

等离子技术在近现代纸质文物脱酸保护中的应用研究

李青莲¹, 贺宇红³, 李贤慧³, 马灯翠³, 王金玉³, 奚三彩², 张溪文^{1,2}

(1. 浙江大学材料科学与工程学系, 浙江杭州 310027;

2. 浙江大学文化遗产研究院, 浙江杭州 310027; 3. 天一阁博物馆, 浙江宁波 315000)

摘要: 如何在无损纸张性能的前提下实现对纸质文物的快速脱酸, 是近现代纸质文物脱酸研究的重点之一。为此, 本工作使用等离子技术在常温常压条件下对近现代纸质文物进行脱酸处理, 该方法可以有效对纸张进行脱酸, 且克服了传统溶液浸泡脱酸法带来的纸张皱褶、粘连、褪色等问题。针对等离子体能量密度、处理时间及次数等因素对纸张脱酸效果以及纵向抗张强度的影响进行了一系列的研究。结果表明, 使用能量密度为 $4.5 \sim 5.5 \text{ MJ/m}^3$ 的等离子体对酸化纸张进行脱酸(处理2次, 每次5分钟)后, 其pH值从5.0~6.0提高到7.0~8.0; 纸张的色度无明显变化; 处理后纸张的纵向抗张强度增加10%, 且老化后的抗张强度仍可达到初始值的95%左右。可以认为, 等离子体脱酸技术应用于各种年代及不同保存条件下的机制纸, 均能达到较好的脱酸效果, 是一种可以广泛应用的脱酸方法。

关键词: 等离子体; 近现代; 纸质文物; 脱酸

中图分类号: G255.1 **文献标识码:** A

0 引言

目前, 在我国各种图书馆、博物馆、档案机构中保存着数以万计的珍贵的近现代书籍、字画、报纸、档案等纸质文物。然而随着岁月的流逝, 纸质文献逐渐出现了发黄霉变、粉化碎裂等现象, 这主要由纸张的酸化所引起。纸张中本身含有的木质素, 造纸过程中添加的亚硫酸盐、明矾等物质以及由于工业发展导致的逐渐增多的酸性气体, 都是纸质文献酸化的原因^[1]。而在众多纸质文物中, 从清末到文革时期的纸质文物酸化程度异常严重, 急需脱酸保护。

目前广泛应用的脱酸技术主要有溶液法和气相法, 但是两者都存在难以克服的缺陷。溶液法需要将纸张浸泡在脱酸溶液中, 会导致纸张变形、褪色、纸张上的字迹晕染, 且只能单页操作, 效率较低。气相法虽然脱酸快、使用范围广, 但是使用到了易燃易爆的二乙基锌, 而且需要在高真空条件下进行, 对仪器设备的要求十分苛刻^[2~4]。因此, 研究简单高效且无损于纸张的新型脱酸技术是当务之急。

等离子体是由大量的自由电子和离子组成, 且在宏观上呈现为近似电中性的电离气体, 在一定放

电条件下, 体系中的带电粒子具有高达 $1 \sim 10 \text{ eV}$ 的能量水平, 具有极强的活性和穿透能力^[5]。若选择碱性等离子体源, 在常温常压下激发获取具有较高能量水平的活性氢氧根离子(OH^-), 将其以等离子体射流形式喷射到纸张表面, 并促使其深入渗透到纸张纤维内部, 与残存酸性物质的氢离子(H^+)发生中和反应, 即可实现纸张脱酸。同时, 由于等离子体能量低于高能放射性射线, 只涉及材料表面而不会影响基体的性能^[6]。因此研究设计了一种利用等离子体对近现代纸质文献进行脱酸的技术, 并考察其对近现代纸质文献脱酸的效果。

1 实验材料与方法

1.1 实验样品与试剂

由于机制纸在加工过程中添加的填料较多, 酸化现象也较手工纸严重, 因此实验中选取不同年代的报纸作为脱酸样品。在天一阁博物馆提供的20世纪20年代至90年代的报纸中, 每组实验选择相同批次的纸样以增强对比结果的准确度。选择较为常用的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液作为本次试验的脱酸剂。

收稿日期: 2012-11-22; 修回日期: 2013-07-11

基金项目: 浙江省文物局2011年度文物保护科技项目资助(No. 20110105)

作者简介: 李青莲(1988—), 女, 浙江大学材料科学与工程学系, 研究生在读, E-mail: liqinglian@zju.edu.cn

通讯作者: 张溪文, 教授, 博士生导师, E-mail: zhangxw@zju.edu.cn

1.2 实验设备与工艺

实验中使用了实验室自制的等离子脱酸设备,如图 1 所示。将待处理纸样放在等离子喷枪下端 1~2cm,利用载气将含有 OH^- 离子的脱酸剂带出,通入到等离子喷枪内部。调节各参数激发等离子体从喷枪口喷出。根据纸张大小与形状调节喷枪的运

动路线及速度,使 OH^- 离子射流均匀覆盖整张待处理纸样表面。激发电压与等离子体能量密度有关,可以通过对电压的调节来控制等离子体的能量密度在适当的范围内对纸张进行脱酸处理。通常一张 A4 纸大小纸样的使用等离子体脱酸一次的过程约需 5 分钟。

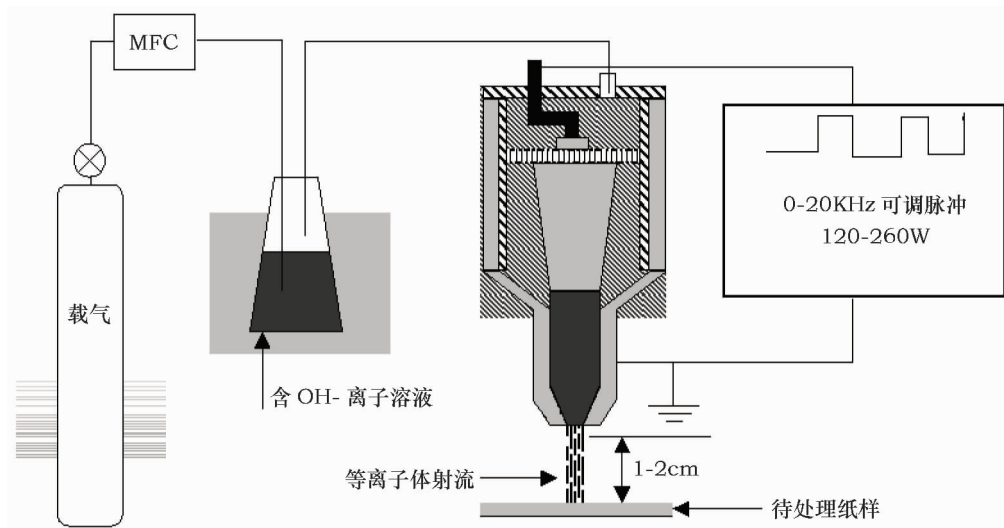


图 1 等离子体脱酸设备示意图

Fig. 1 Schematic of the plasma de-acidification treatment apparatus

1.3 检测方法

通过测量处理前后纸样的 pH 值检测脱酸的效果。测量纸张处理及老化前后的抗张强度验证该方法是否对纸张有损。

根据国家标准 GB/T 1545-2008 中所述 pH 计测量方法中的冷抽提法测量纸张的 pH。称取 2.0g 待测样品,加入 100mL 蒸馏水放置 1 h 后,使用 pH 计测量抽提液的 pH 作为纸张的 pH。

根据国家标准 GB/T 453-2002 对纸张的抗张强度进行测量。将纸样裁成 15mm × 150mm 长条,每种纸样不少于十条,在温度 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、湿度 $(50 \pm 2)\%$ 的环境下平衡一天后,使用电脑抗张试验机测定纸样的纵向抗张拉力。每组样品平行测定 10 次以上,取平均值作为该样品的抗张拉力值。

2 结果与讨论

2.1 对不同年代及不同保存条件下机制纸的处理

为了验证等离子在纸张脱酸中的广泛应用,选取了不同年代且在不同条件下保存的机制纸样,分别测定其初始 pH 值与抗张强度,再使用等离子体进行脱酸,对其脱酸处理后的 pH 值和纵向抗张强度再次进行测量并比较,结果如表 1 所示。

表 1 不同纸样处理前后的 pH 值和纵向抗张强度

Table 1 pH and tensile strength of paper before and after de-acidification

纸样年代	pH 值		抗张强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	
	处理前	处理后	处理前	处理后
1990	6.32	7.61	1.941	1.907
1980	6.53	7.94	1.720	1.703
1970	6.19	7.47	1.613	1.908
1960	6.39	8.06	1.801	1.838
1950	5.67	7.58	0.942	0.983
1940	6.02	8.10	1.039	1.014
1930	5.54	7.75	1.374	1.364
1920	6.44	7.91	1.352	1.467

通过表 1 可以看出,虽然初始的 pH 因为保存条件不同而各不相同,纸张的质地和制造方式也有所差别,但是在经过等离子体脱酸处理后,pH 值都有较大幅度的提高,基本达到 7.5~8.0,可以满足脱酸要求。通过处理前后的抗张强度对比可以看出,等离子体处理对机制纸的抗张强度基本不会造成影响。

图 2 为处理前后机制纸样在显微镜下放大 300 倍的照片,可以看出处理后纤维的整体形貌没有发生变化,也没有大面积的断裂、破损等现象,说明等离子体并不会对纤维的基体结构造成影响。

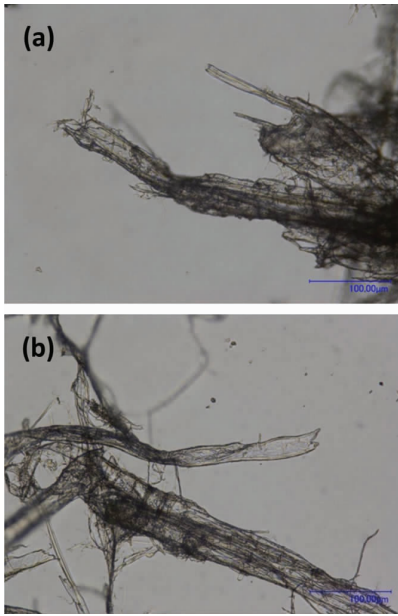


图2 等离子体处理前后显微镜下纤维结构图
(a) 空白样, (b) 处理后

Fig.2 Microphotograph of fibers before and after plasma treated

2.2 老化前后纸张强度变化

纸张的老化会加剧纸张的酸化,随着老化时间的增加,纸张的物理性能也会逐渐降低。实验中对纸样进行人工老化,模拟25年后纸张的状态,对其抗张强度进行测量。

取相同批次的机制纸样,部分在相同条件下不开启等离子体激发电源,只是将饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水汽利用鼓泡法均匀喷涂在纸样上,部分使用不同能量密度的等离子体脱酸,并将其均匀分为两组,一组不做老化,另取一组在标准湿热条件下(温度 80°C ,湿度 65%)老化72小时(相当于自然条件下老化25年^[7])作为对照组。两组样品在标准测量条件下平衡一天以后,对其纵向抗张强度进行测量,结果见图3。

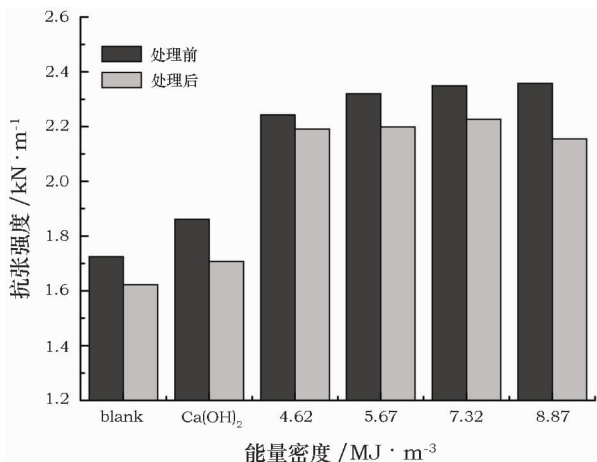


图3 老化前后纸样抗张强度的变化

Fig.3 Variation of tensile strength for paper before and after aging

通过图3可以看出,处理后的纸张和空白样相比,抗张强度有明显的提高。对同样条件下处理的样品模拟25年老化后再进行抗张强度测试,与老化前样品进行对比可以看出,处理过的纸样老化后抗张强度的保留率远高于未处理和只使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱酸过的纸样。虽然随着等离子体能量密度的提高,老化后纸样抗张强度的保留率会略有下降,但是在 $4.5 \sim 5.5 \text{ MJ}/\text{m}^3$ 能量密度下处理后纸样的抗张强度几乎与老化前没有变化,保留率在95%左右。

2.3 处理次数对 pH 的影响

图4为同一时期同一材质的机制纸在使用等离子体脱酸不同次数后 pH 值的变化曲线。

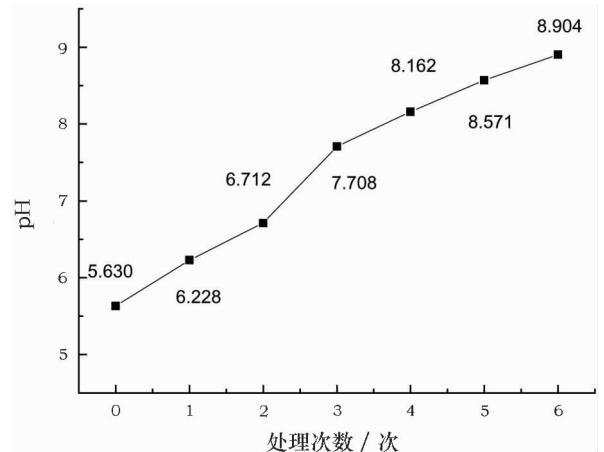


图4 纸张处理不同次数后 pH 的变化

Fig.4 Variation of pH for paper of different de-acidification times

通过图4可以看出,随着处理次数的增加,机制纸处理后的 pH 基本呈线性上升,甚至可以达到9.0左右。同时,在合适的条件下处理多次后纸样与空白样的色差并不明显,如图5所示,机制纸在处理4次后颜色与空白纸样基本相同。利用色度仪对处理前后纸样的 $L^* a^* b^*$ 色度进行测量并计算色差,色差值 ΔE 越小即表示与处理前的色度差越小,一般 ΔE 在1.5以下为微变^[8],通过表2的测量结果可以看出,处理后的纸样与空白样基本无色差。因此可以根据纸张初始的 pH 值来确定使用等离子体进行脱酸的次数,以得到期望的脱酸效果。一般来说,处理2~3次后纸样基本呈弱碱性,可满足纸张脱酸的要求。

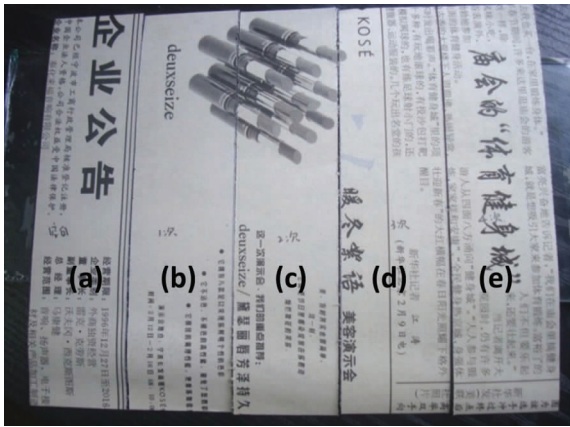


图 5 纸样处理不同次数后的照片
(a) 空白样; (b) 处理 1 次; (c) 处理 2 次;
(d) 处理 3 次; (e) 处理 4 次

Fig. 5 Paper of different de-acidification times

(a) blank; (b) once; (c) twice; (d) three times; (e) four times

表 2 处理次数对纸样色度的影响

Table 2 Chromatic aberration of paper after treated different times

处理次数	1 次	2 次	3 次	4 次
色差 ΔE	0.30	0.48	0.69	1.07

2.4 同时处理多层纸样对性能的影响

如何批量对酸化纸张进行脱酸从而大幅度提高纸张的脱酸效率也是目前研究的重点之一。这里在等离子体放电空间内放入多层纸样,同时对其进行脱酸处理,探究其对多层纸样同时进行脱酸的效果,结果见图 6。

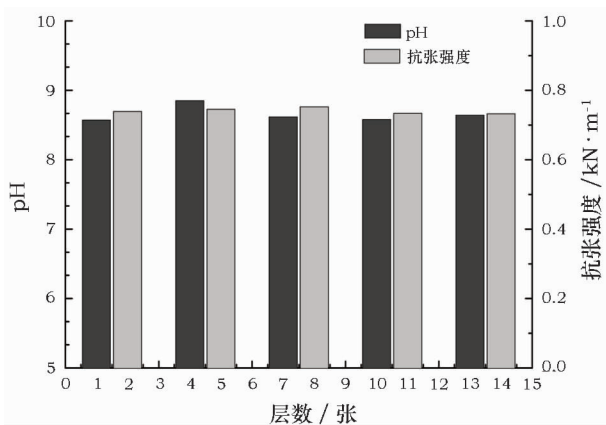


图 6 多层纸样同时处理后的 pH 和抗张强度

Fig. 6 pH and tensile strength of several paper of simultaneous de-acidification

从图 6 可以看出,同时处理 13 层机制纸,处理后各层的纸样 pH 值和抗张强度基本相同,并没有出现在下层的纸张脱酸效果变弱的现象。这说明只

要处于有效放电空间内部的纸样可以同时进行脱酸处理,脱酸效果不会受到影响。

2.5 脱酸的持久性

为了探究等离子体对纸张脱酸的持久性,取同一份纸样,分成两组进行平行实验。其中一组只使用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水汽脱酸,另一组激发等离子体进行脱酸。将脱酸后的两组纸样在密封袋中保存好,每隔一段时间分别取出一部分纸样用溶液法测定其 pH,试验持续了三个月。测定结果如图 7 所示。

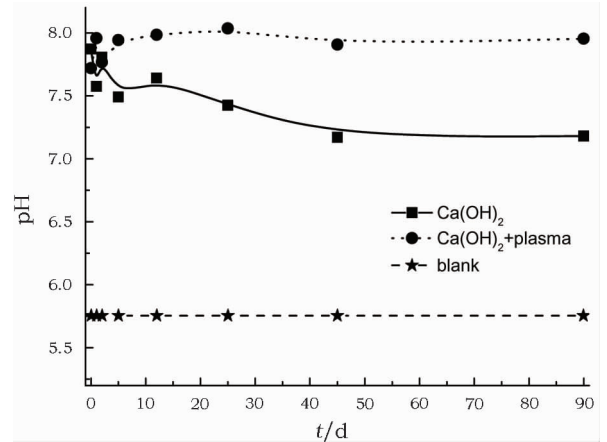


图 7 不同状态下纸张 pH 值随时间变化

Fig. 7 Variation of pH with time for paper with different de-acidification style

通过图 7 可以看出,在同样条件下保存 3 个月,只使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行脱酸的纸样, pH 值随着时间的延长逐渐降低,而使用等离子体处理过的纸样 pH 基本保持稳定,没有明显的下降趋势。这说明,相对单纯使用脱酸剂而言,使用等离子脱酸具有更好的持久性,在保存较长的时间后仍能保持较好的脱酸效果。

3 结论

使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为脱酸等离子体源,利用一定能量密度的等离子体对纸质文献进行脱酸,可以将纸张的 pH 值由酸性转化到中性或弱碱性,具有较为理想的脱酸效果。此脱酸技术避免了传统溶液脱酸法中纸张在溶液中的浸泡,因此不会引起纸张发皱变形,处理后无色差,对纸张的强度有一定的增强作用且脱酸效果可以保持较长时间不发生变化。可以认为,等离子脱酸技术应用于各种年代及不同保存条件下的机制纸,均能达到较好的脱酸效果,是一种可以广泛应用的脱酸方法。

致谢:感谢浙江省文物局 2011 年度文物保护科技项目“等离

子脱酸关键技术在近现代纸质文物保护中的应用研究”对本实验提供的资金资助。

参考文献:

- [1] Baty J W. Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review[J]. *Bioresources*, 2010, **5**(3): 1955-2023.
- [2] Area M C. Paper aging and degradation: recent findings and research methods[J]. *Bioresources*, 2011, **6**(4): 5307-5337.
- [3] Carter H A. The chemistry of paper preservation: Part 1. The Aging of Paper and Conservation Techniques[J]. *J Chem Ed.* 1996, **73**(5): 417-420.
- [4] Cheradame H. Mass deacidification of paper and books. I: study of the limitations of the gas phase processes[J]. *Restaurator*, 2003, **24**(4): 227-239.
- [5] Yuan X, Jayaraman K, Bhattacharyya D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites[J]. *Comp Part A: Appl Sci Manufact*, 2004, **35**(12): 1363-1374.
- [6] 孟月东, 钟少锋, 熊新阳. 低温等离子体技术应用研究进展[J]. *物理*, 2006, **35**(2): 140-146.
- MENG Yue-dong, ZHONG Shao-feng, XIONG Xin-yang. Advances in applied low-temperature plasma technology[J]. *Physics*, 2006, **35**(2): 140-146.
- [7] ISO 5630-3-1996 Paper and board-Accelerated ageing-Part 3: Moist heat treatment at 80 C and 65 % relative humidity[S].
- [8] Ioanid E G, Rusu D, Dunca S. High-frequency plasma in heritage photo decontamination[J]. *Ann Microbiol*, 2010, **60**: 355-361.

Application of plasma technology in deacidification of modern and contemporary paper relics

LI Qing-lian^{1,2}, HE Yu-hong³, LI Xian-hui³, MA Deng-cui³, WANG Jin-yu³,
XI San-cai², ZHANG Xi-wen^{1,2}

(1. *Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

2. *Research Institute of Cultural Heritage, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

3. *TianYiGe Museum, Ningbo, 315010, China*)

Abstract: One of the urgent research topics for preservation of modern and contemporary paper relics is the rapid and economical deacidification of papers without damaging textural qualities such as tensile and folding properties. In this paper, plasma technology was used to effectively reduce the acidity of paper at room temperature and atmospheric pressure, so as to avoid crinkling and the alteration of seen using traditional wet methods. Positive deacidification results were achieved by adjusting treatment parameters, such as energy density, processing times, etc. The pH value of the paper samples rose from 5.0~6.0 to above 7.0~8.0 after deacidification for 5 minutes. The texture of the paper texture remained stable, with no chromatic aberrations, and there was a small increase in the tensile strength that remained at over 95% after artificial aging treatments. It can be concluded that the plasma deacidification technique can be applied to machine-made paper of various ages and condition of preservation. The method can be widely used as a deacidification method.

Key words: Plasma; modern and contemporary; Paper relics; Deacidification

(责任编辑 潘小伦)