重大损失。如何防止档案水溶性字迹在修裱过程中的洇化扩散现象，保护历史原貌，成为国家重点档案抢救中的瓶颈性课题。

蒋介石密函“国民政府军事委员会”修复中红色字迹洇化，损毁原貌。

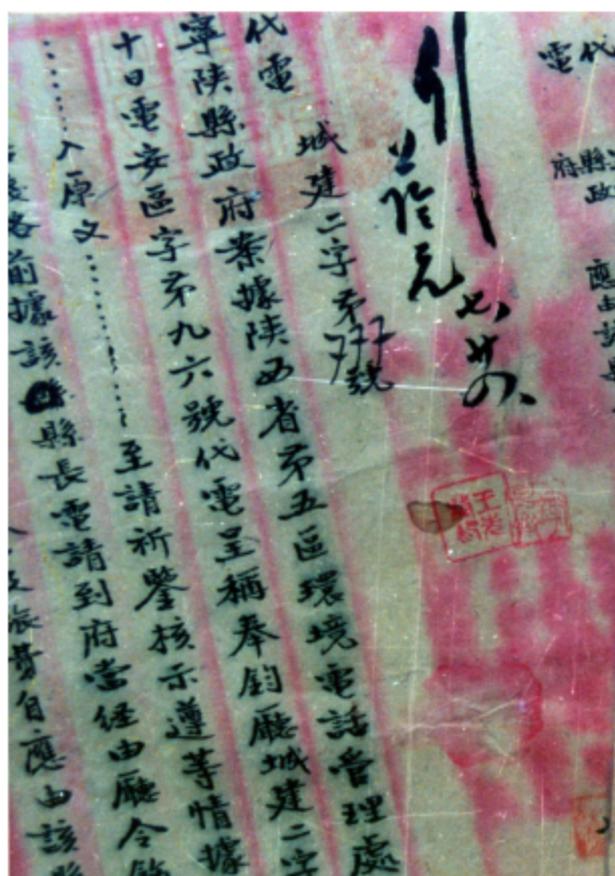


汉冶萍档案修复中红色水溶性字迹严重洇化，永远消失。



民国时期陕西省宁陕县文书档案，修复中红色水溶性字迹严重洇

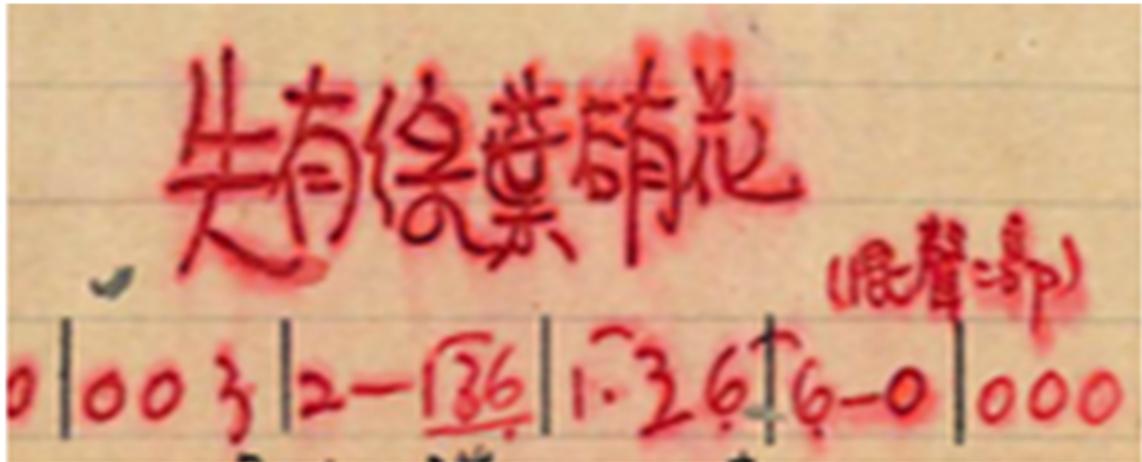
化，永远消失。



民国时期陕西省水利局档案修复中，红色水溶性字迹严重涸化，
损毁严重。



抗日战争期间形成的歌曲手稿，严重涸化

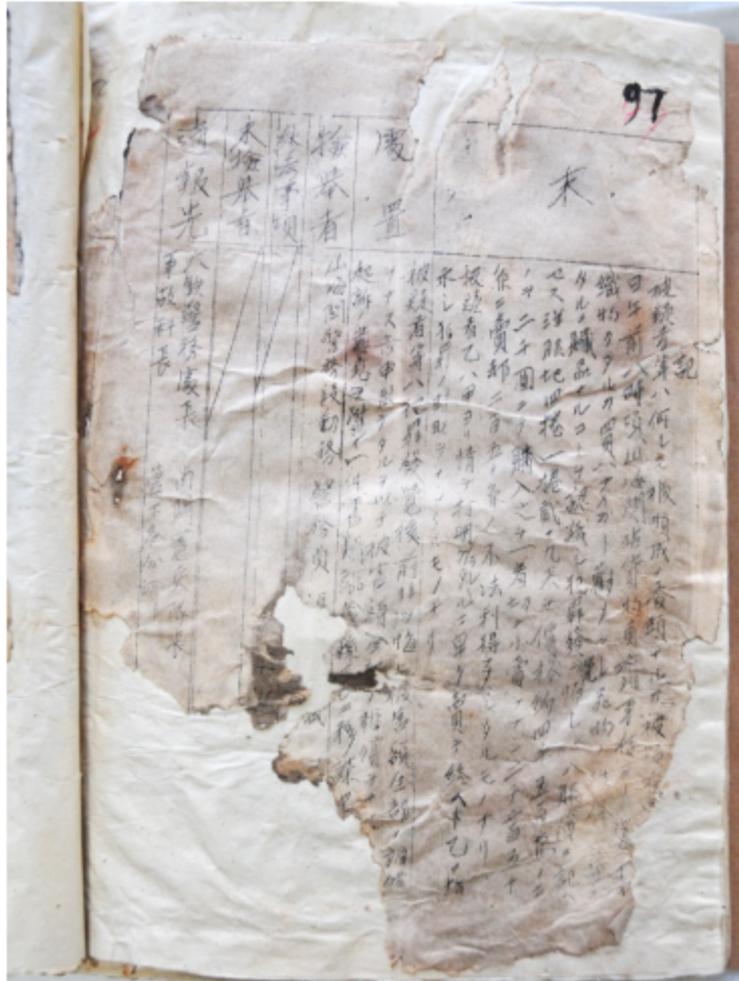


民国时期陕西省周至县检察档案，修复中红色水溶性字迹严重洇化，纸张浆化，完全损毁。



日寇侵华档案严重糟朽、酥解，修裱中遇水会造成“纸浆化”，

完全损毁。

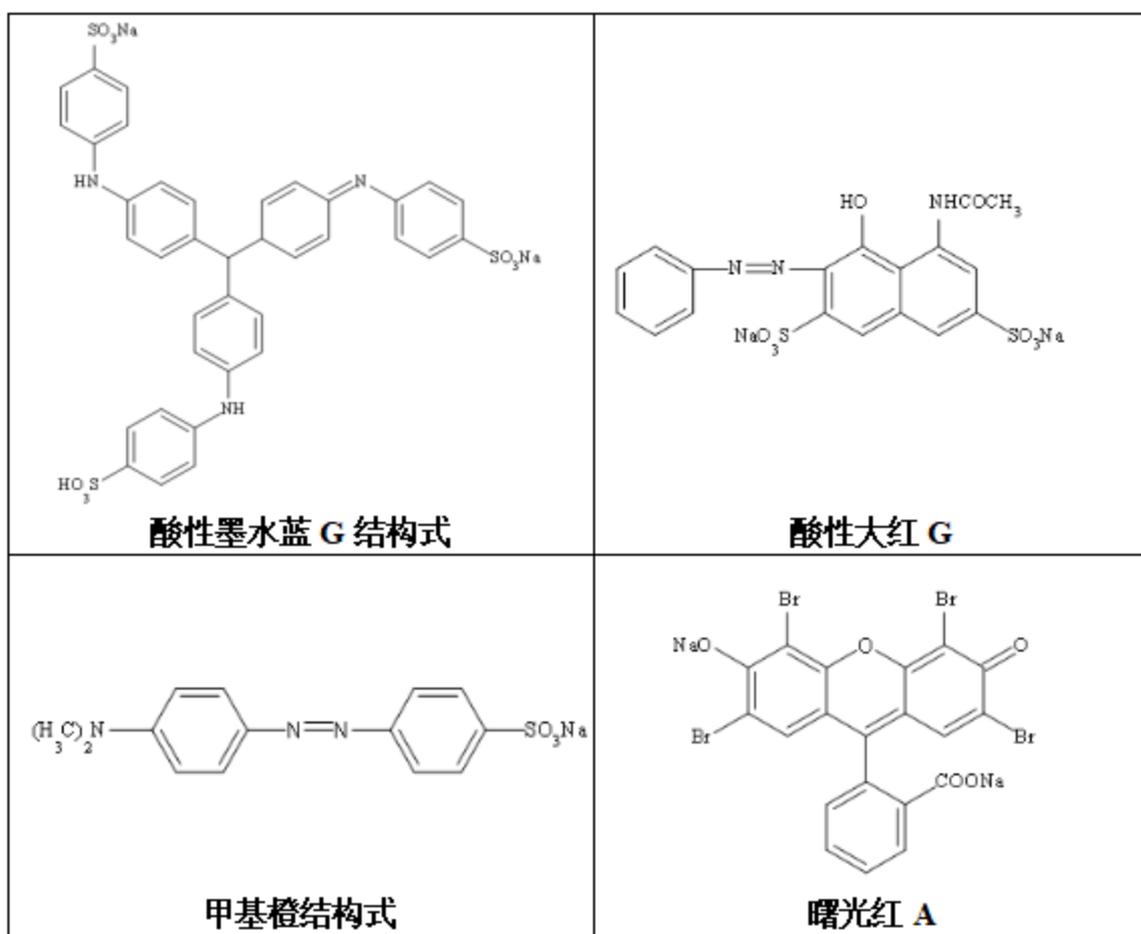


如何防止修裱过程中档案水溶性字迹润化消失，糟朽纸张浆化损毁，成为国家重点档案修复保护工程中“瓶颈性”难题。由于“瓶颈性”难题的存在，使大量记载重大历史事件的档案无法修复，国家重点档案修复工程受阻，或在实施的工程中已经造成档案内容的重大损失。

1 档案与古文献水溶性染料字迹润化成因研究

染料墨水品种繁多，具有色泽鲜艳、书写流畅等优点。档案文献材料中以纯蓝墨水、红墨水和甲基橙染料形成的字迹最多。纯蓝墨水的主要色素成分为酸性墨水蓝和直接湖蓝；红墨水的主要色素成分是

酸性大红 G 和曙红。该类染料可在酸性或中性介质中进行染色，分子中常含有—SO₃Na、—COONa、—NH—等基团，极易溶于水，对纤维素纤维一般无着色力，属于书写染料中耐久性较差的品种，字迹会随着水的浸润而扩散，即裱糊过程中所出现的洇化现象。这使得修裱不但不能起到保护纸质档案的作用，反而会使纸质文献中的字迹模糊不清，从而导致数据和信息丢失，造成不可弥补的损失。



常见水溶性字迹中染料色素的分子结构式

染料墨水多由色素和助剂兑水而成，字迹形成时，染料色素分子以纤维素分子上的羟基对水的吸着为媒介经纤维毛细管的空隙渗透扩散至纤维表面，水的吸着引起的纤维润胀，有利于色素分子扩散至纤维的中心并干燥固着。红墨水、纯蓝墨水等染料分子与纤维间没有

进一步结合，仅靠微弱的分子间作用力留着。当外界自由水侵入时，染料在水中的溶解扩散速度比在纤维中的扩散快约一万倍。因此，染料色素与纸张纤维的结合牢度低是导致染料遇水扩散的主要原因。

一般高分子材料加固缺点如下：（1）由于纸张纤维表面动电层电位带负电荷，一般加固材料中使用的高分子材料通常也为负电性或电中性，所以高分子材料与字迹色素、纸张纤维的亲水性较差，遇水时字迹仍然会发生润化和扩散现象。（2）高分子加固材料在纸张表面成膜后致使纸张表面憎水，托裱修复时，浆糊无法浸入托纸与裱件，影响档案本体与托纸的粘接效果，同时“憎水封护”改变了纸张的原有性能，严重影响传统修裱工艺中“亲水展平”的优异效果，无法修裱。

建立水溶性染料静电吸附凝聚创新方法，实现“纸张亲水、字迹疏水”

完整保持档案原件的原始信息是档案修复的根本目的。国内外档案保护专家研究的“憎水封护”既不能完全防止水溶性染料字迹遇水润化，又与传统修裱工艺的性能矛盾，不能达到“完整保持档案原件原始信息”的目的。我们改变了“憎水封护”的思路，研究分析了水溶性染料与相关加固材料产生静电吸附的特性，发现利用静电吸附能使水溶性染料形成不溶于水的凝聚物，实现字迹疏水、纸张亲水；利用静电吸附能对糟朽纸张降解纤维素产生氢键交联与聚拢吸附作用，实现遇水保型并亲水。适应了中华传统修复工艺的性能需求，做到了字迹加固与中华传统修复工艺的有机结合与无缝衔接，解决了修复过

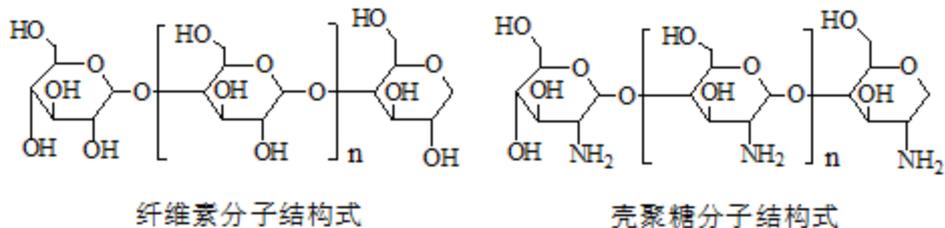
程中防止水溶性染料字迹洇化消失，防止糟朽纸张浆化损毁的瓶颈性难题，达到了完整保护档案原件与原始信息的目的。

2 壳聚糖预加固剂——档案修裱过程中防止水溶性染料字迹洇化扩散

研究发现，壳聚糖能与水溶性染料产生静电吸附，形成不溶于水的凝聚物，使字迹墨水不洇，并保持纸张亲水。在此基础上，研发了壳聚糖加固剂，能防止修裱过程中水溶性染料字迹洇化扩散，完整保持档案原貌。

2.1 壳聚糖的分子结构与化学特性

壳聚糖是天然高分子化合物甲壳素经过脱乙酰后的产物，自 1859 年，法国人 Rouget 首先得到壳聚糖后，因其具有生物官能性和相容性、血液相容性、安全性、微生物降解性等优良性能被各行各业广泛关注，在医药、食品、化工、化妆品、水处理、金属提取及回收、生化和生物医学工程等诸多领域的应用研究中取得了重大进展。壳聚糖是一种天然生物阳离子和聚合电解质，具有类似于纤维素的分子结构，其葡萄糖基 C₂ 上连有一个氨基，因此在酸液中呈阳离子性质。上世纪中期国外已将壳聚糖作为纸张施胶剂应用于生产，国内研究者也发现将壳聚糖加入到造纸原料中，在很大程度上提高了纸张的抗水性、阻水性。近年来，壳聚糖对阴离子染料具有极好的亲和力和吸附性也受到研究者们广泛重视。



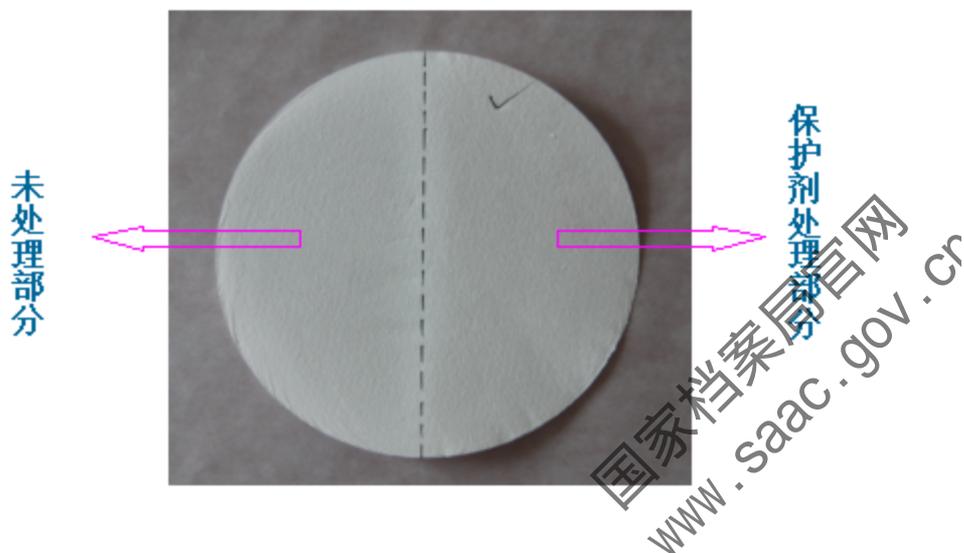
2.2 壳聚糖保护液的制备

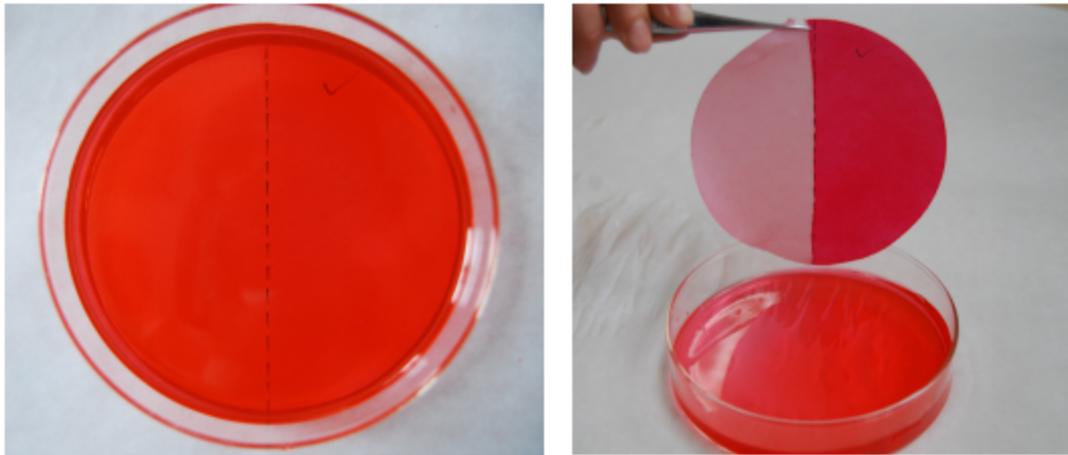
将冰乙酸加入到盛有蒸馏水的烧杯中，配制成冰乙酸溶液，再将壳聚糖分散到冰乙酸溶液中，室温条件下用电动搅拌器搅拌 2 小时，制备成书写档案染料字迹保护剂。由于壳聚糖属高分子化合物，其形成的水溶液具有粘稠性，浓度太低，保护剂中自由水过多，会引起染料色素分子遇水扩散；浓度太高，保护剂成膜后容易引起纸张发皱。经过多次实验，得出保护剂中壳聚糖的优选质量分数为 0.8~1.6%。

2.3 壳聚糖对水溶性染料保护机理

2.3.1 壳聚糖对水溶性染料的吸附作用

实验纸样制作：将定性滤纸沿其对折线划分为两部分，左边部分不作处理，右边部分用保护剂涂刷一遍处理，室温下自然晾干。向装有水的表面皿中加 4~5 滴红墨水染料，搅拌均匀，将预先制作好的纸样放入表面皿中，浸泡 10 分钟后取出观察。

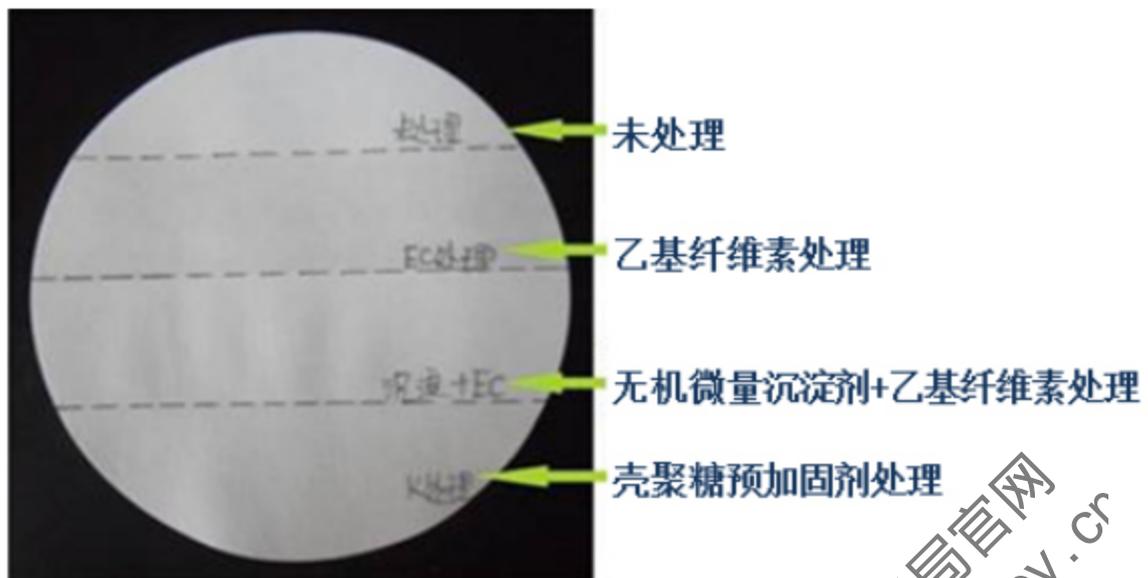




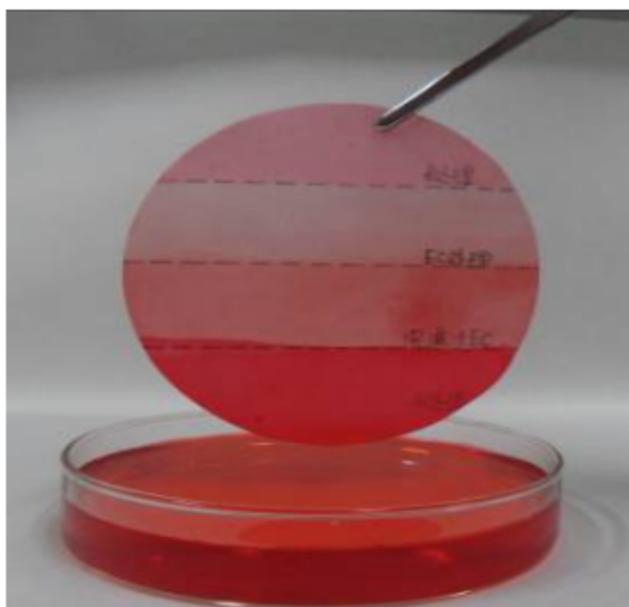
保护剂对红墨水染料色素分子的吸附作用

从实验纸样对染料色素的吸附作用图可以看出，右边部分（即书写档案染料字迹保护剂处理过的部分）由于吸附了水中的染料色素分子，其颜色明显变深，未处理部分颜色则变化不大。可以认为，保护剂对染料具有一定的吸附能力。

按照上述吸附操作步骤，采用不同的试剂对滤纸进行处理，将处理后的纸样放入滴有红墨水的表面皿中，浸泡 10 分钟，观察结果如下。



国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN



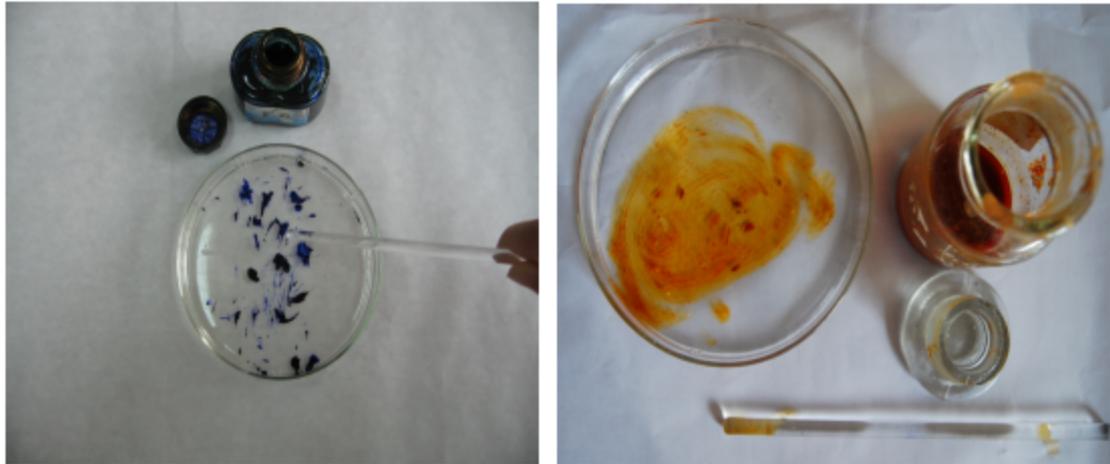
纸样吸附染料效果照片

从纸样的吸附效果图可以看出，书写档案染料字迹保护剂处理过的部分吸附了较多的红墨水色素分子；乙基纤维素处理过的部分比未处理的部分颜色浅，说明乙基纤维素对红墨水色素分子亲和力较差；LC 处理过的部分，由于形成了一薄层正电荷沉淀，该沉淀对色素有一定的吸附能力，所以颜色相比于未处理部分颜色稍深一些。

向3个装有书写档案染料字迹保护剂的表面皿中分别滴入4~5滴红墨水、纯蓝墨水和甲基橙染料水溶液，用玻璃棒搅拌后观察。从下图中可以看到染料分子并不散开，而是迅速凝结成不规则薄片。

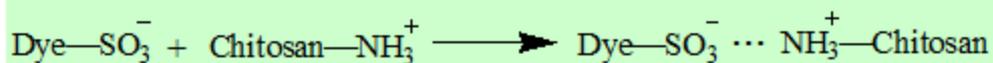


保护剂对红墨水染料分子的凝聚效果照片



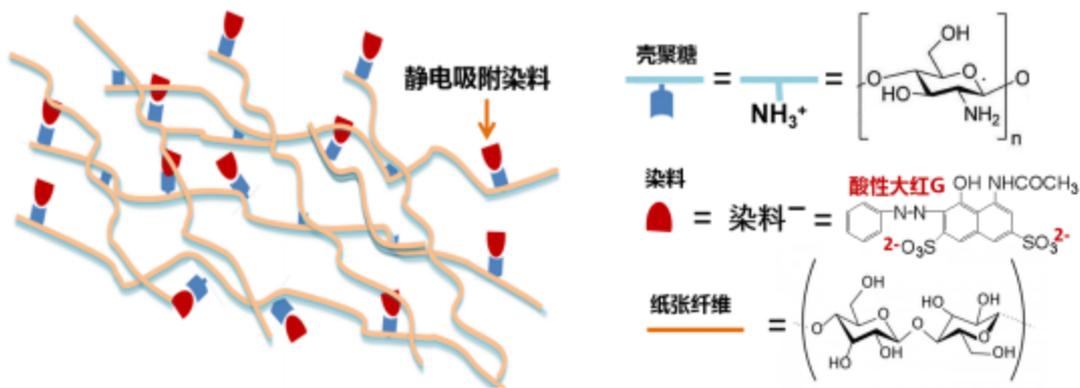
保护剂对纯蓝墨水、甲基橙染料分子的凝聚效果照片

保护剂能将染料分子吸附和凝聚与它们的分子结构有关，由于保护剂中壳聚糖的分子链中含有反应基团-NH₂和-OH，氨基中氮原子上存在一对孤对电子而显弱碱性。因此，能溶于 pH<6.5 的稀酸溶液中，溶解实质是壳聚糖上的-NH₂从溶液中结合一个 H⁺变为-NH₃⁺，从而形成高电荷密度的阳离子聚电解质或高分子盐，而红墨水（主要成分酸性大红 G）和纯蓝墨水（主要成分湖蓝 5B）均为酸性偶氮染料的水溶液。很多研究发现壳聚糖对酸性染料的最佳吸附条件为 pH=6.0。本实验采用稀醋酸溶解壳聚糖，该溶液的 pH 为 6.02，此 pH 条件下，保护剂与染料发生的反应为：



2.3.2 壳聚糖对水溶性染料静电吸附凝聚及对纸张纤维素氢键交联加固机理分析

质子化壳聚糖能与酸性大红 G、曙光红 A 等荷负电水溶性染料产生静电吸附，形成不溶于水的凝聚物，同时壳聚糖分子中的 NH₃⁺或-NH₂能与纤维素中的羟基形成氢键，对纸张纤维起到加固作用，实现字迹疏水，纸张亲水。



2.4 壳聚糖加固与纸张脱酸

壳聚糖在 1% 的醋酸溶液中才能溶解并质子化，涂布在档案上才能对水溶性染料字迹起到加固作用，但会导致纸张酸化。对此采取脱酸措施，使纸张保持在中性偏碱范围。

2.4.1 与 LC 显现加固剂结合

(1) 操作方法

首先，用 LC 显现加固剂按照操作程序对水溶性染料字迹进行加固，再涂壳聚糖溶液，能完全脱去醋酸溶液引入的酸，并进一步强化加固效果。

(2) 加速老化系统评价

选用纤维均匀的宣纸，用保护剂均匀涂刷处理，室温下自然晾干后得到性能测试所用纸样（简称处理纸样），未经保护剂处理的纸样简称空白纸样。

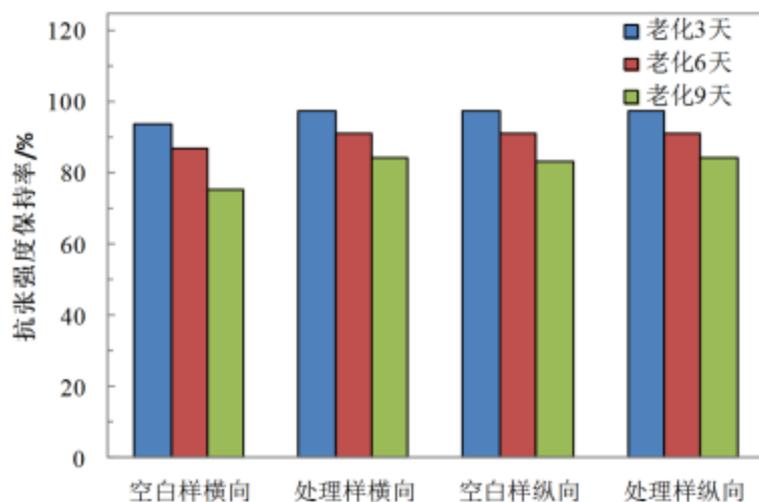
① 抗张强度测试结果：

从测试结果可知，空白纸样的横、纵向抗张强度都比处理纸样的横、纵向抗张强度低，随着加速老化时间的增加，空白纸样和处理纸样的抗张强度均呈下降趋势。纸样经加速老化 3、6 天和 9 天后（模

拟自然条件下老化 75 年），处理过的纸样抗张强度仍比未处理的要高，计算空白纸样和处理纸样老化后抗张强度保持率可知，经保护剂处理过的纸张的抗张强度保持率较好。

老化前后纸样的抗张强度测试结果

试样名称	老化天数 (天)	抗张强度 (N)	
		横向	纵向
空白试样	0	7.8	11.3
	3	7.3	11.0
	6	6.8	10.3
	9	5.9	9.4
处理试样	0	12.7	18.1
	3	12.4	17.6
	6	11.6	16.8
	9	10.7	15.1



老化前后纸样抗张强度保持率

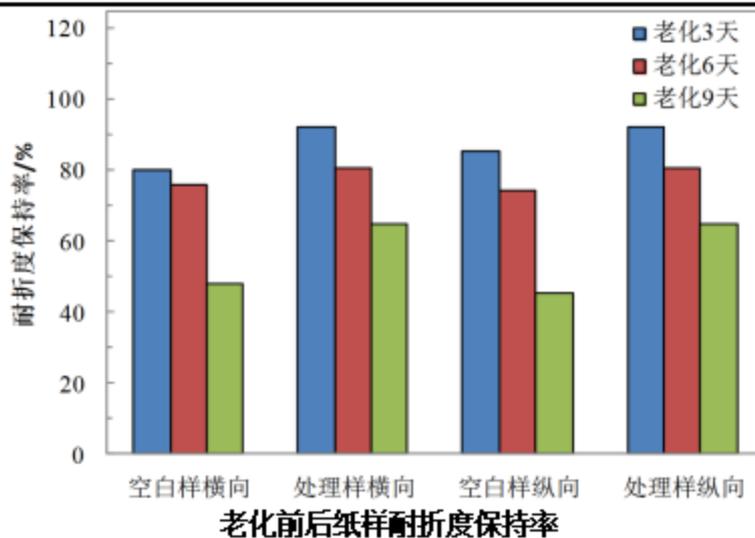
② 耐折度、酸度测试结果:

空白纸样和处理纸样经不同老化实验时间的耐折度、酸度实验结果:

国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN

老化前后纸样耐折度和酸度测试结果

试样名称	老化天数 (天)	耐折度(双折次)		pH
		横向	纵向	
空白试样	0	2.5	5.5	8.43
	3	2.0	4.7	8.05
	6	1.9	4.1	7.96
	9	1.2	2.5	7.06
处理试样	0	40.4	59.8	6.89
	3	37.3	57.0	6.75
	6	32.6	46.8	6.77
	9	26.2	41.4	6.84



③ 托裱后耐久性

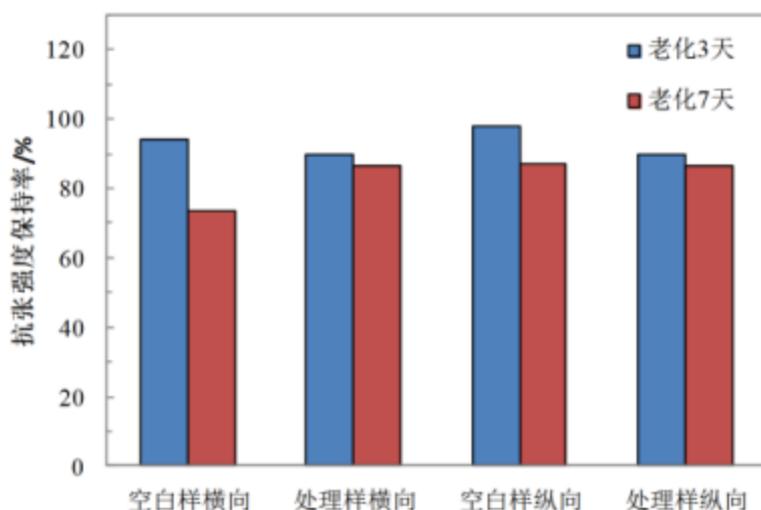
纸样处理：取两张四尺整张纤维均匀的宣纸，一张涂刷保护剂晾干作为处理纸样，一张不作任何处理作为空白纸样。用湿托法将两种纸样进行托裱。将托裱后的两种纸样放入干热老化箱中老化（老化温度：105℃）。分别测定老化前、老化 3d 后、老化 7d 后的抗张强度和耐折度以及酸度。

托裱纸样老化前后性能变化表

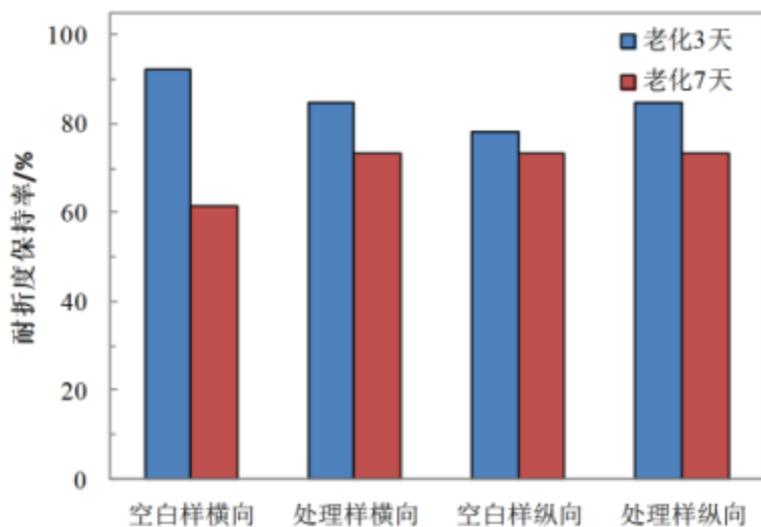
测试试样	老化天数	抗张强度 (N)	耐折度(双折次)	pH
------	------	----------	----------	----

	(天)	横向	纵向	横向	纵向	
空白试样	0	25.4	35.3	3.9	6.8	6.23
	3	23.9	34.5	3.6	5.3	6.41
	7	18.6	30.7	2.4	5.0	6.56
处理试样	0	54.9	70.1	25.9	35.8	6.48
	3	49.4	65.6	21.9	33.2	6.45
	7	47.5	64.1	19.0	28.7	6.28

注：实验数据均为 10 次测定的平均值；耐折度的测定条件为 9.8N。



老化前后纸样抗张强度保持率



老化前后纸样耐折度保持率

实验发现，保护剂处理后的纸样托裱后，纸张之间结合得非常紧密，经人工加速老化后也未出现脱浆现象。

国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN

④ 保护剂处理前后纸样厚度变化:

选取一张均匀的宣纸,测定其上 10 个不同点的厚度,采用保护剂涂刷一遍,再次测定该纸样上对应的 10 个点的厚度。

经测试,纸样处理后的厚度相对于处理前纸样的厚度有一定的变化,下表为纸样处理前后的厚度变化情况,研究发现经壳聚糖保护溶液处理过的纸样厚度变化为-0.003~0.002 mm 范围内。厚度略微减小的情况是由于未处理的纸张的纤维大多处于相对蓬松状态,壳聚糖具有成膜性,渗入纸张纤维中产生了一定收缩力,使原本蓬松的纤维紧靠在一起,相当于在纸张表面施加一定压力,使其变得扁平,所以厚度有所降低。研究还发现,虽然壳聚糖具有良好的成膜性,但是壳聚糖在纸张中的固化后不会在纸张表面成膜,经保护剂处理后纸张的外观、色泽和质感基本保持原状。

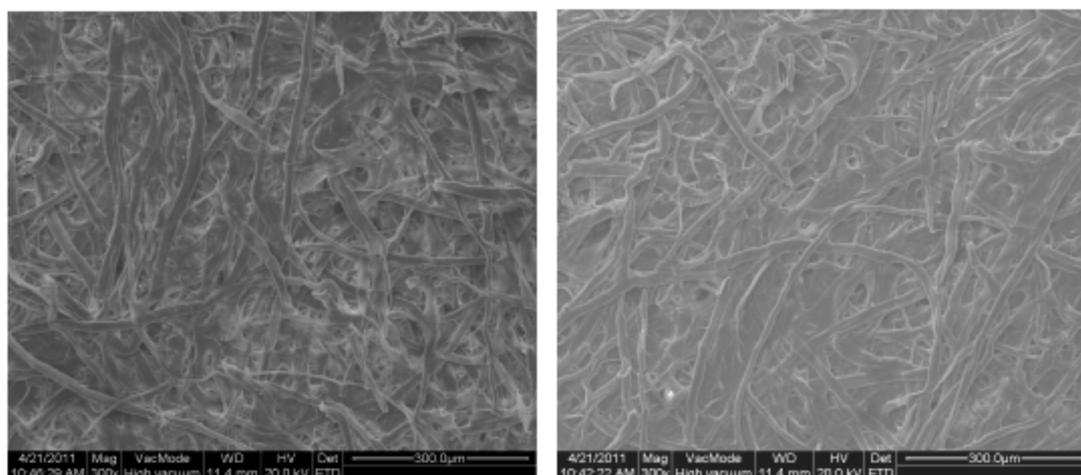
纸样处理前后厚度变化表

序号	厚度 (mm)		差值 Δ (mm)
	未处理纸样	壳聚糖处理后纸样	
1	0.056	0.053	-0.003
2	0.062	0.061	-0.001
3	0.058	0.060	0.002
4	0.052	0.054	0.002
5	0.057	0.056	-0.001
6	0.058	0.058	0.000
7	0.061	0.059	-0.002
8	0.053	0.055	0.002
9	0.057	0.056	-0.001
10	0.056	0.053	-0.003

⑤ SEM 分析

将保护剂处理的纸样和空白纸样分别进行 SEM 分析。从得到的

SEM 图可见，空白纸样的纤维比较纤细，空隙比较清晰，处理后的纸张纤维之间的空隙有所填充，但没有完全覆盖填满。



a.空白纸样

b.处理纸样

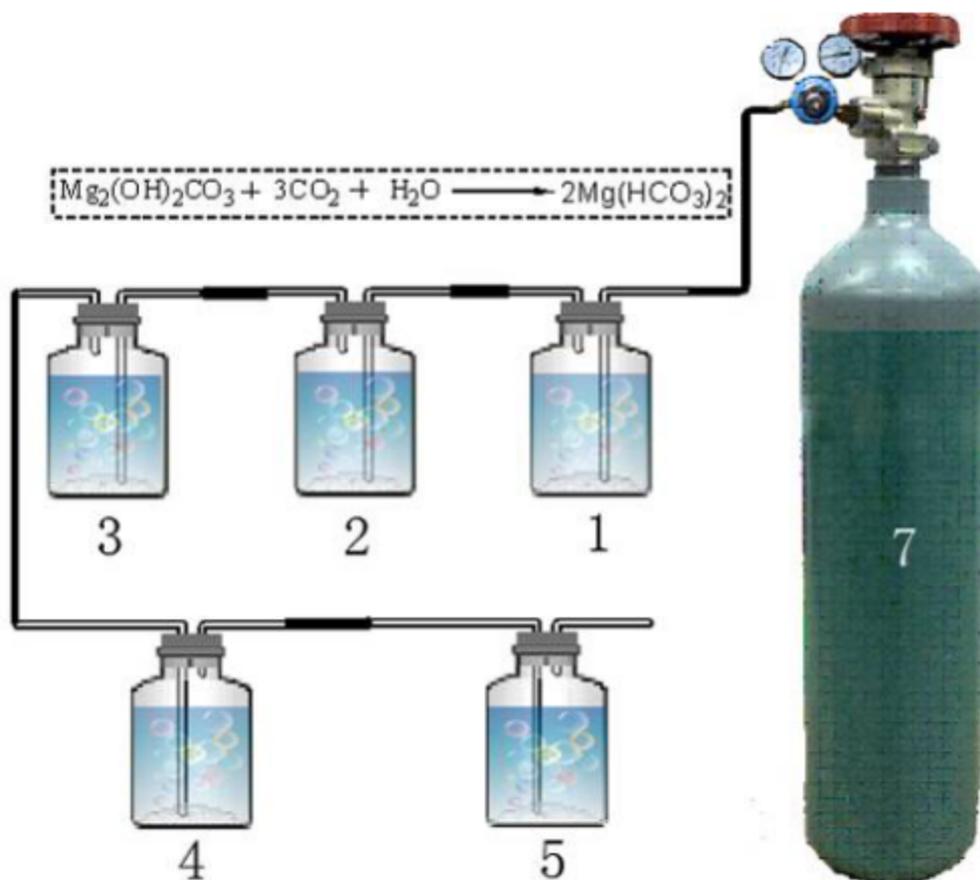
空白纸样和处理纸样的 SEM 图

加速老化系统评价表明，涂布 LC 显现加固剂和壳聚糖加固剂的纸张，耐久性显著增强。

2.4.2 寓脱酸于修裱工艺之中——以 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液作为修裱浆糊稀释剂

① 操作工艺

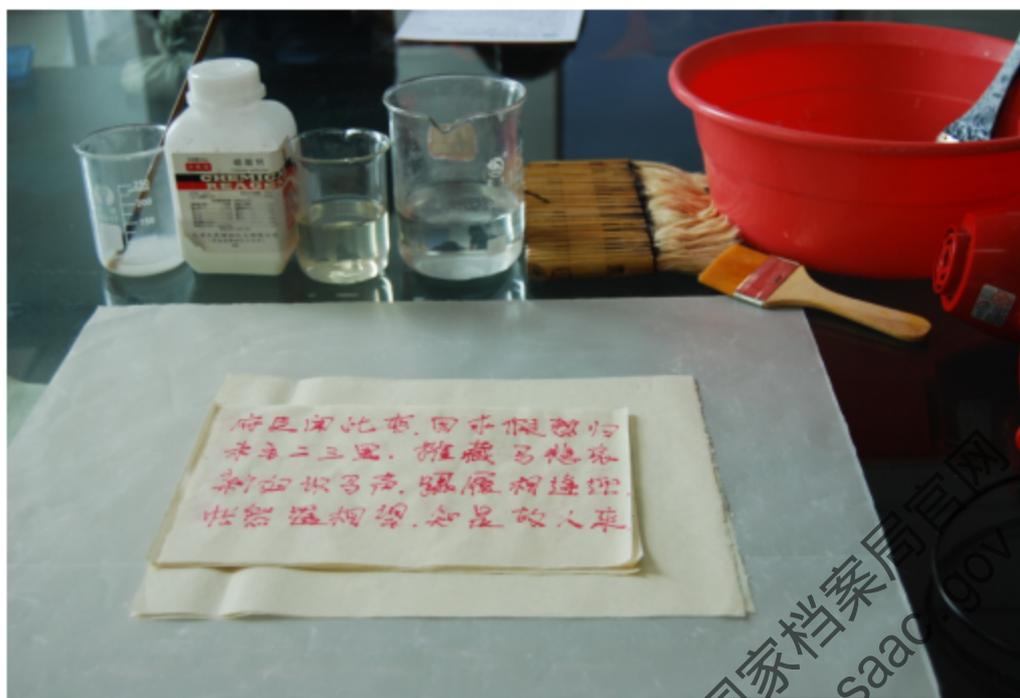
在修裱前，用壳聚糖加固剂对水溶性染料字迹档案进行预加固，修裱中，修裱工艺不变，仅将 $Mg(HCO_3)_2$ 作为修裱浆糊稀释剂。不仅消除了醋酸对纸张的影响，使纸张 pH 达到中性偏碱范围，使托纸浆糊、档案纸张作为整体抵御酸的侵蚀。



碳酸氢镁生产工艺流程图

注：1-5号下固体： $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ，上液体：蒸馏水，7号： CO_2 储气瓶

步骤一：准备工具



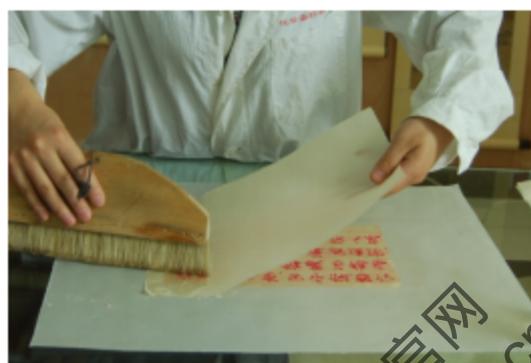
步骤二：稀释浆糊



步骤三：刷壳聚糖并吹干



步骤四：裱糊



步骤六：上墙

国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN



② 加速老化系统评价

档案是不可再生的珍贵资源，不能直接用来做实验，档案由于周围环境影响加上自身的原因，长时间会发生老化，纸张中纤维素进一步降解酸化，使得纸张表现为酸性。因此我们根据六七十年代档案的真实情况，模拟了一批试样，具体做法是：配制 8% 的胶矾水，胶与矾的质量比 1:1。用棕刷均匀地涂刷在毛边纸、生宣纸上。刷胶矾水的目的是一是赋予档案古朴的色彩，二是使纸张具有酸性。经胶矾水处理过的纸张放干热老化箱里老化 36 小时，测得毛边纸、生宣纸的酸度均在 4~5 之间，符合实验的要求。

对于处理过的毛边纸及生宣纸，分别采用传统工艺及新工艺进行裱糊，裱糊完后测其纸张的物理强度及白度值。

新工艺是在传统工艺的基础上，改进了一些工艺。主要包括裱糊前在纸张上涂刷三遍壳聚糖溶液，用来保护纸张上面的红墨水字迹及用饱和碳酸氢镁作为浆糊稀释剂来进行修裱。

待干燥后，将未处理样品与处理样品分别放入干热、湿热老化箱

中老化，老化条件如下：

- a. 干热老化：温度 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，老化时间 72h；
- b. 湿热老化：温度 80°C 、相对湿度 65%RH，老化时间 72h；

待老化完成后取出平衡 2~3 天，测其机械强度。测试结果如下：

表 3-1 老化前后耐折度变化

样品名称 老化类别	传统毛边纸		壳聚糖毛边纸		传统生宣纸		壳聚糖生宣纸	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
老化前	11.9	3	8.6	4.9	3.5	1.3	1.5	1.2
湿热老化 老化后	3.1	2	3.6	2.2	1.5	1	1.2	1
保持率	0.26	0.67	0.42	0.45	0.43	0.77	0.80	0.83

注：表中保持率以老化前各样品的机械强度为参照；试验数据均为 10 次测试平均值。毛边纸的拉力为 9.8N，生宣纸的拉力为 4.9N。

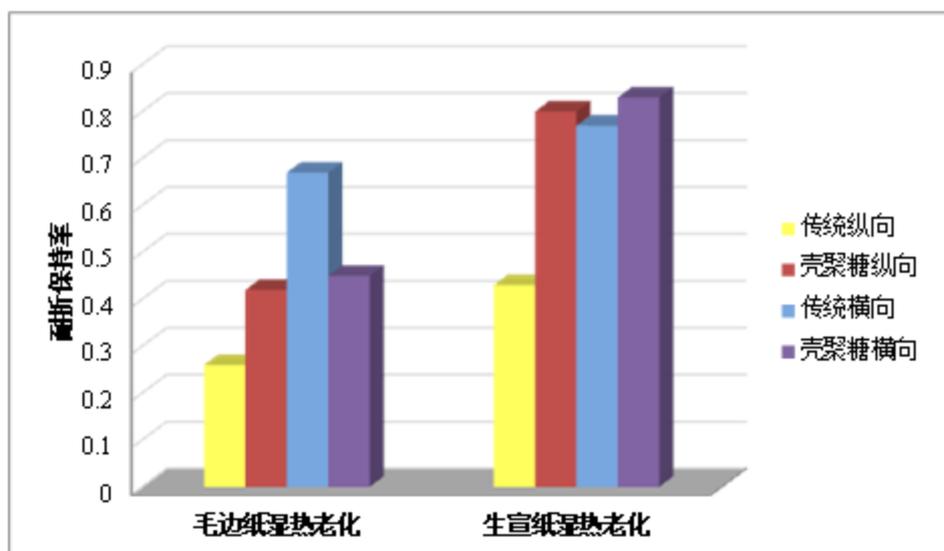


图 3-1 传统与壳聚糖工艺处理纸样湿热老化前后耐折度保持率

由表 3-1、图 3-2 可以看出用壳聚糖处理的生宣纸经人工加速老化后的耐折度保持率均大于传统工艺处理纸张的保持率。

表 3-2 老化前后抗张强度变化

样品名称 老化类别	传统毛边纸		壳聚糖毛边纸		传统生宣纸		壳聚糖生宣纸	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向

干热老化	老化前	24.13	26.16	32.15	23.03	32.72	24.01	28.58	25.01
	老化后	24.92	24.54	35.87	28.73	31.36	23.25	26.53	23.58
	保持率	1.03	0.94	1.12	1.25	0.96	0.97	0.93	0.94
湿热老化	老化前	24.13	26.16	32.15	23.03	32.72	24.01	28.58	25.01
	老化后	20.18	21.21	40.60	26.23	30.65	18.17	28.02	23.22
	保持率	0.84	0.81	1.26	1.14	0.94	0.76	0.98	0.93

注：试验数据均为 10 次测试平均值。

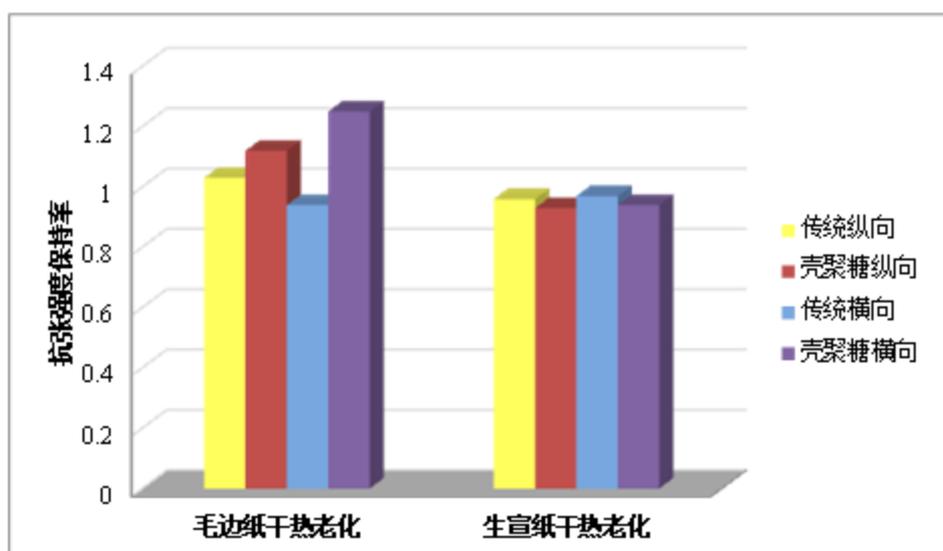


图 3-3 干热老化前后传统与壳聚糖工艺处理纸样抗张强度保持率

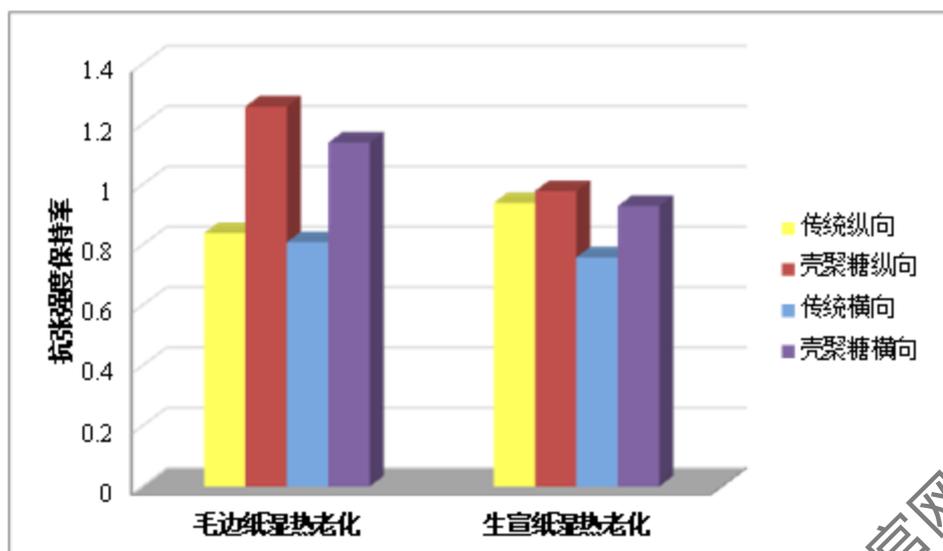


图 3-4 湿热老化前后传统与壳聚糖工艺处理纸样抗张强度保持率

由表 3-2、图 3-3、图 3-4 可以看出，经壳聚糖处理的毛边纸、生宣纸经过人工加速老化后的抗张强度保持率基本上大于传统工艺处

理的纸张的抗张强度保持率。

表 3-3 老化前后撕裂度变化

老化类别	样品名称	传统毛边纸		壳聚糖毛边纸		传统生宣纸		壳聚糖生宣纸	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
干热老化	老化前	434	351	459	360	374	367	399	352
	老化后	358	250	385	348	347	330	406	283
	保持率	0.82	0.71	0.84	0.97	0.93	0.90	1.02	0.80
湿热老化	老化前	434	351	459	360	374	367	399	352
	老化后	359	307	398	353	343	317	396	343
	保持率	0.83	0.87	0.87	0.98	0.92	0.86	0.99	0.98
紫外老化	老化前	434	351	459	360	374	367	399	352
	老化后	429	326	455	367	367	358	377	343
	保持率	0.99	0.93	0.99	1.02	0.98	0.98	0.94	0.97

注：试验数据均为 10 次测试平均值。

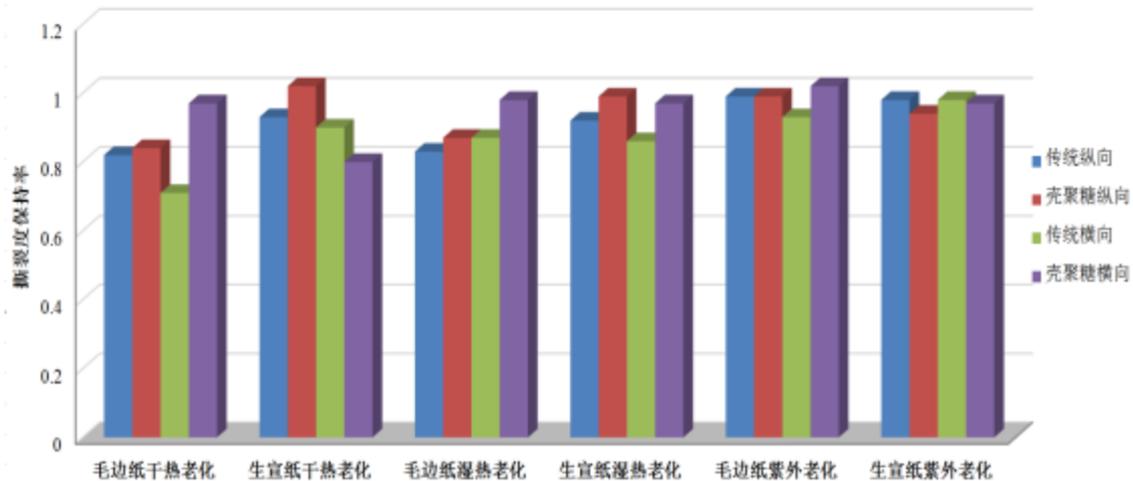


图 3-5 传统与壳聚糖处理的毛边纸、生宣纸撕裂度保持率

由表 3-3 可以看出经过壳聚糖处理的毛边纸、生宣纸的撕裂度无论横向还是纵向均大于传统工艺处理的纸张的撕裂度，由图 3-5 可以看出，壳聚糖处理后的纸张经人工加速老化之后的撕裂度保持率基本上大于传统工艺处理过的撕裂度保持率。

表 3-4 老化前后白度值变化

老化类别	样品名称	传统毛边纸	壳聚糖毛边纸	传统生宣纸	壳聚糖生宣纸
		干热 老化前	37.7	36.0	59.3

老化	老化后	34.8	35.1	51.3	52.0
	保持率	0.92	0.98	0.82	0.88
湿热老化	老化前	37.7	36.0	62.3	59.0
	老化后	34.1	34.5	53.3	53.7
紫外老化	保持率	0.90	0.96	0.86	0.91
	老化前	37.7	36.0	62.3	59.0
紫外老化	老化后	36.7	35.2	54.0	52.4
	保持率	0.97	0.98	0.87	0.89

注：表中保持率以老化前各样品的白度值为参照；试验数据均为 5 次测试平均值。

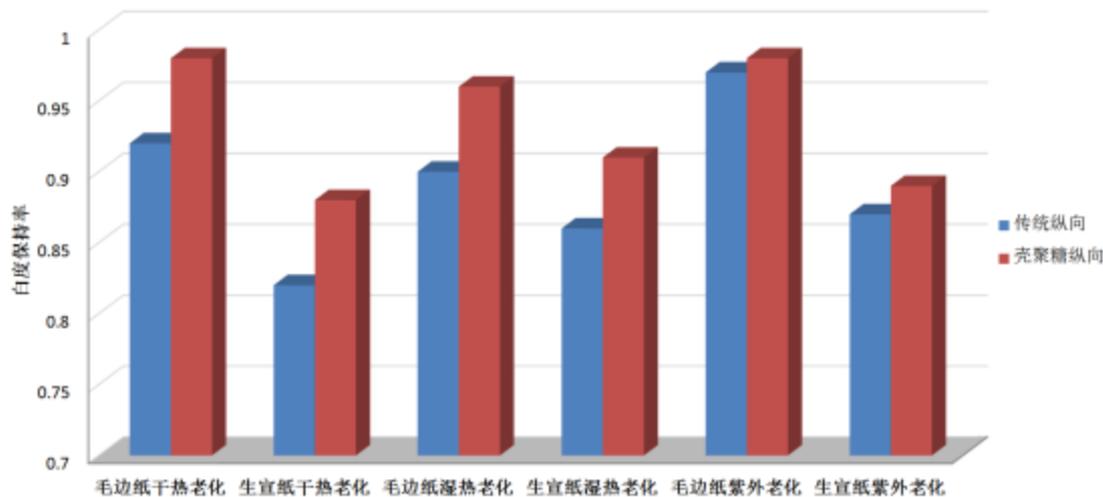


图 3-6 传统与壳聚糖处理纸张白度保持率

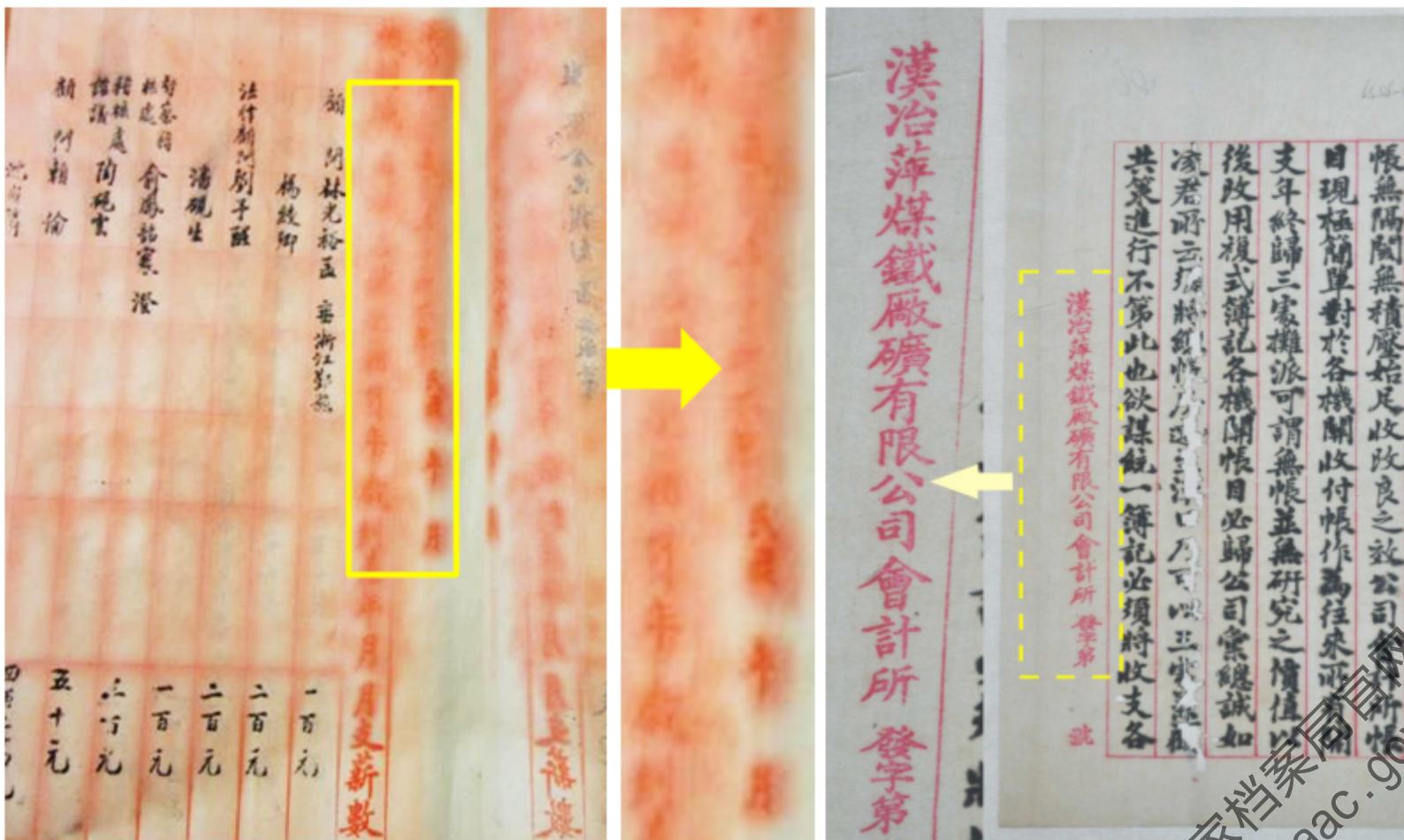
由表 3-4，经过老化后，壳聚糖处理的纸张的白度值保持率在 0.82-0.98 之间，比较良好；由图 3-6 可以看出，经壳聚糖处理后的毛边纸、生宣纸的白度保持率比传统工艺的大

按照 ASTM D788 检测标准测试壳聚糖处理后的纸张酸度，发现纸张的 pH 值在 8.0-8.5 之间，说明碳酸氢镁缓冲溶液作为脱酸剂，具有良好的脱酸效果。

由表 3-1~3-4 可以看出，经过壳聚糖处理后，且经过碳酸氢镁脱酸后，毛边纸、生宣纸的保持率都良好，在强度上，比传统方法处理的纸张的强度有所提高。

2.5 修复保护工程案例

① 晚清创建东亚最大钢铁联合企业汉冶萍档案修复效果：

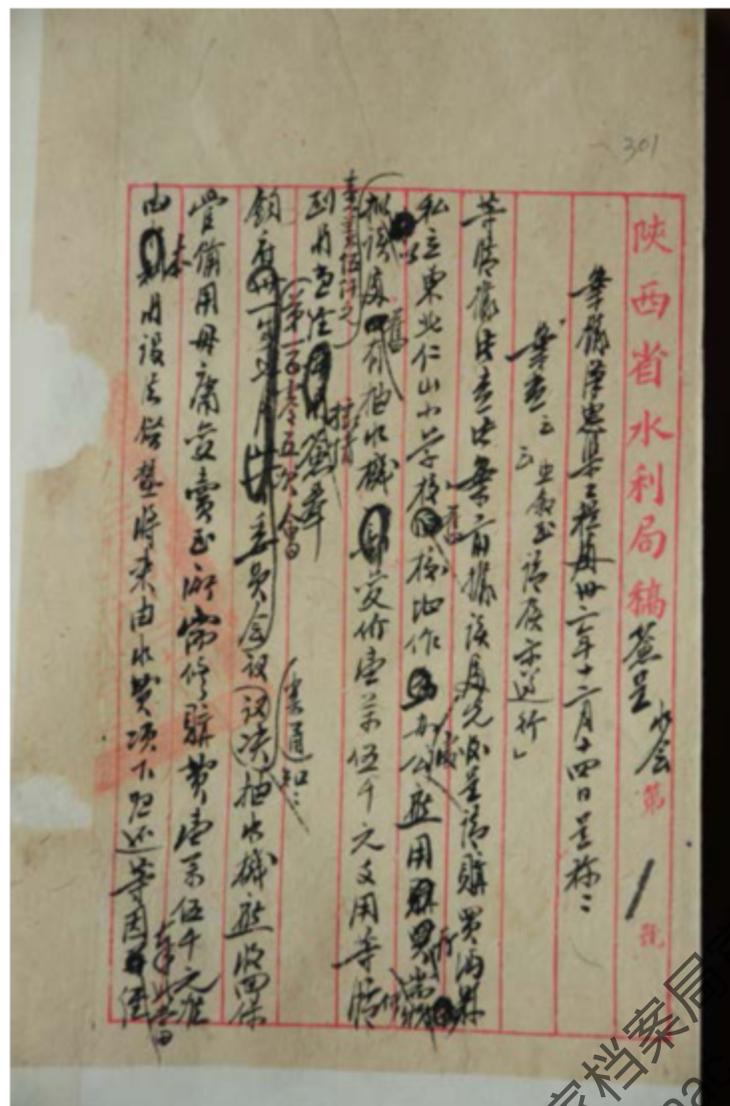
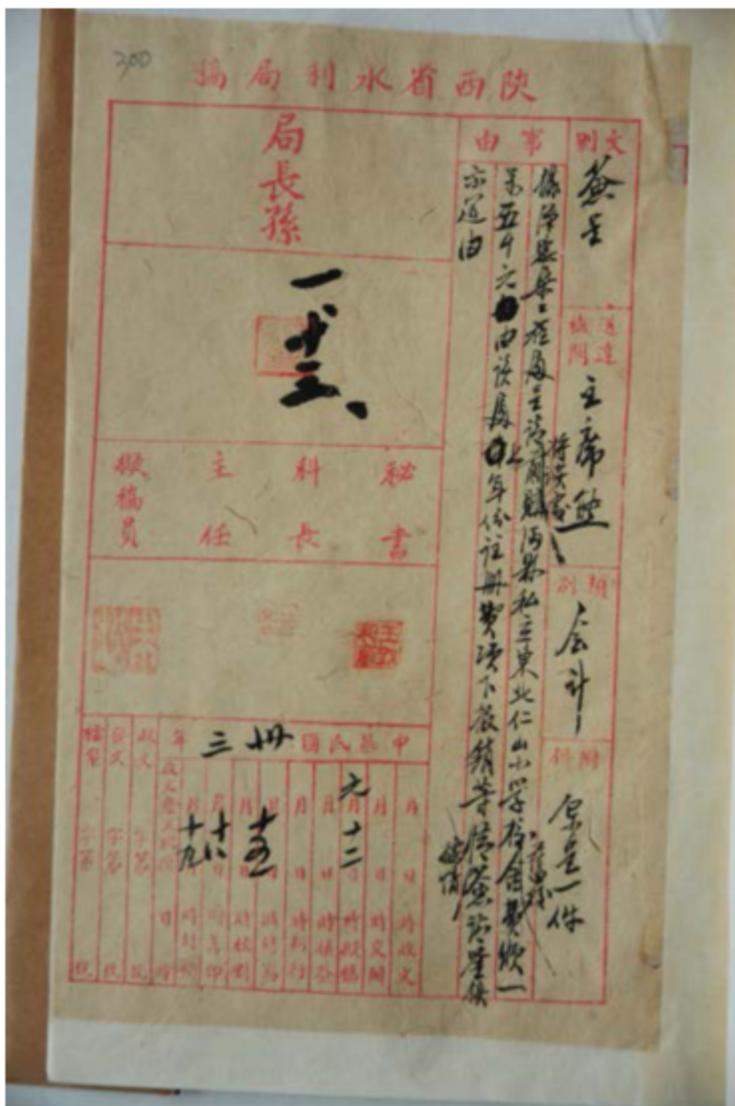


② 1932年书写的陕西水利工程档案修复效果：



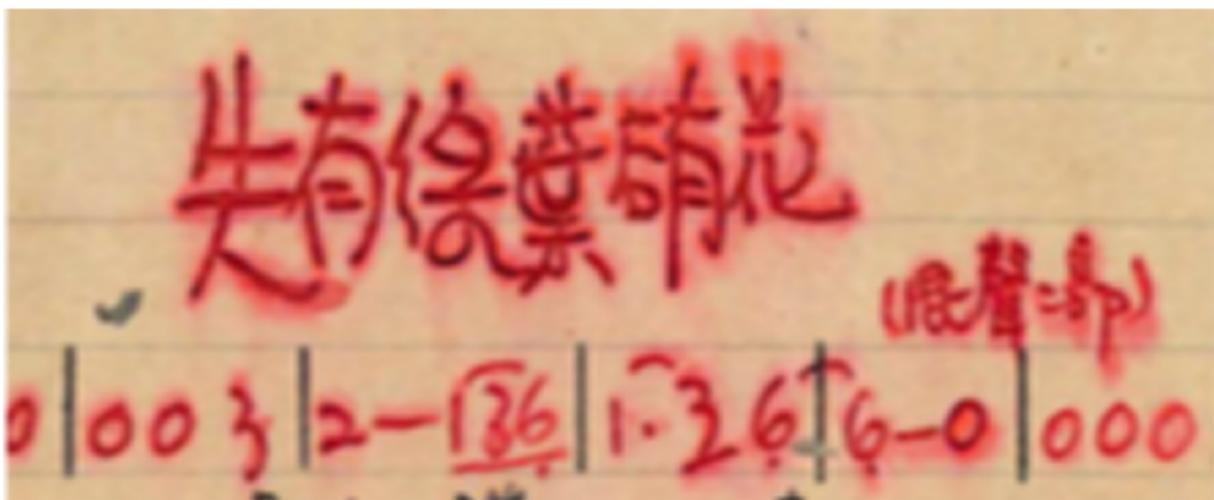
未加固，红色字迹湮化

预加固后修复，红色字迹完整保护原貌

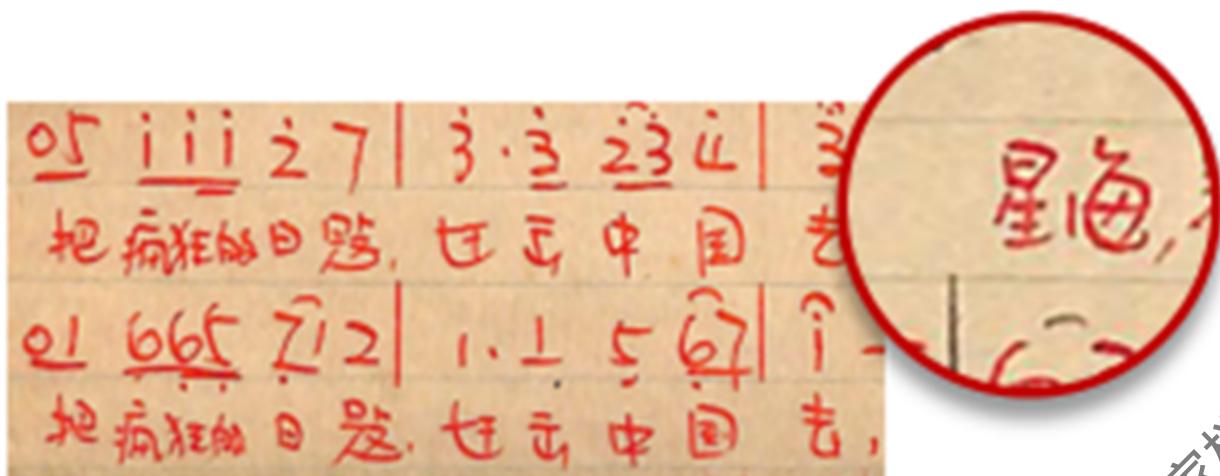


微量沉淀预加固修葺后档案保持原貌

③ 抗战歌曲手稿修复效果：



以前，未经预加固，红色字迹遇水润化，损毁原貌



黄河大合唱等手稿，经预加固后修复，完整保持原貌。

④ 明代（1368年-1644年）古画修复效果



修复前纸张严重酸化，断裂成渣



2013年修复后再现原貌，纸张中性偏碱

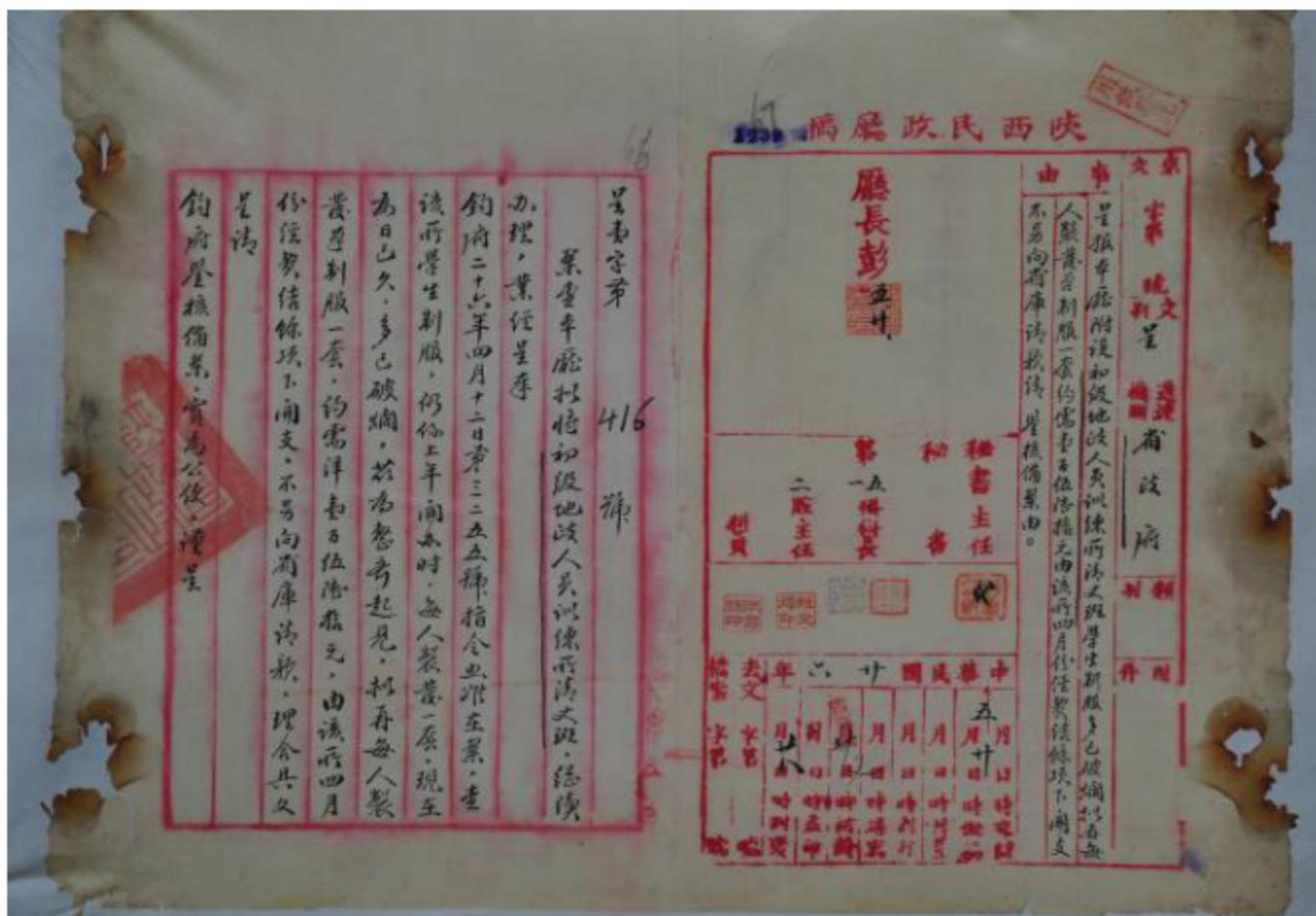


修复前纸张严重酸化，断裂成渣



2013年修复后再现原貌，纸张中性偏碱

⑤ 民国时期陕西省政府档案

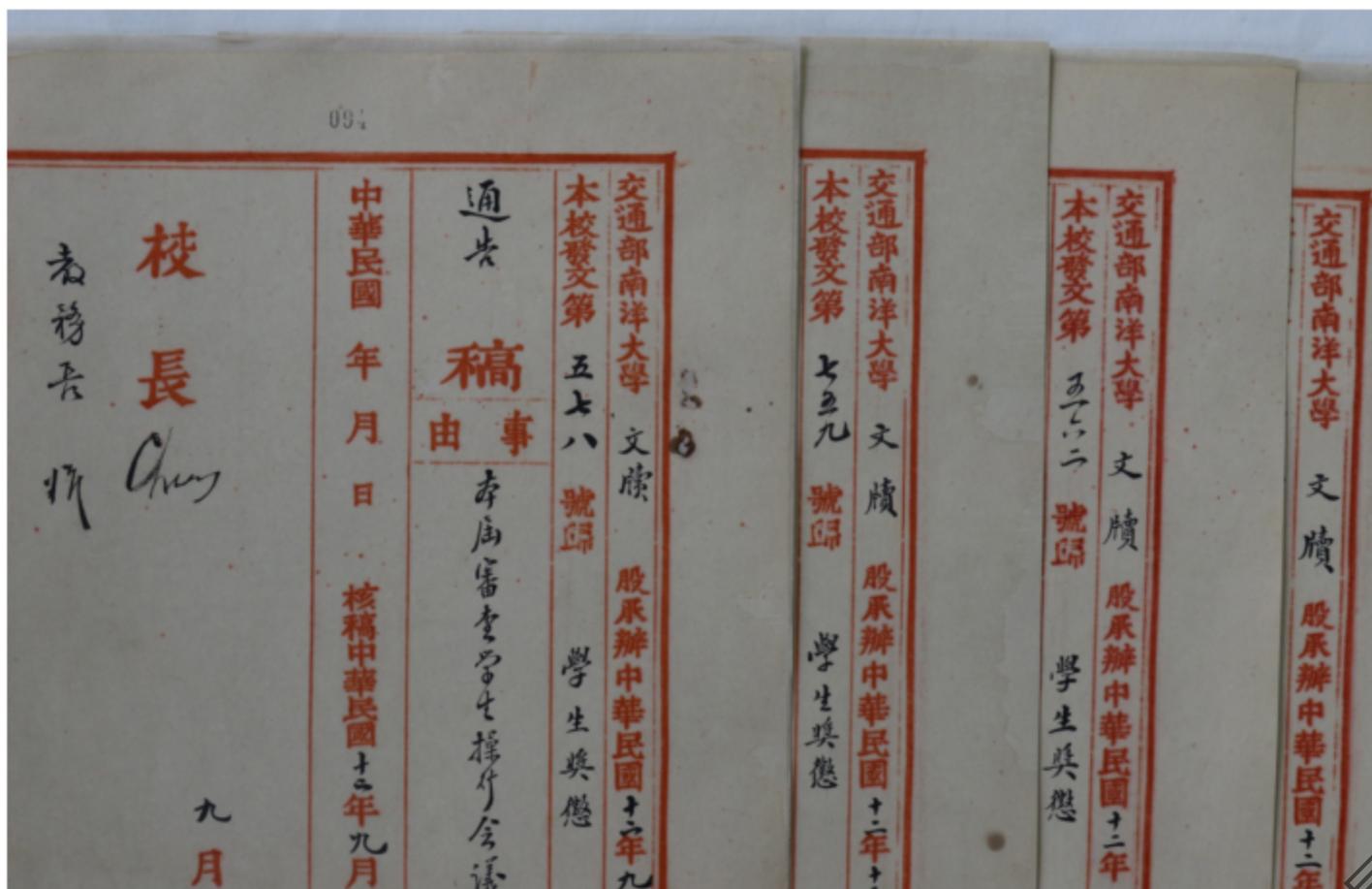


未保护

已保护

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

⑥ 民国交通部南洋大学档案



預加固后修裱，完整保持原始信息

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

⑦ 古籍善本修复



古籍善本红色标注字迹预加固修复

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

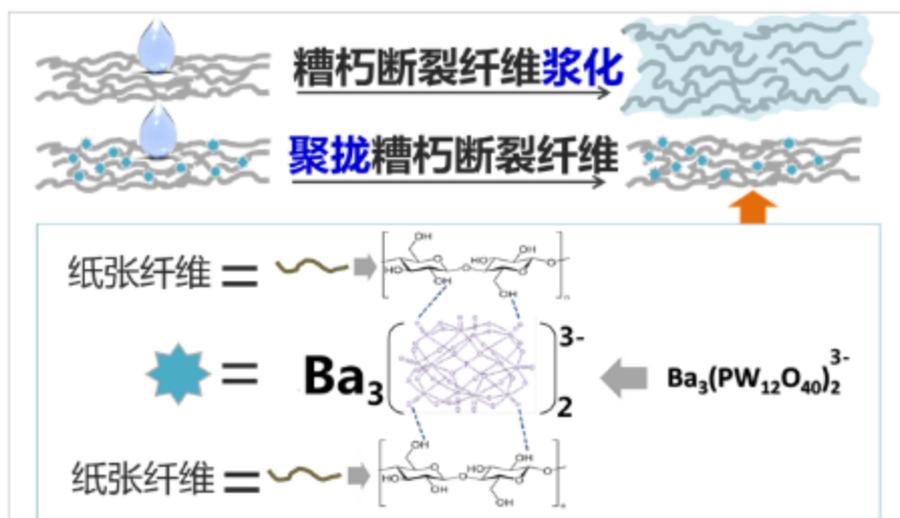
3 微量沉淀加固剂——防止糟朽纸张浆化损毁,防止水溶性染料润化扩散

在需抢救修复的濒危档案中,许多纸张已经严重糟朽,在修裱过程中,糟朽纸张遇水“浆化”,完全损毁,无法修复。部分糟朽纸张粘结在一起,用热水浸泡揭取时,成为“粘结纸浆”,永远消失。研究发现,以 LC 显现加固剂预加固糟朽纸张,再修裱时,纸张遇水保型,避免浆化。预加固粘结的糟朽纸张再揭取,保证完整揭取,并保持纸张亲水,正常修裱。预加固水溶性染料字迹档案,能有效防止修裱中遇水润化,保持档案原貌。

3.1 加固机理研究

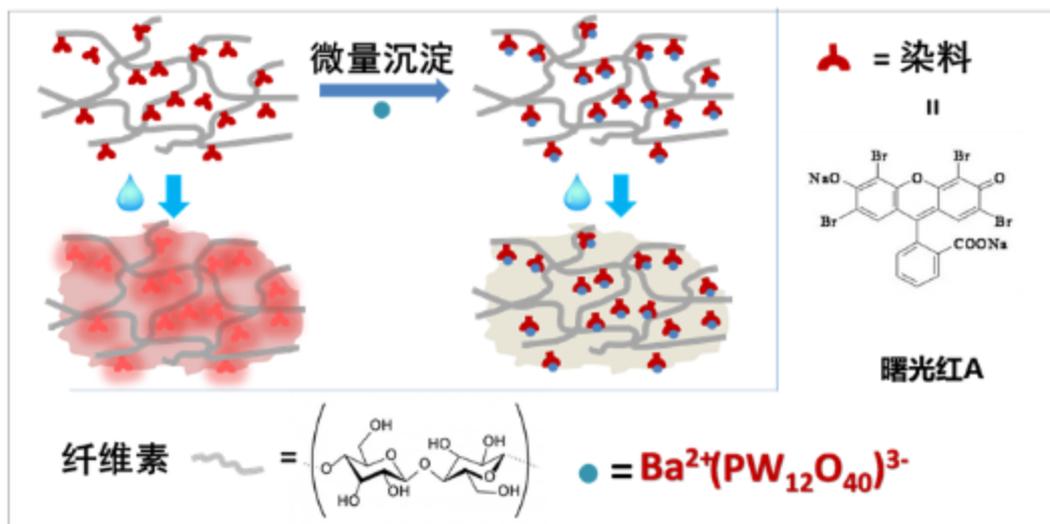
3.1.1 防止糟朽纸张浆化

糟朽纸张的纤维素已经严重降解,用 LC 显现加固剂预加固的糟朽纸张中,沉积磷酸钡、磷钨酸钡致密微量沉淀,对降解纤维素起到氢键交联与聚拢粘附作用,使糟朽纸张遇水保持原有形状,避免浆化,完整修复。用 LC 显现加固剂预加固粘结的糟朽纸张,增强了其湿强度与韧性,保证完整揭起,避免浆化,完整修复。沉积的微量沉淀具有微孔,能吸附水分,使纸张在修复中保持亲水。



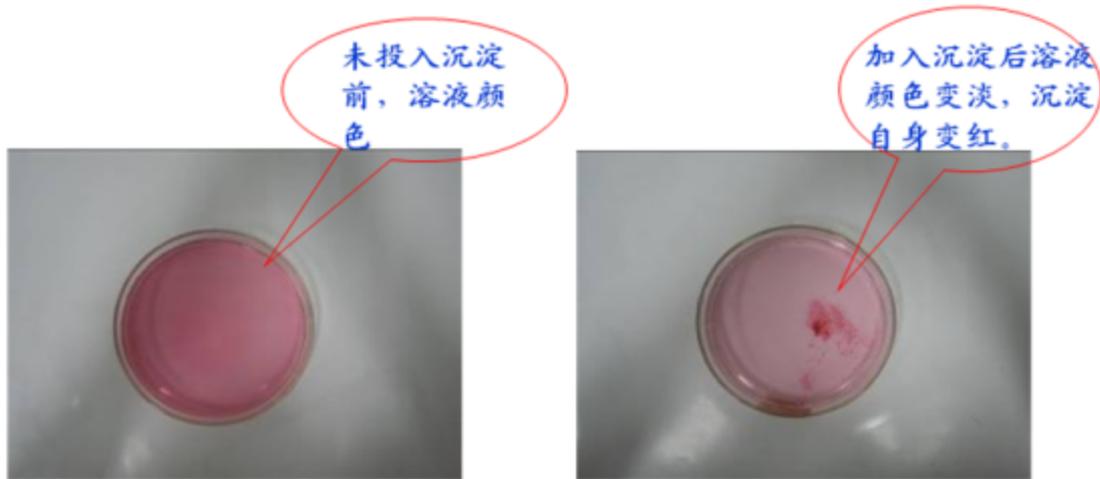
3.1.2 防止水溶性染料字迹遇水润化

磷酸钡、磷钨酸钡微量沉淀形成的过程中，能与酸性大红 G、曙光红 A 等荷负电染料共生不溶于水、抗氧化、耐光的稳定同色色淀。用 LC 显现加固剂加固的水溶性字迹档案，能有效防止修裱中水溶性字迹润化，保持档案原貌。



在表面皿中放稀释红墨水，在其中沉积磷酸钡、磷钨酸钡微量沉淀，红墨水染料吸附于其上，不溶于水。

国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN

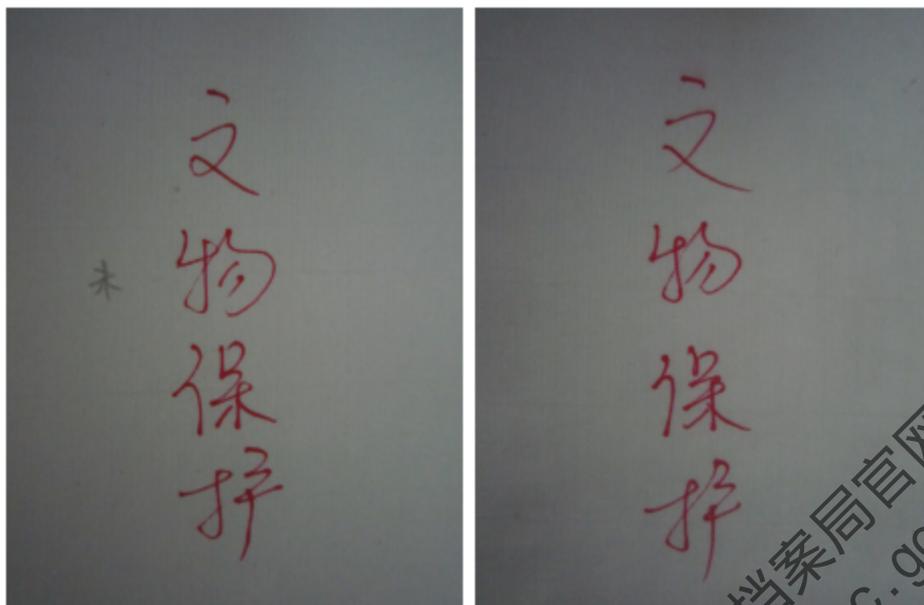


沉淀对红墨水的吸附作用

磷酸钡和磷钨酸钡沉淀与高分子材料乙基纤维素的协同作用，克服了高分子材料与染料色素分子、纸张纤维亲和性能差的缺点，能有效地防止红墨水字迹的洇化，使保护过的字迹档案能按一般托裱工艺进行修复。

修裱中遇水防扩散效果：

在宣纸上用红墨水书写字迹，制作预加固与对比样品，分别用一般湿托工艺修裱。

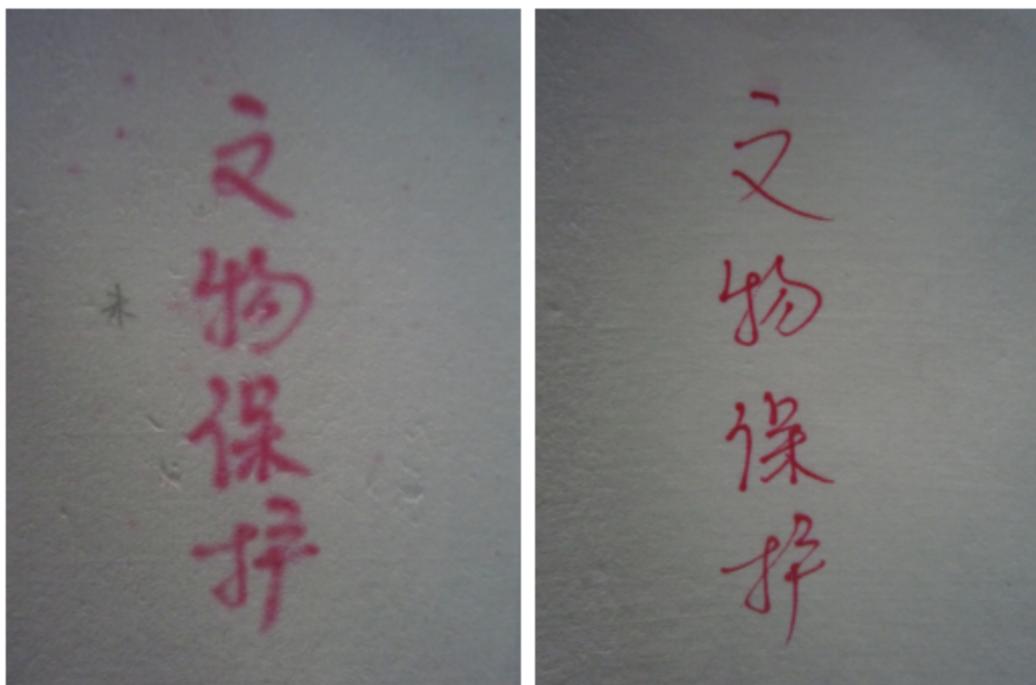


未加固

已加固

字迹纸样托裱前照片

国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN



未加固

已加固

字迹纸样托裱后照片

从加固字迹与未加固字迹修裱前后的效果对照图可以看出，同样采用湿法托裱，未加固字迹洇化较严重，而加固后的字迹则几乎不发生洇化现象，字迹线条和色泽均保持原貌，说明强力缓冲沉淀与高分子材料复合预加固保护剂对红墨水字迹具有防扩散的保护作用。

3.2 加速老化系统评价

将 LC 显现加固剂与低浓度乙基纤维素乙醇-丙酮溶液结合，先后加固写有水溶性染料字迹的档案进行干热、湿热、紫外光等加速老化，测试老化前后纸张强度与字迹色差，结果表明，显著增加了纸张耐久性。

3.2.1 预加固后纸张强度与纸张色差测试

表 2-1 纸样加固保护前后耐折度变化

处理方式		宣纸		毛边纸		书写纸	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
未托裱	空白组	12	10	146	79	22	12
	实验组	33	21	788	506	31	17
	提高倍数	2.75	2.10	5.40	6.41	1.41	1.42
已托裱	空白组	36	17	716	212	41	37
	实验组	32	15	1049	485	77	63
	提高倍数	0.89	0.88	1.47	2.29	1.88	1.70

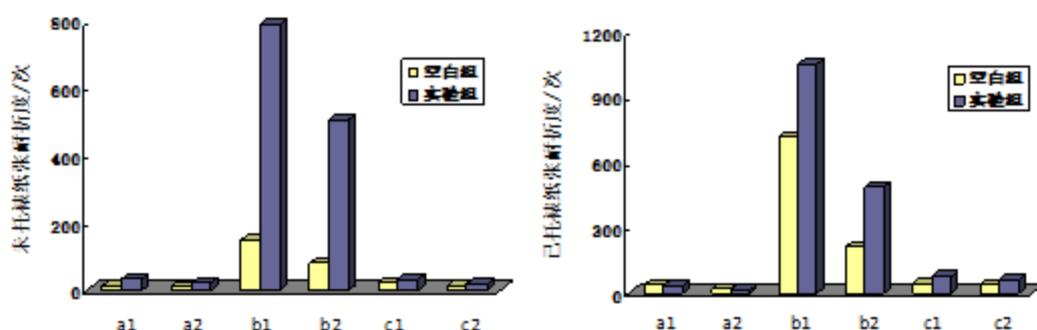


图 2-1 纸样加固保护前后耐折度变化

注：a、b、c 分别为宣纸、毛边纸、书写纸；“1”为纵向，“2”为横向。

表 2-2 纸样加固保护前后抗张强度变化

处理方式		宣纸		毛边纸		书写纸	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
未托裱	空白组	8.1	6.4	10.4	4.5	25.2	15.3
	实验组	13.5	10.7	42.4	17.1	29.7	17.4
	提高倍数	1.67	1.67	4.08	3.80	1.18	1.14
已托裱	空白组	33.3	24.9	49.9	30.1	58.4	34.7
	实验组	36.4	29.3	57.7	28.4	61.1	40.1
	提高倍数	1.09	1.18	1.16	0.94	1.05	1.16

国家档案局官网
WWW.SAAC.GOV.CN

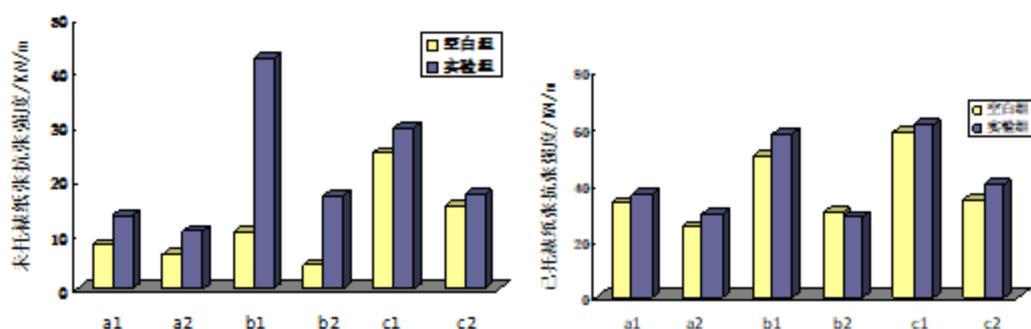


图 2-2 纸样加固保护前后抗张强度变化

注：a、b、c 分别为宣纸、毛边纸、书写纸；“1”为纵向，“2”为横向。

表 2-3 纸样加固保护前后撕裂度变化

处理方式		宣纸		毛边纸		书写纸	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
未托裱	空白组	266.7	369.7	331.9	367.8	195.5	233.6
	实验组	296.3	347.6	410.6	433.6	237.2	241.8
	提高倍数	1.11	0.94	1.24	1.18	1.21	1.04
已托裱	空白组	222.4	291.2	370.8	484.8	241.8	251.9
	实验组	288.8	282.6	369.8	508.3	286.4	298.7
	提高倍数	1.30	0.97	1.00	1.05	1.18	1.19

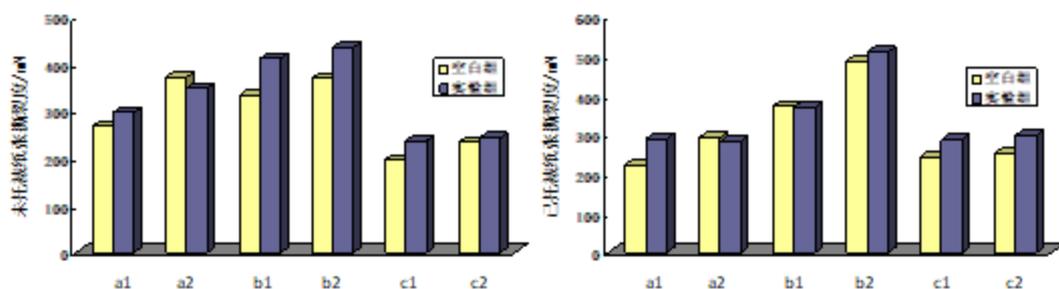


图 2-3 纸样加固保护前后撕裂度变化

注：a、b、c 分别为宣纸、毛边纸、书写纸；“1”为纵向，“2”为横向。

由表 2-1、2-2、2-3 及图 2-1、2-2、2-3 不难看出，处理后纸张的抗张强度、耐折度及撕裂度都有一定程度的提高，虽然个别的机械强度略有下降，但不会影响纸张整体的耐久性及机械性能。

表 2-4 加固保护剂处理前后纸张及字迹色素的色差变化

样品	色差/ ΔE	
	1	ΔE 平均值
宣纸	1	1.42

	2	1.36	
毛边纸	1	1.69	1.74
	2	1.78	
书写纸	1	1.13	1.21
	2	1.29	
字迹色素	1	0.85	0.82
	2	0.79	

从表 2-4 可以看出，经过加固保护剂处理的宣纸、毛边纸和书写纸以及字迹色素的色差均小于 2.00，说明该加固剂不会对纸质档案的原貌产生影响，符合文物保护的古朴性原则，能够达到文物保护的基本要求。

3.2.2 预加固后纸张与字迹耐久性能加速老化系统评价

(1) 耐久性能测试

分别取宣纸、毛边纸和书写纸中较均匀的纸样，分成两组，其一为空白组（即不做任何处理），另一为实验组（即用加固保护液处理），空白组和实验组分别取出一部分进行托裱，待干燥后，将为处理样品与处理样品分别放入干热、湿热及紫外老化箱中老化，老化条件如下：

- a. 干热老化：温度 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，老化时间 72h；
- b. 湿热老化：温度 80°C 、相对湿度 65%RH，老化时间 72h；
- c. 紫外光老化（以下简称光照老化）：紫外灯功率 30W，垂直照射距离 20cm，老化时间 72h。

待老化完成后取出平衡 2~3 天后测其机械强度。具体测试方法如下：

A. 耐折度测定

将试样裁成150×15mm, 纵横向均不少于10条, 在温度14~20℃, 相对湿度在50~65%环境中平衡三天。上述条件下, 调节电脑测控耐折度仪张力范围为4.9N, 测定样品的耐折度, 每组样品平行测定10个, 记录样品的双折次数, 取平均值, 得到样品的耐折度。

B. 抗张强度测定

将试样裁成150×15mm, 纵横向均不少于10条, 在温度14~20℃, 相对湿度在50~65%环境中平衡三天。使用J-KZ100型摆锤式抗张试验机测定样品的抗张拉力, 每组样品平行测定10个, 取平均值, 得样品平均抗张力, 计算得出样品的抗张强度。由于保持率的大小等于老化前后抗张强度之比, 也等于抗张拉力之比, 因此, 测试值用抗张拉力表示, 未进行抗张强度与抗张拉力的换算。

C. 撕裂度测定

将试样裁成75×63mm, 纵横向分别切取, 均不少于10叠(按每组十六层测试), 在温度14~20℃, 相对湿度在50~65%环境中平衡三天。使用DC-SLY13K型电脑测控撕裂度仪测定样品的撕裂度, 每组样品平行测定10个, 取平均值, 得样品的撕裂度。本实验中刻度的设计层数与同时撕裂试样的层数一致, 因此, 所测得的撕裂度与试验方向上的平均刻度读数相等。

表 2-5 老化前后宣纸抗张力变化

老化类别	样品名称	宣纸未托裱		处理宣纸未托裱		宣纸已托裱		处理宣纸已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	12.1	9.6	20.3	16.1	49.9	37.3	54.6	43.9
	老化后	9.8	6.9	18.9	15.1	39.4	29.1	44.2	38.9
	保持率	0.81	0.72	0.93	0.94	0.79	0.78	0.81	0.89
湿热老化	老化前	12.1	9.6	20.3	16.1	49.9	37.3	54.6	43.9
	老化后	10.6	7.1	19.6	15.5	40.2	31.2	45.1	39.8
	保持率	0.88	0.74	0.97	0.96	0.81	0.84	0.83	0.91

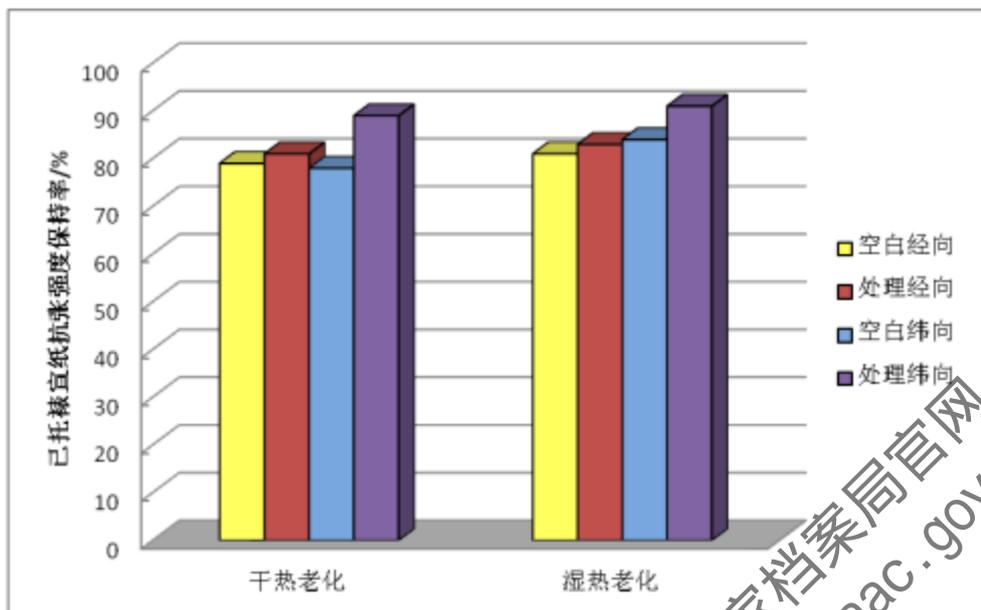
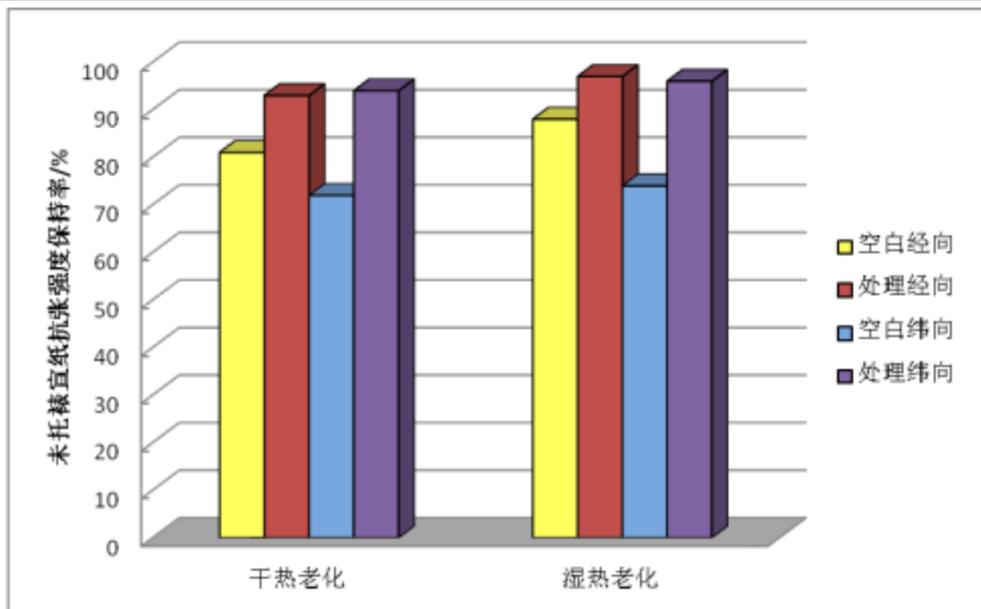


图 2-5 老化前后宣纸抗张强度保持率

表 2-6 老化前后毛边纸抗张力变化

老化类别	样品名称	毛边纸 未托裱		处理毛边纸 未托裱		毛边纸 已托裱		处理毛边纸 已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	15.6	6.8	63.6	25.6	74.9	45.1	86.5	42.6
	老化后	9.8	4.8	47.6	20.9	60.1	35.3	69.7	33.6
	保持率	0.63	0.71	0.75	0.82	0.80	0.78	0.81	0.79
湿热老化	老化前	15.6	6.8	63.6	25.6	74.9	45.1	86.5	42.6
	老化后	10.1	4.8	48.8	21.6	61.6	36.1	71.6	35.1
	保持率	0.65	0.71	0.77	0.84	0.82	0.80	0.83	0.82

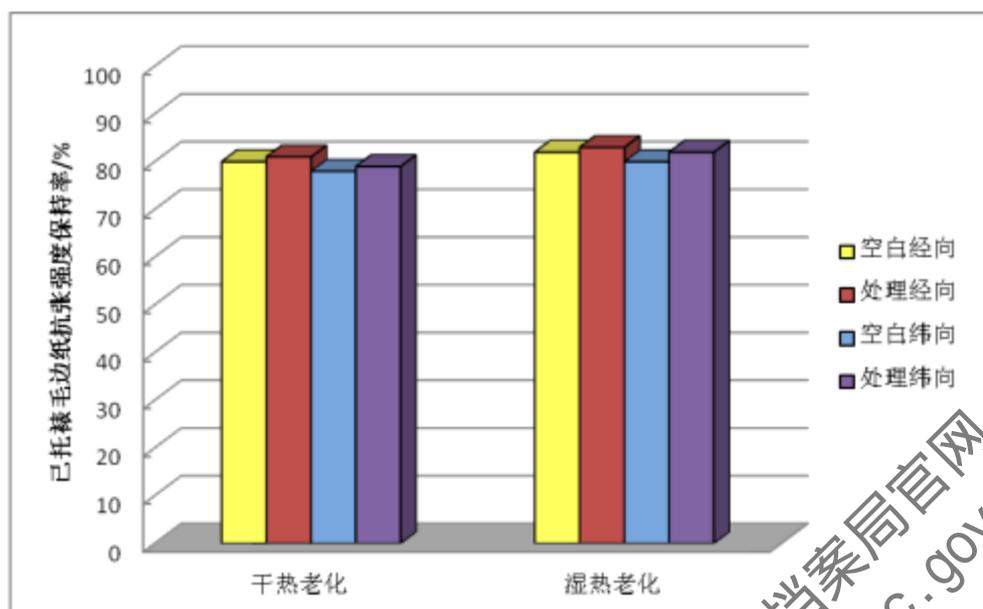
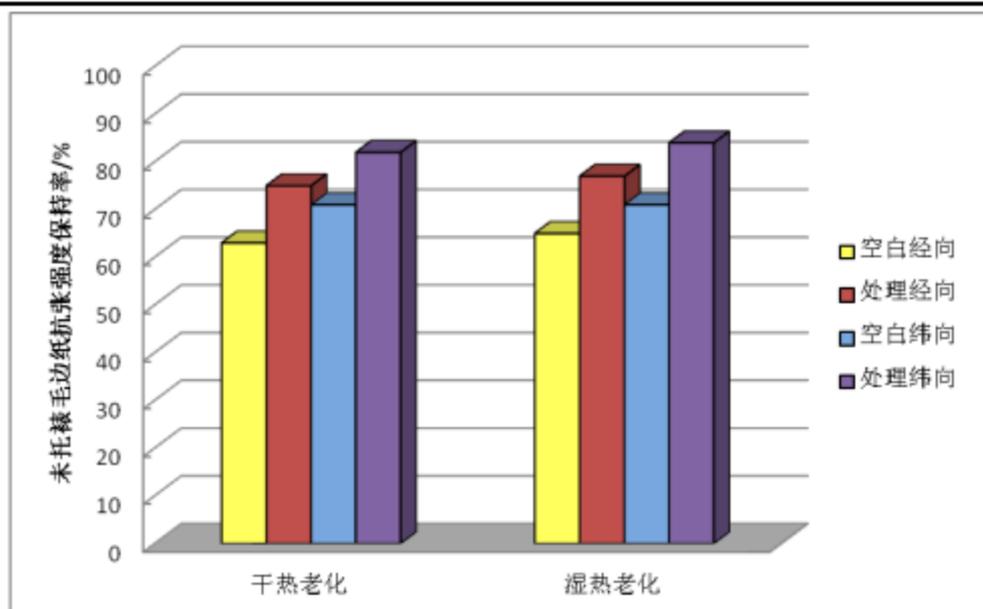


图 2-6 老化前后毛边纸抗张强度保持率

表 2-7 老化前后书写纸抗张力变化

老化类别	样品名称	书写纸 未托裱		处理书写纸 未托裱		书写纸 已托裱		处理书写纸 已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
		老化前	37.8	22.9	44.5	26.1	87.6	52.1	91.6
干热老化	老化后	28.1	17.8	40.6	22.5	76.9	41.2	84.1	50.6
	保持率	0.74	0.78	0.91	0.86	0.88	0.79	0.92	0.84
湿热老化	老化前	37.8	22.9	44.5	26.1	87.6	52.1	91.6	60.1
	老化后	30.3	17.8	41.6	22.9	76.3	41.4	81.3	51.0
	保持率	0.80	0.78	0.93	0.88	0.87	0.79	0.89	0.85

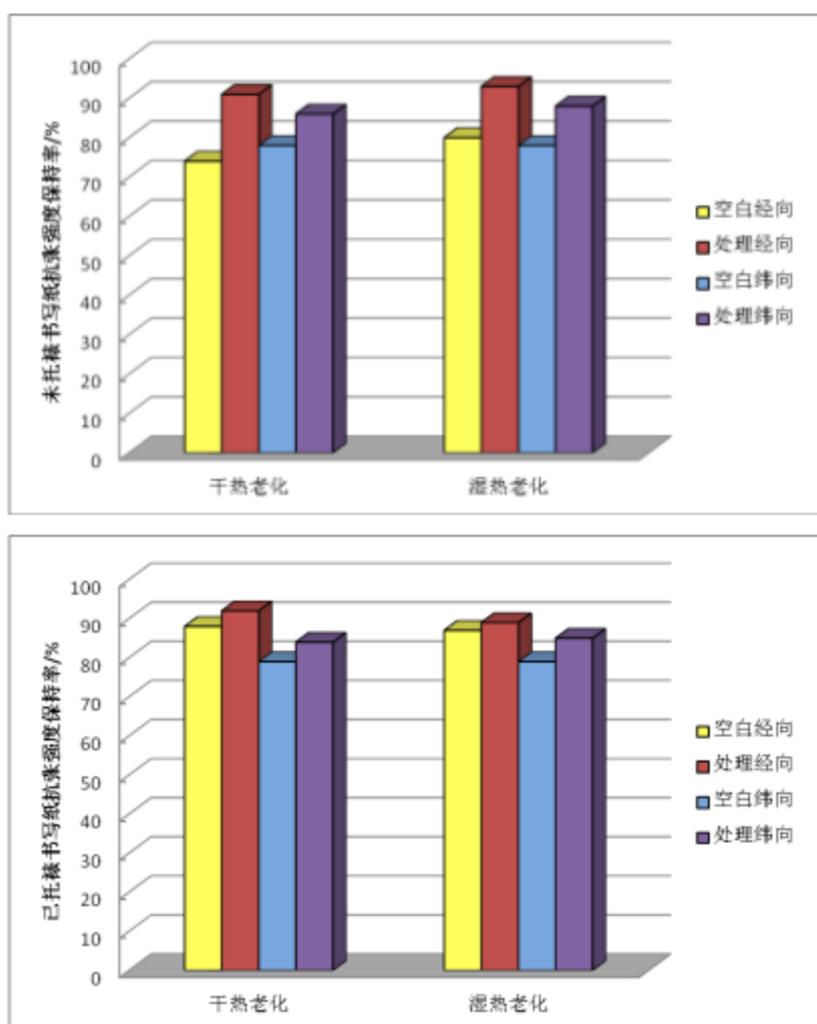


图 2-7 老化前后书写纸抗张强度保持率

从老化前后宣纸、毛边纸和书写纸抗张力变化及抗张强度保持率可以看出，经干热老化、湿热老化后，处理宣纸、毛边纸和书写纸（托裱/未托裱）抗张强度保持率均较未处理纸张（托裱/未托裱）的高。

表 2-8 老化前后宣纸耐折度变化

老化类别	样品名称	宣纸未托裱		处理宣纸未托裱		宣纸已托裱		处理宣纸已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
		老化前	12	10	33	21	36	17	32
干热老化	老化后	9	7	29	18	15	9	18	10
	保持率	0.75	0.70	0.88	0.86	0.42	0.53	0.56	0.67
	老化前	12	10	33	21	36	17	32	15
湿热老化	老化后	9	8	30	19	17	10	18	11
	保持率	0.75	0.80	0.91	0.90	0.47	0.59	0.56	0.73

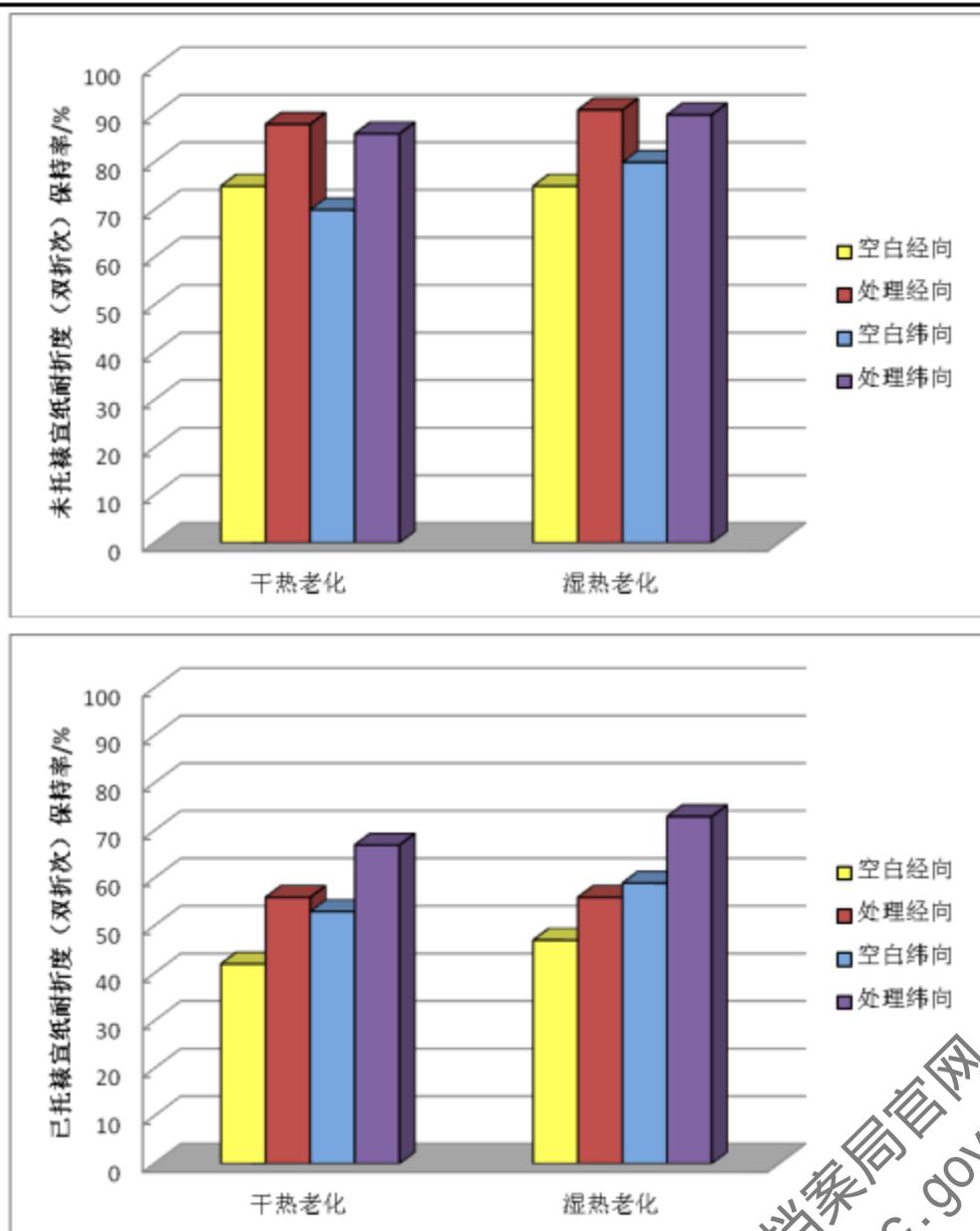


图 2-8 老化前后宣纸耐折度(双折次)保持率

表 2-9 老化前后毛边纸耐折度变化

老化类别	样品名称	毛边纸未托裱		处理毛边纸未托裱		毛边纸已托裱		处理毛边纸已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	146	79	788	506	716	212	1049	485
	老化后	19	42	545	363	396	120	735	337
	保持率	0.13	0.53	0.69	0.72	0.55	0.57	0.70	0.69
湿热老化	老化前	146	79	788	506	716	212	1049	485
	老化后	77	43	559	371	399	122	787	349
	保持率	0.53	0.54	0.71	0.73	0.56	0.58	0.75	0.72

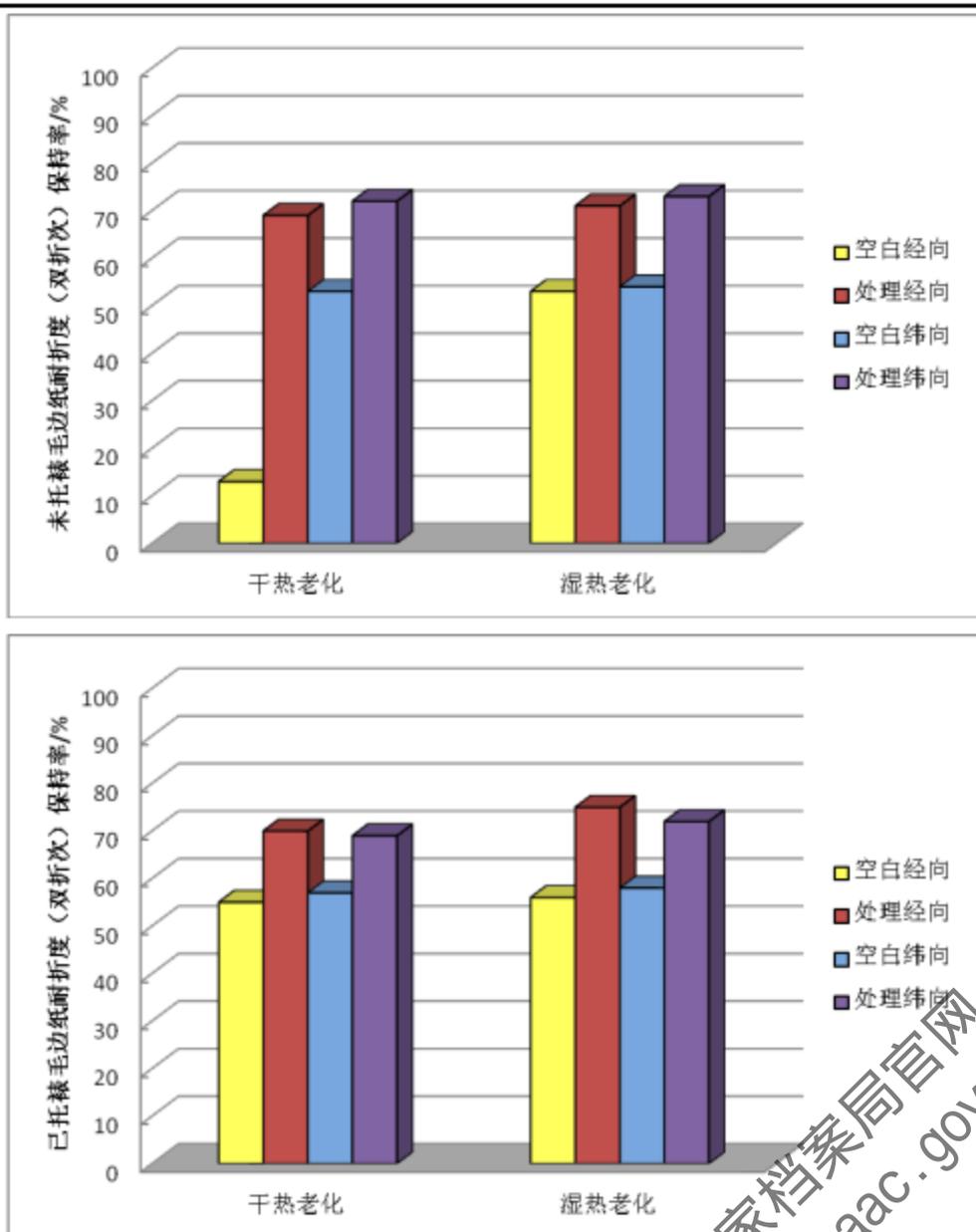


图 2-9 老化前后毛边纸耐折度(双折次)保持率

表 2-10 老化前后书写纸耐折度变化

老化类别	样品名称	书写纸未托裱		处理书写纸未托裱		书写纸已托裱		处理书写纸已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	22	12	31	17	41	37	77	63
	老化后	15	8	29	15	28	24	56	51
	保持率	0.68	0.67	0.94	0.88	0.68	0.65	0.73	0.81
湿热老化	老化前	22	12	31	17	41	37	77	63
	老化后	17	8	29	15	28	25	58	50
	保持率	0.77	0.67	0.94	0.88	0.68	0.68	0.75	0.79

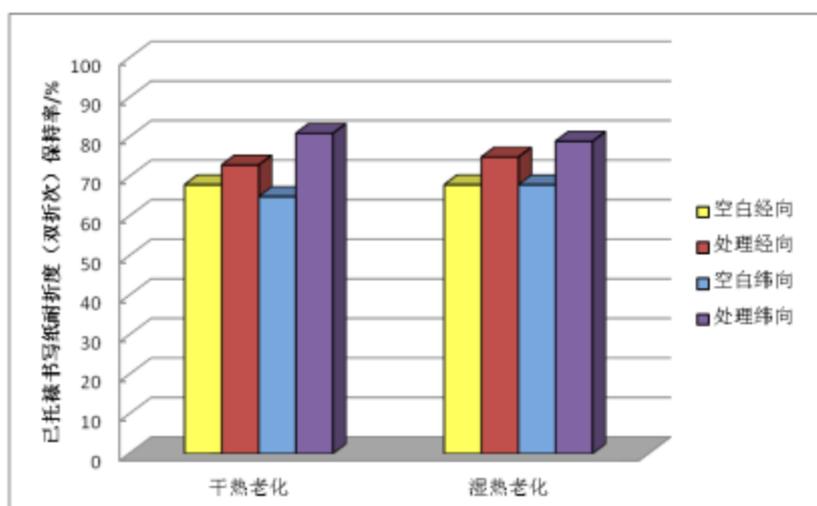
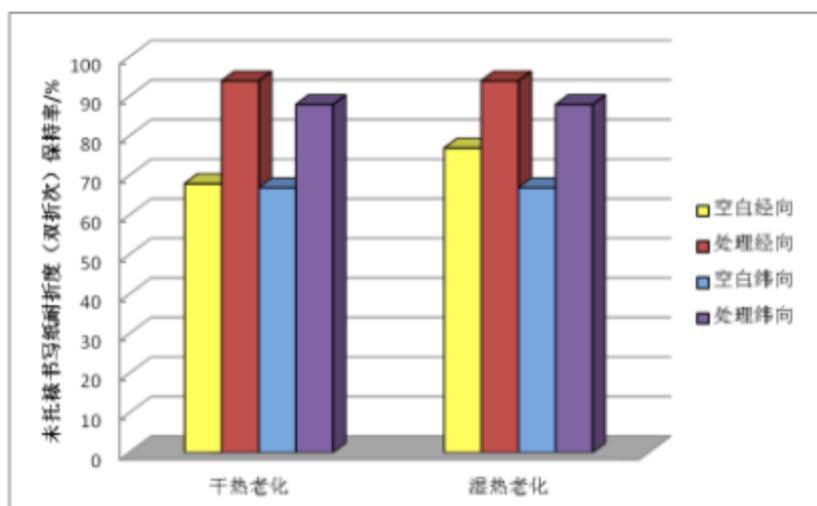


图 2-10 老化前后书写纸耐折度(双折次)保持率

从老化前后宣纸、毛边纸和书写纸耐折度变化及保持率可以看出，经干热老化、湿热老化后，处理宣纸、毛边纸和书写纸（托裱/未托裱）耐折度保持率均较未处理纸张（托裱/未托裱）的高。

表 2-11 老化前后宣纸撕裂度变化

老化类别	样品名称	宣纸未托裱		处理宣纸未托裱		宣纸已托裱		处理宣纸已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	266.7	369.7	296.3	347.6	222.4	291.2	288.8	282.6
	老化后	220.6	301.4	246.2	296.5	159.6	195.4	208.2	199.6
	保持率	0.83	0.82	0.83	0.85	0.72	0.67	0.72	0.71
湿热老化	老化前	266.7	369.7	296.3	347.6	222.4	291.2	288.8	282.6
	老化后	220.6	301.6	246.1	298.9	169.0	197.3	222.4	199.7
	保持率	0.83	0.82	0.83	0.86	0.76	0.68	0.77	0.71

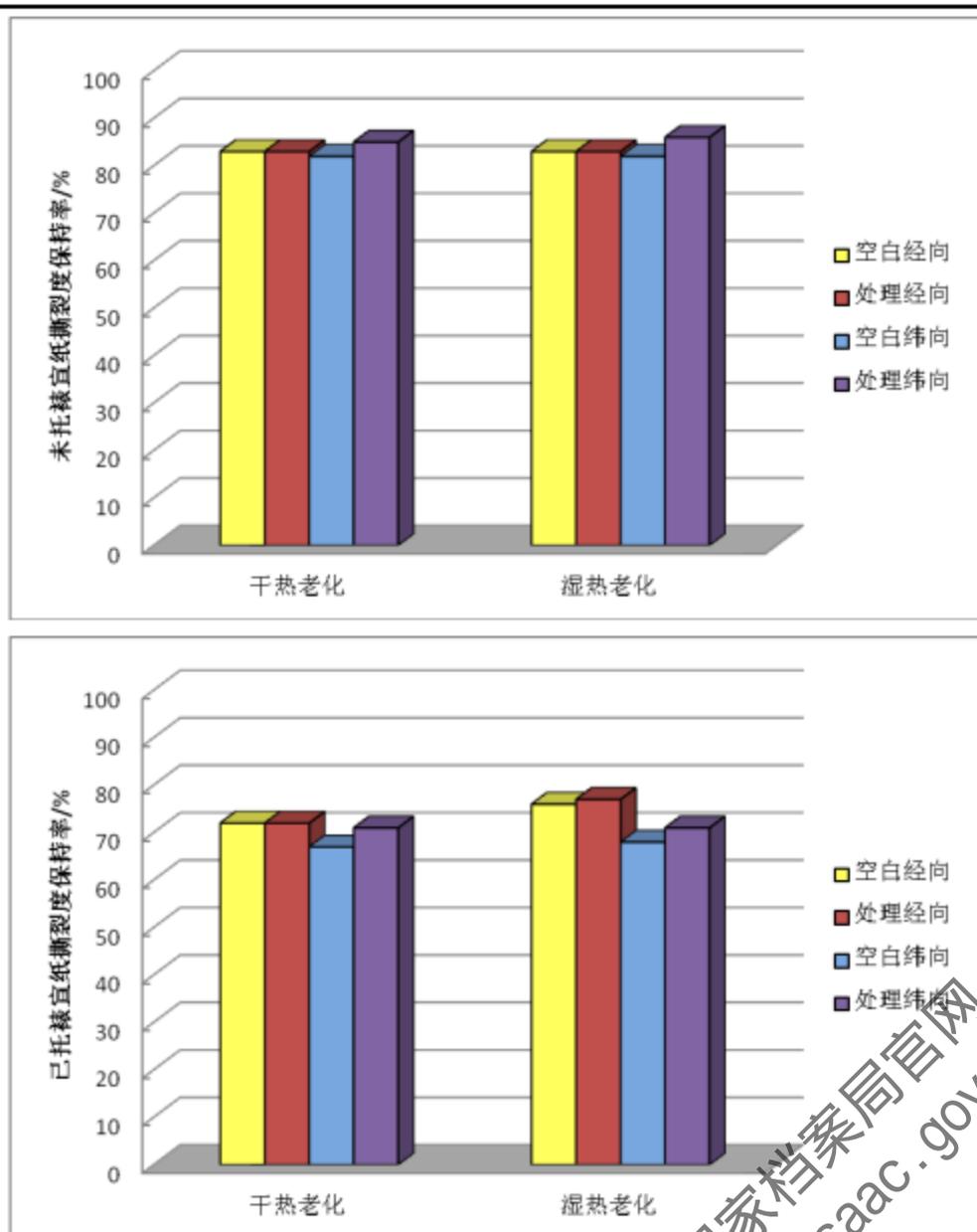


图 2-11 老化前后宣纸撕裂度保持率

表 2-12 老化前后毛边纸断裂度变化

老化类别	样品名称	毛边纸未托裱		处理毛边纸未托裱		毛边纸已托裱		处理毛边纸已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	331.9	367.8	410.6	433.6	370.8	508.3	369.8	484.8
	老化后	251.4	261.3	315.6	310.4	290.9	432.1	327.4	418.6
	保持率	0.76	0.71	0.77	0.72	0.78	0.85	0.89	0.86
湿热老化	老化前	331.9	367.8	410.6	433.6	370.8	508.3	369.8	484.8
	老化后	257.6	266.8	323.3	318.3	301.6	427.5	332.1	404.0
	保持率	0.78	0.73	0.79	0.73	0.81	0.84	0.90	0.83

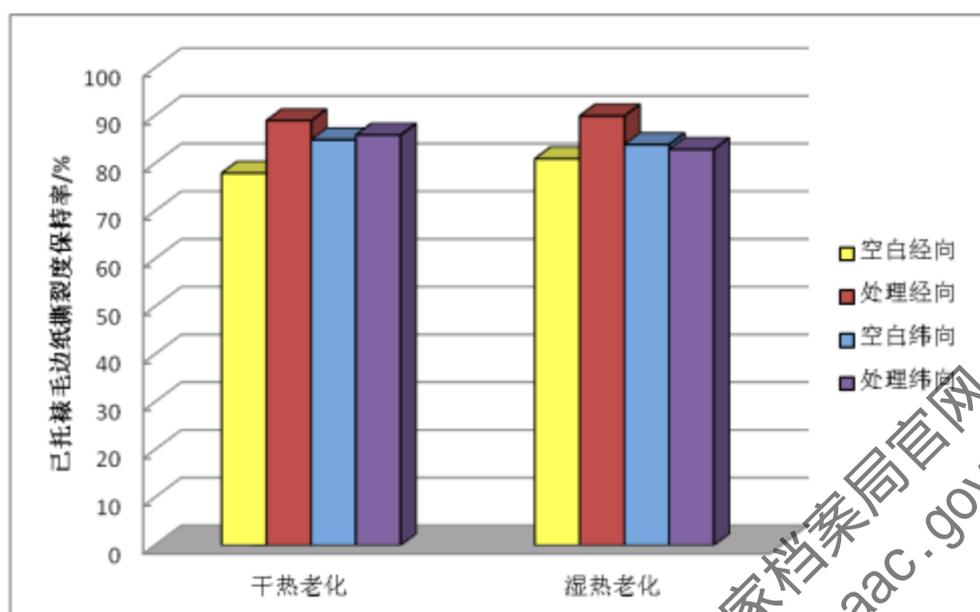
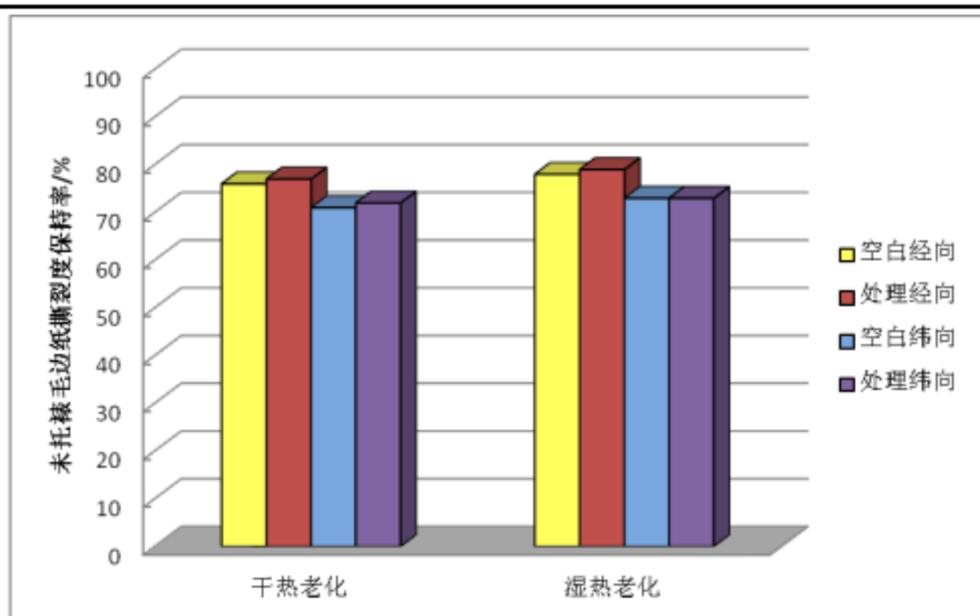


图 2-12 老化前后毛边纸断裂度保持率

表 2-13 老化前后书写纸断裂度变化

老化类别	样品名称	书写纸 未托裱		处理书写纸 未托裱		书写纸 已托裱		处理书写纸 已托裱	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
干热老化	老化前	195.5	233.6	237.2	241.8	241.8	251.9	286.4	298.7
	老化后	147.8	178.6	195.2	201.3	199.6	181.1	238.0	221.9
	保持率	0.76	0.76	0.82	0.83	0.83	0.72	0.83	0.74
湿热老化	老化前	195.5	233.6	237.2	241.8	241.8	251.9	286.4	298.7
	老化后	146.9	179.9	196.3	196.9	197.7	187.2	234.6	226.3
	保持率	0.75	0.77	0.83	0.81	0.82	0.74	0.82	0.76

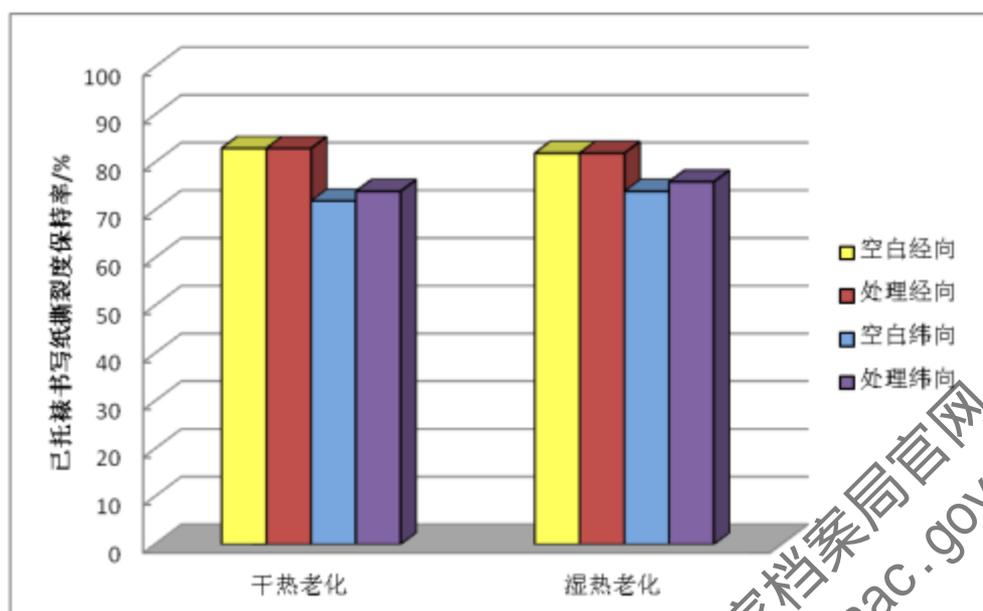
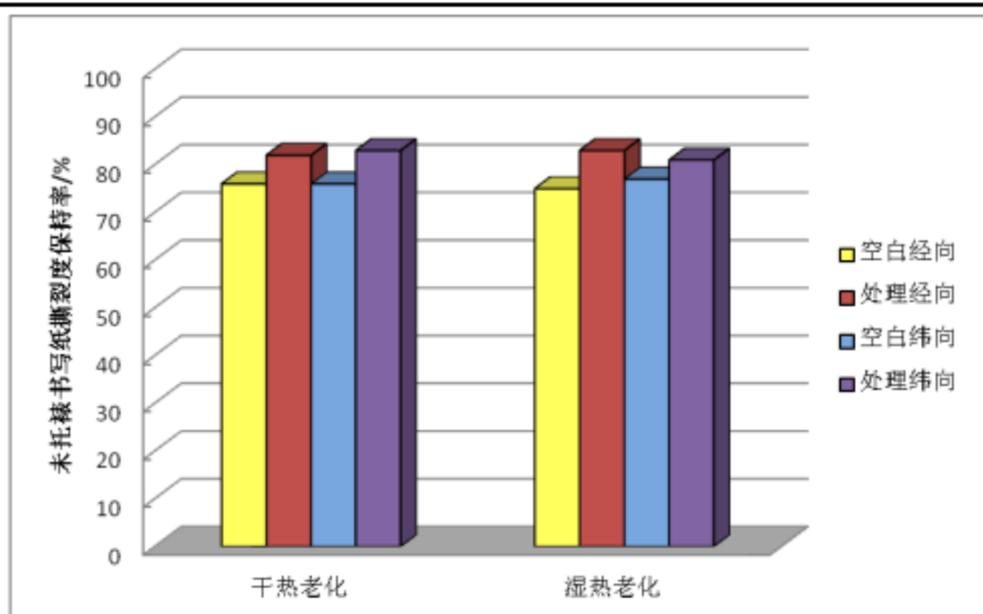


图 2-13 老化前后书写纸断裂度保持率

从老化前后宣纸、毛边纸和书写纸撕裂度变化及保持率可以看出，经干热老化、湿热老化后，处理宣纸、毛边纸和书写纸（托裱/未托裱）撕裂度保持率均较未处理纸张（托裱/未托裱）的高。

(2) 加固保护剂对字迹色素的耐久保持作用

a. 性能评价

由于干热老化与湿热老化字迹色差几乎不发生变化，而紫外老化字迹色素颜色变化显著，因此，本实验仅对紫外光老化的色差进行了跟踪观察测试。

将用加固保护剂处理过的字迹放置 24 小时，待加固剂与纸张及字迹充分接触，用色差计测得老化前的色差数据后，将空白样（未经加固保护剂处理）与实验样（经加固保护剂处理）同时放入 30W 紫外灯下，分别连续照射 3 天、5 天、7 天和 9 天，取出分别测试色差，结果见表 2-17。

表 2-17 字迹紫外老化色差跟踪测试

老化时间	色差/ ΔE					
	L^* (q)	A^* (q)	B^* (q)	ΔE (h)	ΔE 平均值	
A (3d)	空白	53.39	58.75	16.51	—	14.62
	1	53.55	57.23	15.63	11.17	10.97
	2	54.61	57.12	15.90	10.77	
B (5d)	空白	53.02	58.52	16.86	—	22.18
	1	54.40	57.24	15.42	18.36	17.39
	2	54.64	55.36	14.72	16.41	
C (7d)	空白	53.64	58.36	16.74	—	26.11
	1	54.81	55.02	13.78	20.53	20.04
	2	54.68	55.12	13.98	19.55	
D (9d)	空白	53.05	57.92	16.27	—	29.95
	1	54.21	55.26	14.38	23.44	22.75
	2	55.00	53.97	13.68	22.06	

注：“q”表示“前”，“h”表示“后”。

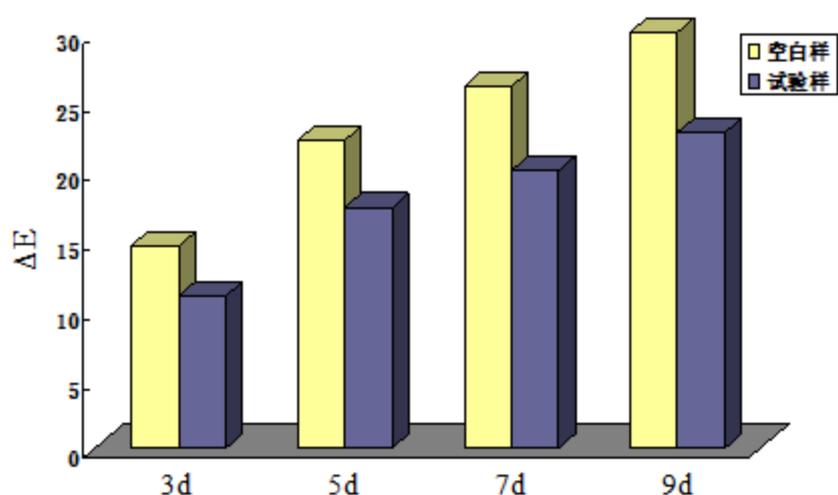


图 2-17 字迹紫外老化色差跟踪测试

从上图可以看出，随着老化时间的增长，空白样（上图黄色柱所示）字迹色素材料的色差变化较大，试验样（上图紫色柱所示）字迹色素材料色差亦越来越大。换言之，随着老化时间的延长，处理后的字迹色素紫外光老化，其色差变化程度明显小于未处理的空白样。说明该加固保护剂对字迹色素具有一定的保护作用，能够提高字迹色素成分的耐久性。

b. 加固机理推测

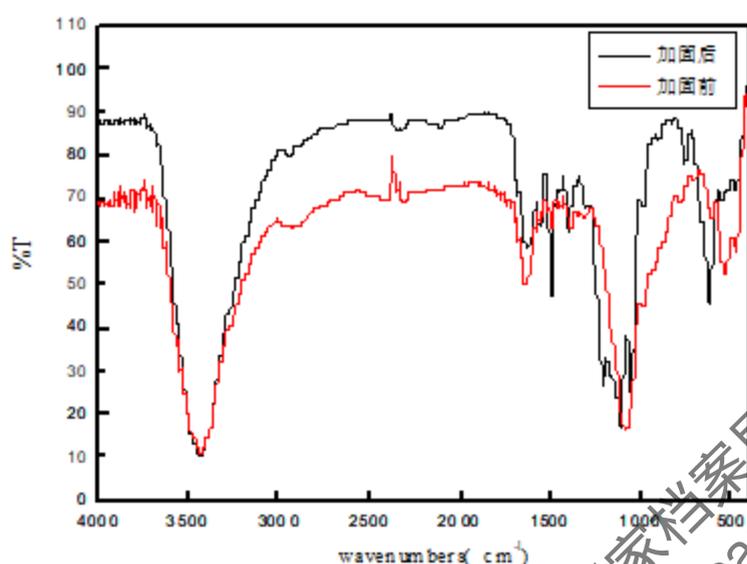


图 2-18 加固前后红墨水红外光谱图

从图 2-18 可以看出，处理前后红墨水结构几乎未发生改变，说明该加固剂并未与红墨水中的颜料成分发生化学反应，即未破坏红墨水中的发色团。

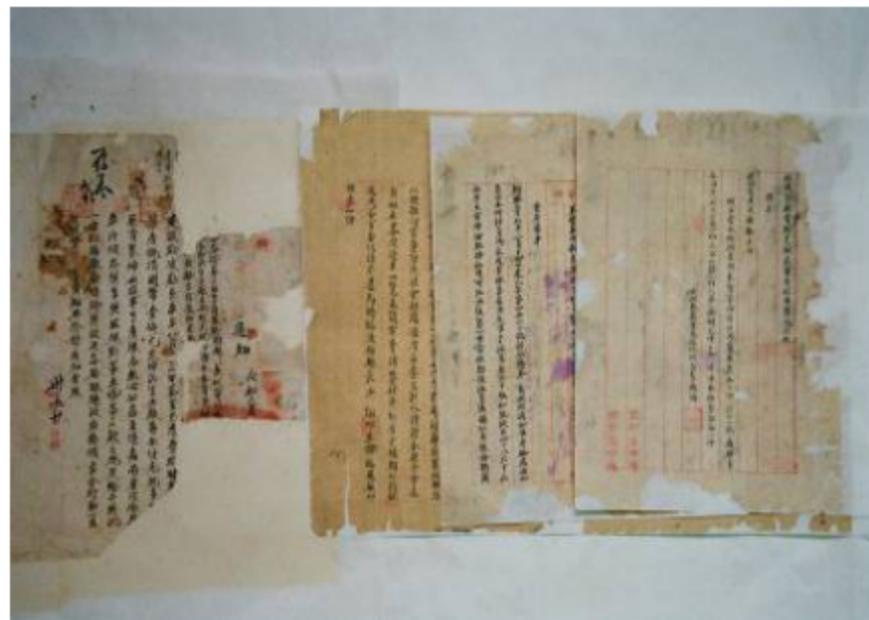
加固后的红墨水字迹耐老化的原因，应该是由于光只能对物体表面的分子起作用，而表面以下的微粒与光不接触，故基本不受影响。由此可以推出，同等的光照强度与光照时间，对于未处理的字迹而言，光量子直接与字迹色素成分接触，使其发生老化，导致其褪色，而经保护加固剂处理过的字迹，相当于在字迹色素表面覆盖了一层保护膜，阻挡或者说缓解了光量子对字迹色素的直接危害，因此延缓了字迹色素的褪色速度，使其耐久性增强。

同时从图 2-18 可以清楚地看出，强力缓冲沉淀与高分子材料复合预加固保护剂生成的沉淀为疏松多孔结构，字迹色素材料有可能分布在这些孔隙中或被掩盖在所形成的膜之下，这样就能够延长空气中的水分、酸性气体及光等有害因素到达字迹色素材料路径，从而削弱甚至防止了红墨水字迹材料的润化和老化褪色，起到保护作用。

3.3 修复保护工程案例

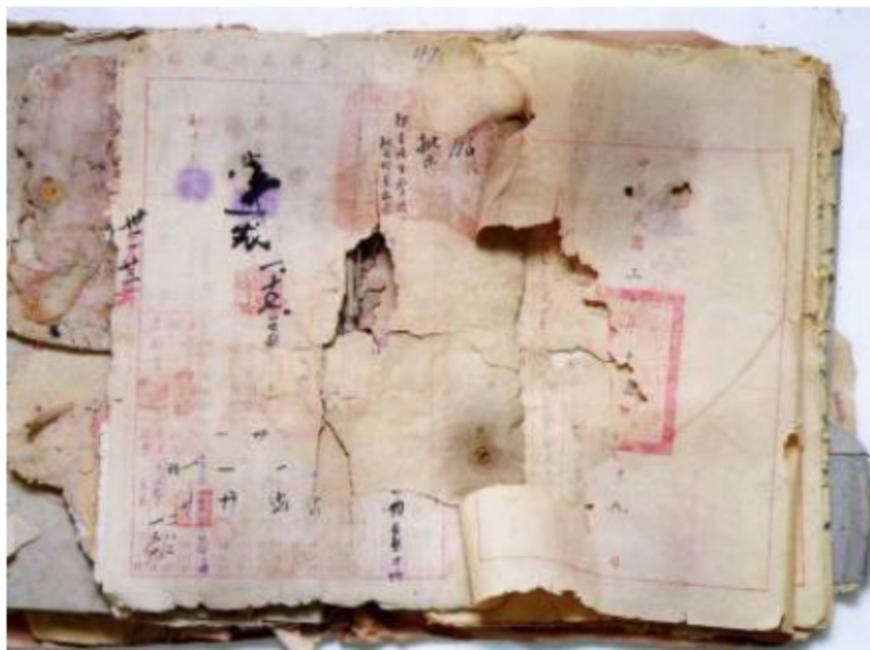


修复前

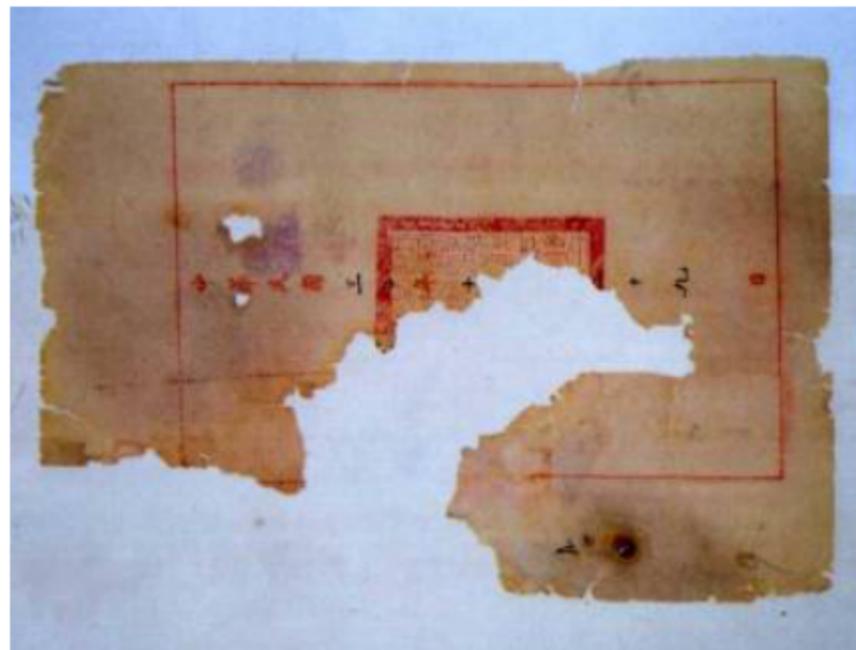


修复后

国家档案局官网
www.saac.gov.cn



修复前



修复后

国家档案局官网
www.saac.gov.cn



修复前



修复后

国家档案局官网
www.saac.gov.cn

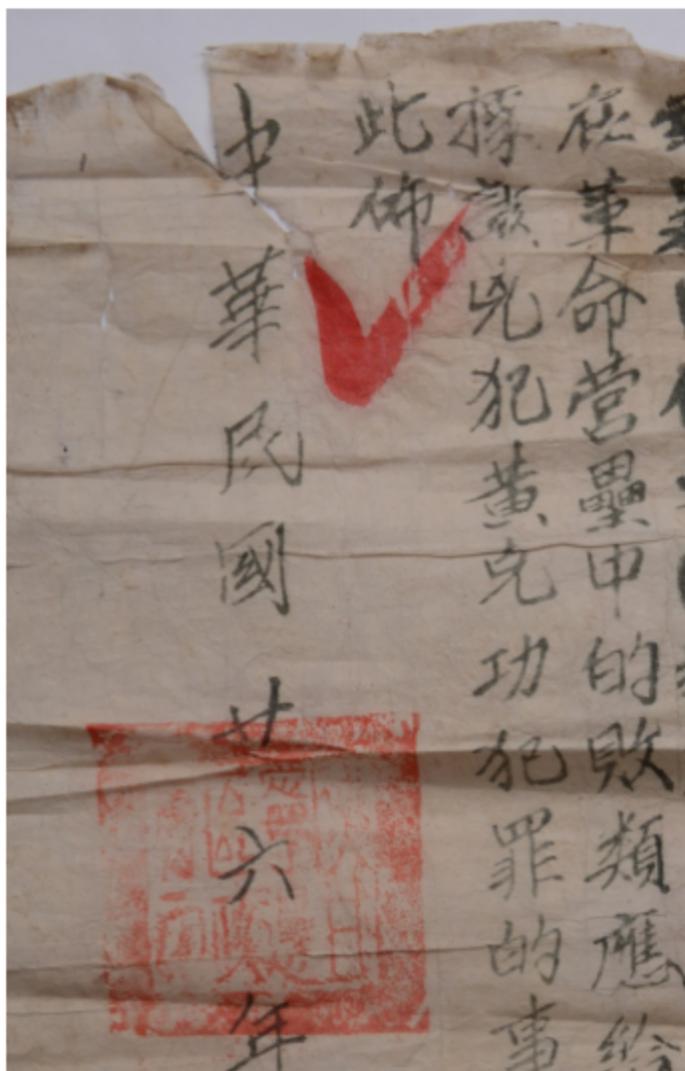


修复前

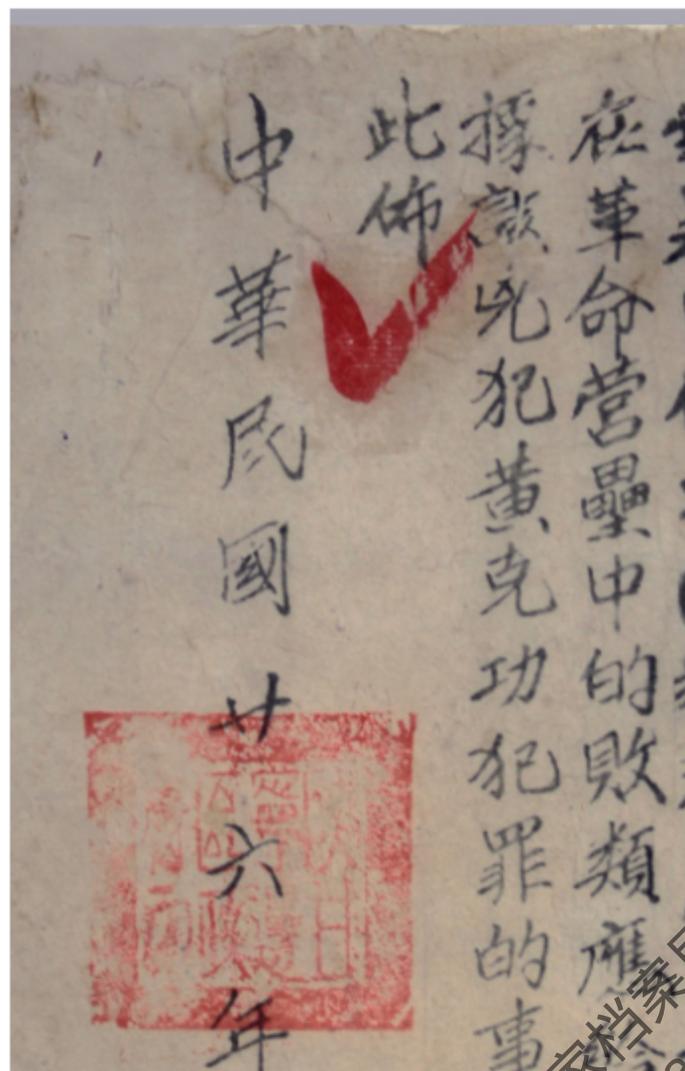


修复后

国家档案局官网
www.saac.gov.cn



修复前



修复后



修复前纸张糟朽酥粉



预加固后修复，完整再现原貌