



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117188200 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202311111465.X

(22) 申请日 2023.08.30

(71) 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72) 发明人 孙杰 陈锦清 洪炜 程焕文

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

专利代理师 孙凤侠

(51) Int. Cl.

D21H 25/18 (2006.01)

D21H 17/24 (2006.01)

D21H 17/66 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

D21H 21/36 (2006.01)

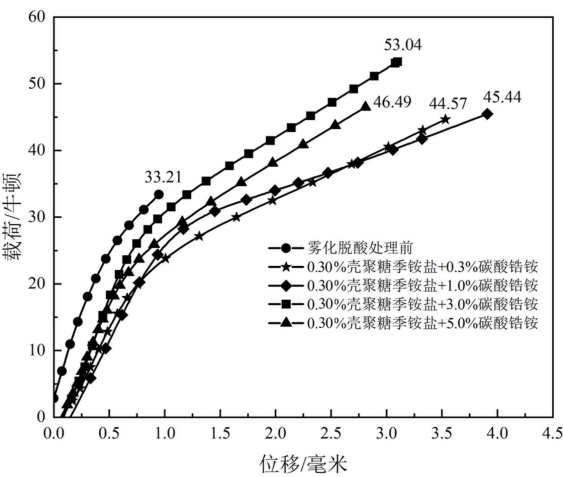
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种多功能古籍修复雾化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种多功能古籍修复雾化剂及其制备方法和应用,属于古籍保护技术领域。该古籍修复雾化剂是一种含壳聚糖季铵盐和碳酸锆铵的混合溶液。利用该雾化剂处理古籍的方法为:将古籍经杂质清理后置于密闭脱酸设备中,将壳聚糖季铵盐和碳酸锆铵混合溶液经雾化处理后通入,对古籍纸页进行喷雾处理,然后于环境温度中通风干燥,完成处理。本发明的古籍修复雾化剂及处理方法对古籍具有脱酸、增强、加固、抗菌、抗老化等多功能处理效果,不会出现咖啡环效应导致的处理不均匀的现象以及变黄褪色等现象;而且实现古籍修复处理的简化,能一步雾化,明显缩短处理流程,减少处理操作,降低处理周期,显著提高处理效率。



1. 一种多功能古籍修复雾化剂, 其特征在于, 所述雾化剂是含有壳聚糖季铵盐和碳酸锆铵的混合溶液。

2. 如权利要求1所述的一种多功能古籍修复雾化剂, 其特征在于, 混合溶液的溶剂为水。

3. 如权利要求1所述的一种多功能古籍修复雾化剂, 其特征在于, 所述壳聚糖季铵盐在混合溶液中的质量分数为0.04% ~ 0.45%。

4. 如权利要求1所述的一种多功能古籍修复雾化剂, 其特征在于, 所述碳酸锆铵在混合溶液中的质量分数为0.5% ~ 3.5%。

5. 如权利要求1-4任一所述的一种多功能古籍修复雾化剂, 其特征在于, 其制备方法为: 在水中加入壳聚糖季铵盐, 溶解后加入碳酸锆铵, 充分振荡混合, 即得所述古籍修复雾化剂。

6. 权利要求1-5任一所述多功能古籍修复雾化剂在处理古籍中的应用。

7. 一种古籍修复方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 古籍的预处理: 清理古籍表面的杂质;

(2) 将清理后古籍置于密闭设备中;

(3) 将权利要求1-5任一所述多功能古籍修复雾化剂进行雾化处理, 雾化后通入密闭设备中, 对古籍纸页进行喷雾处理;

(4) 将古籍干燥。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于, 步骤(4)所述干燥为在环境温度中通风干燥。

9. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于, 步骤(3)所述喷雾处理时间为60min。

一种多功能古籍修复雾化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于古籍保护技术领域。更具体地,涉及一种多功能古籍修复雾化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 我国历史源远流长,古籍文物众多,其价值不可估量。然而在流传过程中,古籍文物出现不同程度的损坏,一方面,运输、保存条件存在限制;另一方面,我国古籍造纸原料多用植物纤维,主要依靠纤维素的稳定性维持纸张耐破、耐折等物理性能,因而随着时间的推移,纸张易遭受虫蛀、霉变、酸化、老化等自然侵蚀。这其中影响古籍老化变质的主要因素是纸张中纤维素在酸性条件下的水解导致结构链断裂、聚合度降低。而酸性越强,古籍的老化程度越快,纸张的使用性越低,严重的会变质变脆,甚至碎成纸屑。因此,古籍文物的保护修复工作至关重要,而解决古籍损毁问题首先在于纸张脱酸保护,提高纸张强度。

[0003] 国内近些年来对古籍脱酸保护的研究也逐渐增多,也取得了一定的成果。He等人提出了一种通过原位季铵化来对老化纸进行脱酸和强化的高效方法,处理后的老化纸性能得到改善,pH值在7.5-9.0的范围内,最大碱存储量达到220mmol/kg,拉伸强度和耐折性分别提高了28.05%和80%,同时还具有良好的抗菌和抗老化性能,但其经涂布和两轮雾化才实现脱酸强化,步骤相对复杂,无法做到一步处理实现多功能古籍保护的效果(Carbohydr Polym, 2019, 209: 250-257.)。Jia等人提出了一种以壳聚糖纳米粒子作为路易斯碱的纸张手稿保护新方法,该方法可一步处理实现纸张的脱酸和强化,处理后的纸张在pH、拉伸强度和耐折叠性等方面具有优异的耐久性,同时还显示出良好的抗菌性能,尽管壳聚糖纳米粒子经过球磨,但其非均相体系也会存在易沉降、喷涂不均匀等问题(Coatings, 2020, 10: 1226.)。

[0004] 另外,多功能雾化脱酸剂也是古籍保护修复领域近年来的研究热点。利用超声雾化器将碱性溶液雾化成微米级液滴,能够使纸张充分吸收脱酸剂,且不润湿、不变形,可使脱酸后的纸张碱性提高,耐久性提升。祁石等人通过压力雾化将丙酸钙和碳酸钠水溶液作用于纸张,在其中原位形成碳酸钙以达到脱酸保护的作用。结果表明,处理后纸张的pH值从4.32提升到8.4,抗张指数和耐折度分别提升了19%和109%,还具有一定的防霉性能(中国造纸, 2022, 41, 52)。任俊莉等人发明了一种多功能古籍修复液及其处理方法(CN109518527B),该修复液由金属氧化物纳米颗粒外加表面活性剂分散于惰性溶剂的碱性混合溶胶和含有季铵盐的醇水混合溶液两部分构成,经研究表明,该古籍处理液及方法对古籍具有脱酸、增强、抗菌、抗老化等多功能处理效果。但上述两种处理方法均比较复杂,需浸泡后再雾化,其修复液非均相体系,浸渍后易因咖啡环效应导致古籍处理出现不均匀的现象。

[0005] 现有多功能脱酸剂的研究成果虽然不少,但大部分古籍脱酸处理液为非均相体系,不仅不能一步处理实现多功能古籍修复保护,而且由于固体纳米粒子的存在容易因溶剂蒸发速率不一致而产生咖啡环效应,导致浸渍或雾化效果不均匀,给古籍文物带来二次

损坏。江丽华等先用改性碳酸钙乙醇悬浮液进行脱酸,再用还原型纳米纤维素乙醇溶液进行喷雾加固(CN116289318A)。任俊莉等利用分散剂烷基烯酮二聚体改性的季铵阳离子纤维素、无机碱性纳米颗粒和有机溶剂组成有机相脱酸增强修复液,其中无机碱性纳米颗粒为氧化镁、氢氧化镁、碳酸钙纳米粒子这类不溶于有机溶剂的固体粒子,在处理纸张中不可避免的会存在咖啡环效应而出现脱酸加固效果不均等问题(CN115874485A)。综合来看,目前国内关于古籍保护修复的方法,主要集中在脱酸上,而多功能的古籍处理方法较为少见,大部分处理工艺比较复杂,处理液为非均相体系,且多为浸渍处理,难以实现大规模处理。

发明内容

[0006] 针对以上现有技术存在的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种多功能古籍修复雾化剂及其制备方法。

[0007] 本发明的另一目的是基于上述古籍修复雾化剂的应用,提供一种简单高效的古籍处理方法。

[0008] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0009] 一种多功能古籍修复雾化剂,所述多功能古籍修复雾化剂是一种均相体系混合溶液,其组分包括壳聚糖季铵盐和碳酸锆铵。

[0010] 优选的,所述混合溶液中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.04%~0.45%。

[0011] 更优选的,所述混合溶液中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.20%~0.45%。

[0012] 优选的,所述混合溶液中碳酸锆铵的质量分数为0.5%~3.5%

[0013] 更优选的,所述混合溶液中碳酸锆铵的质量分数为1.5%~3.5%。

[0014] 优选的,所述混合溶液的溶剂为水。比如去离子水等。

[0015] 以上所述的一种多功能古籍修复雾化剂的制备方法为:在水中加入壳聚糖季铵盐,溶解(优选可用超声溶解),然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述古籍修复雾化剂。

[0016] 具体地,超声溶解功率为300-1500W。

[0017] 优选地,超声溶解功率为600W。

[0018] 以上所述的一种多功能古籍修复雾化剂在处理古籍中的应用,也应在本发明保护范围之内。

[0019] 具体地,应用方法即古籍修复方法,包括如下步骤:

[0020] (1) 古籍的预处理:清理古籍表面的杂质;

[0021] (2) 将清理后古籍置于密闭设备中;

[0022] (3) 将本发明的多功能古籍修复雾化剂进行雾化处理,雾化后通入密闭设备中,对古籍纸页进行喷雾处理;

[0023] (4) 将古籍干燥。

[0024] 具体地,步骤(4)所述干燥可在环境温度中通风干燥。

[0025] 具体地,步骤(3)所述雾化处理是将配置好的雾化剂经过功率为200W-1800W的雾化设备进行雾化处理。

[0026] 优选地,步骤(3)所述雾化功率为400W。

[0027] 优选地,步骤(3)所述喷雾处理的处理时间为60min。

[0028] 利用此多功能雾化剂处理后的古籍文物,效果达到国际标准,其pH在7.0~8.5之间,且各部分都比较均匀,碱保留量在150~880mmol/kg之间,纸张抗张强度提升了20%~60%,耐破度提升了10%~100%,处理后纸张表面干净平整,字迹油墨无明显变化,能够达到脱酸、加固、抑菌三合一的良好效果,能实现批量化生产。

[0029] 本发明主要是利用碳酸锆铵水溶液中的锆氧根离子在水溶液中相连聚合,与纸页中的纤维素等含有醇羟基类亲核性较强的有机物紧密相连,铵根离子中和纸张的酸性基团,达到脱酸、增强、加固的效果。同时,碳酸锆盐具有较高的化学活性,作为纸张涂料的交联剂在涂料干燥过程中也能够迅速固化,提高效率。而壳聚糖季铵盐在碳酸锆铵提供的碱性条件下能够与纸页中的纤维素发生原位化学反应,使部分纤维素带有阳离子,进而与带负电的纤维素之间产生静电作用,达到增强的目的,同时还赋予纸张较好的抑菌效果,防止微生物的繁殖,减少微生物对古籍文物的损害,延长了古籍保存时间。雾化脱酸处理使脱酸剂能够均匀分散在古籍纸页上,处理时间短,雾化剂消耗少,对纸张影响较小,适合大量处理。因此,本发明在古籍保护中具有较好的应用价值。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0031] 1、本发明的古籍修复雾化剂对古籍具有脱酸、增强、加固、抗菌、抗老化等多功能处理效果。

[0032] 2、本发明的古籍修复雾化剂对古籍处理简化成一步雾化处理,在实现脱酸、增强、加固、抗菌及抗老化效果的同时,明显缩短处理流程,减少处理操作,降低处理周期,提高处理效率。

[0033] 3、本发明的古籍修复雾化剂为均相体系,各功能物质均匀溶解于溶液中,在雾化过程能够更好的附着于古籍纸页上,不存在因非均相体系液体表面张力作用的咖啡环效应导致的处理不均匀的现象。而且该均相体系也不会发生沉降,不会出现喷涂不均匀的现象。

[0034] 4、本发明的古籍修复雾化剂组分均为透明无色液体,能够保证雾化脱酸后的古籍文物不会出现变黄褪色等现象,雾化脱酸前后色差亮度基本不变。

附图说明

[0035] 图1是雾化脱酸前纸样与实施例1、3、5、8处理纸样的抗张强度对比曲线。

[0036] 图2是实施例2处理纸样进行防霉试验28天后样品照片。

具体实施方式

[0037] 以下结合说明书附图和具体实施例来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0038] 除非特别说明,以下实施例所用试剂和材料均为市购。

[0039] 实施例1

[0040] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.3%,碳酸锆铵的质量分数为3%。

[0041] 2、古籍修复方法:清理古籍表面的杂质,将清理后古籍置于密闭处理装置中,将配置好的上述雾化剂经过功率为400W的雾化设备进行雾化处理后,通入处理装置中,处理时间为60min,随后将古籍放置于环境温度中通风干燥。

[0042] 3、试验检测方法:对本实施例处理后的纸样按照国家标准对抗张强度(GB/T12914-2008)、耐折度(GB/T 457-2008)、pH值(GB/T 13528-2015)及残碱量(GB/T24998-2010)进行检测。

[0043] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到8.26,残碱量为650mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1030N/m,增加幅度为40%,耐折度从20次提升到28次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。纸样拉伸曲线见图1。

[0044] 本发明经处理后的纸张进行抗菌性能检测:

[0045] 取实施例1中处理过的纸样进行抗菌效果测试。抗菌测试实验由广州市微生物研究有限公司代为完成,检测依据和方法为HG/T 3950-2007抗菌涂料,检测项目为抗霉菌性能,选用的测试菌株为常见的黑曲霉AS 3.4463、土曲霉AS 3.3935、宛氏拟青霉AS 3.4253、绳状青霉AS 3.3875、出芽短梗霉AS 3.3984和球毛壳霉AS 3.4254,试验条件为时间28天,湿度>90%RH,温度28℃,测试结果如图2所示,结果表明纸样不长霉菌,即显微镜(放大50倍)下观察未见生长,长霉级别为0级。

[0046] 实施例2

[0047] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.04%,碳酸锆铵的质量分数为0.5%。

[0048] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0049] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到7.33,残碱量为176mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到999N/m,增加幅度为35%,耐折度从20次提升到25次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。

[0050] 实施例3

[0051] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.2%,碳酸锆铵的质量分数为1.0%。

[0052] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0053] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到7.59,残碱量为230mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1010N/m,增加幅度为37%,耐折度从20次提升到25次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。纸样抗张强度见图1。

[0054] 实施例4

[0055] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子

水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.30%,碳酸锆铵的质量分数为1.5%。

[0056] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0057] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到7.85,残碱量为310mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1020N/m,增加幅度为38%,耐折度从20次提升到26次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。

[0058] 实施例5

[0059] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.40%,碳酸锆铵的质量分数为2.0%。

[0060] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0061] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到8.06,残碱量为460mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1033N/m,增加幅度为40%,耐折度从20次提升到26次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。纸样抗张强度见图1。

[0062] 实施例6

[0063] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.20%,碳酸锆铵的质量分数为2.0%。

[0064] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0065] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到7.94,残碱量为460mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1023N/m,增加幅度为39%,耐折度从20次提升到26次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。

[0066] 实施例7

[0067] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.10%,碳酸锆铵的质量分数为3.0%。

[0068] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0069] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到8.23,残碱量为624mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1002N/m,增加幅度为36%,耐折度从20次提升到22次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。

[0070] 实施例8

[0071] 1、本实施例中多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.45%,碳酸锆铵的质量分数为3.5%。

[0072] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0073] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到8.45,残碱量为700mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1179N/m,增加幅度为60%,耐折度从20次提升到28次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。本实施例制备的修复雾化剂喷涂均匀,无咖啡环效应。纸样抗张强度见图1。

[0074] 对比例1

[0075] 1、多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.3%,碳酸锆铵的质量分数为5%。

[0076] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0077] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到8.63,残碱量为834mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到1001N/m,增加幅度为36%,耐折度从20次提升到22次(双页耐折测试),处理后纸张表面褶皱,易卷曲,油墨略微模糊,亮度变暗,纸张偏黄。

[0078] 对比例2

[0079] 1、多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.1%,碳酸锆铵的质量分数为5%。

[0080] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0081] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到8.63,残碱量为873mmol/kg,抗张强度从738N/m增加到802N/m,增加幅度为8.7%,耐折度从20次降低为15次(双页耐折测试),处理后纸张表面褶皱,易卷曲,字迹清晰,对油墨无任何影响,亮度偏暗,纸张略黄。

[0082] 对比例3

[0083] 1、多功能古籍修复雾化剂的制备方法:将壳聚糖季铵盐溶解于去离子水中,功率设置为600W进行超声溶解;然后加入碳酸锆铵,充分振荡混合,即得所述多功能古籍修复雾化剂;该雾化剂中壳聚糖季铵盐的质量分数为0.3%,碳酸锆铵的质量分数为0.1%。

[0084] 2、古籍修复方法与试验检测方法同实施例1。

[0085] 检测结果显示经过雾化处理后的纸样pH从5.10提升到5.80,未达到脱酸的要求,残碱量未测出,抗张强度从738N/m增加到1020N/m,增加幅度为38%,耐折度从20次提升到26次(双页耐折测试),处理后纸张表面平滑整洁,字迹清晰,对油墨无任何影响,无任何亮度和色差变化。

[0086] 最后所应当说明的是,上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

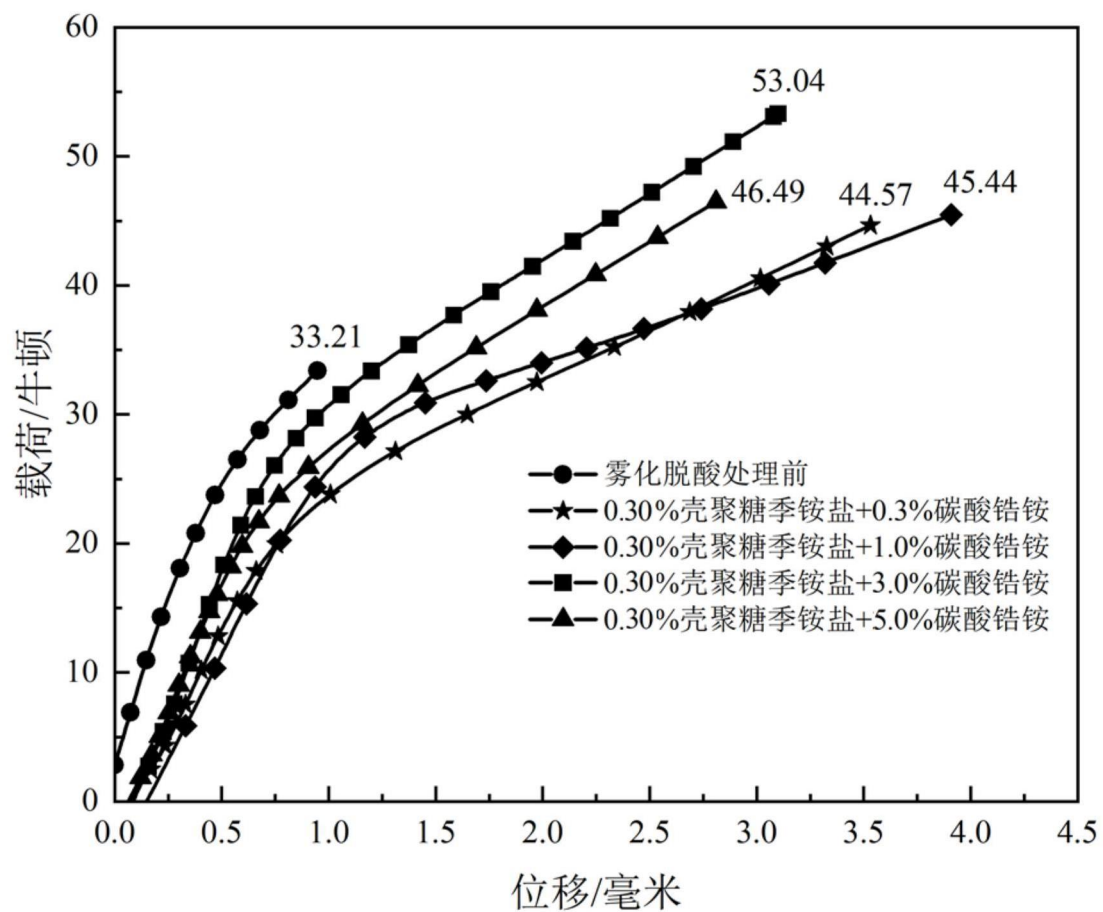


图1

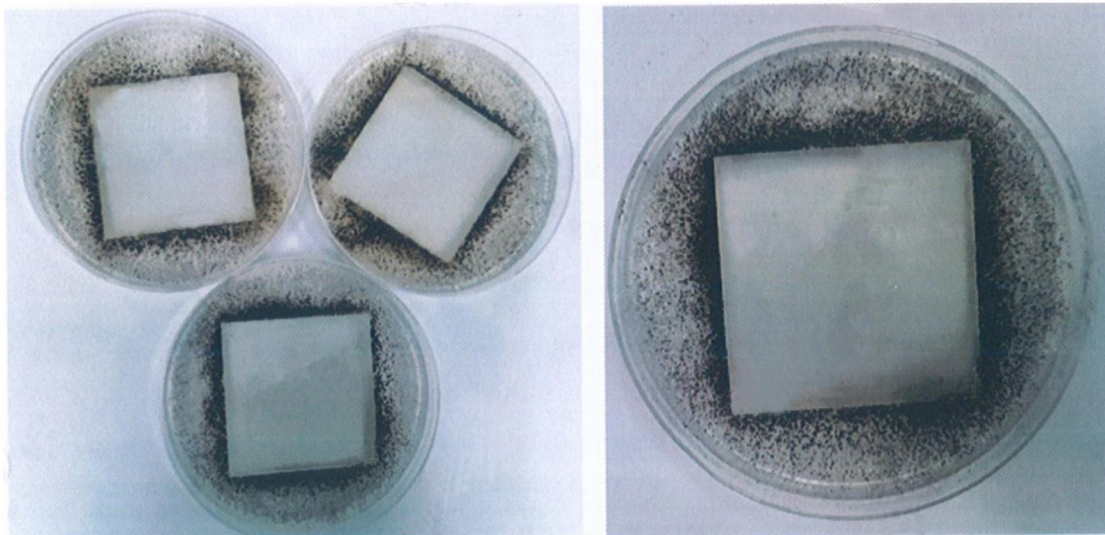


图2