

绪 论

档案保护技术学是研究档案制成材料损坏规律及科学保护档案技术方法的一门学科。它的任务是最大限度地延长档案的寿命。

档案制成材料是记载并反映档案内容的物质材料，它由载体材料和记录材料组成。档案载体材料多种多样，我国古代有龟甲、兽骨、金属、石头、竹简、丝织品等。自我国发明了造纸技术以后，纸张成为档案的主要载体材料。随着科学技术的不断发展，先后又出现了胶片、磁带、光盘等新型载体材料。档案记录材料除了有传统的墨、墨水、油墨、印台油、印泥等外，还有感光、磁性、激光等新型材料。

随着时间的推延，档案制成材料会不断地毁坏。为了寻找保护措施，必须首先研究它的损坏原因与规律。档案制成材料的损坏原因有内因与外因，内因是指档案制成材料的性能及其耐久性——决定档案制成材料本身耐久性的主要因素有：原料的质量、材料的化学成分及其物理和化学性能、材料的生产过程，如：决定纸张本身耐久性的因素是：造纸植物纤维的质量和植物纤维的化学性质及造纸过程；外因是指档案周围的环境因素、生物因素及人为因素，如：不适宜的温湿度、光、空气污染物及害虫、霉菌等有害生物，档案制成材料的损坏是内外因素综合影响的结果。因此，我们既要研究破坏档案的内部因素，还应研究损坏档案的外部因素。由于外因是通过内因起作用的，为此，我们应不断改进档案载体

与记录材料本身性能，才能提高档案制成材料抵抗外界不利因素的影响。但另一方面，在档案已经形成时，即在内因既定的情况下，对于延长档案寿命起决定作用的是外部条件。

研究档案制成材料损坏的原因，就可以掌握它的损坏规律。这是研究科学保护档案技术方法的根据。而寻找科学的保护技术方法，是档案保护工作者更重要的任务。

科学保护档案的技术方法很多，归纳起来主要有两个方面：一是防的技术，二是治的技术。防的技术是防止或减缓各种不利因素对档案制成材料的破坏作用。主要是改善档案的保护条件。它包含两方面内容：一是加强库房日常管理工作。如：库房温湿度的控制与调节、防光、防火、防空气污染及防有害生物等。二是建造符合档案保护要求的库房建筑，配置必要的设备，为创造良好的保护环境提供首要的物质条件。治的技术是对已经损坏或存在不利于永久保存因素的档案进行处理，修复已遭损坏的档案，尽力恢复其历史原貌，增强抵抗外界不利因素的能力。档案修复技术的基本内容有：去污、去酸、加固、修裱及字迹、影像、声音的恢复技术。

在档案保护技术工作中应贯彻“以防为主、防治结合”的方针，这也是发展档案保护技术的基本指导思想。因为档案是不能再生产的，也不能为任何复制品所替代；而且有部分档案一旦受到损坏，就难以恢复原貌，造成无法挽回的损失；再者，目前保存的档案大部分是完好的，首先要使这部分档案免遭损坏。只有做好防的工作，才能减少治的任务，否则是治不胜治。防的作用是延缓档案物质材料的老化速度，最大限度地延长其使用期限，这是做好档案保护工作的首要任务。但强调以防为主，并不排除治的重要性。因为任何物质都是在不断变化之中，这是不以人们意志为转移的客观规律，因此，治的任务始终存在——防和治是档案保护技术中不可缺少的两个方面。

档案保护技术学是一门综合性的应用学科。它主要研究档案的载体和记录材料在水、热、空气污染物、光、虫、霉等作用下所发生的物理变化和化学变化，从中寻找它们的变化规律和相应的保护措施，它的内容涉及化学、物理、生物、建筑等方面的知识，属于自然科学范畴。它的研究方法是理论分析与科学实验相结合、定性分析与定量分析相结合。

档案保护技术是档案工作中的一项极其重要的工作。因为档案是历史的真实记录，有着凭证和参考作用，具有重要价值。因此，大量档案需要长期保存，还有部分档案需要永久保存。而档案制成材料又是物质的，它处在不断运动变化之中，如：纸张逐渐变黄发脆、字迹变色退色、胶片霉烂等等，这些都说明档案的

寿命是有限的。因此，一方面，档案需要长久保存，而另一方面，反映和记录档案内容的物质材料的寿命又是有限的，这二者之间的矛盾只有通过做好档案保护工作才能加以解决。因此，档案保护工作直接关系到档案的命运，如果档案保护工作没做好，会造成无法挽回的损失！

在我们这个历史悠久、有着几千年文字记载史的国家中，有着大量的档案已经保存了几百年，有的甚至是上千年，因而有着保护档案的丰富经验。自中华人民共和国成立以后，在党和政府的关怀下，大力开展科学研究，使档案保护技术水平不断提高；同时，档案教育事业也得到了极大发展。目前，已建立起档案保护技术的学科体系，明确了档案保护技术学的研究对象和任务。尤其是近几年来在国家档案局领导下，档案部门积极开展档案保护技术科研活动，相继涌现出一批科研新成果，有的填补了国内外档案保护领域的空白，从而，也充实了档案保护技术学的内容，进一步完善了档案保护技术学的学科体系。在科学技术迅猛发展的当今时代，还会不断出现各种新型档案载体与记录材料，如何采取科学的方法加以保护，延长它们的寿命，有待我们深入研究和探讨。尤其是我国存在着丰富的传统的保护经验，也应当去挖掘、改造，创造出更多符合我国国情的保护档案的科学方法，为人类做出更大贡献。

第一章

纸质档案耐久性——纸张

档案保护技术的任务是设法减缓档案制成材料的损坏速度，最大限度地延长档案的寿命。为了达到这个目的，首先应了解和研究档案制成材料的耐久性。

档案制材料的耐久性，是指在保存和使用过程中，档案制成材料抵抗外界理化因素的损坏和保持原来理化性能的能力。抵抗外界理化因素的损坏和保持原来理化性能的能力强，该制成材料耐久性就好；反之，耐久性就差。档案制成材料耐久性的好坏是决定档案寿命的重要因素。

纸质档案的制成材料主要是纸张和字迹，本章讲述纸张的耐久性。

影响纸张耐久性的因素主要有造纸植物纤维原料的质量、造纸植物纤维化学成分的性质以及纸张的生产过程。

第一节 造纸植物纤维原料的质量与纸张耐久性

造纸工业使用的原料有植物纤维、矿物纤维和合成纤维等，其中植物纤维是造纸工业的主要原料。

一、造纸植纤维原料的种类

自然界的植物很多，但并非所有的植物都能作为造纸的原料。用于造纸的植物纤维原料一般应具备两个条件，第一，原料中纤维素的含量应大于 40%；第

二，纤维长度与宽度的比值大于 30。

造纸植物纤维原料可分为木材纤维原料和非木材纤维原料。

（一）木材纤维原料

木材纤维原料可分为针叶木和阔叶木两类。针叶木有云杉、冷杉、铁杉、落叶松、臭松等；阔叶木有白杨、桦木、栗木、枫木、槭木、榉木等。

（二）非木材纤维原料

非木材纤维原料可分为种毛纤维原料、韧皮纤维原料和禾本科纤维原料。

第一，种毛纤维原料主要是棉花。

第二，韧皮纤维原料包括各种麻类以及某些树种的树皮，如亚麻、大麻、黄麻、苎麻及檀皮、桑皮和楮皮等。

第三，禾本科纤维原料即草类纤维原料，包括竹子、稻草、麦秆、芦苇、龙须草、甘蔗渣和玉米秆等。

二、植物纤维细胞的结构

（一）植物纤维细胞

自然界中的植物是由各种形状和作用不同的细胞构成的。在这些细胞中，有一种两头尖、中间空、细而长的厚壁细胞。厚壁细胞是一种丧失了生活力的死细胞，它是造纸工业的主要原料。造纸工业中，把这些“两头尖、中间空”的厚壁细胞称为纤维细胞，简称纤维。一个厚壁细胞就是一根纤维。

（二）植物纤维细胞壁的结构

植物纤维细胞的中间是空的，称为细胞腔。细胞腔的周围是细胞壁，细胞壁是造纸植物纤维的主体。细胞壁具有一定的厚度，它又分为初生壁和次生壁。初生壁很薄，位于细胞壁的最外层。次生壁较厚，位于细胞腔与初生壁之间，次生壁是纤维细胞的主体，次生壁由外向内可分为三层，即外层、中层和内层。

两个相邻纤维细胞之间有一层细胞间隙质，称为胞间层。胞间层把各个相邻细胞粘连起来，使植物具有一定的机械强度。胞间层与初生壁合在一起称为复合胞间层（见下页图 1.1）。

（三）细胞壁的化学成分

无论何种造纸植物纤维，构成其细胞壁的主要化学成分都是纤维素、半纤维素和木素。此外，细胞壁中还含有少量的果胶、灰分和无机盐等次要成分。纤维素和半纤维素主要分布在次生壁的中层和内层，木素主要分布在复合胞间层和次生壁的外层。

三、造纸植物纤维原料的质量

不同种类的造纸植物纤维原料，由于其纤维形态以及化学成分的含量不同，

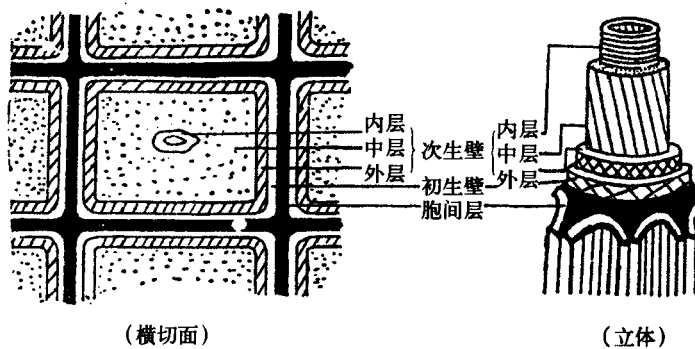


图 1.1 植物纤维细胞壁结构示意图

原料的质量也各不相同，因此，抄造出来的纸张在强度、耐久性方面均有很大差别。用质量好的植物纤维原料抄造出来的纸张强度大、耐久性好；反之，强度低、耐久性差。

与造纸植物纤维原料质量有关的因素包括纤维形态、原料中化学成分的含量以及杂细胞含量等。

(一) 纤维形态

纤维形态主要包括纤维的长度、宽度、长宽比、均一性和壁腔比等。

不同种类的植物纤维原料，其纤维的长度与宽度各不相同，即使同一种原料也因生长地区不同而不同。纤维长度有几毫米、几十毫米，长的可达几百毫米 (mm)；纤维宽度从几微米到几十微米 (μm)；长宽比由几十到几千。

纤维长，纸张的耐折度、耐破度、抗张强度和撕裂度就大，纸张的机械性能就好。因此，纤维长度是衡量造纸植物纤维原料质量优劣的重要指标之一。

长宽比是指纤维长度与宽度的比值。细长的纤维其长宽比大，粗短的纤维长宽比小。长宽比对纸张的强度也有一定的影响。长宽比特别大的一些纤维原料，如韧皮纤维中的亚麻、桑皮和檀皮以及草类纤维中的龙须草等，会对纸张强度产生有利的影响。

在考虑纤维长度、宽度时，还要注意它们的均一性。原料中纤维的长度、宽度比较一致的，其均一性好，有利于纤维的结合，有利于提高纸张强度和耐久性。

纤维细胞的壁腔比是指两倍细胞壁平均厚度与壁腔的平均直径之比。壁腔比的大小会影响纸张的性能。壁腔比小的纤维柔软富有弹性，相互之间交织好，造

出的纸张强度大。通常，壁腔比小于 1 的是好原料，等于 1 是中等原料，大于 1 是次等原料。

(二) 化学成分的含量

纤维素、半纤维素和木素是植物纤维细胞壁的主要化学成分。不同的植物原料，其化学成分的含量是不同的。用纤维素含量高的原料抄造的纸张耐久性好，这是因为纤维素的性质比半纤维素、木素稳定。此外，使用纤维素含量高、木素含量低的原料，造纸过程中为去除木素只需使用较少的化学药品，这样纤维素损伤小，成纸后纸张中纤维素含量高，纸张耐久性就好。

(三) 杂细胞含量

植物纤维原料中有纤维细胞和杂细胞。杂细胞的纤维素含量少，形态一般较短，不利于交织。此外，对于杂细胞含量高的植物纤维原料，造纸时要用大量的强酸或强碱处理，对纤维素损伤大，同时还会有较多的杂细胞残留在纸中，影响成纸的强度和耐久性。因此，杂细胞含量的高低是衡量植物纤维原料质量的重要因素。杂细胞含量低，植物纤维原料质量好。

综上所述，纤维长、长宽比大、均一性好、壁腔比小、杂细胞少、纤维素含量高、木素含量低的植物纤维原料质量好。各类造纸植物纤维原料的质量比较见表 1—1。

表 1—1 造纸植物纤维原料质量 比较

种 类		长度 (mm)	长宽比	纤维素 (%)	木素 (%)	杂细胞 (%)
种毛纤维 (棉花)		12~23	1250	90 以上	—	—
韧皮纤维	麻	12~35	1000 以上	60~83	1~15	极少
	树皮	3.5~15	300~800	38~64		
木材纤维		0.9~4	60~100	40~60	17~32	1.5~30
禾本科纤维		0.9~2	70~200	24~60	12~34	40~60 (竹:20~30)

由表 1—1 可以看出，种毛纤维是最好的造纸原料，其次是韧皮纤维，最差的是禾本科植物纤维。

种毛纤维、麻纤维的纤维素含量高、木素含量少，另外，棉、麻纤维的纤维长，基本上不含杂细胞，因此棉、麻纤维是优质的造纸原料。但由于棉、麻纤维是纺织工业的重要原料，一般不可能用原棉、原麻造纸，只能用破布、废棉、废麻来生产少数高级纸张。

树皮纤维也是很好的造纸原料，由于原料来源有限，只能用于生产手工纸。

木材纤维比禾本科纤维的纤维长、纤维素含量高、杂细胞少，用木材纤维可以生产优质纸张。但由于木材是重要的建筑材料，而且，我国的木材资源短缺，所以木材纤维不可能大量用于造纸。

禾本科植物纤维多为一年生作物，产量多，资源非常丰富。因此，除了制造高级纸张时采用棉、麻、树皮和木材外，禾本科植物是我国造纸的主要原料。禾本科植物纤维的纤维短、纤维素含量低、木素含量高、杂细胞多，因此，用禾本科植物纤维造出的纸张强度低，耐久性差。为此，要求我们更加注意纸张的保管条件，才能延长档案纸张的寿命。

第二节 造纸植物纤维化学成分与纸张耐久性

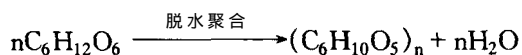
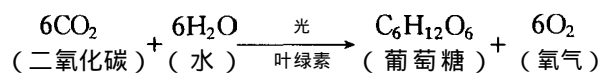
植物纤维的主要化学成分是纤维素、半纤维素和木素，档案纸张的耐久性与它们的性质有着密切的关系。

一、纤维素

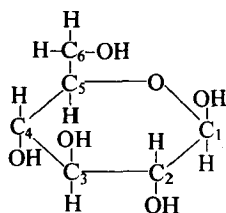
(一) 纤维素的结构

1. 纤维素的形成

植物体从周围环境吸收二氧化碳 (CO_2) 和水 (H_2O)，在日光和叶绿素的作用下，发生光合作用生成葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)，葡萄糖脱水聚合生成纤维素。其化学反应式为：

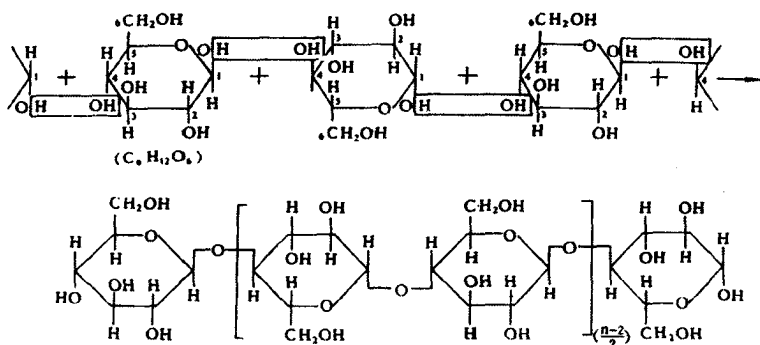


葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，其结构式为：



β —葡萄糖结构式

葡萄糖分子脱水聚合为纤维素分子的结构反应式为：



β—葡萄糖分子脱水聚合为纤维素分子结构反应式

从纤维素的分子结构式可以看出，纤维素分子结构是由相邻葡萄糖分子中 C_1 和 C_4 原子上的氢氧基（—OH）脱水聚合而成的直链状的高分子化合物。纤维素的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，其中 $C_6H_{10}O_5$ 为葡萄糖基， n 为聚合度，纤维素的聚合度为 200~10 000。聚合度的大小表示纤维素分子链的长短。聚合度越大，葡萄糖基越多，纤维素分子链越长。纤维素聚合度的大小与纸张耐久性有关，聚合度越大，纸张耐久性越好。

葡萄糖基（ $C_6H_{10}O_5$ ）是纤维素分子的结构单元，纤维素分子结构中，葡萄糖基是通过氧桥即甙键（—O—）相互联接在一起的。氧桥的性能与纸张耐久性有关，氧桥断裂，纤维素聚合度下降，纤维素分子链变短，纸张耐久性下降。

2. 纤维素的结构特点与纸张耐久性

纤维素分子结构对纸张耐久性的影响主要有：

（1）纤维素的直链结构有利于纸张的耐久性。

任何物质分子之间都有一种作用力，叫分子间力或范德华力。分子靠得越近，这种作用力越大。纤维素分子结构是直链结构，这样的分子结构使分子之间容易接近而发挥分子间的作用力。纤维素分子间作用力越大，纸张的耐久性越好。

（2）纤维素分子之间能形成氢键，有利于纸张的耐久性。

纤维素分子的基本单元是葡萄糖基，每个葡萄糖基上有三个氢氧基（—OH）。纤维素分子的聚合度 n 是很大的，最大可达到 1 0000，一般的也在 1 000~5 000，这样，纤维素分子中就有成千上万个氢氧基（—OH）。当相邻纤

纤维素分子链如果很接近，氢氧基接近到 2.6nm（毫微米、纳米）的距离内时，一个纤维素分子链上氢氧基（—OH）中的氢原子（H）与另一个纤维素分子链上氢氧基（—OH）上的氧原子（O）互相吸引，形成了氢键（OH……O）。图 1.2 是相邻纤维素分子链间产生氢键的示意图。

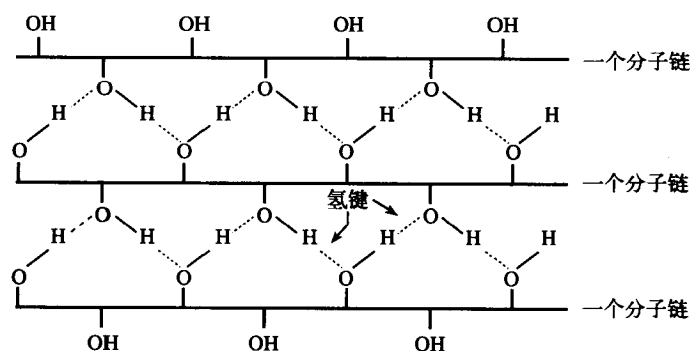


图 1.2 相邻纤维素分子链间氢氧基产生氢键示意图

氢键具有氢键力，纤维素分子链很长，氢键结合就很多，产生的氢键力也相当大。

由于氢键力的作用，可以使纤维素分子链靠得很近，而且排列很整齐、很紧密，成为一种结晶状态。这种纤维素分子链排列很整齐、很紧密的结晶状态的区域，就称为结晶区。在结晶区内，有害物质和水分难以侵入，纤维素就不易遭到破坏，从而提高了纤维及纸张的耐久性。纤维中结晶区比例大，纸张强度就大，耐久性就好。

纤维素的分子链很长，但并不是所有的氢氧基都能形成氢键。当纤维素分子间距离较大，即当一部分氢氧基之间的距离大于 2.6nm 时，这部分氢氧基就不能形成氢键，分子间空隙较大，不能形成结晶区，这样的区域就称为非结晶区或无定形区。在非结晶区内，水分和有害物质容易侵入，纤维素容易遭到破坏，从而影响纸张的耐久性。

因此，纸张的耐久性与纤维素分子间氢键的数目及结晶区所占的比例有关。氢键数目多，结晶区所占比例大，纸张耐久性就好。棉纤维的纤维素聚合度大，氢键数目多，结晶区所占比例大，所以棉纤维强度大，用棉纤维为原料制成的纸张耐久性就好。

（二）纤维素的性质

纸张是由植物纤维交织而成的，纤维素是植物纤维最主要的化学成分。因

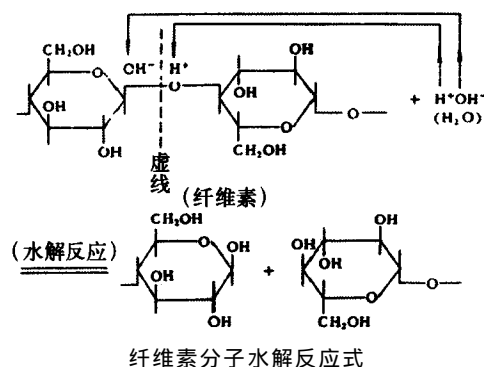
此，纤维素也是档案纸张的主要化学成分，纤维素的性质就和纸张耐久性有着非常密切的关系。纤维素的性质很多，与纸张耐久性有关的性质主要有以下几方面。

1. 溶解性

常温下，纤维素不溶于水，也不溶于一般的有机溶剂，如乙醇、苯、丙酮和乙醚等。水是经常遇到的一种溶剂，纸张中含有一定量的水分，空气中也或多或少地含有水分。纤维素不溶于水的性质，有利于档案的长期保存。

2. 纤维素水解

纤维素可以和水发生水解反应。从纤维素分子的结构式可以看出，纤维素分子是由许许多多的葡萄糖基通过氧桥（—O—）联接而成的。氧桥中的氧原子（O）有吸引氢离子（ H^+ ）的特性，即把氢离子吸引到氧原子上（ $—\overset{H}{O}—$ ），由于氢离子的影响，就使氧桥中的氧（O）与碳（C）之间的作用力减弱了，氧（O）和碳（C）间的化学键（C—O）容易断裂。在氧桥断裂的同时，水分子（ $H^+—OH^-$ ）就加进去了，也就发生了水解反应。



纤维素部分发生水解反应后生成水解纤维素。水解纤维素是指纤维素加水分解断链以后，生成比原来纤维素分子链短的一群物质的总称，而不是某单一物质的名称。水解纤维素的聚合度小于原来的纤维素，机械强度下降。当纤维素的聚合度下降到 200 以下时，就变成粉末状态，此时的机械强度几乎为 0。

从水解纤维素的性能可以看出，纤维素一旦发生水解，氧桥断裂，分子间范德华力及氢键力减小，纸张强度下降，寿命缩短。因此，纤维素水解过程也是档案纸张遭受破坏的过程。为此，档案保护中，要防止或减缓纸张纤维素的水解。

在不同的条件下，纤维素水解的速度是不同的，影响纤维素水解的因素有：

(1) 水分。水是纤维素水解的首要条件。纸张中的含水量与库房空气湿度有关，库房空气湿度大，纸张含水量就多，这就为纤维素水解提供了条件。在普通温湿度条件下，这种水解破坏作用是很缓慢的，因为水是弱电解质，它只能电离出极少量的氢离子（ H^+ ）。但纸张含水量较高时，纸张中的酸性物质（如明矾等）容易转化成酸，从而加速水解反应。

(2) 酸。酸能电离出氢离子（ H^+ ），使纤维素分子中氧桥断裂所需的氢离子得到满足，从而加速纤维素的水解。同时，酸在反应中本身并不消耗，因此，酸是纤维素水解的催化剂。

酸的催化能力与酸的种类有关，无机酸（如盐酸、硫酸、硝酸）比有机酸（如醋酸、草酸）能电离出更多的氢离子，因此，无机酸的催化能力大，对纸张的危害也大。另外，酸的催化能力与其浓度有关，酸性越大（即 pH 越小），电离出的氢离子就越多，对纸张的危害就越大。

档案纸张中酸的来源主要有：1) 来自纸张生产过程；2) 来自档案形成过程中，如一些酸性墨水；3) 来自档案保存和使用过程中，如空气中的有害气体、灰尘和微生物等。

(3) 酶。酶是微生物分泌出来的一种有机物质，酶也是纤维素水解的催化剂。档案纸张上的酶主要来自霉菌的分泌物，在档案纸张上的霉菌能分泌出纤维素酶，加速纤维素水解，使纸张强度下降。因此，档案长霉意味着纸张中的纤维素发生不同程度的水解，就会造成纸张强度下降，进而影响纸张的耐久性。

(4) 温度。一般情况下，温度越高，化学反应速度越快。纤维素水解反应也是如此，温度越高，水解反应越快；温度越低，水解反应越慢。当温度在 $10^{\circ}C$ 以上时，每升高 $10^{\circ}C$ ，水解反应速度可加快 1 倍~2 倍。

(5) 纤维的种类。纤维素水解还与造纸纤维的种类有关。不同种类的纤维原料具有不同的水解性，比如，棉纤维不易水解，而木材纤维和草类纤维较易水解等。

综上所述，纤维素水解的速度不但与纤维的种类有关，而且与温度、湿度、酸、酶这四大因素有关。因此，为了减少纤维素水解反应对档案纸张的破坏，延长档案的寿命，就必须严格控制与调节库房的温湿度、防霉、防酸性有害气体和灰尘。

3. 纤维素氧化

纤维素可以与氧化剂发生氧化反应。纤维素水解反应发生在纤维素的氧桥处，而纤维素的氧化反应则发生在纤维素分子的氢氧基上，氧化反应的结果，氢氧基变为醛基（ $-CHO$ ）、羧基（ $-COOH$ ）或酮基（ $-CO$ ），这样就形成了与

原来纤维素结构不同的物质，这些物质被称为氧化纤维素。

纤维素氧化变为氧化纤维素后，会使纤维素大分子中氧桥容易断裂。在大多数情况下，随着纤维素分子中氢氧基的氧化，纤维素的聚合度也同时下降，这种现象称为氧化降解。因此，纸张中纤维素发生氧化反应后，纸张强度就会下降，耐久性也会下降。

在不同的条件下，纤维素氧化反应的速度是不同的，影响纤维素氧化的因素有：

(1) 氧化剂的种类与数量。既然是氧化反应，当然就离不开氧化剂，氧化剂数量愈多，反应速度就愈快；另外，氧化剂的氧化性愈强，反应速度也愈快。除了纸张生产过程中会残留一定量的氧化剂外，档案库房空气中有大量的氧气（ O_2 ），此外，空气中还可能会有臭氧（ O_3 ）、二氧化氮（ NO_2 ）和氯气（ Cl_2 ）等有害气体，它们都会使纤维素分子发生氧化。因此，必须设法防止或减少这些有害气体的影响。

(2) 光。在正常情况下，空气中的氧对纤维素的氧化作用是很缓慢的，但在光的作用下，纤维素氧化反应速度会大大加快，从而加速对纸张的破坏。

(3) 空气湿度或纸张含水量。纸张含水量的多少会影响纤维素氧化降解的速度。空气湿度越大，纸张含水量就越高，氧化降解速度就越快，对纸张的破坏作用就越大。

(4) 温度。纤维素氧化也是一种化学反应，温度越高，纤维素氧化速度越快，对纸张破坏越大。

综合上面的分析，为了防止或减缓纤维素的氧化，我们必须注意防氧化性有害物质、防光、防潮和防高温。

4. 纤维素的光解

光，特别是紫外光，对纤维素有破坏作用。在无氧存在的条件下，光对纤维素的破坏作用叫光解作用；在有氧存在时，光与氧同时对纤维素产生破坏作用，会发生光氧化作用。

因此，当水、氧、光同时作用于纤维素时，纤维素会同时发生水解、氧化、氧化降解、光解和光氧化作用，纸张耐久性迅速下降。因此，档案纸张受潮或被水浸湿后，决不能在阳光下曝晒，以防止光、氧、湿、热同时对纸张产生严重破坏。

需要指出的是，纤维素虽然可以发生水解、氧化和光解等化学反应，但与半纤维素、木素相比，其性质要稳定得多。因此，纤维素是一种耐久性较好的物质。在档案保护过程中，只要注意排除上述反应所需的条件，还是能够延长档案

寿命的。

二、半纤维素

(一) 半纤维素的结构

半纤维素与纤维素有相似之处，都是由单糖脱水聚合而成的聚糖类高分子化合物，但两者有许多不同之处。半纤维素的结构比纤维素要复杂一些，主要不同之处有：

第一，纤维素是由一种单糖即葡萄糖脱水聚合而成的“均一聚糖”，所以纤维素的分子式可表示为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ；而半纤维素是由许多不同的单糖（木糖、甘露糖、葡萄糖等）脱水聚合而成的“不均一聚糖”。

第二，纤维素分子的聚合度很大，分子链很长，而且是直链结构。而半纤维素的聚合度很小，分子链很短，并且有支链。

第三，纤维素分子结构是葡萄糖分子中 C_1 和 C_4 原子上的氢氧基（ $-OH$ ）脱水通过氧桥联接而成的；但半纤维素却不同，除了 C_1 和 C_4 原子上的氢氧基脱水外，还有其他部位的碳原子（如 C_1 和 C_6 ）上的氢氧基脱水后要通过氧桥联接。

(二) 半纤维素的性质

半纤维素与纤维素在结构上有一定的相似性，因此，性质上也有一定的相似性，即同样可以发生水解、氧化和光解反应。但是，两者分子结构上的不同决定了两者性质上的差别。半纤维素的分子结构决定半纤维素难以产生氢键和结晶区，从而易溶于碱溶液中；易吸水膨胀，呈现粘滑性；比纤维素更易发生水解反应，氧化和光解的反应速度也较快。因此，半纤维素的稳定性要比纤维素差。

(三) 半纤维素的作用

由于半纤维素的稳定性比纤维素差，不利于纸张的耐久性，因此，在造纸过程中，纸浆中的半纤维素的含量不能多。半纤维素太多，纸张耐久性就差。但也不需要完全去除半纤维素，而应保留适量的半纤维素，这是因为：

第一，半纤维素具有吸水润胀性，保留适量的半纤维素便于打浆，易使纤维分裂变细；同时能保护纤维，使之不易被横向切断；还能节省打浆时间，并提高得浆率。

第二，纸浆中含有适量的半纤维素可提高纸张强度。如亚硫酸盐法纸浆中，当半纤维素约占 11% 时，纸张强度最大。

三、木素

木素主要存在于植物纤维细胞与细胞之间的胞间层中，即存在于植物纤维细胞的四周，像围墙一样，紧包着纤维细胞。

（一）木素的结构

木素的分子结构比较特殊，它与纤维素、半纤维素不同，不是直链状的线形化合物，而是像马蜂窝一样的网状空间结构。

木素也是由碳（C）、氢（H）、氧（O）组成的高分子化合物。木素的基本结构单元是苯基丙烷。木素的分子结构很复杂，植物不同，其分子结构也有差异。但总的来说，木素是一种以苯基丙烷为结构单元，具有网状的空间立体结构的高分子化合物。

（二）木素的性质

木素具有以下基本性质：

第一，木素不溶于水，在常温下不溶于稀碱、稀酸溶液。

第二，在高温下，某种一定浓度的酸或碱可与木素作用而使其溶解。造纸工业中的碱法制浆和亚硫酸盐法制浆，就是利用这个性质，把木素从植物纤维中去除。

第三，木素容易氧化，尤其在光照条件下，氧化更快。木素氧化后生成氧化木素，使纸张发黄变脆。新闻纸之所以特别容易发黄变脆，就是因为新闻纸主要是由机械木浆制成的，纸张中含有大量容易氧化的木素。而书写纸则不易发黄，这是因为在生产书写纸时，大部分木素已被去除。

需要注意的是，纸张长久保存后会出现发黄变脆的现象，并不只是由于木素氧化这一因素造成的。纸张发黄的原因很多也很复杂，纤维素、半纤维素的氧化以及纸张的酸性施胶等因素也会引起纸张的发黄变脆。

上面分析了纤维素、半纤维素和木素的性质，相比较而言，纤维素的稳定性最好，木素的稳定性最差。因此，为了提高纸张的耐久性，在纸张生产过程中，要尽可能保留纤维素并去除木素。由于适量的半纤维素有利于打浆造纸并能提高纸张强度，因此，生产纸张时通常要保留适量的半纤维素。

第三节 纸张生产过程与纸张耐久性

纸张的耐久性除了与造纸植物纤维原料的质量及其化学成分有关外，还与纸张的生产过程有关。纸张的生产过程比较复杂，工序也较多，与档案保护关系较密切的工序主要是制浆、漂白、打浆、施胶和加填。

一、制浆

造纸厂利用稻草、麦秆、竹子、芦苇、树皮和木材等原料来生产纸张，在这些原料中，造纸植物纤维都是相互结合在一起的，为了造纸就必须把纤维分离。

制浆就是从造纸植物纤维原料中分离出纤维的过程。制浆后得到纸浆。

根据分离纤维方法的不同，制浆通常可分为机械法和化学法两大类。

（一）机械法制浆

机械法制浆是利用机械方法磨解造纸原料从而达到分离纤维的目的。用这种方法得到的纸浆称为机械浆。根据采用原料的不同，机械浆又分为机械木浆（又称磨木浆）和机械草浆。

机械法制浆的优点是：1）纸浆得浆率高，因为原料中所有成分几乎都保留下来了；2）成本低，因为制浆的设备和工艺都比较简单；3）生产出的纸张吸墨性好，不透明度高，平滑柔软，适宜印刷。这是因为纸张中含有较多木素的原因；4）由于不用化学药品，因此没有环境污染问题。

机械法制浆虽然有许多优点，但同时也存在明显的不足之处。1）用机械浆制成的纸张容易发黄，这是因为纸浆中几乎保留了原料中全部的木素，而木素容易发生氧化和光解，造成纸张发黄和强度下降；2）由于机械浆的纤维粗而短，不利于相互交织，生产的纸张强度低。人们熟悉的新闻报纸就是用机械浆制造的，纸张耐久性很差，因此，新闻纸不宜作为档案用纸。

（二）化学法制浆

化学法制浆是把植物纤维原料与化学药品一起蒸煮，从而分离纤维，同时尽可能去除木素和大部分半纤维素。用化学法制浆得到的纸浆称为化学浆。

根据使用的化学药品的不同，化学制浆法可分为碱法制浆、亚硫酸盐法制浆和其他制浆法。碱法制浆是利用碱性化学药品如石灰、烧碱或硫酸盐的水溶液来处理原料，从而分离纤维。亚硫酸盐法制浆是利用各种不同 pH 值的亚硫酸盐蒸煮液处理原料，根据蒸煮液中 pH 值的不同，分为酸性亚硫酸盐法、中性亚硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法。

化学制浆法的优点是在分离纤维的同时能去除原料中的木素和非纤维素杂质，所以化学纸浆中的纤维素含量高，成纸强度大，不易发黄，耐久性好。然而，化学制浆法也有其不足之处，主要是在制浆过程中使用酸、碱化学物质，纤维素受到破坏，聚合度下降；同时，这些酸碱化学物质在大规模的生产中难以完全去除，最终残留在纸张中，尤其是残留的酸会严重影响纸张的耐久性。

二、漂白

用各种制浆方法得到的纸浆都有一定的颜色。漂白是用各种漂白剂去除有色物质，获得洁白的、具有良好物理和化学性能的纸浆。

根据漂白原理的不同，可分为还原性漂白和氧化性漂白两大类。还原性漂白只能脱色而不能去除木素，适用于木素含量较高的纸浆即机械浆。还原性漂白的

漂白效果是暂时的，当长时间受空气氧化作用后，又会恢复原来的颜色，纸张容易发黄。

氧化性漂白是用氯、次氯酸盐和二氧化氯等物质来处理纸浆，它能脱除木素而使纸浆变白，常用于木素含量较少的化学浆。生产档案用纸时，只能用氧化性漂白而不能用还原性漂白。氧化性漂白虽然能较长久地使纸张保持较高的白度，但也会给纸张耐久性带来不利影响：1) 在氧化漂白过程中，纸浆中的纤维素和半纤维素也会发生氧化，导致纸张强度下降；2) 氧化性漂白剂残留在纸张中，对纸张中的纤维素、半纤维素起氧化作用，成为影响纸张耐久性的又一内在有害因素。

三、打浆

经过蒸煮和漂白后的纸浆仍有不少是纤维束，即使是单个细胞一般也缺乏足够的柔软性，如果直接用来造纸，会使纸张疏松，表面粗糙，纸张强度也不高，达不到实用要求。打浆就是用机械方法来处理悬浮在水中的纤维及纤维束，使纤维的形状及物理性质发生改变，如直径变小、表面积增加、具有柔软性和可塑性等。打浆是植物纤维润胀、疏解和分丝的过程。

打浆的优点主要表现为两方面：1) 经过打浆后，纤维束疏解成单个纤维细胞，单个纤维细胞又进一步分化成细纤维和微纤维，这样得到的纤维不但细软，更重要的是增加了纤维的表面积，增加了纤维与纤维间的交织面积，表面交织力就大大增加，所以能够提高纸张的耐折度、耐破度和抗张强度；2) 纤维疏解和分丝后，纤维表面暴露出更多的氢氧基，同时柔软性提高后氢氧基更易接近，这样纤维间可以形成更多的氢键，从而提高纸张的强度和耐久性。但是，打浆不能过度，否则会增加纸张的变形性并降低撕裂度。因此，总的来说，打浆对提高纸张耐久性是有利的。

四、施胶

(一) 施胶的概念

用植物纤维生产的纸张，在纤维内部以及纤维之间存在着许多毛细孔，所以有相当大的吸水性，如果直接在这样的纸上书写，墨水字迹就会很快扩散使字迹模糊不清。施胶是指在浆料中加入抗水性的胶体物质和沉淀剂，经过沉淀和干燥成膜的生产过程。施胶能提高纸张抗水能力，从而保证书写时墨迹不扩散。

施胶的方法有两种，一种是内部施胶，另一种是表面施胶。内部施胶是指在纸浆中直接加入胶料的办法；表面施胶是把胶料涂布在纸的表面形成一层连续的薄膜。内部施胶经济简单，是目前造纸工业中采用的主要施胶方法。档案用纸通常都是内部施胶，少数纸种如描图纸等则采用表面施胶。