

【古籍整理与保护】

# 文献用纸脱酸方法之分析

田周玲(国家图书馆古籍保护中心,北京 100081)

**[摘要]**造纸原材料、造纸工艺、环境污染、纸张自身老化等导致图书、档案严重酸化。酸化是影响纸张保存寿命的主要因素,因此,纸张脱酸是图书馆、档案保护工作者关注的一个重要问题。目前国内外许多学者专家进行脱酸技术的研究。本文介绍了酸的主要来源以及酸对纸张的破坏作用机理,并根据国内外相关文献总结出纸张脱酸主要方法。

**[关键词]**酸化;脱酸;原则;纤维

**[中图分类号]**G255.1 **[文献标识码]**B **[文章编号]**1005-6610(2009)09-0072-03

在图书馆、档案馆中,收藏着历史遗留下来的浩如烟海的纸质图书、档案。纸张作为这些图书、档案历史文化遗产的载体,需要长期保存并保持一定使用性能,因此纸的耐久性图书、档案界关注的一个重要问题。决定纸张耐久性的因素有造纸原料质量、纤维化学成分的理化性质、造纸过程等。我国古代多采用手工造纸,手工造纸的原料以长纤维的麻、树皮植物为主,含纤维素成分高,耐久性好。生产过程中处理条件缓和,不使用强碱、强酸、强氧化剂,对纤维损伤小,对纸张的耐久性有利。18世纪末期,开始化学造纸,化学浆造纸是用化学的方法在高温高压下处理造纸原料,以除去木质素及其他杂质,制成纸浆进行造纸的方法。化学浆造纸可以除去原料中的大部分木质素及其他杂质,但在施胶过程中带进了酸,在制浆过程中残留的药剂、金属离子等对成纸的耐久性都有不利的影响。化学浆纸的预期寿命一般为200至500年。松香施胶过程是在酸性条件下进行,成纸后使之呈酸性。留在纸上的硫酸铝易水解,产生硫酸加速纤维素水解。

本文主要通过查阅国内外脱酸工作的资料,论述了纸张中酸的来源,各种来源的酸对纸张的影响,并对目前批量脱酸的技术提出了要求,指出脱酸的一般原则。

## 1 酸对文献的损毁机理

纤维素是纸张的主要成分。纤维素在中性和弱碱性条件下是相当稳定的,难于水解和氧化。但是在酸的催化作用下,水解速度显著加大。T·Iversen和T·Lindstorm等研究了纸张的降解机理,其中的机理非常复杂,但是有一些现在还不清楚。

水解速度随着氢离子浓度成一定比例的增加,pH值越低,酸性越强,水解速度越快。纸的变质表现在宏观上是变色,在微观上便是结构的破坏(即机械强度的下降)。纤维素水解后,由于聚合度降低,纸张的强度也随之降低,其结果使纸变质发脆。当纤维素聚合度降至200以下时,纸张就会完全脆化;如果完全水解成葡萄糖,纸张就会粉化。此时,文献将失去收藏和使用价值。特别值得注意的是,在此水解过程中酸并未消耗,而是越积越多,危害也就越来越大。

纤维素在发生水解的过程中还发生氧化反应。发生氧化反应的原因是纸张中存在醛基及羧基等氧化官能团。并且如铁和镁等过渡金属元素是氧化反应的催化剂。同时,醛基及羧基等氧化官能团还能加速纤维的水解过程,过渡金属元素能催化二氧化硫成硫酸。水解反应和氧化反应是同时存在,在讨论纸张降解过程时很难独立讨论。

有研究人员曾把道林纸分别浸入不同pH值溶液中,然后取出,在相同条件下干燥,进行数据测定,结果证实随pH值降低,纸张抗拉强度明显减弱。无论是明矾、盐酸、硫酸都会引起纸张的降解,使纸张耐折强度下降。将耐折度均为400次的纸,用不同浓度的酸处理后再进行老化,在相同时间和温度(100℃)条件下,纸张耐折强度的损失随酸的浓度不同而表现不同,pH值为6.2—9.7者,经过两天的老化后,其耐折强度只发生微弱的变化,仍保持四百次左右。耐折度保留了95%。pH值为4.5—4.8

的纸,经过两天老化后,耐折度迅速降到 200 次以下,耐折度仅保留 15—35%。从理论和实践都证明纸张中酸的存在,是纸张“自毁”的根源。

## 2 酸的来源

纸张中酸的来源多种途径,造纸原料、造纸工艺、保存环境、外界微生物、霉菌均可能引起纸张的酸化。

### 2.1 造纸原料

机械纸都以木材、稻草为原料制作而成,这些原料中都含有木质素—非纤维材料类,原料本身就呈酸性或者在氧化、水解时产生酸性衍生物。通常认为木质素是影响纸张耐久性的一个重要原因,木质素容易发生氧化反应,常用卡伯值来表示其抗氧化性。在国家标准 ISO 9706:1994 中提到卡伯值应不大于 5.0,卡伯值不大于 5.0 相当于木质素的含量小于 1.0%。

### 2.2 酸性造纸工艺

亚硫酸盐法造纸使用亚硫酸氢钙和亚硫酸的混合液,用这种混合液蒸煮纤维,制成亚硫酸盐化学纸浆,此种纸浆中含有一定量的半纤维素和蒸煮液以及产生木质素磺酸的酸性残留在纸浆中,因此,纸张的耐久性受到了很大的影响。造纸原料中含有许多杂质,如脂肪、蜡、胶等。为了提纯,经常用氯气、氢氧化钠、硫酸钠、硫酸氢钙等药物进行处理,必然会有残留药剂沉积在纸张中。微量的氯化物能加速明矾对纸变质作用。因为硫酸铝与微量的氯化物能加速明矾对纸变质作用。而硫酸铝与氯发生反应生成氯化铝,微量的氯化铝在炎热、潮湿条件下生成盐酸,使纸张酸化。

### 2.3 造纸填料

造纸过程中,为了改善纸张的书写、外观等性能,通常添加明矾、动物胶等作为填料,这些物质都是酸的来源,这些填料也是纸张中酸的重要来源。

### 2.4 大气污染物

纸张在贮存过程中,由于空气中有害气体如二氧化硫、硫化氢、二氧化碳、二氧化氮等侵蚀,并在微量金属离子的催化下,与水反应生成硫酸、亚硫酸、碳酸。这一切又促使纸张酸化。

### 2.5 印刷书写材料的酸

用酸性的或含氧化物的油墨、墨水颜料印刷和书写。也是纸张酸化增加原因之一。

### 2.6 微生物带来的酸

霉菌在繁殖过程中,分泌出带色的物质,使文献表面出现了灰、紫、棕、褐等不同颜色的斑点。引起这种现象的部分原因是霉菌生长过程中能分泌有机酸。据资料介绍,霉菌在生长、繁殖代谢中分泌出约有 18—20 种有机酸。主要是乳酸、草酸、丙二酸和富马酸等。有学者研究发现:不同的霉菌在生长过程中能分泌出相同或不同种类、相同或不同种类浓度、相同或不同种类酸性的有机酸,即使是同一种霉菌生长的不同阶段分泌的有机酸种类也不完全相同。同一种霉菌在不同的生长阶段,产生酸的浓度也不同,一般时间越长,酸的浓度越大。霉菌分解的有机酸使碱性字迹易退色。另外微生物的生长,霉菌分泌色素而形成酸。

造成纸张酸化的原因还有很多,诸种因素皆不是独立的进行,而是相互作用、相互促进的。

## 3 脱酸的基本方法

脱酸的基本原理就是使用碱性物质中和纸张中的酸性物质。脱酸的目的是将弱碱渗入纸页内部,中和掉已产生的游离酸,并在脱酸后的纸页中保留一定的储备碱度,恢复一定的柔软性,抑制纤维进一步水解和大气中酸性气体的侵蚀,延缓纸质恶化速度。

除了考虑脱酸过程中的化学反应外,脱酸还要满足反应工艺要求,简单可行。根据国内外的相关文献,笔者总结了下列一些脱酸基本方法:

(1)脱酸剂必须安全可靠在脱酸的化学反应过程中所产生的中间产物、副产物和最终产物都应该无毒、无害,不能生成强烈刺激性气味的气体,不能产生对人体有害的化学物质。如对人体有伤害的有毒气体或其它有潜在危害的物质。在脱酸的操作过程中不能对操作者造成伤害,不能对以后的文献使用者包括读者和文献管理员等造成危害。

(2)脱酸剂及脱酸过程对环境友好。在脱酸的化学反应过程中所产生的中间产物、副产物和最终产物都应该是环境友好的,不能产生对环境有危害的物质。如破坏大气臭氧层的氟利昂等气体。脱酸的操作过程也应该是环境友好的。

(3)脱酸剂不能对文献中的任何部分有损坏。脱酸剂不能对构成文献的材料包括纸张、形成字迹的材料如油墨、染料、印章等造成伤害。文献经脱酸后不能褪色、渗色。脱酸剂不破坏纸张纤维,不与纤维、填料、染料、颜料等发生有损文献的化学变化。

(4)文献经过脱酸后的 pH 值应在 7.5—10.0 之间。pH 值是检验纸张中酸含量的最简单、最直观的方法。脱酸时要求纸张中所有的游离酸和酸性物质都被中和。脱酸后的纸张不能处于酸性环境中,也不能是强碱性环境,以阻止纸或油墨的酸性或碱性水解。

(5)脱酸后必须有一定的碱保留量。碱保留量是对纤维聚合物有利的。美国国会图书馆的建议碱保留量 2%—3%。纸张脱酸后,要求至少有相当于 0.4mol/kg 的酸的碱含量,具体测定方法按 ISO10716 所述进行。当以碳酸钙为碱性保留物质时,要求每千克纸张中含 20 克的碳酸钙。

碱保留的目的是为了中和以后产生的危害纸张长期保存的酸,主要包括纸张自然老化产生的酸性物质和从环境中引入的酸性物质,从而延长纸张的保存寿命。

(6)经过脱酸纸张的寿命需延长 3—5 倍。脱酸的最终目的是延长纸张的保存寿命。现在世界上公认的脱酸都是通过人工模拟老化实验来检验纸张的保存寿命。一个好的脱酸方法要求脱酸后纸张的保存寿命延长 3—5 倍。

(7)脱酸溶液在纸张中具有良好渗透性能。脱酸溶液能够渗透到纸张的内部,最后的碱保留不能以沉淀的形式沉积在纸张的表面上。如现在经常用的碱保留碳酸钙为不溶性物质,在纸张的表面上沉积,即不利于保留碱作用的发挥,也不利于达到碱保留量,同时还对文献的表面及美观造成不利的影响。

(8)能够整册脱酸,批量脱酸。对所有的书都兼容,不必进行预选择。脱酸前不用打开书的装订,能够进行整本书脱酸,从而进行批量脱酸。对各种情况的纸张均适用。在脱酸之前,不需要选择文献。对纸张的类型没有要求。对不同酸化程度的纸张都能够进行脱酸。

(9)脱酸的预处理工艺过程和后处理工艺过程应简单、无损。在脱酸前进行的预加热、去除水分等工作及脱酸后除去溶剂的过程应该是无损、无害的。

(10)脱酸必须具有均匀性。脱酸后,整册书各项指标应保持一致。其中最重要的是整本书的 pH 值和碱保留量保持一致。pH 值和碱保留量在整本书的变化范围应该小于 20%。单页中变化不超过 10%。

(11)脱酸过程中使用的化学反应必须是可逆的。随着时间的推移,必将产生新的技术和方法,对于保存文献也将会有新的进展。为了有利于后人采用新的方法保护文献,现在使用的任何操作都必须是可逆的。

(12)脱酸前后需要检测纸张的几个常用指标。纸张的性能包括化学性能、物理性能和光学性能。脱酸过程对文献无机械性破坏,脱酸前后纸张的物理指标应有良好的改变,光学指标不能变差。

纸张的化学指标包括铜值、聚合度、 $\alpha$ -纤维素等。脱酸后铜值不能增加;纸张的  $\alpha$ -纤维素和纤维聚合度  $n$  不能降低。铜值增大,纤维素降解程度、变质程度增强,还原基的数量增多,纸张被氧化的几率增大,纸张的保存寿命缩短。纸张中纤维的  $\alpha$ -纤维素和聚合度降低是影响纸张寿命的关键因素。 $\alpha$ -纤维素和聚合度降低后一方面纤维的分子量变小,纤维长度变短,纸张的机械强度迅速下降。同时纤维的降解过程中产生羟基、羰基和羧基等活性官能团,而这些官能团极易发生化学变化,导致纤维进一步氧化,形成恶性循环。脱酸后,纸张的物理性能要明显改善,表现为纸张的抗张强度、撕裂度、耐折度都能增大。纸张的厚度变化不能太大。纸张的表面不能有明显改变。纸张的手感不能改变。纸张的白度等指标应变好。

(13)生产成本低、易于操作。生产成本应该明显低于国外的水平,应该在国外现有技术成本的二分之一以下才为可行。脱酸的操作过程不能太复杂,操作过程应该简单、易行,在图书馆、档案馆等非专业人员中容易推广。

(14)与国内外现有技术相比,综合指标优良。与国外现有的脱酸工艺相比,具有明显的优势。如比 ZFB 公司、PTLP 公司及耐雄公司等在大多数指标上都有提高,或在主要指标上有进步。

以上脱酸的原则为本人根据国内外文献的总结,作为脱酸工艺和设备的研究目标,仅供业内学者专家参考。

#### [参考文献]

- [1]Whitmore, P. Mand, J. Bogaard. The effect of oxidation on the subsequent oven aging of filter paper[J]. Restaurator, 1995, 16: 10-30.
- [2]Luetzow, A. E. O. Theander. 6-aldehyde-celluloses-thermal instability,  $\gamma$ -elimination and acid hydrolysis[J]. Svensk Papperstidning, 1974, 77: 312-318.
- [3]John Bogaard, Paul M. Whitmore. Effects of dilute calcium washing treatments on paper[J]. Journal of the American Institute for Conservation, 2001, 40: 105-123.
- [4]J. S. Arney, A. J. Jacobs, R. Newman. The influence of deacidification on the deterioration of paper[J]. Journal of the American Institute for Conservation, 1979, 18(2): 34-41.
- [5]Patricia Taillandier \*, Martine Gilis, Pierre Strehaiano. Deacidification by Schizosaccharomyces; interactions with Saccharomyces[J]. Journal of Biotechnology, 1995, 40(3): 199-205.
- [6]张美芳,等. 纸质档案中霉菌代谢物有机酸的分析研究[J]. 中国档案, 2002(12): 27-28.

[作者简介]田周玲(1978—),女,硕士,馆员。