

文章编号:1005-1538(2018)01-0100-06

整本图书智能化脱酸工艺的初步研究

张玉芝¹, 夏淑冉², 张金萍¹, 郑冬青¹, 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: 针对酸化文献的纸张特点和水溶液脱酸法的利弊, 研制开发一套文献智能化脱酸保护设备尤为必要, 研制开发的文献智能化脱酸保护技术, 可以实现自动流量调节、自动喷涂并辅以自动翻页技术, 在实现脱酸的同时对纸质文献进行保护。为达到理想的脱酸效果, 需严格控制脱酸过程, 最后确定: 对 pH 在 5 以下的图书, 应控制脱酸液质量分数为 5%, 恒流泵输送流速为 10 mL/min, 压缩机气流压力为 0.16 MPa 时喷涂效果最好。脱酸后的纸样, 采用纸张性能、碱性物质残留、纸张疏水性能、碱性粒子分布情况等评判脱酸效果, 均证实该智能化脱酸方法安全、有效。

关键词: 整本图书; 自动翻页; 喷涂; 智能化脱酸

中图分类号: G264.2 **文献标识码:** A

0 引言

以纸张作为载体的文物图书、文献、档案、报刊等作为记载人文历史、延续文化精华的珍贵产物, 是人类重要的文化遗产。随着时间的流逝, 采用手工纸为载体的图书、档案历经千年仍能留传于世, 而用机械纸为载体的图书却不断脆化、粉化, 这都是纸张的酸化所引起的。

中国纸张酸化的形势非常严峻, 全国几乎所有的图书馆、档案馆、博物馆都存在纸张酸化的问题, 特别是民国文献尤为明显^[1,2]。引起纸张脆化、粉化的主要原因是纸张含酸量的增加, 即 pH 值的下降。机械纸中酸的来源有四方面: 1) 制浆过程中残留的; 2) 添加施胶剂时带入的; 3) 酸性写印色料中所带的酸; 4) 污染环境中的酸性气体^[3]。其中前两种因素为主要原因。

水溶液脱酸法不存在易燃易爆的问题, 对环境安全, 对操作人员友好, 便于在图书馆、档案馆、博物馆推广。但已有文献证明^[4], 纸张中引入大量的水分, 容易引起纸张凹凸不平, 出现皱缩、粘连等不良现象。同时, 由于水的表面张力较大, 纳米脱酸颗粒在书中沉降不均匀, 采用五点法(左上、左下, 中心点、右上、右下)测定脱酸后纸张 pH 值, 五点间差值

大于 1.0。因此, 针对酸化文献的纸张特点和水溶液脱酸法的利弊, 研制开发一套文献智能化脱酸保护设备尤为必要, 该设备可以实现自动流量调节、自动喷涂并辅以自动翻页技术, 在实现脱酸的同时也对纸质文献进行了很好的保护。

1 脱酸前准备

1.1 材料

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, 1950—1959 年出版)、OT-75(磺基琥珀酸钠盐表面活性剂, 美国亨斯迈 HUNTS-MAN 试剂有限公司)、纳米球形 MgO(上海麦克林公司)、二级纯水(Elix3 纯水仪制得)。

1.2 仪器设备

ORION 3 star 台式 pH 计(Thermo 公司)、YZ15 恒流泵(保定纳通恒流泵有限公司)、耐折度仪(TMI 公司)、卧式拉力机(TMI 公司)、自动翻页机(南京博物院自制)、SHA-C 恒温振荡器(常州国华电器有限公司)、纸张透气度仪(L&W 公司)、纸张微波水份测试仪(L&W 公司)、DRK 白度仪(济南德瑞克公司)、WAC 空气压缩机(北京威尔雅宝科贸有限公司)、撕裂度仪(TMI 公司)、DAT 动态接触角测定仪(TMI 公司)、电子扫描显微镜(日本日立公司)。

收稿日期:2016-11-04; 修回日期:2017-06-13

基金项目:国家科技支撑计划资助(2014BAK09B05)

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

1.3 脱酸液的配制

脱酸液的配制:采用 MgO 做为脱酸介质,其中加入质量分数 1% 的 OT-75 作为润湿剂、助悬剂,采用超纯水配制而成。

由于 MgO 脱酸液是一种混悬液,随着时间的变化,混合溶液中的碱性脱酸介质会发生沉降。由于浓度的不稳定,在雾化喷涂期间,脱酸液均放置于振荡器中,维持其稳定状态。

脱酸工作开始后,恒流泵将脱酸液泵入流量计,配有过滤装置的流量计,可动态测控脱酸液的用量,经分配后的脱酸液被传送至雾化喷头处,并在压缩空气作用下雾化,随后脱酸液均匀喷涂分散在纸张表面。整个脱酸系统处于封闭状态,脱酸设备体系中配有负压抽吸系统,用于回收飘散的脱酸液。脱酸液通过恒流泵输送至喷雾处,空气压缩机提供的压缩空气是脱酸液的载体。试验过程中,通过喷雾装置形成的雾化脱酸液的脱酸能力会随脱酸液浓度、恒流泵输送流速、雾化气压变化而发生变化。智能化纸质文献脱酸设备见图 1。



图1 智能化纸质文献脱酸设备

Fig.1 Automated deacidification equipment of paper literature

1.4 酸化图书样本

试验中采用的酸化图书为 20 世纪 50 年代的机械纸;纸张尺寸为 20.4cm × 13.9cm × 1.4cm;纸张定量为 55.24g/m²;纸张未喷涂脱酸液前相对含水率为 7.2%;纸张 pH 值为 4.5。

1.5 脱酸效果评估

通过对整本书进行正反喷涂各一次,拟达到的

理想脱酸效果如下:纸张的 7.0 < pH < 9.5,碱残留量不少于 1.0% (以 CaCO₃ 计),整本书 pH 均匀,测试点间的 pH 差值小于 1.0。

2 脱酸参数选择

2.1 脱酸液浓度选择

一方面,被喷涂脱酸液的纸张不能过于潮湿。若过于潮湿,则会导致纸张软弱无力,自动翻页机不能正常拾取纸张进行翻页,所以要求脱酸液的浓度不能太低。另一方面,被喷涂脱酸液的纸张外观、颜色的改变在可控范围内。因为脱酸介质基本不溶于水,如果脱酸液浓度过高,纸张表面沉降过多的脱酸液,将导致纸张表面变白,严重的将显现白色斑点(图 2)。适宜的脱酸液浓度有利于脱酸液的均匀分布。

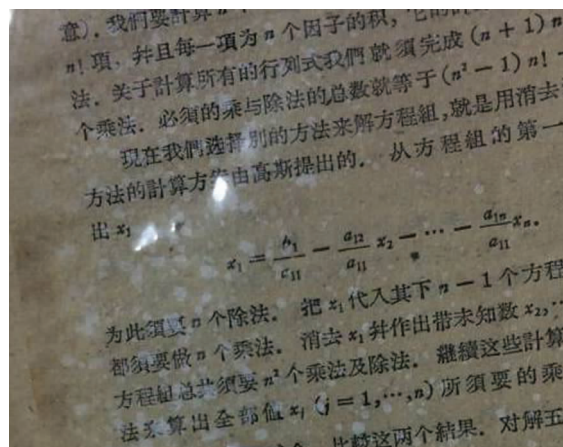


图2 白色斑点

Fig.2 White spots

在这两种因素制约下,选择了脱酸液质量分数为 1%、3%、5%、7%、9% 进行试验。试验证明,采用正反两面各喷涂一次的脱酸方法,当脱酸液质量分数为 1% 或 3% 时,不能满足 1.5 节所述脱酸要求;而当脱酸液质量分数为 7% 或 9% 时,虽满足了脱酸要求但纸面有白色斑点,不予采用。当脱酸液质量分数为 5% 时,满足脱酸要求,同时纸张不会出现白色斑点。

2.2 蠕动泵所输送流量的选择

要满足酸化纸张的脱酸要求,需要蠕动泵输送一定的脱酸液。一方面,如果脱酸液输送流量不足,为达到脱酸要求,则需延长喷涂时间,这将直接影响脱酸的效率;另一方面,若所输送的脱酸液流量较大,为满足脱酸需要,需控制喷涂的时间较短,对机械运行的响应要求较高。针对恒流泵所输送流量,

设置了3个梯度,即8、10、12 mL/min,结果表明:当恒流泵所输送流量为10 mL/min时较科学合理。

2.3 气流压力的确定

空气压缩机所提供的压缩空气使得脱酸液得以雾化,所提供的气流压力为0.10 MPa时,脱酸液自喷嘴喷出时粒子较大,分散不佳,易在纸张表面易形成不均匀的白色斑点,如图2所示。气流压力为0.20 MPa时,脱酸液粒子小且雾化均匀性好,脱酸粒子悬浮于空气中,不易沉降,使得短时间纸张表面沉降的脱酸液量不能满足脱酸要求。当气流压力为0.16 MPa时,粒子大小适宜且均匀性好。综合各方

面因素,选择空气压缩机所的气流压力在0.16 MPa时比较科学合理。

分析纸张白色斑点形成的原因有:1) MgO 粒子难溶于水,分散性较差;2) 脱酸液的雾化程度小,若高压气源提供的气流压力过小,则脱酸液雾化程度低,喷涂液滴很大。综合这两个指标,将脱酸液的浓度与气流压力做交叉试验,检验纸张是否会出现白斑。

每次采用5页酸化纸张进行试验,若其中一张纸出现白色斑点,则断定为阳性(+),否则为阴性(-),具体实验结果见表1。

表1 不同脱酸液质量分数与气流压力交叉作用下的纸张状态

Table 1 Paper situations under cross effects of different mass fractions and air pressures

气流压力/MPa	纸张状态				
	1% 脱酸液	3% 脱酸液	5% 脱酸液	7% 脱酸液	9% 脱酸液
0.10	-	+	+	+	+
0.16	-	-	-	+	+
0.20	-	-	-	-	-

由表1可知,在低气流压力(0.1 MPa)条件下, MgO 质量分数大于3%时会出现白色斑点现象;在0.16 MPa条件下,大于5%时会出现白色斑点;在0.2 MPa条件下,不会出现白色斑点,但气流会将脱酸液吹散,造成pH值和碱残留量单次喷涂情况下不合格,重复喷涂2次或以上能满足脱酸要求,脱酸成本较高,脱酸周期延长。

理想的脱酸要同时满足pH、碱残留量、不出现

白斑、低成本等条件。综合以上最后确定喷雾脱酸的参数如下:脱酸液质量分数为5%,恒流泵输送流速为10 mL/min,压缩机气流压力为0.16 MPa。

3 脱酸效果评价

将1.4中所述的图书采用这种喷涂方案进行脱酸,并参照相关标准^[5-9]进行纸张性能测试,结果见表2。

表2 喷涂前后纸张性能参数变化

Table 2 Parameters changes before and after spraying treatment

序号	测试项目	脱酸前	脱酸后	备注
1	pH值	4.50	9.21	10组平均值
2	碱残留/%	/	4.7	以CaCO ₃ 计,6组平均值
3	白度 R ₄₅₇ R _X R _Y R _Z	38.37 52.92, 49.05, 34.70	41.92 57.50, 54.26, 39.90	6组平均值 6组平均值
4	抗张强度/kN·m ⁻¹	0.80	1.44	10组平均值
5	耐折度/次	5.2	12.6	10组平均值
6	撕裂度/mN	174	184	10组平均值
7	水分/%	7.2	7.3	10组平均值
8	透气率/(μm·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	7.29	7.03	10组平均值

从表2可以看出,经雾化喷涂后,纸张的pH升高,碱残留合格,纸张性能(抗张强度、耐折度、撕裂

度)增强。由于纸张吸附了MgO颗粒,而且这些碱性颗粒在纸张纤维间分布较好,造成纸张透气率下

降。纸张颜色变白,这也与 MgO 颗粒的沉降有关。其中,pH 值为重点检测项目,举例说明具体的检测过程及结果见表 3。

表 3 脱酸后 pH 值情况

Table 3 pH value changes after deacidification

页码	pH 值				
	左上	左下	中	右上	右下
40 页	8.37	8.90	9.26	8.96	9.25
201 页	9.47	9.42	9.16	9.42	9.22
323 页	9.33	9.38	9.34	9.24	9.39

通过表 3 可见,脱酸后纸张的 pH 值有显著提高,而且整页纸张的 pH 值均匀,没有出现各测试点间 pH 差值大于 1.0 的情况,喷涂效果理想。

将脱酸前后的纸张放置于恒温恒湿实验室(温度:(23±1)℃,相对湿度:(50±2)%的环境中),稳定 72h 后,采用 DAT 动态接触角测定仪测定纸张的接触角随时间的变化(图 3),喷雾脱酸前后的纸样均 6 组,每组测试点 8 个,记录平均值。

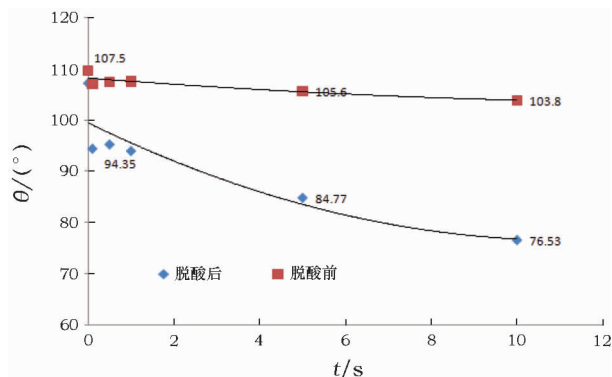
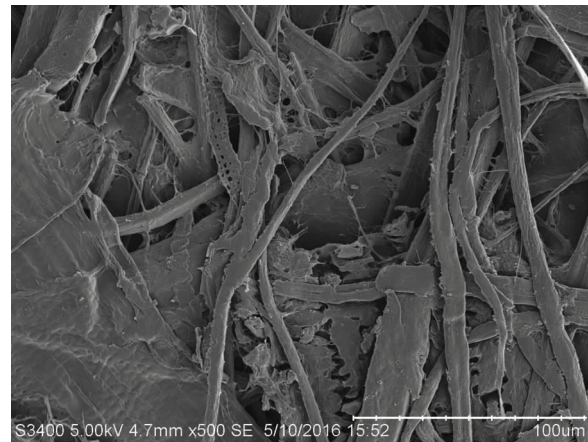


图 3 纸张接触角随时间的变化情况
Fig.3 Contact angle changes over time

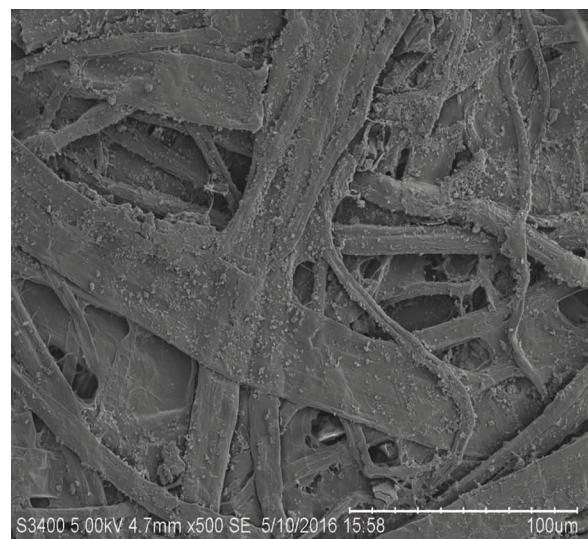
通过图 3 可以看出,纸张的接触角在脱酸后降低,这与脱酸液中添加了 OT-75 有直接联系,但接触角的这种变化并没有影响纸张的性能^[10],对纸张是科学安全的。同时,水自身的表面张力比较大,加入 OT-75 后,接触角降低,表面张力减弱,有利于 MgO 粒子在纸张表面的附着、沉降。

为更好地观察脱酸效果,将脱酸前后的样品用电子扫描显微镜进行了分析,具体见图 4,并进行了 X 射线能谱仪分析,见图 5。

由扫描电镜的结果表明:脱酸液的粒子在纸张纤维中分散均匀性好。由图 5(b)和图 5(c)对比可知,喷涂后纸张中的 Mg 含量极大提高,这是由于 MgO 的增多引起。这些残留在纸张纤维间的碱性

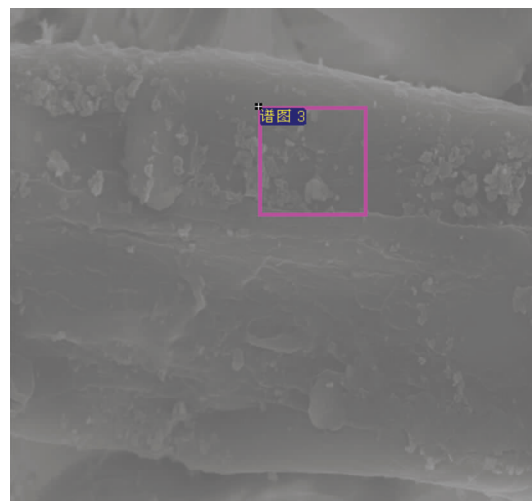


(a) 脱酸前纸张纤维状态

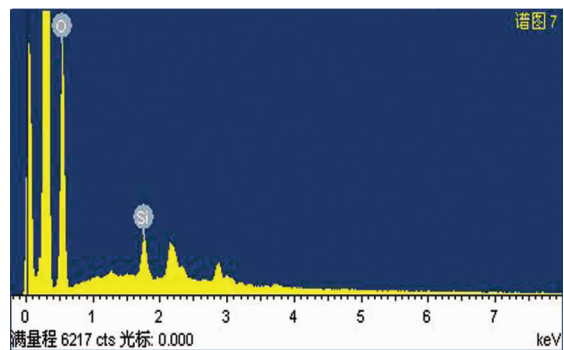


(b) 脱酸后纸张纤维状态

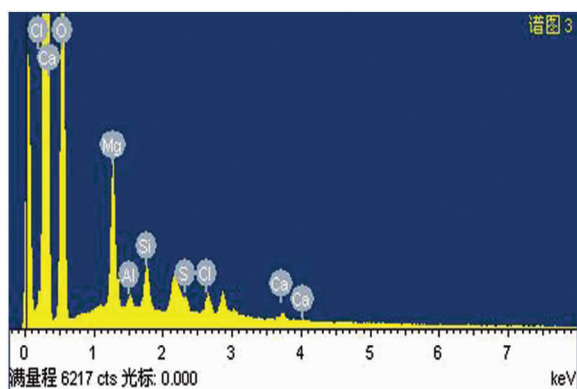
图 4 脱酸前、后纸张纤维状态
Fig.4 Fibers situation before and after deacidification



(a) 扫描电镜取样点



(b) 脱酸前纸张能谱



(c) 脱酸后的能谱分析

图5 扫描电镜取样及脱酸前后纸张能谱分析

Fig. 5 Sampling and EDS before and after deacidification

粒子可以进一步的对抗外界和纸张自身产生的酸性物质,保持纸张性能在较长的一段时间内处于稳定状态。

将脱酸后的图书拍照(图6)可知,喷涂后纸张并没有发生变形、卷曲等变化。仅在封面有少许白色粉末残留,采用物理方法擦除即可。

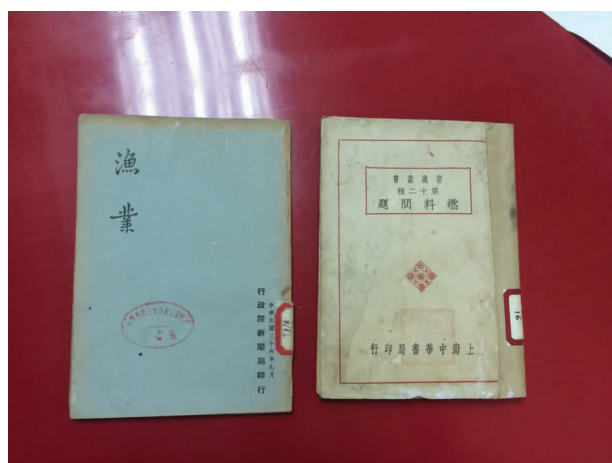


图6 脱酸后图书状态

Fig. 6 Books situation after deacidification

4 结论

智能化脱酸过程充分利用了水溶液的安全性高、操作简单的优点,同时避免出现纸张变形、卷曲、皱缩、晕色等情况,是一种安全、高效的脱酸手段。

文中的酸化图书的 pH 在 4.5 左右,理想的脱酸要同时满足 pH、碱残留量、不出现白色斑点、低成本等条件,本实验最后确定喷雾脱酸的参数如下:脱酸液质量分数为 5%,恒流泵输送流速为 10mL/min,压缩机气流压力为 0.16MPa,从而达到了比较理想的脱酸效果。但针对酸化情况不同的图书,需调整具体参数。

参考文献:

- [1] 李景仁,周崇润. 中国古籍文献的酸化与防酸化[J]. 中国图书馆学报,2002(5):80-83.
LI Jing-ren, ZHOU Chong-run. Acidification and anti-acidification of China ancient literatures[J]. Journal of the Library Science in China,2002(5):80-83.
- [2] 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 Jin-ping. Thoughts on acidification crisis and prevention of modern literature[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008,20(Suppl):95-97.
- [3] 田周玲. 文献用纸脱酸方法之分析[J]. 图书馆工作与研究,2009(9):72-74.
TIAN Zhou-ling. Analysis of deacidification methods on literature papers[J]. Work and Research of Library, 2009(9):72-74.
- [4] 郑冬青,张金萍,陈潇俐,等. 整本书水溶液法脱酸研究[J]. 中国造纸,2009,28(3):36-38.
ZHENG Dong-qing, ZHANG Jin-ping, CHEN Xiao-li, et al. Deacidification of the whole book without separation by immersion[J]. China Pulp & Paper,2009,28(3):36-38.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板表面 pH 值的测定法: GB/T 13528—2015[S]. 北京:中国标准出版社,2015:11.
Standardization Administration of PRC. Paper and board determination of surface pH:GB/T 13528—2015[S]. Beijing: China Standards Press,2015:11.
- [6] 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.
Standardization Administration of PRC. Paper and board determination of alkali reserve: GB/T 24998—2010[S]. Beijing: China Standards Press,2015:11.
- [7] 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.
Standardization Administration of PRC. Paper and board determination of tensile properties: GB/T 12914—2008[S]. Beijing: China Standards Press,2008:12.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板撕裂度的测定: GB/T

- 455—2002[S].北京:中国标准出版社,2015:11.
Standardization administration of PRC. Paper and board determination of tearing resistance: GB/T 455—2002[S]. Beijing: China Standards Press,2015:11.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板耐折度的测定:GB/T 457—2008[S].北京:中国标准出版社,2015:11.
Standardization Administration of PRC. Paper and board determination of folding endurance: GB/T 457—2008[S]. Beijing: China Standards Press,2015:11.
- [10] 张玉芝,张金萍,云悦,等. 几种脱酸润湿剂对纸张性能影响的研究[J]. 中国造纸,2016,35(5):35-38.
ZHANG Yu-zhi, ZHANG Jin-ping, YUN Yue, *et al.* Effects of wetting agents on paper properties[J]. China Pulp & Paper, 2016,35(5):35-38.

Research on automated deacidification technology used for acidified whole books

ZHANG Yu-zhi¹, XIA Shu-ran², ZHANG Jin-ping¹, ZHENG Dong-qing¹, JIANG Bi¹

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

Abstract: Considering acidification of literature paper and the drawbacks of traditional deacidification methods, we developed a set of automated literature deacidification technologies to automatically process the procedures. The process includes controlled automatic spraying and automatic page-turning. The process is an ideal conservation method and a good deacidification method. The deacidification process was strictly controlled in order to achieve ideal effects. The optimum parameters for books having a pH below 5 were set as follows: 1) the mass concentration of nano-particulate magnesium oxide was 5%; 2) the pump output flow rate was 10 mL/min and; 3) the air pressure was 0.16 Mpa. The paper properties, residual alkalinity, waterproof characters and particle distribution on the paper after deacidification treatment were tested to evaluate the deacidification method. The results show that the automated deacidification method we developed is safe and effective.

Key words: Whole books; Automatic page-turning; Spraying; Automated deacidification

(责任编辑 马江丽)