

文章编号:1005-1538(2015)02-0047-05

# 不同年代凸版纸脱酸前后耐久性的比较

童丽媛<sup>1</sup>, 鲁钢<sup>1</sup>, 孙大东<sup>1</sup>, 张金萍<sup>2</sup>, 郑冬青<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学, 江苏南京 210009; 2. 纸质文物保护国家文物局重点科研基地, 南京博物院, 江苏南京 210016)

**摘要:** 在评价脱酸效果的时候, 纸张的耐久性是重要的性能之一。因此, 评估脱酸后不同年代纸张的老化速度, 对以后判断书籍是否需要脱酸处理提供依据。对比 1946 年、1963 年、2005 年三种凸版纸脱酸前后加速老化的过程, 研究其 pH 值、聚合度随老化时间的变化情况。实验结果表明, 年代越久远的纸张, 脱酸效果越好, 耐久性的提高越明显, 从而说明对于酸化程度较低的书籍或档案, 不建议进行脱酸处理, 而且保存中应注意环境湿度的恒定。

**关键词:** 凸版纸; 热老化; 脱酸处理; 耐久性

**中图分类号:** TQ014 **文献标识码:** A

## 0 引言

纸张的耐久性是指纸张经久耐用的性能, 也就是说纸张经过很长时间后, 仍能保持其重要的使用性能。对于需长久保存的文献或书籍, 需要其有良好的耐久性, 但由于内部因素(纸张成分、残留酸或碱、添加剂、金属离子等)和外部因素(光、空气、温度、微生物等)共同作用<sup>[1-5]</sup>, 相当一部分已经发黄、霉变、老化脆断, 有的甚至已经成为碎片, 轻摸成粉, 根本无法翻阅。所以从 20 世纪 30 年代开始, 国外科学工作者就开始研究各种脱酸剂和脱酸方法<sup>[6-7]</sup>, 从  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液处理到吗啉、二乙基锌等气相脱酸, 再到韦托法在内的有机溶液脱酸都在不同时期发挥了相当大的作用。我国对脱酸方法的研究起步较晚, 但已有不少成果<sup>[8-14]</sup>。在评价脱酸效果的时候, 纸张的耐久性是重要的性能之一, 它是根据纸样在加速老化实验条件下处理的时间和老化程度来评估的。在之前的研究<sup>[15]</sup>的基础上, 采用连续热老化的方式, 通过对比不同年代纸张脱酸处理前后的耐久性, 评估脱酸后不同年代纸张的老化速度, 对以后判断书籍是否需要脱酸处理提供依据。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 主要原料

1946 年酸化纸张, 定量  $52.59\text{g}/\text{m}^2$ ; 1963 年酸化纸张, 定量  $67.41\text{g}/\text{m}^2$ ; 2005 年纸张, 定量  $61.48\text{g}/\text{m}^2$ ; 以上纸张均为凸版印刷纸, 由南京博物院提供。

### 1.2 主要设备及仪器

SK2-4-10 马弗炉, 上海嘉展仪器设备有限公司; ZK-82B 型真空干燥箱, 上海市实验仪器总厂; CLEAN PH30 酸碱度测试计; NCY-2 自动粘度计, 南京大卫仪器设备有限公司; S-3400N 型扫描电子显微镜, 日本株式会社日立高新技术那珂事业所。

### 1.3 纸样的制备

根据 GB-T-450-2002 分别从 1946 年、1963 年和 2005 年书籍中取样, 裁制成  $6\text{cm} \times 6\text{cm}$  规格。为了测试结果的标准化, 在  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、适度真空条件下将纸样脱气 24h。将不同年代的纸样放到 0.2% 的纳米  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  脱酸液中浸泡 20min, 取出后自然晾干。

### 1.4 加速老化方法

使用加速热老化方式模拟不同年代的纸张在短期内的长效老化降解过程。将样品在  $(105 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内连续老化 96 天, 隔 8 天取样 1 次测纸张的 pH 值, 隔 32 天取样一次测纸张的聚合度。

### 1.5 物理化学表征

使用 CLEAN PH30 酸碱度测试计测定纸张表面 pH 值, 每组测试 5 个有效数值, 并将其平均值作为测定值; 根据 ISO 5351-2009, 采用 NCY-2 自动

收稿日期: 2014-6-13; 修回日期: 2014-11-14

基金项目: 国家科技支撑计划资助(2014BAK09B05)

作者简介: 童丽媛(1989—), 女, 2012年毕业于南京工业大学, 高分子材料与工程, E-mail: 806293765@qq.com

通讯作者: 鲁钢, Email: lugang3314@163.com

粘度计,得出样品的聚合度;使用 S-3400N 型扫描电子显微镜观察纸张的纤维形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同年代纸张热老化前的性能比较

不同年代纸张的性能如表 1 所示。灰分含量是指纸张中无机物含量的多少。随着社会的发

展、成本的降低,纸张的填料(滑石粉等)添加量越来越大,直接导致不同年代纸张的灰分含量的差异,这会影响纤维之间的结合,使抗张强度下降,所以机械强度的变化并不适合横向比较纸张的老化程度。而填料不是酸性物质,对纸张的酸化没有促进作用,所以用 pH 值、聚合度来比较纸张的老化程度更为准确。

表 1 不同年代凸版纸在处理前的水分、灰分、pH 值和聚合度

Table 1 Moisture, ash, pH value and DP of different typographic paper before deacidification

	1946 年纸样	1963 年纸样	2005 年纸样
水分/%	6.4	3.8	2.9
灰分/%	2.02	15.89	21.11
pH	4.37	4.81	6.12
聚合度	187.25	200.64	384.06

### 2.2 热老化对不同年代纸张的性能影响

2.2.1 热老化对纸张 pH 值的影响 由表 2 可以看出,酸化程度不同的纸张经过脱酸处理后,纸张的 pH 值都得到了有效提高,说明纳米氢氧化镁脱酸液对纸张的确是有效脱酸效果的。经过脱酸处理的纸样初期 pH 值下降明显,这可能是

因为纸张处理后残留的纳米氢氧化镁,能够与空气中的 CO<sub>2</sub> 反应生成碳酸镁。同时老化 104 天,1946 年未处理和处理的纸样 pH 值相差 1.55,1963 年的纸样相差 1.37,而 2005 年纸样仅相差 1.29,说明年代越久远的纸张,脱酸效果越好,耐久性的提高越明显。

表 2 不同年代凸版纸热老化后的 pH 值

Table 2 pH value of different typographic paper after thermal aging

老化天数/d	1946 年纸样		1963 年纸样		2005 年纸样	
	未处理	处理	未处理	处理	未处理	处理
0	4.37	9.68	4.81	10.06	6.12	9.46
8	4.34	7.21	4.69	6.68	5.95	7.42
16	4.30	6.52	4.56	6.37	5.47	7.32
24	4.26	6.34	4.47	6.16	5.31	7.06
32	4.23	6.33	4.44	6.13	5.29	6.92
40	4.20	6.23	4.39	6.07	5.23	6.84
48	4.14	6.14	4.30	6.03	5.19	6.70
56	4.00	6.12	4.26	5.67	5.18	6.65
64	3.99	6.04	4.25	5.62	5.13	6.51
72	3.93	5.79	4.24	5.57	5.09	6.50
80	3.91	5.79	4.19	5.48	5.01	6.35
86	3.84	5.76	4.17	5.45	4.98	6.23
96	3.83	5.53	4.08	5.41	4.90	6.14
104	3.79	5.52	3.92	5.29	4.79	6.08

2.2.2 热老化对纸张聚合度的影响 从图 1、图 2 和图 3 中未经脱酸处理的纸样可看出,无论年代(或老化程度),其聚合度的下降趋势都是先剧烈后缓慢,这是因为开始阶段氧气和水分都比较充足,纤维素既可在高温下发生氧化反应,又可在酸的作用下,发生水解反应,所以聚合度大幅度下降,但后期

由于水分缺乏,纤维素只能进行氧化反应。对比图 1、图 2 和图 3,在相同的老化时间中,和未处理的纸样相比,1946 年处理后的纸样老化速率是最缓慢的,而 2005 年处理后的纸样在老化过程中,聚合度甚至远低于未处理纸样,说明脱酸处理反而加速了纸张的老化。这可能有两个原因,其一处理后纸样

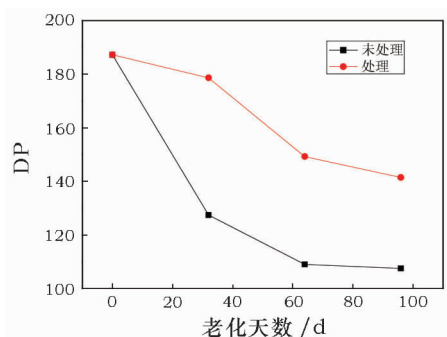


图 1 1946 年纸样老化后的聚合度

Fig.1 DP of paper in 1946 after thermal aging

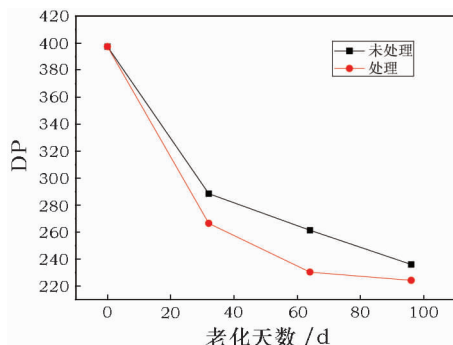


图 3 2005 年纸样老化后的聚合度

Fig.3 DP of paper in 1946 after thermal aging

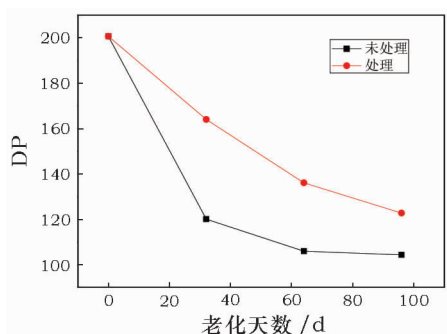
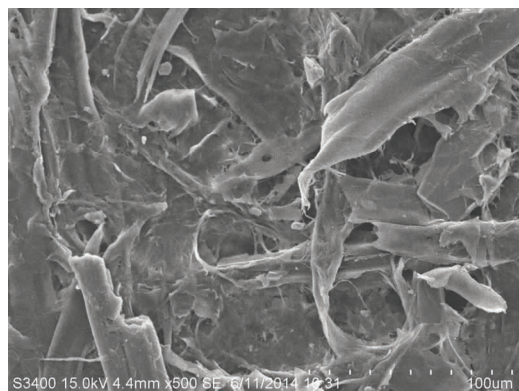


图 2 1963 年纸样老化后的聚合度

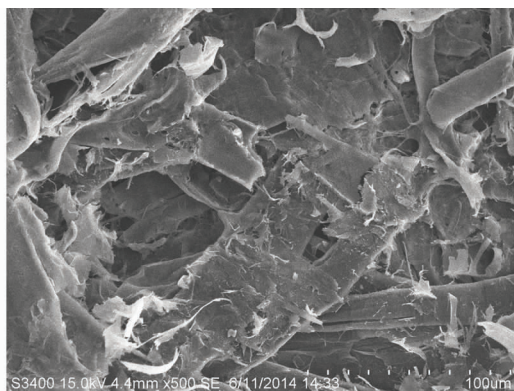
Fig.2 DP of paper in 1946 after thermal aging

的水分高于未处理纸样,由于水分含量变化大,促进了其在老化过程中的水解反应;其二与 1946 年和 1963 年相比,2005 年纸张的酸化程度较低,也就是说纸张内部酸含量较低,导致残留碱含量较多,碱催化水解纤维素的作用变强。对于其具体原因,以后将会进一步探究。

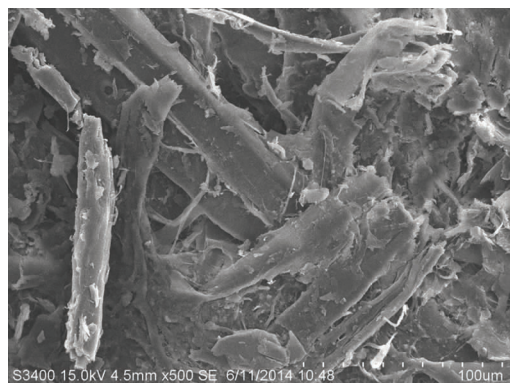
**2.2.3 热老化后纸张扫描电镜(SEM)的分析** 从图 4 可看出经过 104 天的老化,未处理和处理的纸张纤维都有了明显断裂,这是加速老化的结果。对比三个年代照片,可发现 2005 年脱酸后纸样的纤维比未脱酸纸样的纤维断裂的更多,这也符合聚合度中的分析。



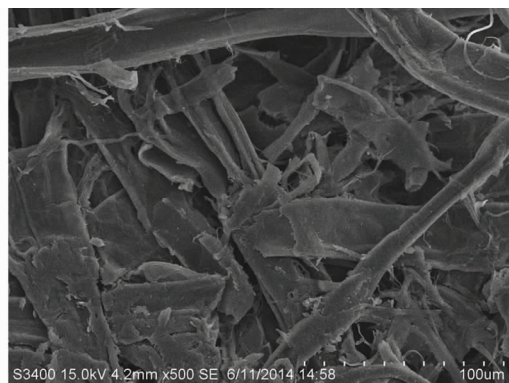
A) 1946 年未处理纸样



B) 1946 年处理纸样



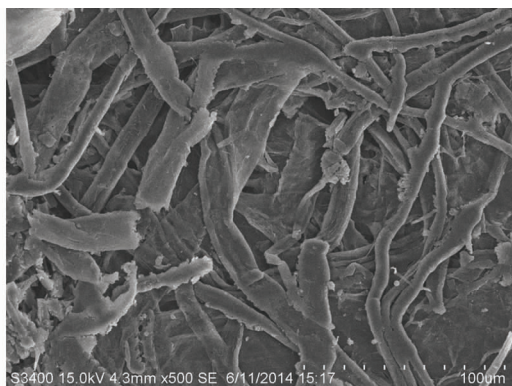
C) 1963 年未处理纸样



D) 1963 年处理纸样



E) 2005年未处理纸样



F) 2005年处理纸样

图4 加速老化104天后纸样表面的SEM照片

Fig.4 SEM of the surface of paper after 104 days of thermal aging

### 3 结论

对比1946年、1963年、2005年三种凸版纸脱酸前后加速老化的过程,发现和未脱酸的纸张相比,1946年纸张经过脱酸后,脱酸效果最好,不仅pH值得到有效提高,聚合度的下降速率也得到控制,耐久性提高明显。而2005年脱酸后的纸张,虽然表面pH值也得到提高,但纤维的断裂情况更加严重,耐久性比未脱酸的纸张更差,所以酸化程度很低的书籍或档案,不建议进行脱酸处理,更应该注意保存环境的恒定。

### 参考文献:

- [1] 王心琴. 浅析纸张老化的原因[J]. 档案与建设, 1997, (9): 33.  
WANG Xin-qin. Analysis of the reason of aging paper[J]. Arch Construct, 1997, (9): 33.
- [2] 易传珍, 王蕾, 余玲琪. 从纸张纤维素的分子结构看档案保护[J]. 湖北商业高等专科学校学报, 1999, (3): 62.  
YI Chuan-zhen, WANG Lei, YU Ling-qi. Archives protection from the molecular structure [J]. J Hubei Comm Coll, 1999, (3): 62.
- [3] 王亚龙. 明矾在纸质文物中的应用研究[J]. 南方文物, 2013: 154.  
WANG Ya-long. Application of alum in paper relics [J]. Relics South, 2013: 154.
- [4] Malešič J, Kolar J, Strlic M, et al. Photo-induced degradation of cellulose [J]. Polym Degrad Stab, 2005, 89(1): 64.
- [5] 李晓楼, 涂晓英, 邓缙. 纸质档案保存中防霉变措施探讨[J]. 广西轻工业, 2010, (5): 5.  
LI Xiao-lou, TU Xiao-ying, DENG Fei. Mildewing measures in archives protection [J]. Guangxi J Light Ind, 2010, (5): 5.
- [6] 荆海燕. 纸质文物脱酸与揭取的方法应用研究[J]. 长沙大学学报, 2012, 26(5): 40.  
XING Hai-yan. Research and application of the methods of deacidification and uncover [J]. J Changsha Univ, 2012, 26(5): 40.

- [7] 奚三彩. 纸质文物脱酸与加固方法的综述[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(增刊): 85.  
XI San-cai. The summary of deacidification and consolidation of paper cultural relics [J]. Sci Conserv Archaeol, 2008, 20(Suppl): 85.
- [8] 王鹤云, 鲁钢, 张金萍, 等. 纳米氢氧化镁应用于纸质文物的脱酸[J]. 中国造纸, 2012, 31(3): 36.  
WANG He-yun, LU Gang, ZHANG Jin-ping, et al. Deacidification of paper based cultural relics using nano-Mg(OH)<sub>2</sub> [J]. China Pulp Paper, 2012, 31(3): 36.
- [9] 王鹤云, 鲁钢, 张金萍, 等. N,N,N-三(乙氧基硅丙烷)三聚氰胺用于纸质文物保护[J]. 中国造纸, 2012, 31(11): 39-42.  
WANG He-yun, LU Gang, ZHANG Jin-ping, et al. Application of N,N,N-Tris (Triethoxysilylpropyl) melamine in paper culture heritage conservation [J]. China Pulp Paper, 2012, 31(11): 39-42.
- [10] 张晓丽, 鲁钢, 金江, 等. 水性氧化聚乙烯蜡及其在纸质文物保护中的应用[J]. 中国造纸, 2010, 29(10): 25-28.  
ZHANG Xiao-li, LU Gang, JIN Jiang, et al. Modification of oxidized polyethylene wax and its application in paper conservation [J]. China Pulp Paper, 2010, 29(10): 25-28.
- [11] 张晓丽, 鲁钢, 金江, 等. 集锌盐和镁盐于一体的纸张脱酸液制备及性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2011, 33(2): 51-54.  
ZHANG Xiao-li, LU Gang, JIN Jiang, et al. Preparation and properties of paper deacidification solution collecting zinc salt and magnesium salt [J]. J Nanjing Univ Technol (Nat Sci Ed), 2011, 33(2): 51-54.
- [12] 田育星, 王秋喜. Ba(OH)<sub>2</sub> 脱酸原理及操作[J]. 陕西档案, 2004: 38.  
TIAN Yu-xing, WANG Qiu-xi. Principle and operation of deacidification using Ba(OH)<sub>2</sub> [J]. Shanxi Arch, 2004: 38.
- [13] 梁义, 卿梅. 丙酸钙水酒精溶液对纸质文物脱酸效果的影响[J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21(2): 44-46.  
LIANG Yi, QING Mei. Influence of calcium propionate water ethanol mixed solution on deacidification effect on paper cultural relics [J]. Sci Conserv Archaeol, 2009, 21(2): 44-46.

- [14] 李青莲,贺宇红,李贤惠,等.等离子体技术在近现代纸质文物脱酸保护中的应用研究[J].文物保护与考古科学,2014,26(1):76-80.  
LI Qing-lian, HE Yu-hong, LI Xian-hui, *et al.* Application of plasma technology in deacidification of modern and contemporary paper relics [J]. *Sci Conserv Archaeol*, 2014, 26(1):76-80.
- [15] 张金萍,郑冬青,朱庆贵,等.热老化模式对纸张性能的影响[J].文物保护与考古科学,2013,25(3):16-19.  
ZHANG Jin-ping, ZHENG Dong-qing, ZHU Qing-kui, *et al.* Effect of heat ageing modes on the paper performance [J]. *Sci Conserv Archaeol*, 2013, 25(3):16-19.

## Thermal aging effect on the performance of different typographic paper

TONG Li-yuan<sup>1</sup>, LU Gang<sup>1</sup>, SUN Da-dong<sup>1</sup>, ZHANG Jin-ping<sup>2</sup>, ZHENG Dong-qing<sup>2</sup>

(1. *Nanjing Technology University, Nanjing 210009, China*; 2. *Key Scientific Research Base of Paper Conservation, State Administration for Cultural Heritage, Nanjing 210016, China; Nanjing Museum, Nanjing 210016, China*)

**Abstract:** After thermal aging, the pH values and degree of polymerization (DP) of untreated and treated typographic papers dated to 1946, 1963 and 2005 were determined. Results indicate that the pH values and DP of treated paper from 1946 is the lowest, and that de-acidification improves its durability. It is not recommended that paper of low acidity (high pH) be subjected to de-acidification. Rather it should be conserved under a constantly stable environmental condition.

**Key words:** Typographic paper; Thermal aging; De-acidification; Durability

(责任编辑 谢 燕)