

文章编号:1005-1538(2019)02-0001-06

· 研究报告 ·

近现代文献脱酸关键技术集成与应用

张玉芝¹, 张云凤², 张金萍¹, 郑冬青¹, 夏淑冉², 蒋 弼¹

(1. 近现代纸质文献脱酸保护技术文化部重点实验室(南京博物院), 江苏南京 210016; 2. 东南大学, 江苏南京 211102)

摘要: 为解决纸质文献酸化的问题, 针对近现代文献存世量大、保存状况差、酸化严重的现象, 对已有脱酸技术进行优化, 实现了水溶液脱酸-微波干燥-冷冻干燥的规模化集成。每批次的脱酸处理量不少于30本图书, 脱酸后图书pH值和碱储量均有提高, 皱缩率可控。初步构建起规模化脱酸示范技术体系, 并进行集成应用示范, 为大量近现代文献的保护提供技术支撑。

关键词: 近现代文献; 脱酸; 关键技术; 集成; 应用

中图分类号: G264.2 **文献标识码:** A

0 引言

据课题组调研统计, 国家图书馆馆藏民国文献88万余册、南京图书馆馆藏近70万册、上海图书馆馆藏48万册、广东中山图书馆馆藏25万册、吉林省图书馆馆藏19万册、重庆图书馆馆藏近17万册。民国文献存世数量多于古籍, 等级不一, 在保存保管方面也与古籍相去甚远, 主要存在的问题有: 1) 保存环境和保护措施不够, 大量民国文献都裸露放置在非恒温恒湿、不避光、无防尘措施的书库里。书库大多属敞开体系, 对酸性气体、微生物等没有阻断或隔绝作用, 无法延缓纸张酸化; 2) 纸张现状差, 由于特殊的造纸工艺, 民国文献普遍出现了酸化、损毁现象, 整体泛黄, 甚至一触即碎。3) 出版和再利用远远不够, 开发整理速度慢, 难成系统^[1]。

现实工作中, 受经费和其他条件的制约, 为所有民国文献提供恒温恒湿的保管环境不现实; 此外, 数字化整理和出版再利用进展慢。纸质文献酸化已经成为普遍的社会问题, 是困扰图书文博界的第一大难题^[2]。要系统有效地保护和利用民国文献, 必须开发一套安全有效的规模化脱酸设备, 配套成熟易推广的脱酸技术, 方是解决近现代文献酸化问题的行之有效的办法。

根据现实工作需求所开发的规模化脱酸设备是

压差浸泡脱酸系统(图1a)、真空微波预干燥系统(图1b)、真空冷冻稳形干燥系统(图1c)的规模化集成。经系统集成后, 这套设备可以完成每批次不少于30本酸化图书的脱酸。所用的脱酸液主要是由几乎不溶于水的纳米级氧化镁与水在润湿剂的作用下, 经超声波震荡混合配制而成的悬浊液, 脱酸主要依赖于均匀悬浮于水溶液中的纳米氧化镁颗粒, 脱酸流程参见参考文献[3]。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

实验用图书(购于旧书商店, 并保存于南京博物院文保所资料室, 1940—1959年出版)、OT-75(磺基琥珀酸钠盐表面活性剂, 美国亨斯迈 HUNTSMAN 试剂有限公司)、纳米球形 MgO(上海麦克林公司)、聚氧化乙烯(南京奥罗杰复合材料有限公司)、十二烷基硫酸钠(上海凌峰化学试剂有限公司)、纳米二氧化钛(阿拉丁试剂有限公司)、二级纯水(Elix3 纯水仪制得)、压差浸泡系统(南京博物院自制)、真空微波预干燥系统(南京博物院自制)、真空冷冻稳形干燥系统(南京博物院自制)、ORION 3 STAR 台式 pH 计(Thermo 公司)、卧式拉力机(TMI 公司)、共晶点测试仪(台湾研华股份有限公司)、AL204 电子天平(Mettler Toledo)、电子秤(拜杰)。

收稿日期:2018-01-09; 修回日期:2018-05-04

基金项目: 国家科技支撑计划资助(2014BAK09B05), 江苏省文物科研课题资助(2017SK09)

作者简介: 张玉芝(1982—), 女, 2008年硕士毕业于中国药科大学, 馆员, 研究方向为纸质文物保护, E-mail: 524584277@qq.com



(a) 压差浸泡脱酸系统



(b) 真空微波预干燥系统



(c) 真空冷冻稳形干燥系统

图 1 规模化脱酸成套设备

Fig. 1 Set of massive deacidification equipment

1.2 脱酸方法

1.2.1 浸泡方式 常用的浸泡脱酸的方式有:常压浸泡、正压浸泡、负压浸泡。

由于纳米 MgO 颗粒难溶于水,所以在浸泡脱酸的过程中,无论采用常压浸泡还是正压浸泡,脱酸液在进入整本文献纸张时,MgO 被相互贴合的纸张毛细纤维阻挡,虽然整本文献浸泡透湿,但进入文献页面内部的碱性脱酸介质分布不均匀,导致脱酸效果不佳。结合以往的工作^[4-5],最终选择了负压浸泡。

1.2.2 整本文献在浸泡脱酸系统中的摆放方式 有三种放置方法。

1) 水平平放。在浸泡的过程中,纸张页面下沉,自然贴合,页面间缝隙小,纸张纤维间的气体在负压状态下或穿越纸张向上移动或在阻力小的部位逸出,页面间由逸出的气泡形成的空隙不均匀,MgO 粒子易被纸张的毛细纤维阻挡,难以进入纸张纤维内部。

2) 垂直立放。在脱酸浸泡的过程中,纸张在脱酸液中自由舒展,纸张纤维间的气体在负压状态下逐渐逸出,由于气泡的向上移动纸张上端张开,纸张下端在流体压力作用下合拢,不利于脱酸液在纸张内的分布。

3) 书背水平在下,书口水平在上。在脱酸浸泡的过程中,纸张在脱酸液中自由舒展,纸张纤维间的气体在负压状态下逐渐逸出,由书背部纸张纤维释放的气体所形成的小气泡由下而上一边膨胀一边上升,有利于气泡膨胀分离及 MgO 粒子的扩散。

最终筛选 3) 中所述的图书摆放形式。

1.2.3 不同真空抽放次数对脱酸效果的影响 抽真空-放真空是一个缓慢的过程,工作过程中将每 5 min 的抽-放过程记为一次,则 6 次耗时 30 min, 12 次需 60 min, 18 次需 90 min。取 30 本书,研究不同抽放次数对脱酸渗透效果的影响,结果见表 1。

表 1 图书经过不同抽放次数后 pH 值的变化

Table 1 pH value changes after different times of vacuum treatment

pH 值(平均值)	左上	左下	中心	右上	右下
脱酸前	6.08	5.78	5.39	5.83	6.01
6 次	7.22	7.37	7.60	7.45	7.23
12 次	8.85	8.31	8.12	8.60	7.78
18 次	8.55	8.57	9.16	8.77	7.90

从表 1 可看出,经过不同次数的真空抽放,整本书的 pH 值在脱酸后有所提高。综合考虑工作效率,真空抽放 12 次(60 min)基本可达到整本书的脱

酸目的。

1.2.4 真空微波预干燥系统中微波功率的选择 取重量为 300 g 的书本,按上述脱酸工艺(用水做模

拟实验代替脱酸液)进行浸泡,浸泡后的书重量约800 g。根据干燥结束时书本相对含水量为20%~25%进行计算,书本的重量在380 g左右。

计算此过程中的升温速率,即估算此功率全部用来使书本升温的速率,即最大升温速率。

根据公式: $P = 70 \times m \times \Delta t$

式中: P 为微波功率(单位:W), m 为书本的重量(单位:kg), Δt 为每分钟书本的上升温差(单位:℃)。

按以上公式计算,在真空度为10 kPa时,水的沸点小于60℃;在不计水分蒸发所需能量的情况下,书本每分钟的最大升温只有46℃,此升温速率(46℃/min)对控制系统来说是完全可跟踪、可调节的,即书本的温度不会发生跳变,故书本的安全可以保证。

为了验证上述工艺的安全性,进行了大量实验:微波功率1 000 W;按此推算,在干燥后期,其功率

密度约为2.5 W/g;真空度:小于10 kPa;温度值:上限安全温度值设定为65℃;含水率值:设定为20%时,即相对含水率到达20%时,系统自动停止工作。过程完成后,取出书本,并观察书本干燥情况,观察书本是否遭到破坏,验证干燥过程的安全性。

以上述工艺参数,反复进行试验,均没有发现对书本有任何损坏的痕迹。此实验结果说明在最终含水率为20%及以上时,书本对微波功率的敏感性不强。采用微波进行干燥,纸质文献安全性是有保障的。

1.2.5 真空冷冻干燥过程中共晶点的确定 当脱酸后纸质文献微波干燥到相对含水率25%左右,从纸张的形状稳定性和安全性方面考虑,将文献转入真空冷冻干燥来完成后期的干燥工艺。真空冷冻干燥过程在自制的真空冷冻干燥设备中完成,具体参数见表2。

表2 真空冷冻干燥设备性能参数

Table 2 Parameters of vacuum freezing - drying equipment

冷阱温度/℃	极限真空度/Pa	冻干面积/m ²	捕水能力/(kg/24 h)	加热板极限温度/℃
-60	1	2	30	70

物料的冻结过程分为三个阶段:晶核形成阶段、冰晶成长阶段、共晶阶段。在第一阶段里,随着温度下降,物料会慢慢冻结,物料中还存在大量水分,仍有大量自由移动正负离子,电阻值变化不明显;在第二阶段里,随着温度持续下降,物料表面已经开始形成冰晶,物料内部的冰晶也随之增加,自由移动离子的数量减少,电阻值较第一阶段增大趋势明显;在第三阶段里,物料完全冻结,正负离子停止运动,电阻值突然增大,电阻值突然有很大程度的升高的温度即共晶点。

课题研发的几种脱酸液均以纳米氧化镁为主要脱酸成分,考虑到不同纸质文物的受损情况,筛选聚氧化乙烯(PEO)作为纸张的主要加固剂,以纳米二氧化钛配合纳米氧化镁作为主要的抗菌物质,以十二烷基硫酸钠(K12)作为主要清洗剂,配制四种不同成分脱酸液,具体成分见表3。其中1号脱酸液适用于纸张酸化,且纸张的保存现状良好的情况;2号脱酸液则适用于需要进行脱酸、抑菌及耐光老化处理的纸张;3号脱酸液具有比较好的去污、清洗能力,适用于有霉斑、油斑、红墨迹、茶渍和锈斑等病害的酸化纸张;4号脱酸液中的聚氧化乙烯是一种纸张加固剂,适用于纸张强度较差的酸化纸张。

表3 4种脱酸液成分

Table 3 Compositions of four deacidification solutions

编号	脱酸液成分
1号	纳米氧化镁,水
2号	纳米氧化镁,纳米二氧化钛,水
3号	纳米氧化镁,十二烷基硫酸钠,水
4号	纳米氧化镁,聚氧化乙烯,水

经测定,上述4种不同组方的脱酸液的共晶点结果见图2。

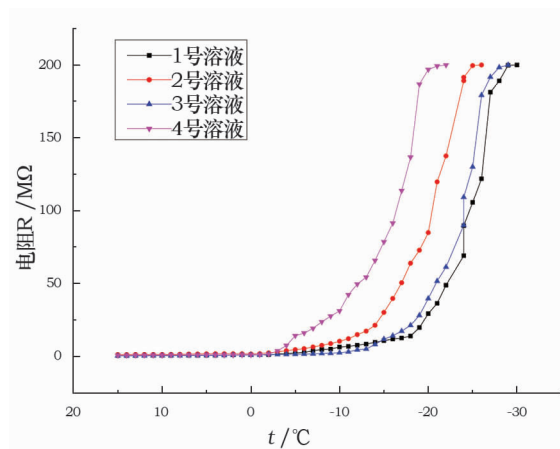


图2 4种脱酸液温度-电阻变化曲线

Fig. 2 Temperature - resistance changes of four deacidification solutions

分析 4 种溶液的温度 - 电阻变化曲线,从图中可以发现在某一温度区间电阻值有明显的突升,这里以电阻变化率达到 $50 \text{ M}\Omega/\text{C}$ 的温度区间作为共晶区,并确定共晶区的上限温度为共晶点,则得到 4 种脱酸液的共晶点如表 4 所示。

表 4 4 种脱酸液共晶点

溶液	1 号	2 号	3 号	4 号
共晶点温度/ $^{\circ}\text{C}$	-27	-22	-25	-19

1.2.6 真空冷冻干燥的系统参数确定 冷冻干燥

过程中,纸质文献厚度、加热板温度和干燥室真空度对冻干时间均会产生影响,纸质文献越厚则所需时间越长,加热板温度越高则时间越短,真空室压力越小所需的时间越短。

根据冻干机性能和纸质文献的物理特性,加热板温度选取 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$;纸质文献厚度选取 7 mm 、 14 mm 、 32 mm ;干燥室压力选取 $10\sim 20\text{ Pa}$ 、 $20\sim 30\text{ Pa}$ 、 $30\sim 40\text{ Pa}$ 。以纸张皱缩率(浸泡后纸张面积的变化值与纸张原来面积的比率)、冻干时间和含水率为评价指标,采用 $L_9(3^4)$ 正交实验进行因素分析,正交试验因数水平表见表 5,试验结果见表 6。

表 5 正交试验因素水平表

Table 5 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	加热板温度 A/ $^{\circ}\text{C}$	纸质文献厚度 B/mm	真空度 C/Pa
1	35	7	10~20
2	25	14	20~30
3	15	32	30~40

表 6 $L_9(3^4)$ 正交实验表

Table 6 $L_9(3^4)$ orthogonal experiment arrangement

试验编号	A	B	C	皱缩率/%	冻干时间/h	含水率/%
1	1(35)	1(7)	1(10~20)	3.2	55	3.2
2	1(35)	2(14)	2(20~30)	5.5	116	4.1
3	1(35)	3(32)	3(30~40)	6.4	157	5.1
4	2(25)	2(14)	3(30~40)	4.3	152	4.3
5	2(25)	3(32)	1(10~20)	4.9	168	4.9
6	2(25)	1(7)	2(20~30)	2.8	68	3.1
7	3(15)	3(32)	2(20~30)	4.5	210	4.3
8	3(15)	1(7)	3(30~40)	2.5	88	2.9
9	3(15)	2(14)	1(10~20)	3.8	160	3.2
冻干品质	k_1	5.0	2.8	4.0		
	k_2	4.0	4.5	4.3		
	k_3	3.6	5.3	4.4		
	R	1.4	2.5	0.4		
冻干时间	k_1	109.3	70.3	127.7		
	k_2	129.3	142.7	131.3		
	k_3	152.7	178.3	132.3		
	R	43.4	108.0	4.6		
含水率	k_1	4.2	3.1	3.8		
	k_2	4.1	3.9	3.8		
	k_3	3.5	4.8	4.1		
	R	0.7	1.7	0.3		

以皱缩率小于 5% 为标准,即在保证纸质文献冻干品质的情况下,适当地提高温度以提高干燥效率。由表 5 可知当温度低于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,皱缩率接近 5%,当

温度继续升高,不同厚度的纸质文献皱缩率均有提高,不满足冻干品质的要求。因此最佳加热板温度确定为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。以冻干品质为指标,确定纸质文献厚度

为7 mm,真空室压力为10~20 Pa的实验方案最好。

2 结果与讨论

为保证试验数据准确而全面,选用资料室中30本图书(pH值3.50~6.50,编号1~30),称量,采用自制的成套脱酸设备,使用表3所示的1号脱酸液,

30本书经浸泡脱酸-真空微波干燥-冷冻干燥处理,挑选其中厚度大、重量足的10本书(图书序号为:10、11、13、14、15、17、19、21、27、29)进行测试。实验开始前,留取部分纸张作为空白样,经72 h干热老化后,验证纸张的pH值、碱储量、抗张强度的变化^[6-8],结果见表7。

表7 脱酸前后图书对比

Table 7 Comparisons of books before and after deacidification treatment

书名	状态	重量/g	pH 平均值		碱储量 CaCO ₃ 计/%		抗张强度/kN·m ⁻¹	
			老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
10 《草明的短篇小说集》	脱酸前	273.5	4.10	4.05	-	-	0.827	0.814
	脱酸后	276.8	8.37	8.33	2.49	2.12	0.920	0.884
11 《致泉水去的道路》	脱酸前	232.1	4.19	4.12	-	-	1.000	0.974
	脱酸后	236.5	8.40	8.36	2.54	2.47	1.187	1.168
13 《孙中山选集》	脱酸前	361.2	4.54	4.60	-	-	1.352	1.130
	脱酸后	366.5	7.98	7.85	2.88	2.62	1.526	1.424
14 《米特里亚珂珂雨》	脱酸前	191.3	4.55	4.21	-	-	1.463	1.362
	脱酸后	194.6	9.20	9.14	2.56	2.52	1.748	1.636
15 《无线电物理学导论》	脱酸前	296.0	4.50	4.76	-	-	1.930	1.743
	脱酸后	299.7	8.07	8.02	2.95	2.67	2.238	1.867
17 《电子管在实验物理中的应用》	脱酸前	250.0	5.54	4.89	-	-	0.859	0.842
	脱酸后	253.8	8.81	8.73	2.35	2.32	1.018	1.027
19 《人体解剖学下册》	脱酸前	266.5	4.36	4.55	-	-	1.351	1.240
	脱酸后	262.9	7.49	7.33	2.54	2.42	1.555	1.440
21 《世界人民和平大会》	脱酸前	216.0	4.33	4.46	-	-	1.167	1.152
	脱酸后	218.6	8.56	8.35	2.92	2.56	1.275	0.902
27 《戊戌变化人物传稿》	脱酸前	187.5	6.30	5.80	-	-	0.750	0.730
	脱酸后	188.9	8.88	8.63	2.44	2.32	0.886	0.866
29 《实用治疗概要》	脱酸前	199.0	3.80	3.54	-	-	0.614	0.602
	脱酸后	202.1	7.85	7.81	2.31	2.14	0.656	0.655

从表7可以看出,脱酸后的图书放在恒温恒湿实验室,在温度为(23±1)℃,相对湿度为(50±2)%的环境中稳定放置72 h,图书重量略有增加;pH值的测定采用五点法(左上、右上、中心点、左下、右下),最后将平均值列入上述表格,可以看出经这整套的脱酸系统脱酸后,pH值有较大幅度的提高;以CaCO₃计,碱储量老化前后均大于2.0%,纸张稳定性好。

3 结论

针对近现代文献存量巨大、酸化日益严重、历史文化资源面临断层的严峻形势,从完整、全面、科学地保护中华民族文化资源的高度,在自有研究基础上,开展近现代文献脱酸关键技术的研究与开发。

根据规模化脱酸的需要,研制出相应的浸泡脱

酸工艺、微波预干燥工艺、真空冷冻干燥工艺,通过系统的技术优化集成,研制出适宜推广应用的脱酸成套系统。经初步验证,图书经脱酸设备集成处理后,pH值有所提高,碱储量相对稳定,纸张品质良好,值得推广应用。

参考文献:

- [1] 张金萍. 近现代文献酸化危机与防治思考[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(增刊): 95-99.
ZHANG Jinping. Thoughts on acidification crisis and prevention of modern literature[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008, 20(Suppl): 95-99.
- [2] 郑冬青, 张金萍, 陈潇俐, 等. 整本图书水溶液法脱酸研究[J]. 中国造纸, 2009, 28(10): 34-37.
ZHENG Dongqing, ZHANG Jinping, CHEN Xiaoli, et al. Deacidification of a whole book without debinding by immersion

- [J]. *China Pulp & Paper*, 2009, **28**(10): 34–37.
- [3] 于书大, 张金萍, 郑冬青, 等. 图书脱酸保护研究[J]. *中国造纸*, 2016, **35**(11): 14–18.
YU Shuda, ZHANG Jinping, ZHENG Dongqing, *et al.* Research on deacidification conservation of books[J]. *China Pulp & Paper*, 2016, **35**(11): 14–18.
- [4] 顾宇, 李超, 张金萍, 等. 真空微波-冷冻联合干燥在民国文献脱酸中的应用研究[J]. *南京师范大学学报(工程技术版)*, 2015, **15**(1): 49–54.
GU Yu, LI Chao, ZHANG Jinping, *et al.* Study on application of microwave assisted vacuum freeze drying in the deacidification of paper literature [J]. *Journal of Nanjing Normal University (Engineering and Technology Edition)*, 2015, **15**(1): 49–54.
- [5] 侯赫男, 李超, 顾宇, 等. 预冻方式对脱酸图书冻干效果的影响研究[J]. *制冷学报*, 2017, **38**(2): 102–108.
HOU Henan, LI Chao, GU Yu, *et al.* Effects of different pre-freezing methods on the drying quality of books processed by aquatic deacidification[J]. *Journal of Refrigeration*, 2017, **38**(2): 102–108.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板 表面 pH 的测定: GB/T 13528—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 11.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Paper and board – determination of surface pH: GB/T 13528—2015 [S]. Beijing: China Standards Press, 2015: 11.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板 碱储量的测定: GB/T 24998—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 11.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Paper and board – determination of alkali reserve: GB/T 24998—2010 [S]. Beijing: China Standards Press, 2015: 11.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板 抗张强度的测定: GB/T 12914—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 12.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Paper and board – determination of tensile properties: GB/T 12914—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008: 12.

Integration and application of key technologies for deacidification of neoteric and modern literature

ZHANG Yuzhi¹, ZHANG Yunfeng², ZHANG Jinping¹, ZHENG Dongqing¹, XIA Shuran², JIANG Bi¹

(1. Key Laboratory of Paper Literature Deacidification Conservation in Neoteric and Modern China (Nanjing Museum),
Ministry of Cultures, Nanjing 210016, China; 2. Southeast University, Nanjing 211102, China)

Abstract: Considering the huge quantity, poor storage conditions and severe acidification of neoteric and modern paper literature in China, we sought to optimize the existing deacidification technologies of Nanjing Museum, and to integrate aquatic solution deacidification, microwave drying and freeze-drying technologies massively. At least 30 books were deacidified in each batch. After deacidification, the pH values and alkaline reserves were both improved and the paper shrinkage rate was controllable. A preliminary system that incorporates both the technology and demonstration of it for massive deacidification has been created in order to provide technical support for the conservation of the huge amount of neoteric and modern paper literature.

Key words: Neoteric and modern literature; Deacidification; Key technologies; Integration; Application

(责任编辑 潘小伦)