

文献用纸保存寿命研究

田周玲 © 著



国家图书馆出版社

文献用纸保存寿命研究

田周玲 著

国家图书馆出版社

图书在版编目(CIP)数据

文献用纸保存寿命研究/田周玲著. -- 北京: 国家图书馆出版社, 2017. 12

ISBN 978 - 7 - 5013 - 6306 - 3

I. ①文… II. ①田… III. ①古籍—修复—特种纸—研究
IV. ①G253.6②TS761.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 299695 号

书 名 文献用纸保存寿命研究
著 者 田周玲 著
责任编辑 金丽萍

出 版 国家图书馆出版社(100034 北京市西城区文津街7号)
(原书目文献出版社 北京图书馆出版社)

发 行 010 - 66114536 66126153 66151313 66175620
66121706(传真) 66126156(门市部)

E-mail nlcpres@nlc.cn(邮购)

Website www.nlcpress.com → 投稿中心

经 销 新华书店

印 装 北京鲁汇荣彩印刷有限公司

版 次 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷

开 本 880 × 1230(毫米) 1/32

印 张 3.625

字 数 60 千字

书 号 ISBN 978 - 7 - 5013 - 6306 - 3

定 价 48.00 元

前 言

2007年2月28日,全国古籍保护工作会议在北京京西宾馆召开,中华古籍保护计划正式启动。会议部署了古籍保护计划的三项主要工作,其中之一就是推动全国古籍保护研究工作,加强基础实验和研究工作,力争在国家财政支持下建立高标准古籍保护实验室。因此,依托中华古籍保护计划,历时3年多,耗资800余万元,国家图书馆古籍保护实验室终于在2010年正式建成。

古籍保护实验室建设目标是成为全国第一、国际一流的专业从事古籍保护标准制定、技术研究和应用研究的开放型国家重点实验室。古籍保护实验室的主要任务是采用现代科学仪器和设备开展古籍保护基础理论和技术研究,研究文献的损毁规律、危害因素及其保护方法,对文献进行原生性和再生性保护,减缓各种危害因素对文献的损害速度,解决古籍保存与保护中存在的各种问题,更好地延长古籍保存寿命。在古籍保护基础理论研究的基础上,制定古籍保护的规范和标准,开展古籍保护技术研究和应用研究,并应用到古籍保护的实际工作中,从而推动古籍保护事业的发展。

古籍保护实验室以纸质载体文献为主要研究对象。古籍保护是文献保护的一个重要方面,研究古籍保护离不开对文献保护大范畴的研究。文献保护的主要工作是研究文献载体材料损毁规律及其保护技术和方法,它的主要目的就是最大限度地延长文献的保存寿命。文献随着保存时间的延长会逐渐损毁,文献的损毁大多是载体材料的损毁,因此研究文献的保存寿命很大程度上就是研究其载体材料的损毁规律。纸张的损毁受内因和外因的共同影响,内因是指纸张本身的性能和耐久性,决定纸张本身耐久性的主要因素有原材料的质量、化学成分和制作工艺等;外因主要有保存环境的温湿度、空气质量、光照、害虫、霉菌以及外来的各种天灾人祸等。

2014年,为贯彻落实十八届三中全会《中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定》精神,加快推进文化科技创新体系建设,文化部将重点实验室建设纳入了工作重点,启动了“文化部重点实验室”的认定工作。国家图书馆古籍保护实验室等6家实验室因条件成熟、特色突出、优势明显,在首批申报的22个实验室中脱颖而出,被文化部认定为文化部重点实验室。国家图书馆古籍保护实验室名称定为“古籍保护科技文化部重点实验室”,实验室的研究方向确定为:古籍载体损毁机理研究、古籍保护技术和古籍保护相关标准和规范研究。

2015年2月文化部开展国家文化科技提升计划项目申报工作。国家文化科技提升计划项目重点解决文化领域关键性、前沿性、重大共性技术问题;文化部科技创新项目鼓励探索性、基础性科技研发和技术改造。古籍保护科技文化部重点实验室申报的《文献用纸保存寿命评估体系研究》经过专家组的评审,获得文化部立项资助。本论著及相关研究均由2015年国家文化科技支撑计划“文献用纸保存寿命评估体系研究”资助。

本论著以文献保护科技研究与发展的难点为突破,立足古籍保护科技研究基础,从纸张的保存环境出发,通过改变保存环境的温度和相对湿度、氧气的含量以及老化时间等,研究了几种典型的文献用纸的保存寿命与纸张各种物理化学指标的相关性。通过热老化的方式加速纸张的老化,研究在不同的热老化时间下,纸张的白度、抗张强度、撕裂度、耐折度、冷抽提pH值、黏度、铜价和结晶度等理化指标的变化。采用SPSS(Statistical Package for Social Science,社会学统计软件包)分析了白度、抗张强度、撕裂度、耐折度、冷抽提pH值、黏度、铜价与老化时间的相关性,并采用回归的方法推算了纸张的保存寿命。本研究力图解决古籍保存保护各种措施和环境的选择、评估和研究中的效果评价问题,研究文献用纸理化性能与保存寿命相关性,为今后的文献保存技术的研究建立可参照的坐标系。

田周玲

2017年9月

目 录

前 言	(1)
1 文献保存的影响因素	(1)
1.1 温度	(1)
1.2 湿度	(1)
1.3 光	(2)
1.4 空气污染物	(3)
1.5 有害生物	(4)
1.6 酸	(4)
2 国内外研究现状和发展趋势	(6)
2.1 国内外研究耐久性研究进展	(7)
2.2 加速老化方法及原理	(8)
2.3 研究内容	(10)
2.4 研究工作条件	(10)
3 检测项目及方法介绍	(12)
3.1 白度	(12)
3.2 抗张强度	(14)
3.3 撕裂度	(16)
3.4 耐折度	(17)
3.5 冷抽提 pH 值	(19)
3.6 聚合度	(20)
3.7 铜价	(22)
3.8 结晶度	(23)

4	研究用纸介绍	(25)
4.1	纸张的概念	(25)
4.2	造纸的起源与发展	(26)
4.3	研究中用纸介绍	(27)
5	充氮保存环境加速老化研究	(32)
5.1	实验部分	(32)
5.2	实验结果分析	(34)
5.3	结论	(37)
	参考文献	(38)
6	湿热加速老化研究	(39)
6.1	材料与方法	(39)
6.2	结果与讨论	(40)
6.3	结论	(49)
	参考文献	(50)
7	干热加速老化研究	(51)
7.1	研究方法	(51)
7.2	结果与讨论	(52)
7.3	结论	(61)
	参考文献	(61)
8	纸张加速老化中结晶度研究	(63)
8.1	干热老化 XRD 数据结果及分析	(64)
8.2	湿热老化 XRD 结果及数据分析	(70)
	参考文献	(77)
9	老化过程中各因素的相关性研究	(78)
9.1	研究方法	(82)
9.2	结果与讨论	(84)
9.3	结论	(91)

10	回归分析评估体系研究	(92)
10.1	纸张老化过程中性能指标曲线回归分析	(92)
10.2	基于 SPSS 曲线回归的纸张耐老化时间终点推算 研究	(97)
	参考文献	(101)
11	总 结	(102)
11.1	充氮加速老化实验	(102)
11.2	湿热老化实验	(103)
11.3	干热老化实验	(103)
11.4	相关性分析	(104)
11.5	曲线回归分析	(104)
11.6	今后的研究方向	(105)
	后 记	(106)

1 文献保存的影响因素

影响图书保存寿命的因素主要有:温度、湿度、光、有害气体、微生物和酸等。下面分别讲述其影响机理。

1.1 温度

温度是物质分子、原子无规则运动的宏观表现,是用来衡量物体冷热程度的状态函数。摄氏温度是我国常用的温度表示单位,本书中提到的温度均指摄氏温度。

纸张的主要成分为纤维素,纤维素会在有害物质的存在下发生水解和氧化反应。而化学反应的速度与温度密切相关。根据阿伦尼乌斯公式,温度每升高 10 度,化学反应的速度将提高 2—4 倍。有研究表明,在 38℃—98℃ 的范围内,温度每升高 15℃,纸张老化速度平均增加到原来的 3.8 倍。另一方面,保存环境的温度升高,会加速有害生物的生长和繁殖,从而带来微生物对图书的损害。微生物的损害方式将在后面专门介绍。

1.2 湿度

湿度是表示物质含水量的常见方式。影响图书保存的湿度是指空气中的湿度,湿度有相对湿度和绝对湿度之分。

水在纸张中的存在形式有三种,即化学键结合、吸附和结构渗透。化学键结合是指纤维素分子键之间可以形成氢键;吸附是指水的单分

子层覆盖在纤维表面;结构渗透是指水在纸张毛细管中的渗透。正常情况下纸张的含水量在 $7\% \pm 2\%$ 。当保存环境的湿度发生变化时,纸张发生吸湿和解吸,其含水量与环境的含水量之间存在一个动态平衡。纸张保存环境最理想的湿度为 50%。环境湿度超过 65% 时,纸张就会发生吸湿,纤维膨胀,机械强度降低,实验表明,当相对湿度由 40% 增加到 80% 时,纸张抗张强度降低 25%;相对湿度由 50% 增加到 90% 时,纸张抗张强度降低 42%。相对湿度过大时,纸张易粘结成“砖”,带来更大的损害。相对湿度太高有利于有害生物的繁殖,增加有害生物的对图书的侵蚀。微生物的机体含有 70%—90% 的水分,同时其新陈代谢也必须有水分参加。图书害虫体内含水量约占 50%—90%,它们的生理活动也离不开水。而相对湿度太低时,纸张脱水收缩,变得僵硬发脆,纸张容易脆化。

温度和湿度对图书纸张耐久性还具有协同效应,即两者的综合作用大于它们独立的作用之和。有研究证实,如果设定温度为 15°C 、相对湿度为 50% 条件下的纸张的寿命为 1,那么在相对湿度一定条件下,温度每升高或降低 10°C ,纸张寿命降低或升高 5 倍;温度一定,相对湿度升高或降低 20%,纸张的寿命降低或者升高两倍。

1.3 光

光是图书利用和保存过程中必不可少的环境因素。纸张纤维素分子是由 1,4—苷键连接而成的高分子化合物,主要由化学键 C—O—C 及大量的 C—H 键组成, C—O 键的键能为 84Kcal/mol ,与波长为 340nm 的波长的紫外线的能量相当。紫外线的波长越短能量越高,进入大气层的紫外线的波长大于 290nm,太阳光照射到图书纸张上发生光降解反应,使纤维素分子链断裂,纤维素聚合度降低导致纸张老化受损。同时,光的破坏作用具有累积性,即其破坏力是光能量与其时间的乘积。在光热辐射的作用下,纸张吸热温度升高,对纸张造成破

坏。空气中的氧在光的作用下形成氧原子、臭氧分子等,这些强氧化能力的物质作用于纸张,降低其物理强度。

1.4 空气污染物

按成分和形成可将空气污染物分成有害气体、灰尘、气溶胶及化学烟雾等。其中有害气体主要包括含硫化合物(SO_2 、 H_2S 等)、含碳化合物(CO 、 CO_2)、含氮化合物(NO 、 NO_2)、卤素化合物(HF 、 HCl 及 Cl_2)及部分碳氢化合物。各类空气污染物对图书的危害虽有一定差别,但都会使纸张纤维分子聚合度下降,改变其化学结构,对纸张产生破坏作用。

有害气体中以二氧化硫和二氧化氮的破坏最为普遍和重要。其中 SO_2 在大气中分布广、危害大,主要来源于含硫煤和石油的燃烧及硫酸厂、冶金厂等工业企业的废气排放。部分二氧化硫可溶解于空气中的水蒸气中生成亚硫酸,在金属盐的催化下被氧化成硫酸。纸张材料或吸收空气中的硫酸或者亚硫酸,或吸收空气中的三氧化硫或者二氧化硫后再与纸中的水形成硫酸或者亚硫酸。其结果均增大纸张中的酸度,促进纸张纤维的酸性降解,加快图书的老化变质。有实验表明,纸张在2ppm—9ppm的 SO_2 中放置240小时后,机械强度可降低40%。二氧化氮也可增大纸张酸性,对纸张纤维造成破坏,同时因其强氧化性可使纸张纤维发生氧化而强度降低。

灰尘对图书纸张的破坏主要体现在四个方面:

①增加图书材料的磨损,使纸张表面起毛,影响字迹的清晰度。

②增大酸对图书的影响。一方面灰尘颗粒本身具有酸性。另一方面灰尘具有粒径小、表面积大、吸附能力强等特点,可将空气中的酸性有害物质吸附或者沉积于纸张的表面,对纸张造成酸性损坏。

③有些成分复杂的灰尘颗粒吸收了空气中的水分形成胶状物,胶状物吸收水分后分解产生胶粘状物质,使图书发生粘结成“书砖”。

④灰尘常含霉菌孢子,遇适宜条件滋生霉菌,破坏图书。

1.5 有害生物

有害生物包括微生物和害虫两方面。

图书纸张的主要成分是纤维素,以及少量木质素、半纤维素等,此外,用糨糊修补过的破损图书还含有淀粉,这些有机物均能被图书有害微生物分解利用。有些图书有害微生物能分泌纤维素酶,将纤维素分解为纤维二糖,再经纤维二糖酶作用,生成葡萄糖。葡萄糖是有害微生物良好的碳源和能源,可被其直接吸收利用。能够分解纤维素的有害微生物主要有霉菌中的绿色木霉、球毛壳菌、镰刀菌、黑曲霉、烟曲霉、产黄青霉、毛霉等,以及放线菌中的纤维放线菌、白色放线菌、黑红旋丝放线菌,细菌中的粘细菌、梭状芽孢杆菌等。

有害微生物在代谢中分泌的各种酶对纸张成分进行脆化分解,使他们的化学键断裂,并以此为营养,吸收入细胞内,从而破坏纸张,导致纸张机械强度大大下降以及淀粉胶失效。有害微生物分泌的酶在分解纸张的同时,还生成多种有机酸,如草酸、乳酸、丁酸、柠檬酸等。此外有害微生物细胞在呼吸代谢时也能产生一些有机酸,如甲酸、乙酸、乳酸、琥珀酸等。这些酸性物质加速图书纸张纤维的分解,同时污损和遮挡图书字迹,影响图书的使用。

图书害虫取食图书、图书修复用淀粉糨糊,在图书中产卵,其幼虫咬损图书。害虫还可将携带的赃物、排泄物黏附在图书上,污染图书,覆盖字迹,影响图书的正常使用。

1.6 酸

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,水解速度显著增加。

纸张纤维的水解速度随着氢离子浓度上升呈一定比例的增加,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,图书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值的溶液中,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的纸,经过两天的老化后,其耐折强度只发生微弱的变化,仍保持400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。因此,脱酸成为长久保存文献的根本方法。

2 国内外研究现状和发展趋势

根据国家古籍保护中心 2014 年的普查,我国共有 3000 多家古籍收藏单位,收藏的古籍总量达 5000 多万册。其中,国家图书馆藏有 27 万余册中文善本古籍,164 万余册普通古籍,数量庞大的古籍文献的保存和保护是国家图书馆的一项重要工作。

古籍保护科技文化部重点实验室依托国家图书馆而建,实验室的任务就是用科技的手段延长文献的保存寿命。为延长古籍等各类文献的保存寿命,有时会对文献进行脱酸和加固等干预措施,有时会采取特殊的保存条件,如充氮封存、抽真空封存等,大多数的文献通过控制库房的温湿度、有害气体和微生物含量等进行长期保存。在各种保存措施和保存环境的选择、评估和研究中,首先需要解决的问题就是建立评估文献保存寿命的方法和理论。只有建立在正确的文献保存寿命的评估体系上的研究才更具有价值和现实应用性。纸张是古籍等各类文献的载体,古籍等各类文献的保存寿命取决于纸张的保存寿命。因此,研究各类文献,特别是古籍文献的保存寿命需要研究文献用纸的保存寿命。

世界上没有永恒的物品,纸本文献也不能外。宣纸素有纸寿千年之说,大约就是说纸张能够保存 1000 年。就目前现存的藏品来看,纸张的寿命远远超一千年,耐久性好的纸张其保存寿命至少在 2000 年以上。国家图书馆馆藏中有确切纪年的文献是公元 417 年的《律藏初分》,距今已有 1600 年的历史,其保存现状完好,再保存 500 年甚至上千年都有可能。国家图书馆目前也正在做纸张保存寿命方面的深入研究。

2.1 国内外研究耐久性研究进展

文献用纸的保存寿命,是指文献用纸放置一段相当长的时间之后,其化学稳定性仍然保持着最初的状态,或指纸张能够抵抗本身的杂质破坏和外来因素的侵蚀,保持原有的性能,能够进行使用和长期的保存。文献用纸的保存寿命由内部因素和外部因素共同决定。内部因素包括纸浆的种类和质量、胶料、涂料、酸和金属化合物的含量及纸页中的其他成分等,这些都由制浆造纸过程所决定。外部因素是包括天灾人祸以及文献保存或使用的条件,如温度、相对湿度、光照、空气中的污染程度等。古籍文献产生以后其内因很难进行大的改变,因此延长文献的保存寿命的途径通常是改善文献的保存条件。

对于纸张的耐久性的评估,存在多种理论。美国文献保护专家布朗曾用耐折度和撕裂度指标来对馆藏文献用纸的耐久性进行分类。但是纸张的物理指标的重复性和再现性差,现在已经不再采用。也有人认为pH值可以表征其耐久性,认为如果纸张的pH值小于5,保存20—50年就会碎化,pH值在7.5—9.5范围内的纸,预期可保存几百年。但是在近年来的脱酸实际工作中发现pH值与纸张的耐久性不具直接相关性,有些纸张pH值已在4.0左右,却能基本完好,有些pH值在6.0以上的却严重脆化。国家标准GB/T 24423—2009《信息与文献 文献用纸 耐久性要求》(修改采用国际标准ISO 9706:1994《Information and documentation-Paper for documents-Requirements for permanence》)中,采用撕裂度表征其物理性,采用卡伯值表征抗氧化性,采用碱储量和冷水抽提pH值表征其抗酸化性能。在国家标准GB/T 24422—2009《信息与文献 档案纸 耐久性和耐用性要求》(修改采用国际标准ISO 11108:1996《Information and documentation-Archival-Requirements for permanence and durability》)中增加了耐折度用来表征纸张的物理性能。

纸张的性能理化指标较多,如果全部都进行检测耗费大量人力和

物力,也不现实。因此需要多次试验,选择出具有代表性的指标。本研究倾向于采用白度、pH 值、碱保留量、高锰酸钾值、抗张强度和黏度等几个指标来评价纸张的性能。上述指标中既有表征其物理强度的指标,也有表征其抗氧化和抗酸化性能的指标,还有表征其聚合度的指标。从理论上分析较为全面,具有可行性。

近年来趋向于采用化学指标来评估纸张的耐久性,如黏度、铜价等。同时近年来对纸质历史文化遗产老化过程的研究手段在逐渐向高科技发展,如热重(TGA)、差热(DTA)、红外(IR)、近红外(NIR)、X射线衍射(XRD)、高效液相色谱(HPLC)、质谱(MS)、扫描电镜(SEM)等分析手段在国外的相关文献中都有报道,因此,在研究的过程中可适时辅以上述分析手段。

2.2 加速老化方法及原理

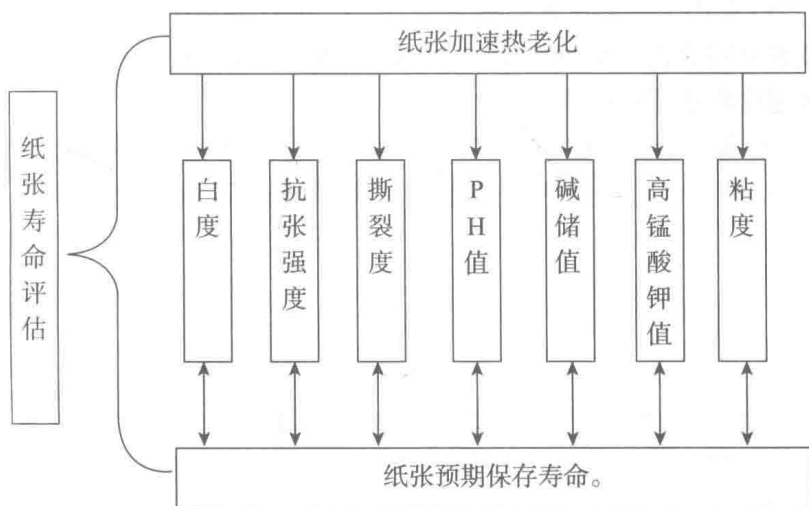
研究文献用纸的保存寿命的常用方法是进行加速模拟老化。老化的方法有干热老化实验、湿热老化实验以及光老化实验。其中最常用的是干热老化。模拟加速老化的方法首先要求能够加速化学反应的进行,其次要求加速条件下与不加速时进行的化学反应类型相同,最后要求有能够衡量加速程度的理论或公式。

纸张的主要成分为纤维素,纤维素对热比较敏感,在温度为25℃—150℃时,纸张纤维素的氢键被破坏,纸的强度降低,也有人认为在此温度范围内纤维素就会发生分子内的脱水和脱氢而使纤维素结构破坏。2009年,N. Melniciuc-Puica 等人用差热和热重研究了纸张的在温度梯度上的变化,第一个梯度出现在40℃—290℃之间发生纤维素脱氢,在290℃—370℃发生纤维素大分子的降解。

在加速化学反应速率方面,国际上公认,纸张在105℃干热老化72小时,相当于自然条件下存放25年。干热加速老化模拟自然老化的理论依据主要是阿伦尼乌斯公式: $\ln k = \ln A - E_a/RT$,其中, k 为速

率常数, R 为摩尔气体常量, T 为热力学温度, E_a 为表观活化能, A 为指前因子(也称频率因子)。因此,温度越高,化学反应速率也越大。更直观的理论依据是范特霍夫规则: $k(T+10K)/k(T) \approx 2-4$ 。大多数化学反应,其反应速率随温度升高而增加。通常认为温度对浓度的影响可以忽略,因此反应速率随温度的变化体现在速率常数随温度的变化上。实验表明,对于均相热化学反应,反应温度每升高 $10K$,其反应速率变为原来的 $2-4$ 倍,即 $k(T+10K)/k(T) \approx 2-4$, 式中, $k(T)$ 为温度 T 时的速率常数, $k(T+10K)$ 为同一化学反应在温度为 $T+10K$ 时的速率常数。此比值也称为反应速率的温度系数。

本研究针对文献用纸保存寿命评估的问题,采用加速老化的实验方法模拟文献用纸的自然老化,研究在老化过程中,纸张的白度、抗张强度、撕裂度、 pH 值、高锰酸钾值、碱储量和黏度等性能指标的变化趋势,研究纸张的白度、抗张强度、撕裂度、 pH 值、高锰酸钾值、碱储量和黏度等指标与纸张预期保存寿命的关系,构建古籍文献保存寿命系统。为今后的文献保存技术的研究建立可参照的坐标系。



工艺技术路线