

用于文物清洁的多功能水凝胶研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.03.007

杜晶晶¹ 聂兆骏¹
于 惠³ 许利剑²
许建雄² 陈 强³

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007
3. 中国科学院大学温州
研究院(温州生物
材料与工程研究所)
浙江 温州 352001

摘 要: 文物的清洁与修复是一项精细而富有挑战性的工作。许多文物不仅具有粗糙和坑洼的表面,还对有机溶剂或水性溶剂表现出较强的敏感性。传统的清洁方法已无法达到良好的清洁效果,甚至会对文物造成损坏。水凝胶材料可以有效控制溶剂释放,且对文物表面污渍具有良好的清洁效果,因而备受修复人员关注。比较分析了传统清洁方式与水凝胶清洁方式的特点,概括阐述了水凝胶结构和分类,并列出了不同种类水凝胶的文物清洁案例,最后提出了水凝胶当前存在的问题和未来发展趋势。

关键词: 水凝胶; 功能水凝胶; 文物清洁; 溶剂释放

中图分类号: G264; TQ427.2⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)03-0046-10

引文格式: 杜晶晶, 聂兆骏, 于 惠, 等. 用于文物清洁的多功能水凝胶研究进展 [J]. 包装学报, 2023, 15(3): 46-55.

文物是人类在生存和发展过程中遗留下来的具有历史、艺术、科学价值的遗物和遗迹。人们在研究文物的过程中,会被其极大的观赏价值所吸引,同时还会对社会和文明的发展产生深刻的认知。然而,在长期储存和展览过程中,文物表面形成的污渍严重影响文物的视觉效果和艺术价值,甚至威胁其长久保存^[1]。大部分文物如壁画、水墨画、油画等,都具有水敏感性和复杂的表面结构,为文物的清洁带来了极大的困难^[2-4]。

在世界范围内,对文物修复和清洁的主流共识是要坚持“最小干预”原则,即对文物所承载历史信息的最少干预,对其修复始终要控制在最小范围内,不能过度修复^[5]。然而,传统的清洁方法在清洁文物过程中极易对文物造成机械损伤或使颜料浸出。为此,

早在 19 世纪时,用极性有机溶剂去除文物表面的污渍已成为一种常见的清洁方法。然而在实际操作过程中,部分溶剂会不可避免地渗透到文物中,导致去污部位的机械强度和稳定性急剧下降^[6-7]。

近年来,研究人员发现水凝胶具有固定溶剂的特点,开发出的多种水凝胶已打破传统清洁方法中溶剂使用的限制^[6-9]。将水凝胶应用于文物清洁中可以使文物表面接触到的溶剂最小化,从而避免过多溶剂不受控扩散对文物造成损坏。本文从文物传统清洁方式入手,分析传统清洁方式的限制;同时阐述了水凝胶的结构、清洁原理、清洁表征手段等,列举了不同结构水凝胶的应用情况,探讨了水凝胶未被广泛应用的原因,并展望了今后的研究方向。

收稿日期: 2023-02-05

作者简介: 杜晶晶(1982-),女,陕西城固人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事纳米功能材料和智能包装材料研究, E-mail: dj19820923@126.com

通信作者: 陈 强(1981-),男,河南商城人,中国科学院大学温州研究院教授,博士生导师,主要从事高分子凝胶及其功能化研究, E-mail: chenqiang@ucas.ac.cn

1 文物清洁概述

1.1 文物清洁的必要性

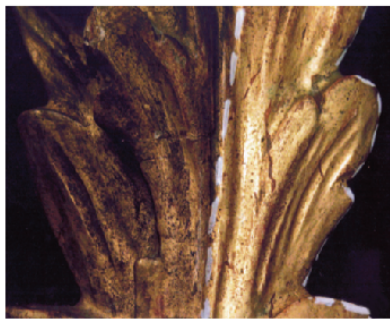
在文物修复的过程中, 修复人员主要进行的干预之一是从文物(油画、壁画、石头、纸张、羊皮纸等)表面去除污垢, 以恢复其可读性与观赏性, 并防止原始基底退化。通常, 要去除的污垢包括灰尘、油脂以及老化的各种天然或合成聚合物涂层^[2, 10-11], 如干性油(亚麻籽油)、蜡、三萜树脂、烃或酮树脂、聚丙烯酸酯或丙烯酸酯-乙酸乙烯酯共聚物等。这些油脂和聚合物涂层经过长期暴露, 会通过光氧化和连续的热反应(脱水、缩合)形成延伸的共轭结构, 产生黄变^[12-13]; 或可能发生降解, 导致溶解度及力学性能等变化, 甚至产生有害化合物(如酸性或挥发性有机化合物)^[14], 对文物及环境造成破坏。如壁画表面的丙烯酸树脂会改变基材的孔隙率, 阻碍水蒸气的渗透, 促使盐晶体在树脂壁画界面处生长, 最终孔隙中产生的强机械应力会导致绘画表面被破坏^[15]。

图1为经过清洁与修复的3幅文物作品, 其中



a) 埃及木制雕塑

b) 油画



c) 镀金框架



彩图

图1 文物清洁对比图

Fig. 1 Comparison of cultural relics before and after cleaning

图1a为意大利西北部都灵埃吉齐奥博物馆(Museo Egizio of Torino)的一座埃及木制雕塑(库存编号: 745)^[7]; 图1b为Ludovico Cardi(1559—1613)的油画^[16]; 图1c为18世纪镀金的框架(虚线右侧为清洁后)^[17]。

1.2 文物清洁的方法

在传统的清洁方法中, 修复人员通常使用干、湿两种方法来清洁文物。干洗法通常采用传统工具(如手术刀、拭子和刷子)利用机械作用使污垢从文物表面脱离。但干洗清洁过程很难控制, 可能会对文物造成物理损坏^[5, 14]。湿洗法通常选用水或与污垢溶解度相匹配的溶剂^[15], 使污垢层膨胀(并机械去除)或直接溶解, 之后用棉签、吸墨纸或其它物品擦去或吸收。通常采用湿洗法作为文物清洁的标准程序, 然而溶剂的使用存在着种种缺陷和限制, 如过多的溶剂可能会导致文物表面材料的腐蚀, 溶解的污垢流动到文物的孔隙间。此外, 大多数有机溶剂具有一定的毒性或刺激性, 会对修复人员的身体健康及周围的环境造成影响。

为了降低清洁溶剂的流动性, 研究人员提出使用增稠剂的方法。黏度的增加限制了溶剂对多孔基底的不受控扩散, 但后续还需要使用其它游离溶剂去除增稠剂和表面活性剂残留物, 这会导致文物原材料溶解和膨胀的风险上升^[17-18]。而且使用游离溶剂可能会提取文物中的添加剂或表面活性剂, 造成文物表面的膨胀或开裂。

最初, W. Richard将凝胶引入了文物保护领域, 他的工作重点是处理对水和溶剂敏感的绘画^[19]。传统的浸入水溶液的方法并不理想^[20], 而水凝胶作为清洁溶剂载体有效解决了清洁溶剂不受控扩散的问题。目前, 基于水凝胶的文物清洁方案被公认为是安全且有效的方法, 这得益于水凝胶的高保留率和流变学特性, 允许在文物表面进行精确的选择性处理^[21]。此外, 水凝胶还可以吸附文物表面要去除的物质(即腐蚀后产物和降解的保护材料), 能显著地减少释放到空气中的溶剂烟雾, 从而为修复人员创造了一个相对安全的工作环境。

2 用于文物清洁的水凝胶

2.1 水凝胶的形成机理

水凝胶是一类以水为分散介质, 通过亲水聚合物链形成三维(3D)网络结构的凝胶, 其具有广泛可

调的物理和化学性质^[18-20]。各种天然衍生物和合成的聚合物可以通过物理缠结和化学交联形成稳定的水凝胶，其形成机理如图2所示^[21]。物理缠结分为4种：1) 热致缠结，是指聚合物在温度变化下，通过溶解度变化形成相互缠结的刚性主链，引起凝胶化的过程（见图2a）；2) 分子自组装，是指大分子在氢键、范德华力等分子间作用力的影响下折叠成具有明确结构和功能支架的过程（见图2b）；3) 离子凝胶，是指聚合物链在某些离子存在的情况下，通过螯合作用形成凝胶网络结构的过程（见图2c）；4) 静电相互作用，是指含有相反电荷的聚电解质溶液混合时，聚合物链缠结形成复合物凝胶的过程（见图2d）。化学交联则是聚合物链间通过不可逆的共价键作用构建起持久的3D网络（见图2e）。大多数物理凝胶取决于聚合物的固有性质，较容易实现凝胶化，无需修改聚合物链，但物理凝胶网络是简单的交联状态，当外界条件改变时会可逆性转回溶液状态。相反，化学凝胶是利用化学方法对交联过程进行可控、更精确地管理，得到的水凝胶结构更稳定且不可逆转。

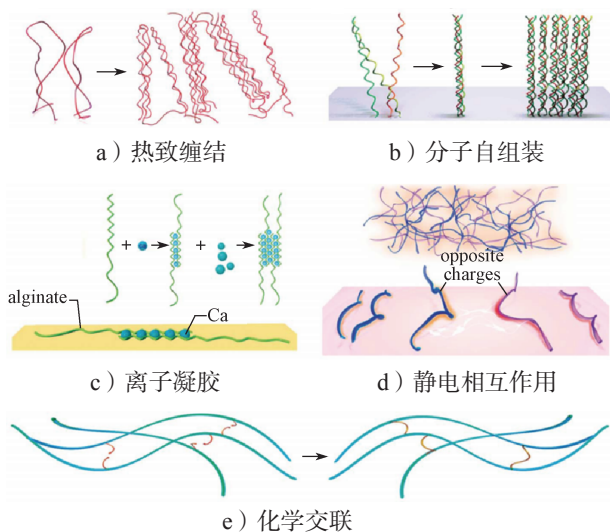


图2 水凝胶形成机理

Fig. 2 Hydrogel formation mechanism

2.2 水凝胶的清洁原理

水凝胶的3D网络中存在许多孔隙，通过聚合物分子链上的亲水基团可以将极性溶剂包裹其中^[22]。包裹于水凝胶内部的溶剂是处于活动状态的，在渗透压、重力等作用下可以通过孔隙得到释放^[23-25]。

图3为文物清洁过程中传统清洁方式与水凝胶清洁方式的溶剂释放与去除污垢示意图。与传统清洁方式的溶剂残留与渗透相比，水凝胶由于类似海绵性质

的结构，在释放溶剂的同时，也具有很强的吸收作用，在文物清洁过程中，能够达到液体交换的效果^[26-28]，实现对文物表面污垢的溶解与清除。此外，由于3D网络的支撑，水凝胶具有极强的内聚力，这使得其从文物表面剥离时能够包裹住污垢一起脱离，并减少溶剂残留^[3, 11, 29]。同时，水凝胶具有柔性网络和含量极高的游离水，这使得水凝胶具有足够的柔韧性，在面对凹凸不平的表面时同样可以紧密贴合^[4]。

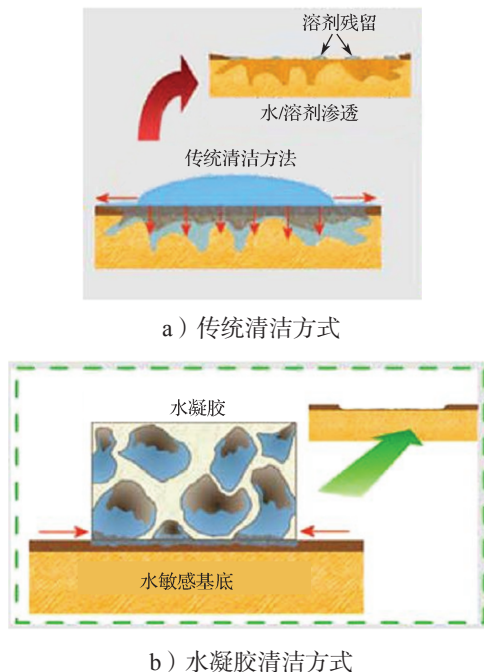


图3 传统清洁方式与水凝胶清洁方式除污示意图

Fig. 3 Schematic diagram of traditional cleaning and hydrogel cleaning

2.3 水凝胶的分类

2.3.1 天然多糖类水凝胶

天然多糖是一种来源于自然界的天然高分子材料。在文物清洁中常用的天然多糖类水凝胶有琼脂和结冷胶。

1) 琼脂水凝胶

琼脂可以从石花菜、江蓠菜、紫菜等不同种类的海藻中提取。琼脂水凝胶主要由琼脂糖和琼脂果胶两种多糖交替组成，在加热和冷却过程中，多糖链通过氢键以双螺旋有序结构排列，并形成含有水的3D多孔网络^[30]，进而形成具有亲水性和热可逆性的刚性水凝胶。琼脂水凝胶更适合于具有敏感基底文物的清洁，如绘画、石膏和腐朽的石头制品^[31-32]。

2) 结冷胶水凝胶

结冷胶是一种由埃洛德假单胞菌产生的线性阴

离子多糖, 由 (1, 3)- β -D-葡萄糖、(1, 4)- β -D-葡萄糖醛酸、(1, 4)- β -D-葡萄糖和 (1, 4)- α -L-鼠李糖重复单元组成^[33], 广泛应用于食品、生物医疗和制药行业。脱酰基结冷胶是通过碱处理天然多糖获得的。天然和脱酰基结冷胶都能形成水凝胶^[33-35], 其溶胶-凝胶转变过程都依赖于温度, 而在钙盐存在条件下, 结冷胶能形成具有缓慢脱水速率的刚性水凝胶。结冷胶水凝胶具有均匀、透明和对 pH 变化稳定等特性^[36-37], 常被用于纸质等水敏性文物的湿清洁处理^[38]。

2.3.2 合成聚合物水凝胶

合成聚合物是由有机小分子通过化学反应聚合成具有重复单元的大分子有机物。相比于自然界的天然多糖类水凝胶, 经过修饰和改性的合成聚合物水凝胶具有更好的力学性能、柔韧性、黏附性和持液性能等。用于文物清洁的合成聚合物水凝胶主要包括单网络水凝胶和半互穿网络水凝胶。

1) 单网络水凝胶

合成聚合物单网络水凝胶与天然多糖类水凝胶在结构上较为相似, 都是通过一种大分子构成单一成分的 3D 网络结构^[39]。与天然多糖类水凝胶不同的是, 合成聚合物单网络水凝胶通常需要在引发剂的作用下引发聚合, 并在化学交联剂或物理交联作用下形成交联网络结构 (见图 4)^[10, 29, 40]。在文物清洁中, 常用的单网络水凝胶有聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)、聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAAm) 等, 它们都表现出比天然多糖类水凝胶更加柔韧的特性, 且对污垢的黏附强度都有显著提升, 从而实现了对于顽固污渍的强力清洁效果。

2) 半互穿网络水凝胶

半互穿网络水凝胶是通过将一种直链或支链聚合物嵌入另一种具有不同性质的聚合物网络中而制成的, 两者之间没有形成化学交联 (见图 4)^[4, 41]。半互穿网络水凝胶对敏感度高的文物基材表现出优异的性能, 如脆弱的纸张和含有少量黏合剂的绘画。由聚甲基丙烯酸羟乙酯 (poly (2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA) 和聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 组成的半互穿网络水凝胶显示出比 PAAm 单网络水凝胶更高的持液性能, 同时保持了良好的力学性能和生物相容性, 从而实现了传统清洁方法无法达到的清洁效果。从流变学角度来看,

半互穿网络水凝胶表现为具有无限弛豫时间的类固体系统。与海绵类似, 它们能够吸收各种流体和溶剂, 而不会显著改变其特性, 并且与传统的增稠剂相比, 它们又可以很容易地从文物表面去除。

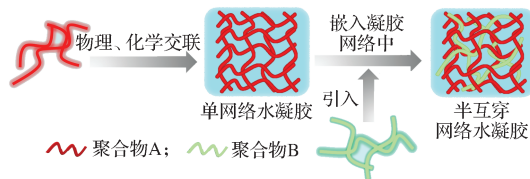


图4 单网络水凝胶和半互穿网络水凝胶结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of single network hydrogel and semi-interpenetrating network hydrogel

2.3.3 其它类水凝胶

为了使水凝胶能有效清洁文物上特殊的污垢, 并在此过程中最大程度地保持文物的完整, 研发人员不断地开发出更多具有特殊结构和性能的水凝胶。

1) 自成型乳液凝胶

自成型乳液凝胶在文物表面涂覆时具有剪切变稀的流变特性, 并在清洁后固化。图 5 是由细菌纤维素 (bacterial cellulose, BC)、琼脂糖 (agarose, AG)、丙烯酰胺 (acrylamide, AM)、乙酸乙酯和碳酸亚丙酯 (ethyl acetate and propylene carbonate, EPAC) 混合后通过“一锅”法制备自成型微乳液凝胶的过程及其结构示意图^[42]。这种水凝胶前体处于高黏性状态, 需用亲脂性清洁溶剂进一步乳化, 以便清洁文物时可自适应地覆盖于文物表面; 随后通过原位聚合形成具有优秀力学性能的微乳液凝胶, 这有助于从文物表面完全去除凝胶, 减少凝胶残留。此外, 在凝胶基质中乳化的清洗溶剂可以在凝胶和文物之间的接触界面处溶解油性污垢并随凝胶一起从文物表面剥离。目前, 自成型微乳液凝胶被认为是一种

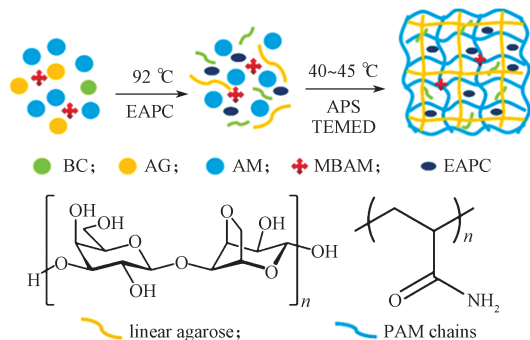


图5 自成型微乳液凝胶的制备和结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of self-shaping microemulsion gels

创新的清洁策略,具有效率高、可控性强、应用范围广、对文物影响小的特点。

2) 静电纺丝复合水凝胶

静电纺丝是一种聚合物加工技术,利用静电力拉伸聚合物溶液形成黏弹性射流。电纺纤维目前广泛应用于传感器、催化系统、储能、结构复合材料和生物医学等领域。通过静电纺丝技术制成的连续微米纤维非织造物具有独特的性能,如互连和开放的孔隙率、高表面积、液体渗透性、优异的柔韧性和力学强度,这使其成为凝胶增强组分的理想材料。图6为静电纺丝制备PVA/PHB-GVL夹层状复合水凝胶的过程及其力-位移曲线^[11]。图6a中,电纺垫充当外部机械阻力层,并在复合水凝胶表面提供微结构;含有清洁溶剂的水凝胶构成核心,而清洁溶剂又通过静电纺丝层的孔隙向材料表面扩散,以发挥其功能。由图6b中PA6,6/PHB-GVL复合水凝胶(A)、PVA/PHB-GVL复合水凝胶(B)和PHB-GVL水凝胶(C)的力-位移曲线可知,复合水凝胶可抵抗8 mm以上的弯曲,尤其是PVA作为外层的复合水凝胶可抵抗高达10 mm的弯曲,而水凝胶在2 mm发生断裂。复合水凝胶能有效控制溶剂释放,同时表现出优异的力学和清洁性能。

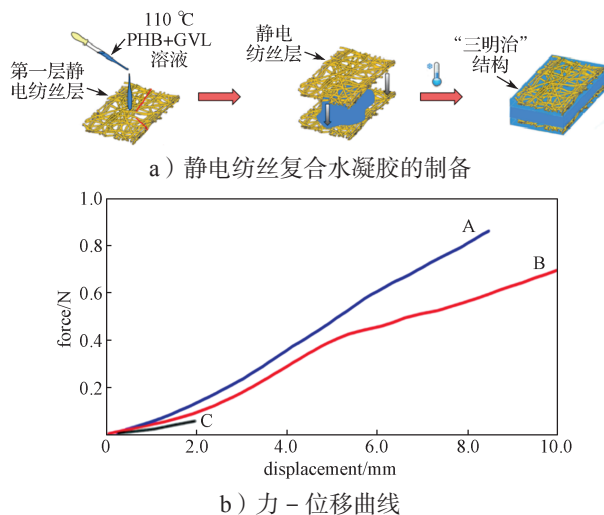


图6 静电纺丝复合水凝胶的制备及性能曲线
Fig. 6 Preparation and performance test of electrospinning composite hydrogel

2.4 表征手段

为了解文物清洁水凝胶的结构,常用的表征手段有扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、小角度X射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)、傅里叶变换红外光谱(fourier

transform infrared spectroscopy, FTIR)、拉曼(Raman)、等。将水凝胶进行冻干处理后,使用铂对其进行喷涂,以增强其导电性能,然后在SEM下可以直接观察到水凝胶网络的孔径大小、形状及分布状况。SAXS则可以更加精准地检测出水凝胶内部孔径的大小,以便清楚了解水凝胶的溶剂释放、持液和清洁性能。流变则可以通过储能模量(G')和损耗模量(G'')的变化说明水凝胶的物理状态和力学性能,由此判定水凝胶的强度是否适合用于文物清洁。除此以外,FTIR与Raman则可以在凝胶表面得到分子结构、分子排列方式及取向的信息,了解水凝胶对文物清洁时发挥作用的基团。

为了更清晰地了解水凝胶的清洁效果和对文物造成的负面影响,在水凝胶材料清洁文物后,需要不同的表征手段对文物进行检测。其中SEM、能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)、光学显微镜、二维红外光谱(2D FTIR)和激光共聚焦(confocal laser scanning microscope, CLSM)等都可以直观观察水凝胶对文物表面的清洁效果。通过光学显微镜、CLSM和SEM在不同放大倍数下观察污垢的清除程度,也能观察到水凝胶在清洁过程中是否对文物造成了破坏、溶胀等负面影响(见图7)^[10, 34]。

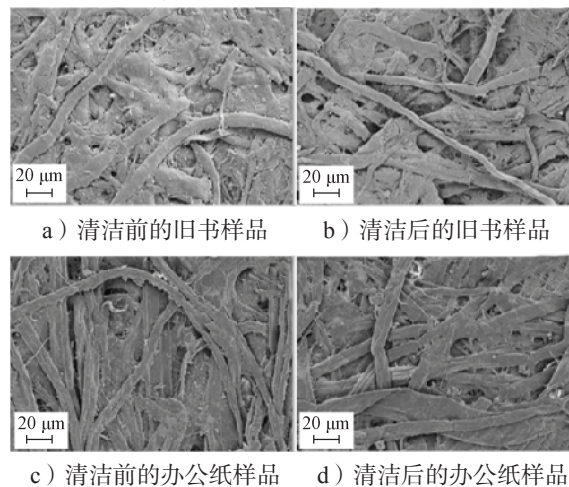


图7 纸质文物清洁前后的SEM图

Fig. 7 SEM images of paper cultural relics before and after cleaning

为进一步验证文物表面的残留状况,使用EDS和2D FTIR对文物表面进行元素和官能团分析,可更加精准地发现残留的污垢(见图8)^[4, 35]。或通过FTIR、Raman得到文物表面的分子结构、分子排列方式及取向的信息,再与代表污垢、文物本体、清洁溶剂和水凝胶相关基团的峰值进行比对,从而验

证水凝胶对文物的清洁效果、破坏及残留情况(见图9)^[10, 40, 43]。X射线衍射(diffraction of X-rays, XRD)则对晶体物质非常敏感,通过对文物表面进行XRD检测,可以在衍射峰图上看到极强的特征峰,从而确定清洁效果。

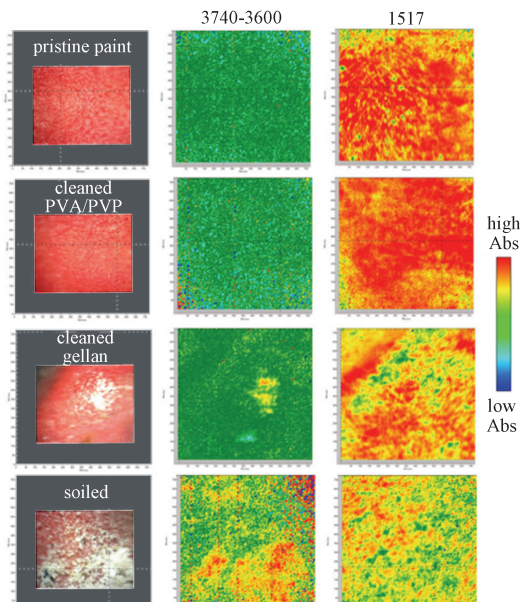
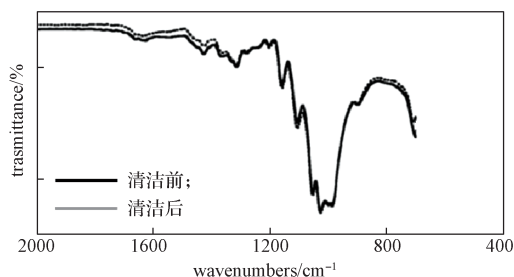


图8 绘画模型样品的2D FTIR成像

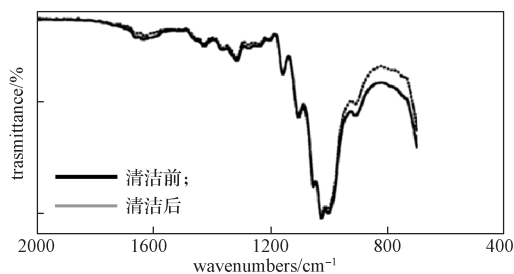
Fig. 8 2D FTIR imaging of painting model samples



彩图



a) 纸张样品1



b) 纸张样品2

图9 文物清洁前后的FTIR光谱

Fig. 9 FTIR spectra of cultural relics before and after cleaning

3 不同文物的清洁需求

近几十年间,研究人员已开发出了多种文物清洁水凝胶:从简单的天然多糖类水凝胶到先进的半互穿网络水凝胶,以及针对结构复杂文物的功能水凝胶。针对文物的不同特点,这些水凝胶在文物清洁方面取得了令人惊喜的效果。

纸质文物由于其脆弱的纤维结构,使用传统湿洗法及干洗法会对文物本身造成破坏,后续还需进行大量的修复工作^[34-35, 44-45]。天然多糖类水凝胶具有优秀的刚性和控制溶剂释放的特性。利用天然多糖类水凝胶对纸张文物进行清洁操作,可减少对文物的损坏。C. Mazzuca等^[46]用结冷水凝胶和水分别对16~19世纪纸张文物进行了清洁测试。在使用结冷水凝胶清洁后,通过SEM及FTIR检测文物表面,结果证明结冷水凝胶不会在纸张上有残留。相比于直接用水浸泡清洗纸张,使用结冷水凝胶清洁后的纸张更加干净且没有膨胀或磨损。除此以外, G. de Filpo等^[47]使用结冷胶搭载氧化锌清洁被真菌污染的纸张,得到了较好的清洁效果(见图10)。R. V. Barrulas等^[36]则通过使用结冷胶和琼脂水凝胶清洁文物,探讨pH对水凝胶去除色素效果的影响,发现琼脂水凝胶在中性pH条件下表现出更高的清洁效率,而结冷胶在pH=6左右表现出较高的清洁效率。



a) 未清洁; b) 使用结冷胶清洁中; c) 清洁后

图10 结冷水凝胶对纸质文物的清洁效果

Fig. 10 Cleaning effect of gellan hydrogel on paper cultural relics

以画布和墙壁为基底的油画具有较高的力学强度,这意味着清洁油画文物时可使用水凝胶的选择性更多。但在清洁过程中要考虑到油画粗糙不平的表面,且表面的有机涂料在清洁过程中容易被溶胀或溶解^[3, 10, 48]。这对清洁水凝胶提出了两点要求:1) 清洁水凝胶要具有可以适应粗糙不平表面的模量,即

柔软性；2) 清洁水凝胶要具有极好的持液性能，可以有效地控制清洁溶剂缓慢释放。先进的半互穿网络水凝胶对此表现出优异的性能^[2,41]。N. Bonelli 等^[4]使用 PVA/PVP 半互穿网络水凝胶和结冷胶对脏污的油画模型进行清洁试验（见图 11）。结冷胶由于其刚性并不能完全黏附在油画表面上，即使 3 次清洁后，也可以清楚地观察到土壤残留物；而 PVA/PVP 水凝胶的应用则得到令人满意的结果，在两次清洁后，已经没有观察到土壤残留物。此外，C. D. Calvano 等^[49]使用 PHEMA/PVP 半互穿网络水凝胶搭载酶去除油画表面的黏结剂，此方法为油画的检查与修复带来了极大的便利。除了半互穿网络水凝胶外，Jia Y. M. 等^[11]制备的静电纺丝复合水凝胶达到了控制溶剂释放的要求，对油画的清洁具有卓越的效果。

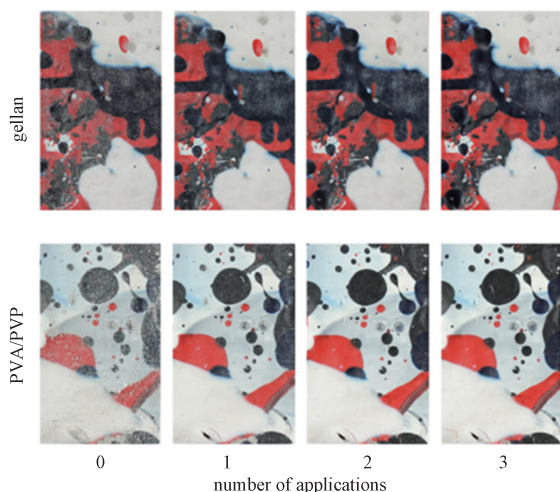


图 11 结冷胶和 PVA/PVP 水凝胶对油画文物的清洁效果
Fig. 11 Cleaning effects of Gellan hydrogel and PVA/PVP hydrogel on oil painting relics

除了纸质文物和油画以外，大多数文物依靠其表面独特的拓扑结构或肋状结构来承载重要的图形和文字信息，如石刻、木雕、金属、瓷器等^[7,9]。V. Stagno 等^[50]使用了 PVA-Borax 水凝胶对石雕及金属雕刻进行了清洁，在一定程度上达到了清洁的目的。然而，在这些文物的缝隙及坑洼处却无法得到令人欣喜的结果。这对水凝胶的柔软性提出了更高的要求。Yang Y. P. 等^[42]提出了使用自成型 Agar/PAAm 微乳液水凝胶的策略。在清洁过程中，该水凝胶可以自适应地覆盖在粗糙的文物表面，同时避免清洁溶剂的不必要扩散，并且原位聚合成双网络水凝胶，易于从文物表面上剥离而不余残留物（见图 12）。自成型 Agar/PAAm 微乳液水凝胶不仅提高了文物清洁操

作的便利性和准确性，而且显示出高效的清洁效果。



a) 石像清洁；b) 铜观音勋章；c) 自成型微乳液水凝胶
图 12 自成型 Agar/PAAm 微乳液水凝胶对石像和金属文物的清洁效果

Fig. 12 Cleaning of stone statues and metal relics by self-shaping microemulsion Agar/PAAm hydrogel

4 展望

水凝胶材料具有高保水性、良好的黏附性以及特殊的力学性能，是一种高效的文物表面清洁材料。相比于传统清洁方法，水凝胶在清洁文物时能避免清洁溶剂的不必要扩散，减少残留的清洁溶剂对文物的损坏。因此，基于水凝胶的文物清洁方案被公认为是安全且高效的方法。但是，开发文物清洁用水凝胶材料还有许多的可能性尚待探索。

1) 研发更多种类优良的水凝胶清洁材料，以满足不同质地、不同类别文物的使用需求。

2) 水凝胶对文物清洁的深度与效率有待提高。文物的清洁不能只停留于表面，还需赋予水凝胶材料更多的功能，以满足文物保护或修复的需要，实现对文物的更长久保护。

3) 建立一个科学的评价体系。目前，使用水凝胶对文物进行清洁时，并没有一个稳定的评价体系，很难判断水凝胶对文物清洁时的污渍消除程度与文物损坏程度。

参考文献：

- [1] 牛贺强，武发思，王丽琴，等. 凝胶材料在文物表面污渍去除中的研究进展 [J]. 应用化学，2021，38(11): 1441-1453.
NIU Heqiang, WU Fasi, WANG Liqin, et al. Research

- Progress of Gel Materials for the Removal of Stains on Cultural Relics Surface[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(11): 1441–1453.
- [2] CHELAZZI D, GIORGI R, BAGLIONI P. Microemulsions, Micelles, and Functional Gels: How Colloids and Soft Matter Preserve Works of Art[J]. Angewandte Chemie, 2018, 57(25): 7296–7303.
 - [3] MASTRANGELO R, CHELAZZI D, POGGI G, et al. Twin-Chain Polymer Hydrogels Based on Poly(Vinyl Alcohol) as New Advanced Tool for the Cleaning of Modern and Contemporary Art[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(13): 7011–7020.
 - [4] BONELLI N, POGGI G, CHELAZZI D, et al. Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Vinyl Pyrrolidone) Hydrogels for the Cleaning of Art[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 339–348.
 - [5] 陈潇俐, 朱庆贵, 张 诺, 等. 书画文物清洗及修复技术选择: 最小干预原则在书画文物修复中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(6): 56–64.
CHEN Xiaoli, ZHU Qinggui, ZHANG Nuo, et al. Technology for Cleaning and Restoration of Painting and Calligraphy Relics: The Application of Minimum Intervention Principle in Paper Conservation[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2017, 29(6): 56–64.
 - [6] OPERAMOLLA A, MAZZUCA C, CAPODIECI L, et al. Toward a Reversible Consolidation of Paper Materials Using Cellulose Nanocrystals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(37): 44972–44982.
 - [7] MANFREDDA N, BUSCAGLIA P, GALLO P, et al. An Ancient Egyptian Multilayered Polychrome Wooden Sculpture Belonging to the Museo Egizio of Torino: Characterization of Painting Materials and Design of Cleaning Processes by Means of Highly Retentive Hydrogels[J]. Coatings, 2021, 11(11): 1335.
 - [8] SHASHOUA Y, ALTERINI M, PASTORELLI G, et al. From Microfibre Cloths to Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels: Conservation Cleaning of Plastics Heritage[J]. Journal of Cultural Heritage, 2021, 52: 38–43.
 - [9] PASSARETTI A, CUVILLIER L, SCIUTTO G, et al. Biologically Derived Gels for the Cleaning of Historical and Artistic Metal Heritage[J]. Applied Sciences, 2021, 11(8): 3405.
 - [10] PENSABENE BUEMI L, PETRUZZELLIS M L, CHELAZZI D, et al. Twin-Chain Polymer Networks Loaded with Nanostructured Fluids for the Selective Removal of a Non-Original Varnish from Picasso's "L'Atelier" at the Peggy Guggenheim Collection, Venice[J]. Heritage Science, 2020, 8(1): 77–93.
 - [11] JIA Y M, SCIUTTO G, MAZZEO R, et al. Organogel Coupled with Microstructured Electrospun Polymeric Nonwovens for the Effective Cleaning of Sensitive Surfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(35): 39620–39629.
 - [12] DIETEMANN P, HIGGITT C, KÄLIN M, et al. Aging and Yellowing of Triterpenoid Resin Varnishes: Influence of Aging Conditions and Resin Composition[J]. Journal of Cultural Heritage, 2009, 10(1): 30–40.
 - [13] FAVARO M, MENDICHI R, OSSOLA F, et al. Evaluation of Polymers for Conservation Treatments of Outdoor Exposed Stone Monuments. Part I: Photo-Oxidative Weathering[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 3083–3096.
 - [14] CHELAZZI D, CHEVALIER A, PIZZORUSSO G, et al. Characterization and Degradation of Poly(Vinyl Acetate)-Based Adhesives for Canvas Paintings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107: 314–320.
 - [15] CARRETTI E, CHELAZZI D, ROCCHIGIANI G, et al. Interactions Between Nanostructured Calcium Hydroxide and Acrylate Copolymers: Implications in Cultural Heritage Conservation[J]. Langmuir, 2013, 29(31): 9881–9890.
 - [16] CARRETTI E, GRASSI S, COSSALTER M, et al. Poly(Vinyl Alcohol)-Borate Hydro/Cosolvent Gels: Viscoelastic Properties, Solubilizing Power, and Application to Art Conservation[J]. Langmuir, 2009, 25(15): 8656–8662.
 - [17] CARRETTI E, FRATINI E, BERTI D, et al. Nanoscience for Art Conservation: Oil-in-Water Microemulsions Embedded in a Polymeric Network for the Cleaning of Works of Art[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(47): 8966–8969.
 - [18] BURDICK J A, MURPHY W L. Moving from Static to Dynamic Complexity in Hydrogel Design[J]. Nature Communications, 2012, 3(1): 1269–1276.
 - [19] SELIKTAR D. Designing Cell-Compatible Hydrogels for Biomedical Applications[J]. Science, 2012, 336(6085): 1124–1128.
 - [20] HOFFMAN A S. Hydrogels for Biomedical Applications[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64: 18–23.
 - [21] ZHANG Y S, KHADEMHOSEINI A. Advances in Engineering Hydrogels[J]. Science, 2017, 356(6337): 36271–36282.
 - [22] GUO H, NAKAJIMA T, HOURDET D, et al.

- Hydrophobic Hydrogels with Fruit-Like Structure and Functions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(25): e1900702.
- [23] ZENG J, CUI S, WANG Q Y, et al. Multi-Layer Temperature-Responsive Hydrogel for Forward-Osmosis Desalination with High Permeable Flux and Fast Water Release[J]. *Desalination*, 2019, 459: 105–113.
- [24] QI X L, SU T, ZHANG M Y, et al. Sustainable, Flexible and Biocompatible Hydrogels Derived from Microbial Polysaccharides with Tailorable Structures for Tissue Engineering[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 237: 116160.
- [25] CÁRDABA I, PORCARELLI L, GALLASTEGUIA, et al. Easy-to-Make Polymer Hydrogels by UV-Curing for the Cleaning of Acrylic Emulsion Paint Films[J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2108–2121.
- [26] XU L J, GAO S, GUO Q R, et al. A Solvent-Exchange Strategy to Regulate Noncovalent Interactions for Strong and Antiswelling Hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(52): e2004579.
- [27] GIRAUDO M V, DI FRANCESCO D, CATOIRA M C, et al. Angiogenic Potential in Biological Hydrogels[J]. *Biomedicines*, 2020, 8(10): 436–451.
- [28] LEONHARDT E E, KANG N R, HAMAD M A, et al. Absorbable Hemostatic Hydrogels Comprising Composites of Sacrificial Templates and Honeycomb-Like Nanofibrous Mats of Chitosan[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2307–2316.
- [29] AL-EMAM E, SOENEN H, CAEN J, et al. Characterization of Polyvinyl Alcohol-Borax/Agarose (PVA-B/AG) Double Network Hydrogel Utilized for the Cleaning of Works of Art[J]. *Heritage Science*, 2020, 8(1): 106–120.
- [30] ARNOTT S, FULMER A, SCOTT W E, et al. The Agarose Double Helix and Its Function in Agarose Gel Structure[J]. *Journal of Molecular Biology*, 1974, 90(2): 269–284.
- [31] BERTASA M, POLI T, RIEDO C, et al. A Study of Non-Bounded/Bounded Water and Water Mobility in Different Agar Gels[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 139: 306–314.
- [32] BERTASA M, CANEVALI C, SANSONETTI A, et al. An In-Depth Study on the Agar Gel Effectiveness for Built Heritage Cleaning[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2021, 47: 12–20.
- [33] OHTSUKA A, WATANABE T. The Network Structure of Gellan Gum Hydrogels Based on the Structural Parameters by the Analysis of the Restricted Diffusion of Water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1996, 30(2/3): 135–140.
- [34] LI H M, SEVERINI L, TITUBANTE M, et al. Gellan Gum Hydrogel as an Aqueous Treatment Method for *Xuan Paper*[J]. *Restaurator*, 2021, 42(1): 37–54.
- [35] DI NAPOLI B, FRANCO S, SEVERINI L, et al. Gellan Gum Microgels as Effective Agents for a Rapid Cleaning of Paper[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(7): 2791–2801.
- [36] BARRULAS R V, NUNES A D, SEQUEIRA S O, et al. Cleaning Fungal Stains on Paper with Hydrogels: The Effect of pH Control[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 152: 104996–105002.
- [37] JAY A J, COLQUHOUN I J, RIDOUT M J, et al. Analysis of Structure and Function of Gellans with Different Substitution Patterns[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(3/4): 179–188.
- [38] 陈劲柏. Gellan 水凝胶在古纸清洁处理中的应用[J]. *国际造纸*, 2015, 34(1): 41–47.
CHEN Jinbai. Gellan Hydrogel as a Powerful Tool in Paper Cleaning Process: A Detailed Study[J]. *Paper and Biomaterials*, 2015, 34(1): 41–47.
- [39] GUL K, GAN R Y, SUN C X, et al. Recent Advances in the Structure, Synthesis, and Applications of Natural Polymeric Hydrogels[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(14): 3817–3832.
- [40] MAZZUCA C, SEVERINI L, DOMENICI F, et al. Polyvinyl Alcohol Based Hydrogels as New Tunable Materials for Application in the Cultural Heritage Field[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 188: 110777–110784.
- [41] DOMINGUES J A L, BONELLI N, GIORGI R, et al. Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating P(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts[J]. *Langmuir*, 2013, 29(8): 2746–2755.
- [42] YANG Y P, LIAN X D, YANG Z X, et al. Self-Shaping Microemulsion Gels for Cultural Relic Cleaning[J]. *Langmuir*, 2021, 37(39): 11474–11483.
- [43] ZOLEO A, ROSSI C, POGGI G, et al. Spotting Aged Dyes on Paper with SERS[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(41): 24070–24076.
- [44] MAZZUCA C, MICHELI L, LETTIERI R, et al. How to Tune a Paper Cleaning Process by Means of Modified Gellan Hydrogels[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 359–367.
- [45] CASOLI A, CREMONESI P, ISCA C, et al. Evaluation of the Effect of Cleaning on the Morphological

- Properties of Ancient Paper Surface[J]. Cellulose, 2013, 20(4): 2027–2043.
- [46] MAZZUCA C, MICHELI L, CARBONE M, et al. Gellan Hydrogel as a Powerful Tool in Paper Cleaning Process: A Detailed Study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 416: 205–211.
- [47] de FILIPO G, PALERMO A M, TOLMINO R, et al. Gellan Gum Hybrid Hydrogels for the Cleaning of Paper Artworks Contaminated with *Aspergillus Versicolor*[J]. Cellulose, 2016, 23(5): 3265–3279.
- [48] CARRETTI E, BONINI M, DEI L, et al. New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(6): 751–760.
- [49] CALVANO C D, RIGANTE E C L, CATALDI T R I, et al. *In Situ* Hydrogel Extraction with Dual-Enzyme Digestion of Proteinaceous Binders: The Key for Reliable Mass Spectrometry Investigations of Artworks[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(15): 10257–10261.
- [50] STAGNO V, CICCOLA A, CURINI R, et al. Non-Invasive Assessment of PVA-Borax Hydrogel Effectiveness in Removing Metal Corrosion Products on Stones by Portable NMR[J]. Gels, 2021, 7(4): 265.
- (责任编辑: 李玉华)

Research Progress of Multifunctional Hydrogels for Cultural Relics Cleaning

DU Jingjing¹, NIE Zhaojun¹, YU Hui³, XU Lijian², XU Jianxiong², CHEN Qiang³

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

3. Wenzhou Institute, University of Chinese Academy of Sciences (Wenzhou Institute of Biomaterials and Engineering), Wenzhou Zhejiang 352001, China)

Abstract: The cleaning and restoration of cultural relics is a delicate and challenging task. Many cultural relics not only have rough and pitted surfaces, but also exhibit strong sensitivity to organic or water-based solvents. Traditional cleaning methods cannot achieve good cleaning results and may even cause damage to cultural relics. Hydrogel materials have attracted the attention of conservation and restoration workers because they can effectively control solvent release and have a good cleaning effect in removing stains on the surface of cultural relics. The characteristics of traditional cleaning methods and hydrogel cleaning methods are compared and analyzed, with the structure and classification of hydrogels summarized, and the actual cultural relics cleaning cases of different types of hydrogels listed. Finally, the current problems and future development trends of hydrogels are proposed.

Keywords: hydrogel; functional hydrogel; cultural relics cleaning; solvent release