

纸张与纸质文物脱酸材料近期研究与展望

金姗姗^a 王思浓^{*,a,b}

(^a 复旦大学图书馆 中华古籍保护研究院 上海 200433)

(^b 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部重点实验室 齐鲁工业大学(山东省科学院) 济南 250353)

摘要 纸张和纸质文物是书写和保存信息的主要载体,具有重要的价值。酸化降解是纸张目前面临的主要问题之一,脱酸处理是减缓纸张酸化降解速率和延长纸张保存寿命的有效手段。因此,安全有效脱酸材料的开发与使用已成为纸张脱酸研究必不可少的方面。通常,氨基/胺类化合物、镁/钙等的碱性化合物因其纸张相容性好、碱性适宜、成本低且安全低毒被认为是较为优良的纸张脱酸材料。本综述总结了近年来液相脱酸法中常用脱酸材料的研究进展,包括脱酸材料的分类、制备方法以及纸张脱酸效果与材料结构之间的关系。最后,讨论了脱酸材料面临的挑战与发展。

关键词 纸张; 酸化降解; 脱酸材料; 纸质文物保护

Recent Research and Prospect of Deacidifying Materials for Paper and Paper-based Cultural Relics

Jin, Shanshan^a Wang, Sinong^{*,a,b}

(^a Institute for Preservation and Conservation of Chinese Ancient Books, Fudan University Library, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(^b Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353)

Abstract Paper and paper-based cultural relics are of great value as the main carriers for writing and preserving information. Acid-catalyzed hydrolysis is one of the most fatal reactions for paper degradation, and deacidification would effectively slow down the rate of its degradation and prolong the life time of paper. Therefore, the design and application of deacidifying materials with safety and effectiveness is the indispensable requirement for the protection of paper and paper-based cultural relics. Generally, alkaline materials, such as amino/amine compounds, magnesium/calcium hydroxides, oxides, carbonates are the mostly used deacidifying materials for their good paper compatibility, suitable alkalinity, low cost and low toxicity, which exhibit considerable paper deacidification performance. In this review, the recent research progresses of deacidifying materials on liquid phase deacidification process were reviewed, including the categories of deacidifying materials, preparation methods and the relationship between paper deacidification performance and structures of deacidifying materials, finally, the challenges and development of deacidifying materials were also discussed. For classification purpose according to chemical structure, deacidifying materials can be divided into four categories: ionic form, molecular form, micro/nano-scale form and composite form. The deacidifying materials with molecular form can significantly improve the mechanical properties of paper and show a certain deacidification effect, it is necessary to control the improvement of mechanical properties within reasonable ranges while considering the effective deacidification performance. Micro/nano-scale materials with large surface area, good penetration and high efficiency are the widely used deacidifying materials, which can achieve better deacidification effects at lower concentrations. The controlled alkalinity, high dispersion and suspension stability in solvents and uniform distribution in paper fibers of micro/nano-scale materials are highly demanded. Additionally, ionic form materials can interact with paper fibers more evenly through homogeneous deacidification process, but their alkaline reserve is relatively insufficient. And more insight is demanded into the co-existence stability of composite deacidifying materials and its contribution to paper protection.

Keywords paper; acid degradation; deacidifying materials; protection of paper-based cultural relics

1 引言

纸张是记录、保存和传输信息的主要载体,通常具有优异的耐久性。然而,粗糙的造纸原料、不恰当的造

纸方式和保存条件使得纸张老化加速、保存寿命降低以致损毁^[1-2]。2004年,我国国家图书馆的调查研究显示,其馆藏纸质文献尤其是民国时期纸质文献破损情况十分严重^[3]。2008年,Wouters^[4]在《Science》上发表观点文

* E-mail: wangsn@fudan.edu.cn

Received November 26, 2022; published February 10, 2023.

Project supported by the Foundation of Key Laboratory of Pulp and Paper Science and Technology of Ministry of Education of China (No. KF201921) and Graduate Scientific Research Fund of the Institute for Preservation and Conservation of Chinese Ancient Books, Fudan University.

项目受制浆造纸科学与技术教育部重点实验室开放基金资助(No. KF201921)和复旦大学中华古籍保护研究院研究生科学研究基金资助。

章报道,大量 19、20 世纪西方生产的纸质物品正在迅速老化破损;基于图书馆藏的纸张状况调查显示,平均 30%数量的纸张物品已处于破损状态,同时还有 30%数量的纸张也即将达到同样程度的破损状况.纸质物品的长期保存需要明晰纸张降解机制并且采取有效措施减缓纸张的降解速度.

研究表明,酸性水解是导致纸张纤维降解的重要化学过程^[5].纤维素大分子中的糖苷键在酸性条件下易发生断裂,使得纤维素聚合度显著下降,纸张强度降低进而损毁.纸张中酸性物质来源广泛,如造纸过程中的施胶剂、纤维素和半纤维素的酸性氧化产物以及空气中存在的酸性物质等.与此同时,所用纸浆中含有的木质素、造纸过程中添加的化学漂白剂和书写印刷过程中使用的酸性油墨,都将加剧纸张的酸性降解速率,缩短纸张的保存寿命^[6-9].

纸张脱酸的想法最早出现在 19 世纪末,是纸张长期保存的主要化学稳定策略之一^[10-12].脱酸是采用碱性物质中和纸张纤维中存在的酸性成分,同时沉积一定的碱性储备,用来抵抗纸张纤维中未来可能产生的酸,以此来达到阻止或减缓纸张酸性降解的目的.此外,理想的脱酸过程还应简便安全,对纸张、字迹、颜料等没有负面影响,且不能明显地改变纸张本体的形态.纸张脱酸研究在文物保护、化学和材料科学等领域受到了广泛的关注.近年来, Lienardy 和 Baty 等^[13-14]撰写了多篇关于脱酸方法的文献综述. Bredereck 等^[15]就批量脱酸工艺和设备的选择提出了总结与建议. 2015 年, Zervos 等^[16]对纸张的保存策略,包括脱酸、加固、修复等进行了综述,并总结了目前可供选择使用的脱酸材料. 2018 年, Hubbe 等^[17]对非水溶液脱酸处理中的脱酸机理和脱酸工艺方面进行了综述. 2022 年, Fierascu 课题组^[18]总结了无机纳米材料对包括纸张在内的有机质物品的保护.然而,基于脱酸材料的化学结构、性质与作用机制的总结仍然较少.根据脱酸体系中所用介质的种类,脱酸方法常被分为水溶液脱酸法、非水溶液脱酸法和气相脱酸法.其中,气相脱酸法由于安全性差且对设备要求高,目前已很少被使用.本综述仅对常用的液相脱酸法中脱酸材料的研究与进展进行讨论.

本综述从脱酸材料与纸张纤维的作用出发,着重将近三十年来用于纸张的脱酸材料基于其化学结构进行了分类总结,包括离子形态、分子形态、微纳米粒子形态与复合形态,讨论了制备过程中关键参数对材料性能的影响,分析了材料的纸张脱酸性能与结构之间的关系,探讨了脱酸材料面临的挑战及发展机遇.

2 液相脱酸法中的纸张脱酸材料

脱酸材料与纸张纤维基团通常可以通过共价作用、静电作用、氢键作用、范德华力作用等多种方式相互作用与连接.例如,非金属类脱酸材料如氨基硅烷类可以

通过共价相互作用与酸化纸张纤维表面基团连接.静电作用同样可以促进纤维素与脱酸材料的结合,酸化纸张纤维素表面有大量的羧基等可电离基团,可以与带极性基团的脱酸材料通过离子键和其他静电作用相互结合.此外,脱酸材料中电负性基团也可以和纤维素表面羟基通过氢键作用相互连接.范德华力主要存在于具有非极性表面的脱酸材料与纤维素多糖的疏水主链之间,可以促进形成脱酸材料与纤维素之间的致密结合.通常来说,纤维素与脱酸材料间会同时发生多种相互作用,这些相互作用协同促进了脱酸材料与纸张纤维的结合,进而达到脱酸保护的效果.

2.1 分子形态脱酸材料

分子形态脱酸材料主要包括小分子化合物如硅烷化试剂和大分子化合物如聚酰胺等.

氨基硅烷是目前研究较多的一类分子型脱酸材料,氨基官能团可以起到中和纸张中酸的作用.此外,烷基水解产生的羟基可以与纤维素表面羟基通过脱水缩合或氢键相互作用,硅烷分子之间也可以通过羟基相互交联聚合,使硅烷材料形成网络沉积在纸张纤维表面,同时加固纸张.

Rousset 等^[19]介绍了 3 种具有不同氨基位置的单氨基硅烷材料用于纸张的脱酸,如表 1a 所示.采用浓度为 9% (w) 的 ATMS、AMTMS 和 DMATMS 的乙醇溶液对 pH=4.4 的酸化纸张进行脱酸后,纸张表面 pH 分别提高到了 9.1、9.4 和 9.3,研究结果表明,三种含有不同位置和反应活性的单氨基硅烷材料的纸张脱酸效果差距不大,通过调变脱酸剂的浓度可以有效调节脱酸后纸张表面的 pH 值. Dupont 等^[20]采用浓度为 11.7% (w) 的 AMDES 脱酸剂(溶剂为六甲基二硅氧烷, HMDSO)对不同降解程度的纸张进行脱酸(表 1b,处理后纸张碱保留量约为 26~40 meq(OH⁻)/100 g),同时研究了处理后纸张的耐折度(自然老化 B1928 纸样,耐折度提升了 22%),然而对于高度降解纸样,该材料并没有表现出明显的机械增强效果.该课题组^[21]进一步通过三氧基硅烷和二氧基硅烷共聚,在刚性聚合物网络中随机插入柔性线段,形成具有一定柔性的聚合物网络用于高度降解纸张的脱酸与加固(表 1d),纸张经过 10% (w) APTES 和 7% (w) APTES/AMDES 共聚物浸渍处理后,碱性储备分别为 32 和 28 meq(OH⁻)/100 g,喷涂处理后,碱性储备分别为 104 和 114 meq(OH⁻)/100 g.喷雾处理的碱性储备是浸渍处理的三倍左右.此外,APTES/AMDES 共聚物喷雾处理后纸张的耐折度提高了 59%,而使用均聚物 AMDES 处理后的纸张耐折度仅提高了 12%,这可能是因为网络结构的聚合物比线性聚合物更容易与纸张纤维连接与结合.为了探讨硅氧烷基团对纸张性能改变的作用机理,该课题组^[22]采用含纤维素(D-葡萄糖)和木质素(香草醛、香草酸)主要官能团的模型分子与氨基甲基二乙氧基硅烷(AM)相互作用.¹H-¹⁵N 二维核磁共振结

果表明 *D*-葡萄糖与 AM 的氨基间有共价键形成, 傅立叶变换红外光谱结果显示 AM 与香草醛形成了席夫碱, ^{13}C 核磁共振结果显示 AM 与香草酸形成了氨盐, 这表明木质素和 AM 之间可能通过离子键发生相互作用. 如果氨基与羧基(木质素/纤维素降解产物)发生相互作用, 就不再与纤维素形成氢键, 这可能是导致纸张碱保留量较低, 机械性能增强效果减弱的原因. 此外, Zhang 等^[23]研究了甲基硅酸钾(PMS)浸渍处理后纸张的性能, 经过 0.5%~5.0% (w) PMS 溶液处理后, 纸张表面 pH 值和冷抽提液 pH 值分别由原来的 4.64 和 5.36 增加到 8.00 以上, 同时具有 0.816 mol/kg 的碱储量(以 OH^- 计). 由于 PMS 水解产生的硅羟基与纸张表面羟基相互作用, 使得纸张的机械强度增加, 在 2.3% (w) PMS 处理下获得的抗张强度约从 1.5 kN/m 提高到 1.95 kN/m, 且处理后纸张表面由亲水性变为疏水性.

Isca 等^[24]研究了水溶性聚酰胺(PAAOH)用于纸张的脱酸, 并使用模型分子研究了 PAAOH 与纸张纤维素之间的结合能, 为考察材料与纸张作用机理提供了一种可供选择的研究方法, 此外, PAAOH 对真菌 *E.chevalieri*

的生长有良好的抑制作用, 脱酸后纸张同时具有一定的抑菌能力. 该课题组^[25]还考察了醇基功能化的 PAAOH 在含有油墨的纸张中的应用, 用琼脂硬凝胶或涂刷法分别将该材料涂在含有铁胆墨水斑点的模型纸上, 结果显示, 该材料在较低浓度 0.1 mol/L 时就可以满足对无墨区的脱酸要求, 但在油墨区域需要提高聚合物的浓度或重复处理次数. 在实际应用中, 针对 PAAOH 的浓度和使用方法, 应该通过仔细评估纸张的酸度、保存状态、字墨状态等做合适的选择.

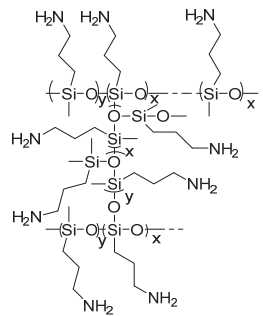
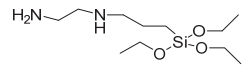
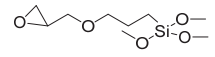
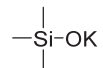
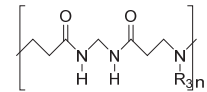
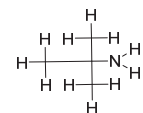
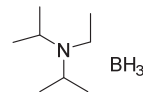
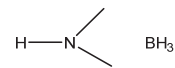
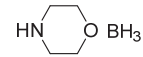
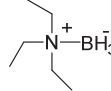
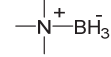
表 1 列举了主要的分子形态脱酸材料, 它们通常可以与纸张纤维表面分子形成氢键, 在表现出较高碱性储备的同时, 可以显著提高纸张纤维的机械性能. 在这类脱酸材料中包含的一些高分子材料, 如 PAAOH, 该类材料随着时间的推移也会发生降解, 降解产物对纸张的影响还需深入研究. 同时, 对于加固性能, 大幅度提高纸张机械性能可能会明显改变纸张原有形貌, 因此, 在兼顾脱酸效果的同时, 也要控制机械性能的提升在合理的范围. 目前针对分子形态材料的研究逐渐从探索多材料种类应用于纸张脱酸的研究转向从微观层面解释该

表 1 几种常见的分子形态脱酸材料

Table 1 Paper deacidifying protective materials with molecular forms

序号	纸张	成分	方法	脱酸材料	脱酸材料结构	溶剂
a ^[19]	自然老化旧书		浸泡	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	ATMS	乙醇
				3-氨基-2,2-二甲基丙基三甲氧基硅烷	AMTMS	
				3-氨丙基三乙氧基硅烷	ATES	
				3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷	AMDES	
				3-(<i>N,N</i> -二甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷	DMATMS	
b ^[20]	P1	>95% CL	浸泡	3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷	AMDES	HMDSO
	P2	75% WP				
		25% SWP				
	自然老化 B1928					
c ^[26]	P3	CL (>95%)	浸泡	3-(<i>N,N</i> -二甲基氨基)丙基甲基二乙氧基硅烷	DMADES	HMDSO
d ^[21]	P4	>95% CL	浸泡	3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷	AMDES	HMDSO
		SWP	喷涂	3-氨丙基三乙氧基硅烷	APTES	HMDSO

续表

序号	纸张	成分	方法	脱酸材料	脱酸材料结构	溶剂
			浸泡 喷涂	APTES-AMDES 共聚物	APTES-AMDES 	HMDSO/ 无溶剂
e ^[27]	宣纸		浸泡	N-氨乙基-3-氨丙基-三乙氧基硅烷	AETAPTES 	乙醇
f ^[28]	打印纸		浸泡	γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷	KH560 	乙醇
g ^[23]	S1 (1986) WP		浸泡	甲基硅酸钾	PMS 	水
	BDP 宣纸 SWP>75% CL					
h ^[24]	滤纸		浸泡	水溶性聚酰胺	PAAOH 	水
i ^[29]	色谱纸		浸泡	硼烷叔丁胺络合物	TBAB 	
				硼烷氨络合物	AB 	
				硼烷 N,N-二异丙基乙胺络合物	DIPEAB 	
				硼烷二甲胺络合物	DMAB 	
				硼烷吗啡络合物	MB 	
				硼烷三乙胺络合物	TEAB 	
				硼烷三甲胺络合物	TMAB 	

WP 为木浆纸; SWP 为檀木浆; CL 为棉绒; BDP: 摘自《北京日报》(1978).

类材料与纸张的相互作用过程, 认识其脱酸与加固性能的根本原因。

2.2 微纳米粒子形态脱酸材料

微纳米粒子形态脱酸材料主要为碱性固体材料, 在使用条件下, 在所分散的溶剂中不溶或难溶, 或者是远超过其饱和浓度的微溶性材料, 通常包括一些碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐等^[15,30-33]。纳米材料由于具有大的暴露表面积、易穿透和分散等特点, 近年来是脱酸材料研究中的一个重要方面。

Poggi 等^[34]分别通过金属钙-正丙醇和金属钙-乙醇两种体系合成了稳定、高浓度的氢氧化钙纳米粒子/醇溶液分散体(纳米材料平均直径分别在 80 nm 和 300 nm, 图 1a)。分别使用 0.1 g/L 纳米粒子的正丙醇和乙醇分散液对纸张进行脱酸, 脱酸后纸张的 pH 值从 4.6 均上升到 8, 将脱酸后的纸张样品在 50% 相对湿度条件下干燥 10 d 后纸张的 pH 值分别为 6.8 和 6.9, 纤维素粘均聚合度测定和热重分析表明该材料可以提供抑制纤维素解聚的环境。该课题组^[35]进一步将氢氧化钙纳米粒子分散在环己烷中, 在对蓝色圆珠笔和酸性纸作为样品的实验研究中表明, 脱酸后纸张 pH 提升, 且蓝色墨水边缘未出现油墨浸出现象(图 1b), 纸张色度无明显改变。同时, 对 1989 出版的毕加索作品中的一页进行脱酸研究, 结果表明, 脱酸对纸张破损位置及其周围的形状基本无影响(图 1c)。Bastone 等^[36]制备了分散在水-异丙醇混合液中的纳米氢氧化钙, 采用浓度 0.1 g/L 脱酸剂处理纸张后, 纸张的 pH 值从 6.2 提高到 8.6, 室温放置一年后纸张 pH 值仍保持在 7 左右, 同时还考察了粒子尺寸大小、水与异丙醇的物质的量比和合成温度对分散体动力学稳定性的影响。

超临界流体具有优异的扩散性、低表面张力和低黏度, 可以加快传质速率, 促进小尺寸颗粒的渗透。Fang 课题组^[37]分别采用氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)和乙酸镁的乙醇水溶液(乙醇与水体积比 50:50)的超临界 CO_2 对纸张进行了脱酸, 分别与各自脱酸材料的浸渍法脱酸相比较, 处理后纸张的初始 pH 值均相差不大, 老化 72 h 后, 超临界 CO_2 方法处理的纸张具有较高的 pH 值、较多的碱性储备和增强的机械强度; 在纸张具有相近的脱酸效果时, 超临界方法可以减少对纸张脱酸的处理时间^[38]。此外, Weng 等^[39]采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒(约 60~90 nm)与亚临界 1,1,1,2-四氟乙烷(sub-R134a)结合, 对比了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 sub-R134a 体系和大气喷涂条件下对纸张的脱酸效果。结果表明: 脱酸剂浓度为 1.2 mg/mL, 压力为 6.0 MPa 时, Sub-R134a 处理的纸张表面 pH 值可以达到 7, 且在 4.0~8.0 MPa 压力范围内, 随着压力的增大, 纸张表面 pH 值逐渐增大; 当使用大气喷涂方法处理相同纸张时, 脱酸剂浓度大于 4 mg/mL 时, 纸张表面 pH 值才可达到 7 以上。此外, 亚临界流体的高扩散率引起的毛细效应, 使纤维内部的污垢颗粒可以迁移到纸张表

面, 在脱酸的同时具有纸张清洁效果。樊等^[40]采用超声雾化法将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水分散液雾化成微米级液滴(雾气颗粒在 2~4 μm)用于纸张脱酸, 超声雾化方式可以使脱酸剂均匀充分地地被纸张吸收, 并且能够维持纸张的不明显润湿和不变形。

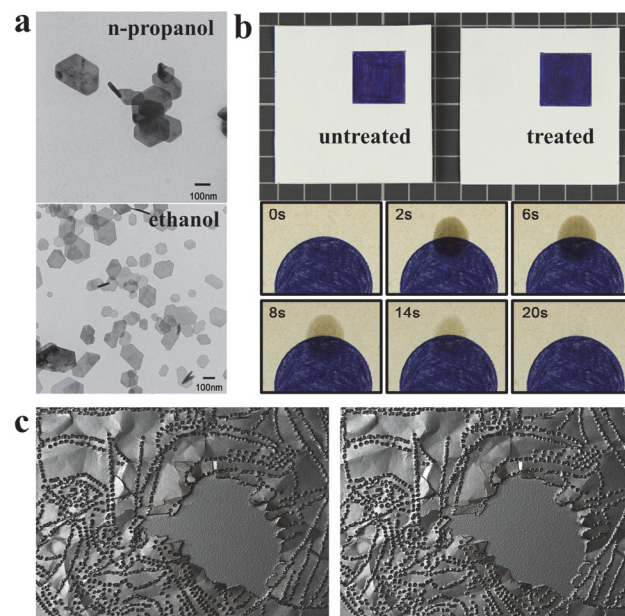


图 1 (a) 分散在正丙醇和乙醇溶剂中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的透射电镜图^[34]。(b) 分散在环己烷中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米粒子对用酸性纸和 Bic Cristal 蓝墨水制备的模型纸张的影响^[35]。(c) 分散在环己烷中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米粒子处理前(右侧)和处理后(左侧)的当代绘画的反射变换成像镜面增强照片^[35]

Figure 1 (a) Transmission electron microscopy images of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in ethanol and *n*-propanol^[34]. (b) The effect of a drop of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in cyclohexane on a mockup prepared using acidic paper and Bic Cristal blue ink^[35]. (c) Reflectance transformation imaging specular enhancement photographs of the contemporary drawing before (right) and after (left) the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in cyclohexane^[35]

提高材料在溶剂中的界面分散性和悬浮稳定性一直是脱酸剂开发研究的重点, 也是解决纸质文物长期高效脱酸的关键点。Wang 等^[41]报道了采用表面活性剂辅助的一步法直接制备具有高溶液悬浮稳定性的胶体氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)超薄纳米片层材料。由于表面活性剂的结构导向与表面修饰作用, 该方法制备的片层材料的厚度集中在 4~8 nm, 在水溶剂中体现了长期稳定的悬浮性能(>2 个月), 可在不依赖搅拌设备的前提下直接作为保护剂应用于纸张纤维的长效脱酸与阻燃。处理后纸张的表面 pH 从 5.03 提高到 7.29, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 加速老化 5 个月后, 仍可保持在 5.47, 具有优异的纸张长期抗酸化性能, 此外, 得益于表面活性剂辅助的合成方法, 表面功能基团的修饰进一步增强了该材料的阻燃性能, 保护后的纸张具有更慢的燃烧速率、更大的燃烧氧指数与较小的最大失重速率。该材料还体现了优秀的纸张保护所需要最小干预性原则, 保护后纸张表面性质与纤维

结构均改变微弱. 上述研究为开发具有优异纸张保护性能的改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 材料提供了一条可行的途径, 为新型纸张文物保护材料的开发提供了思路(图 2). 该课题组^[42]还通过离子交换法制备了一系列 Na^+/K^+ 改性的 Y 型沸石, 脱酸后纸张的 pH 值提高到 6.5~7.5 范围内, 且不明显改变字迹颜料的颜色.

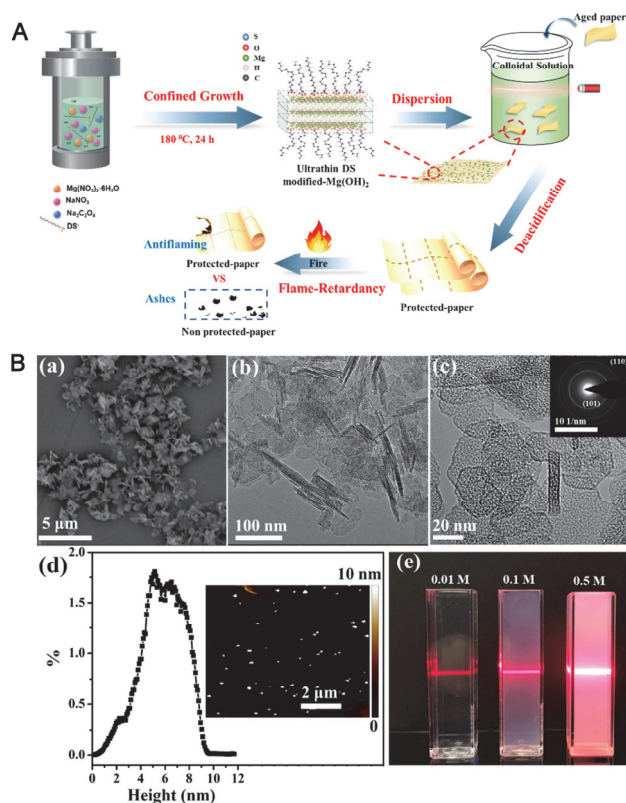


图 2 (A) 表面活性剂辅助法制备直接用于纸张保护的胶体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片示意图. (B) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Ns-1.0 胶体溶液的扫描电镜图(a)、透射电镜图(b, c)、厚度统计分布和原子力显微镜图(d); $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Ns-1.0 胶体溶液在光束照射下的丁达尔效应(e)^[41]

研究人员对碱土金属氧化物纳米粒子也进行了广泛研究. Huang 等^[43]采用表面改性的方法制备了油酸修饰的氧化镁纳米粒子(粒径约 50~100 nm), 比未改性的纳米粒子具有更好的溶液分散性, 纸张脱酸后表面 pH 值约在 8.0, 可有效防止纸张酸化, 同时纸张纤维表面由亲水性变为疏水性. Lisuzzo 等^[44]采用氯化镁与乙二胺四乙酸(EDTA)作用得到带负电的 MgEDTA^- , 后将其负载到内壁带正电的高岭土纳米管中, 最后经煅烧得到内部含有 MgO 的高岭土纳米管(记为 MgO-Hal), 合成路线如图 3 所示. 通过模拟强酸条件评估了该复合材料对纸张样品的脱酸效果, 采用浓度为 10% (w) 的 MgO-Hal 脱酸剂处理的纸张, 在 HNO_3 蒸汽中暴露 1 h 后, 纸张表

面 pH 约为 7.7, 暴露 12 h 后仍可保持在中性水平.

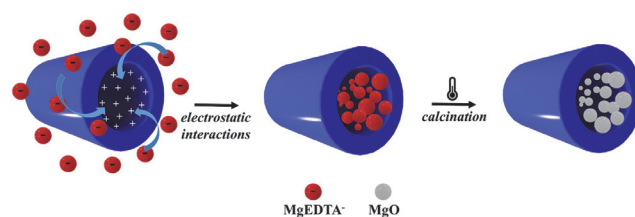


图 3 MgO 负载高岭土的制备工艺方案^[44]

Figure 3 Scheme of the preparation procedure of MgO loaded halloysite^[44]

纳米级碳酸盐也是脱酸材料研究中的重要一类. Bicchieri 等^[45]考察了碳酸钙和丙酸钙纳米粒子在纸张脱酸中的效果, 处理后纸张的 pH 值可提高 3~4 个单位. Malešić 等^[46]将纳米碳酸钙(粒径约 100 nm)分别分散在乙醇和异丙醇溶剂中制备浓度均为 0.2 mol/L 的脱酸剂, 两者脱酸后, 纸张的水提取液 pH 从 4.8 均提高到了 8~9 之间, 纸张的碱保留量分别为 1.4%和 2.1%(以 $\%\text{CaCO}_3$ 计).

表 2a~2o 列举了近年来报道的微纳米粒子形态脱酸材料及其处理的纸张对象与处理方式. 纳米粒子粒径尺寸小, 在与纸张纤维作用时可以更好地渗入到纤维孔隙中, 与纸张内部的酸性物质进行反应. 值得注意的是, 为了解决由于材料活性位少且与纸张纤维作用和分布不均而引起的材料局部堆积严重和脱酸效果差的难题, 纳米粒子在溶剂中的分散性与稳定性、材料碱性及碱量的调控以及在纤维中的分布情况是该类材料目前主要需要考虑的问题.

此外, 还有在所用溶剂中可以完全电离或者在低于其饱和溶解度浓度下的可以形成均相溶液的离子形态脱酸材料(表 2p~2t). Wang 等^[37]采用醋酸镁的水乙醇溶液(体积比 1:1), 处理后的纸张表面 pH 可以从 3.2 提高到 8.79, 碱保留量约为 0.11 mol/kg (以 OH^- 计). Anguera^[32]报道了半饱和氢氧化钙与碳酸氢盐(碳酸氢镁、碳酸氢钙)混合溶液对纸张的脱酸. 张等^[50]将质量分数 0.2%的 NaHCO_3 水溶液用于纸张脱酸, 脱酸后纸张的表面 pH 值由 3.96 提高至 7.75, 纸张的横向耐折度由 1.58 提高至 2.69, 纵向耐折度由 1.64 提高至 2.86. Wang 等^[51]研究了四硼酸钠水乙醇溶液在超临界 CO_2 中的脱酸效果, 每 1 g 纸使用 0.02 mmol/mL 的脱酸剂(乙醇与水体积比 50:50)处理后, 纸张表面 pH 值约为 8, 老化 30 d 后, 纸张表面的 pH 值约为 6.5; 脱酸处理后纸张的抗张强度提高了 8.29%、撕裂度增加了 24.48%.

2.3 复合形态脱酸材料

复合形态脱酸材料是两种或两种以上功能性材料的化学复合或物理混合, 通常是由分子形态的功能性高分子与碱性材料组成, 从而达到基于脱酸的多功能纸张保护效果.

表2 几种常见的微纳米粒子形态和离子形态脱酸材料

Table 2 Paper deacidifying protective materials with micro/nano-scale and ionic forms

序号	纸张	成分	方法	脱酸剂	溶剂
a ^[47]	S1	BSP	浸泡	Ca(OH) ₂	水
b ^[48]	Whatman paper		浸泡 喷涂 涂刷	Mg(OH) ₂	异丙醇
c ^[49]	韦托法		涂刷	CH ₃ OMgOCOCH ₃	水
d ^[48]	Whatman paper		浸泡 喷涂 涂刷	Nano-Mg(OH) ₂	异丙醇
e ^[40]	《马克思恩格斯选集第二卷》 1972 年出版		超声雾化	Ca(OH) ₂	水
f ^[37]	杂志		浸泡 超临界 CO ₂	Ca(OH) ₂	水/乙醇
g ^[41]	BP		浸泡	Nano-Mg(OH) ₂ -SDS	水
h ^[35]	S2	70% HWBP 30% SWBP 20% PFAK	喷洒	Nano-Ca(OH) ₂	环己烷
i ^[36]	文件		浸泡	Nano-Ca(OH) ₂	水/异丙醇
j ^[34]	油画纸			Nano-Ca(OH) ₂	乙醇/正丙醇
k ^[46]	P1	90% GW 10% SWBP 20% KLAS	浸泡	Nano-Ca(OH) ₂	乙醇
	P2	75% GW 25% SWBP 20% KLAS			异丙醇
l ^[39]	MWP-1920/1940 Newspaper in 1962		亚临界	Nano-Ca(OH) ₂	R134a (超临界)
m ^[43]	宣纸 新闻纸 机制纸		浸泡	MgO oleic acid-modified	环己烷
n ^[44]	纸张(种类未知)		浸泡	MgO-Hal	羟丙基纤维素水溶液
o ^[46]	P1	90% GW 10% SWBP 20% KLAS	浸泡	Nano-CaCO ₃	乙醇
	P2	75% GW 25% SWBP 20% KLAS			异丙醇
p ^[45]	含有酸性油墨的纸		涂刷	Nano-Ca(C ₂ H ₅ COO) ₂	乙醇
q ^[37]	Standard paper		浸泡 超临界 CO ₂	Mg(CH ₃ COO) ₂	水/乙醇
r ^[32]	手稿(1350; 1712; 1576)		浸泡	Ca(HCO ₃) ₂ Mg(HCO ₃) ₂	水
s ^[50]	古籍修复时拆下的护页纸		浸泡	NaHCO ₃	水
t ^[51]	报纸		超临界	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	水/乙醇、超临界 CO ₂

BSP 为漂白亚硫酸盐软木浆; HWBP 为硬木漂白浆; SWBP 为软木漂白浆; PFAK 为添加剂高岭土 OT80; GW 为机械木浆; KLAS 为添加剂高岭土和硫酸铝; MWP 为机械木浆纸; BP 为竹纸。

奥地利国家图书馆使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和甲基纤维素(MC)的复合材料(0.8% (w) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 1% (w) MC 的水溶液)应用于纸张的大规模脱酸与加固^[52]. 结果表明, 纸张的 pH 值可从 4.0~5.0 增加到 5.7~9.0, 具体数值取决于纸张的厚度和渗透深度, 同时纸张的抗张强度提高了 130%~250%. 任等^[53]将浓度均为 0.1 mol/L 的丙酸钙和碳酸钠水溶液通过压力雾化的方式作用于纸张, 通过在纸张中原位形成的碳酸钙进行脱酸保护, 同时利用 1% (w) 纳米纤维素对纸张进行增强处理, 处理后纸张的 pH 值从 4.32 提升到 8.4, 抗张指数和耐折度相比处理前分别提升了 19% 和 109%, 此外, 在原位生成碳酸钙的同时会存留具有防霉性能的丙酸钠, 也赋予了纸张一定的防霉性能.

Amornkitbamrung 等^[54]制备了多糖衍生物三甲基硅烷基纤维素(TMSC)和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子(粒径约为 150 nm)的复合分散液, 溶剂为 HMDSO. 研究考察了聚合物壳层对纳米粒子分散性的影响, 由于 TMSC 的修饰可以增加纳米粒子的空间排斥力和表面疏水性, 在一定范围内随着 TMSC 浓度的增加, 纳米粒子的溶液分散性和胶体稳定性增加. 该脱酸剂对老旧木浆纸和新闻纸表现出了良好的脱酸和加固效果. 梁等^[55]将乙基纤维素(EC)置于纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的乙醇分散液中, 超声处理 1 h 后形成复合分散液, 纸张的 pH 值和应力应变测试结果表明该分散液中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 EC 的最佳浓度分别为 5 g/L 和 16 g/L, 此时纸样的 pH 值为 8.31, 应力为 28.5 MPa, 应变为 3.31%.

He 等^[56]将 MgO 纳米粒子分散在 HMDSO 中制备脱酸剂, 然后将 MgO -HMDSO 快速喷洒在纸张的两面, 纸张干燥后在其表面再次喷洒碱性水溶液(NaOH 或饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 最后喷洒 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(ETA)/异丙醇/水混合物, 进行纸张纤维的季胺化反应, 该过程所用溶液均通过超声雾化的方式喷洒于纸张, 具体操作流程如图 4 所示. 经过这一过程处理后, 纸张的 pH 值保持在 7.5~9.0 之间, 碱保留量可达 220 mmol/kg, 纸张抗

张强度和耐折度分别提高 28.05% 和 80%, 亮度和色差波动范围分别为 0.14 和 1.27, 此外, 处理过的纸张还具有良好的抗菌效果.

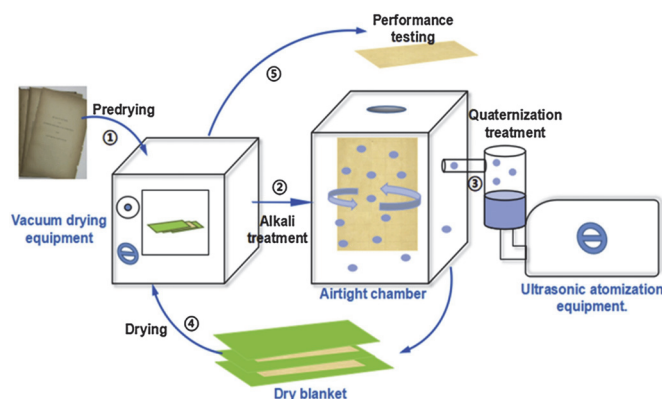


图 4 纸张脱酸操作步骤示意图^[56]

Figure 4 Schematic illustration of operation steps for paper deacidification^[56]

开发碱性修复用胶粘剂也是目前纸张脱酸和修复研究的方向之一. Zhang 等^[57]在小麦淀粉糊或羧甲基纤维素水溶液中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制备碱性胶粘剂, 并利用了碱性胶粘剂对报纸进行了修复实验, 该方法在增强报纸机械强度的同时可以使纸张的 pH 值达到 8.0~8.5 的理想范围.

表 3 列举了近年来报道的复合形态脱酸材料. 碱性颗粒通常起到中和游离酸和提供碱保留的作用, 而其他组分通常为高分子聚合物, 起到增强纸张机械强度的作用. 该类脱酸剂多组分共存, 与纸张纤维间的作用机理更加复杂, 脱酸剂的稳定性仍然需要被关注.

3 结论与展望

纸张脱酸研究是纸质文物保护领域的重要方面. 本综述系统地介绍和讨论了液相脱酸方法中采用的脱酸材料. 脱酸材料基于其化学结构可以分为四大类: 离子

表 3 几种常见的复合形态脱酸材料

Table 3 Deacidifying protective materials with composite forms

序号	纸张	纸浆	方式	脱酸剂	溶剂
a ^[52]	中性纸	BSP	浸泡	MC/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	水
	酸性纸		涂刷		
b ^[54]	滤纸	100%纤维素	浸泡	TMSC/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$	HMDSO
	德国木浆纸	50% WP+50% CP			
c ^[55]	模拟宣纸/WP		涂刷	EC/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$	乙醇
d ^[56]	纸张		浸泡	$\text{MgO}/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{ETA}$	HMDSO
			喷洒		
e ^[53]	模拟老化纸		雾化	$\text{NaCO}_3/\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2/\text{纤维素纳米晶体}$	水
f ^[57]	报纸		涂刷	羧甲基纤维素/小麦淀粉浆糊/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	水

BSP 为漂白亚硫酸盐软木浆; WP 为木纸浆; CP 为化学浆.

形态、分子形态、微纳米粒子形态与复合形态. 分子形态的脱酸材料在表现出有效脱酸和碱性储备的同时, 可以显著提高纸张的机械性能, 需要在兼顾脱酸效果的同时控制机械性能的提升在合理的范围. 微纳米粒子脱酸材料是目前使用最为广泛的一类材料, 其中纳米材料具有比表面积大、穿透性强等特点, 使得其在较低的浓度下就可以达到较好的脱酸效果; 但是由于材料局部堆积严重, 使得纳米粒子在溶剂中的分散性与稳定性以及在纤维中的分布情况成为需要主要关注和解决的问题, 此外对于材料碱性与碱量的调控也是研究重点. 与此同时, 离子形态脱酸材料由于其可以形成均相脱酸液体系, 使得脱酸过程与纸张纤维的作用都较为均匀, 然而其碱性物质储备量相对较少. 复合形态脱酸材料主要是基于碱性材料的多功能性复合体系, 多组分间共存的稳定性及其对纸张多方面性能提升的机制需要被关注.

由于纸质文献和文物的重要价值和不可再生性, 纸张脱酸材料和方法的选择需要基于纸张性质、纸张的酸化和脆化等破损程度、字墨种类与状态和文献装帧形式等多方面因素综合考虑. 目前, 对于脱酸材料的研究也由表观性能转向材料组成结构的调节、多功能化和在微观分子尺度上材料与纸张纤维、字迹油墨、颜料等客体物质作用机理的探索. 这将为开发出更高安全性、多功能集成和实用操作更方便的脱酸材料奠定基础. 这一研究与保护思路, 也可拓展到其他以纤维素为主要材质的物品的保护研究中.

作者简介



金姗姗, 复旦大学图书馆, 中华古籍保护研究院, 在读博士研究生. 目前主要研究方向为纤维素降解动力学, 预期纸寿的评估, 以及多功能保护材料的合成.



王思浓, 复旦大学图书馆, 中华古籍保护研究院, 副研究馆员, 主要从事功能性纳米材料与纸质文物保护研究.

References

- [1] Buchanan, S. A. *The Paper Conservator* **1987**, 11, 69.
- [2] Sobucki, W.; Drewniewska-Idziak, B. *Restaurator* **2003**, 24, 189.
- [3] Du, T. *The Journal of the Library Science in Jiangxi* **2009**, 39, 127 (in Chinese). (杜涛, 江西图书馆学刊, **2009**, 39, 127.)
- [4] Wouters, J. *Science* **2008**, 322, 1196.
- [5] Zou, X.; Gurnagul, N.; Uesaka, T.; Bouchard, J. *Polym. Degrad. Stabil.* **1994**, 43, 393.
- [6] Bégin, P.; Deschâtelets, S.; Grattan, D.; Gurnagul, N.; Iraci, J.; Kaminska, E.; Woods, D.; Zou, X. *Restaurator* **1999**, 20, 1.
- [7] Zyska, B. *Restaurator* **1996**, 17, 214.
- [8] Potthast, A.; Henniges, U.; Banik, G. *Cellulose* **2008**, 15, 849.
- [9] Bulska, E.; Wagner, B. *Comprehensive Analytical Chemistry* **2004**, 42, 755.
- [10] Smith, R. D. *The Paper Conservator* **1988**, 12, 31.
- [11] Mihram, D. *Restaurator* **1986a**, 7, 81.
- [12] Mihram, D. *Restaurator* **1986b**, 7, 99.
- [13] Liénardy, A. *Restaurator* **1994**, 15, 1.
- [14] Baty, J. W.; Maitland, C. L.; Minter, W.; Hubbe, M. A.; Jordan-Mowery, S. K. *BioResources* **2010**, 5, 1955.
- [15] Bredereck, K.; Haberditzl, A.; Blüher, A. *Restaurator* **1990**, 11, 165.
- [16] Zervos, S.; Alexopoulou, I. *Cellulose* **2015**, 22, 2859.
- [17] Hubbe, M. A.; Smith, R. D.; Zou, X.; Katuscak, S.; Potthast, A.; Ahn, K. *Bioresources* **2017**, 12, 4410.
- [18] Fistos, T.; Fierascu, I.; Fierascu, R. C. *Nanomaterials* **2022**, 12, 207.
- [19] Roussel, E.; Ipert, S.; Cheradame, H. *Restaurator* **2004**, 24, 104.
- [20] Dupont, A. L.; Lavédrine, B.; Cheradame, H. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 2300.
- [21] Piovesan, C.; Dupont, A. L.; Fabre-Francke, I.; Lavédrine, B.; Cheradame, H. *Cellulose* **2014**, 21, 705.
- [22] Ferrandin-Schoffel, N.; Haouas, M.; Martineau-Corcos, C.; Fichet, O.; Dupont, A. L. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 1943.
- [23] Zhang, S. J.; Zhang, X. G.; Shang, W. T. *Chinese J. Polym. Sci.* **2015**, 33, 1672.
- [24] Isca, C.; D'Avorgna, S.; Graiff, C.; Montanari, M.; Ugozzoli, F.; Predieri, G. *Cellulose* **2016**, 23, 1415.
- [25] Isca, C.; Maggio, R. D.; Collado, N. P.; Predieri, G.; Lottici, P. P. *Cellulose* **2018**, 26, 1277.
- [26] Souguir, Z.; Dupont, A. L.; D'Espinose de Lacaillerie, J. B.; Lavédrine, B.; Cheradame, H. *Biomacromolecules* **2011**, 12, 2082.
- [27] Chen, K. R.; Yang, Y.; Li, P.; Zhan, Y. Z. *Guangdong Chemical Industry* **2017**, 44, 11 (in Chinese). (陈珂然, 杨扬, 李萍, 詹予忠, 广东化工, **2017**, 44, 11.)
- [28] Li, Y.; Shen, Y. F.; Shao, S.; Hou, A. Q.; Chen, K. R.; Zhan, Y. Z. *China Adhesives* **2018**, 27, 21 (in Chinese). (李妍, 申永峰, 邵帅, 侯爱芹, 陈珂然, 詹予忠, 中国胶黏剂, **2018**, 27, 21.)
- [29] Bicchieri, M.; Sementilli, F. M.; Sodo, A. *Restaurator* **2000**, 21, 213.
- [30] Zappalà, M. P. *Restaurator* **1997**, 18, 12.
- [31] Pavelka, K. L. *Restaurator* **1990**, 11, 156.
- [32] Anguera, M. C. S. *Restaurator* **1996**, 17, 117.
- [33] Zumbühl, S.; Wuelfert, S. *Stud. Conserv.* **2001**, 46, 169.
- [34] Poggi, G.; Toccafondi, N.; Melita, L. N.; Knowles, J. C.; Bozec, L.; Giorgi, R.; Baglioni, P. *Appl. Phys. A* **2014**, 114, 685.
- [35] Poggi, G.; Giorgi, R.; Mirabile, A.; Xing, H.; Baglioni, P. *J. Cult. Herit.* **2017**, 26, 44.
- [36] Bastone, S.; Chillura Martino, D. F.; Renda, V.; Saladino, M. L.; Poggi, G.; Caponetti, E. *Colloid. Surface. A* **2017**, 513, 241.
- [37] Wang, Y. J.; Tan, W.; Liu, C. Y.; Fang, Y. X. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 347, 504.
- [38] Tan, W.; Cheng, L. F.; Fang, Y. X. *Adv. Mater. Res.* **2013**, 781, 2637.
- [39] Weng, J.; Zhang, X.; Jia, M.; Zhang, J. J. *Cult. Herit.* **2019**, 37, 137.
- [40] Fan, H. M.; Li, J. H.; Mou, H. Y.; Guo, M. F.; Xie, K. X. *Paper Science and Technology* **2019**, 38, 6 (in Chinese). (樊慧明, 李嘉禾, 牟洪艳, 郭鸣凤, 谢可欣, 造纸科学与技术, **2019**, 38, 6.)
- [41] Wang, S.; Yang, X.; Li, Y.; Gao, B.; Jin, S.; Yu, R.; Zhang, Y.; Tang, Y. J. *Colloid. Interf. Sci.* **2022**, 607, 992.
- [42] Zhang, H.; Zhang, C.; Ye, Z.; Wang, S.; Tang, Y. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, 293, 109786.
- [43] Huang, J.; Liang, G.; Lu, G.; Zhang, J. J. *Cult. Herit.* **2018**, 34, 61.
- [44] Lisuzzo, L.; Cavallaro, G.; Milioto, S.; Lazzara, G. *Appl. Clay Sci.* **2021**, 213, 106231.
- [45] Bicchieri, M.; Valentini, F.; Calcaterra, A.; Talamo, M. *J. Anal. Methods Chem.* **2017**, 2017, 1.
- [46] Malešič, J.; Kadivec, M.; Kunaver, M.; Skalar, T.; Cigić, I. K. *Herit.*

- Sci.* **2019**, *7*, 1.
- [47] Sundholm, F.; Tahvanainen, M. *Restaurator* **2003**, *24*, 178.
- [48] Wójciak, A. *Restaurator* **2015**, *36*, 3.
- [49] Giorgi, R.; Bozzi, C.; Dei, L.; Gabbiani, C.; Ninham, B. W.; Baglioni, P. *Langmuir* **2005**, *21*, 8495.
- [50] Zhang, Y. X.; Lv, S. X. *China Pulp & Paper* **2022**, *41*, 45 (in Chinese). (张艳霞, 吕淑贤, 中国造纸, **2022**, *41*, 45.)
- [51] Wang, Y. J.; Fang, Y. X.; Tan, W.; Liu, C. Y. *J. Cult. Herit.* **2013**, *14*, 16.
- [52] Sundholm, F.; Tahvanainen, M. *Restaurator* **2004**, *25*, 15.
- [53] Qi, S.; Ren, J. L.; Cao, X.; He, B.; Fan, H. M. *China Pulp & Paper* **2022**, *41*, 52 (in Chinese). (祁石, 任俊莉, 曹显, 何贝, 樊慧明, 中国造纸, **2022**, *41*, 52.)
- [54] Amornkitbamrung, L.; Mohan, T.; Hribernik, S.; Reichel, V.; Faivre, D.; Gregorova, A.; Engel, P.; Kargl, R.; Ribitsch, V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32950.
- [55] Liang, X. T.; Fan, X. Y.; Hu, D. D. *Archives Science Bulletin* **2017**, (5), 80 (in Chinese). (梁兴唐, 凡晓宇, 胡道道, 档案学通讯, **2017**, (5), 80.)
- [56] He, B.; Lin, Q.; Chang, M.; Liu, C.; Fan, H.; Ren, J. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *209*, 250.
- [57] Zhang, M. F.; Jiang, F. Z. *Restaurator* **2017**, *39*, 1.
- (Cheng, B.)