

基于纸寿预测的中国传统手工纸脱酸效果的综合评价^{*}

金姗姗^a 王思浓^{*,a} 张红东^b 杨玉良^{a,b}

(^a 复旦大学图书馆 中华古籍保护研究院 上海 200433)

(^b 复旦大学高分子科学系聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

摘要 纸质文献和文物的保存与保护的核心问题是尽可能延长其寿命,对纸质文献和文物定期进行脱酸是被广泛采用的延寿方法。中国传统手工纸是古籍刷印和书画创作的重要介质,但对其脱酸效果的评估研究却很缺乏。本研究选取手工楮皮纸为研究对象,基于预期寿命估算的结果,对其脱酸有效性进行了综合评估。楮皮纸干热老化过程的动力学分析表明,楮皮纸降解遵循经典的一级降解动力学。随后,采用一级动力学和阿伦尼乌斯方程对脱酸前后楮皮纸的寿命进行了预测。结果显示脱酸后楮皮纸的寿命提高到大约 5 倍。因此,即便是对于寿命已经很长的中国传统手工纸,定期进行脱酸仍然可以大幅度延长其寿命。此外,本研究还对楮皮纸脱酸前后随老化时间变化的多个参数,包括酸碱度、抗张指数、色差以及氧化度进行了测量与分析。酸碱度和抗张指数的测试显示脱酸提高了纸张表面的 pH 值,从而有效地抑制了纸张的酸化速率,并减缓了抗张指数的下降。分光测色仪和傅里叶变换红外光谱测试结果显示脱酸后楮皮纸的色差和氧化度略有增加。显微镜和光学照片显示脱酸前后纤维形态基本保持一致。研究结果可以推广到其他类型纸张的脱酸效果评价和寿命估算中,为纸张脱酸有效性评价提供多角度和更为实用的方法和实验依据。

关键词 纸张脱酸; 脱酸有效性; 纸张寿命; 降解动力学

A Study on the Comprehensive Evaluation of Chinese Handmade Paper Deacidification Effectiveness Based on Life Expectancy^{*}

Jin, Shanshan^a Wang, Sinong^{*,a} Zhang, Hongdong^b Yang, Yuliang^{a,b}

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

(^b State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract The core issue of the protection and preservation of paper documents and cultural relics is to prolong their lifetime as much as possible, and regular deacidification of paper documents and cultural relics is a widely used method for extend the lifetime. In recent years, there has been increasing attention on how to evaluate the effectiveness of deacidification. Chinese traditional handmade paper serves as an important medium for the printing of ancient books and the creation of calligraphy and painting, but there is a lack of research on the evaluation of its deacidification effect. This study selected handmade mulberry paper as the research object, and comprehensively evaluated the effectiveness of paper deacidification based on life expectancy. The kinetic analysis of dry-heat aging process of mulberry paper showed that the degradation of mulberry paper follows the classical first-order degradation kinetics. Then, the life expectancy of mulberry paper before and after deacidification was predicted using first-order kinetics and Arrhenius equation. The results showed that the life expectancy of mulberry paper increased by approximately 5 times after deacidification. Therefore, we can conclude that even for traditional Chinese handmade paper, which already has a long lifetime, regular deacidification still can significantly extend its lifetime. In addition, several parameters, including pH, tensile index, color difference and oxidation degree, were measured and analyzed before and after deacidification. The pH value and tensile index testing showed that the deacidification process increased the surface pH value of paper, which effectively inhibited the acidification rate of the paper and slowed down the decline of the tensile index. The results of chromaticity and Fourier transform infrared spectroscopy measurement showed that color difference and oxidation degree of paper after deacidification were slightly increased. The microscopic and optical images showed that the morphology of the fibers was basically the same before and after deacidification. The results of the study can be extended to the evaluation of deacidification effectiveness and life expectancy of other types of paper, and providing a multi-faceted and more practical methods and experimental basis for evaluation of paper deacidification effectiveness.

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: wangsn@fudan.edu.cn

Received July 29, 2023; published October 22, 2023.

Project supported by the National Key Research & Development Program of China (No. 2022YFF0904200).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家重点研发计划(No. 2022YFF0904200)资助.

Keywords paper deacidification; effectiveness of deacidification; life expectancy of paper; degradation kinetics

1 引言

纸张是记录、保存和传输文字信息的主要媒介^[1]. 纸张主要成分是纤维素, 在各种环境因素的诱导下, 随着时间的推移, 纤维素发生降解而使得纸张和纸质文物的严重酸化, 从而缩短其寿命^[2-4]. 人们普遍认为, 对纸张进行脱酸是延长纸张保存时间的主要化学方法之一. 自 19 世纪末以来, 国内外研究者已经开发和应用了系列纸张脱酸工艺和脱酸剂^[5], 这使得纸张脱酸处理后的效果评价就显得十分重要. 2016 年, 国际标准化组织制定了关于纸张脱酸工艺有效性的评价标准(ISO/TS 18344-2016), 其中规定了采用人工加速老化方式, 通过表征脱酸前后纸张的 pH 值、碱保留量、聚合度以及耐折度(可选)来评价脱酸的有效性, 同时还提出了对脱酸均匀性评价的方法及其重要性(具体要求可参见标准). 在此基础上, Ahn 等使用荧光标记物与凝胶渗透色谱法结合, 通过纤维素分子量和氧化官能团分布(还原性羰基与羧基)的测试分析了在大规模脱酸过程中碱诱导的 β -消除反应导致纤维素降解的风险^[6], 同时还利用聚合度损失百分比的动力学方程对脱酸后纸张老化速率常数进行评估^[7]. Wang 等^[8]采用了 CO₂-TPD (二氧化碳程序升温脱附)方法表征了脱酸材料的精确碱量, 说明了材料碱量是影响脱酸后纸张抗酸化性能的关键参数之一. 除上述评价方法外, 我们认为, 研究脱酸前、后纸张预期寿命的估算可以更直观地表征纸张脱酸的效果. 基于脱酸前后纸张预期寿命的比较可以多角度、多层次地综合评价纸张脱酸的有效性, 并具有更大的实用性.

纸张主要成分纤维素的降解动力学模型被广为接受的为一级反应模型, 因此纤维素降解可以由式(1)进行描述^[9]:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{DP_n(0)}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{DP_n(t)}\right) = kt \quad (1)$$

当 $DP_n \gg 1$ 时, 上式可简化为

$$\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(0)} \approx kt \quad (2)$$

式(1, 2)中的 $DP_n(0)$ 为初始状态时纤维素的数均聚合度, $DP_n(t)$ 为 t 时刻的数均聚合度, k 为反应速率常数. 通常, 采用式(1)进行纤维素的降解研究^[10], 也有一些研究人员使用式(2)来追踪纤维素降解的早期阶段^[11]. 值得注意的是, 当方程式(1, 2)应用于纤维素水解时, 如果聚合度接近平衡聚合度(在非均相介质中, 纤维素水解首先发生在无定形区域, 反应速率快, 随后水解主要发生在微晶区表面, 反应速率逐渐减慢. 当无定形区消耗完后, 聚合度维持在某一固定值, 称为平衡聚合度, 即 leveling-off-degree of polymerization, LODP), 则动力学

模型的误差将会增加. 为了纠正这种偏差, Emsley 等^[12]提出了修正的 Ekenstam 方程, 使用两种速率常数描述老化过程初始和后期阶段中纤维素的降解. Calvini 等^[13]将纤维素的平衡聚合度引入一级动力学方程中描述纤维素的酸性水解. Ding 和 Wang^[14]使用聚合度损失百分比作为计算纤维素老化速率常数的指标. 关于如何处理动力学数据以及在数学基础上正确建立纤维素老化过程动力学模型的讨论仍在进行中^[15].

对于实际纸张预期寿命的评估研究, Jeong 等^[16]以使用传统方法新鲜制备的韩纸的聚合度作为研究对象纸张的初始聚合度, 通过以自然条件下老化的韩纸作为标样来对老化曲线进行时间标定, 并引入半衰期的概念来预测纸张的寿命. 然而在实践中, 找到一张保存时间足够长、信息清晰且可用于实验测试的自然条件下老化的纸张十分困难. 阿伦尼乌斯方程揭示了化学反应动力学中反应速率常数与反应温度之间的关系, 这使得我们可以在较高温度下进行纸张的人工加速老化实验, 并通过外推法得到纸张在较低温度下的老化降解速率常数, 从而预测纸张在常温下的保存时间. 高温下加速老化的另一个优点是, 可以在很大程度上规避前面提到的因平衡聚合度的存在所带来的问题. 目前, 阿伦尼乌斯方程已广泛应用于如聚丙烯等高分子材料的寿命预测中^[17]. 一般情况下, 纸张的老化降解涉及多个反应过程, 其总的降解速率常数是单个反应速率常数的总和, 即

$$k = \sum k_i = \sum A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \neq A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, A_i 和 E_i 分别为第 i 个反应的频率因子和活化能. Zou 等^[11]从数学上证明了即使单个活化能 E_i 之间存在很大的差异, 公式(3)也可以用简单的阿伦尼乌斯方程表示:

$$k = A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中 A_a 和 E_a 分别为多反应体系的表观频率因子和活化能, 表观活化能是每个反应速率加权的平均值. 这表明, 只要在不同温度下保持影响频率因子 A_i 的因素相同, 就可以得到活化能差异很大的多反应体系的线性阿伦尼乌斯方程. 因此在纸张的老化动力学分析中, 阿伦尼乌斯方程仍然适用.

近年来, 人们越来越重视对中华古籍的保护研究, 以期能在最大程度上对中华古籍进行延寿. 然而, 现有的关于脱酸效果的评估大多针对机制的现代纸, 因此对中国传统手工纸的脱酸效果的评估仍是一个崭新的课题. 楮皮纸是中国传统手工纸之一, 不仅在古代, 而且至今仍被广泛地用于古籍的修复、刷印和书画作品的创作. 楮皮纸的纤维素含量高, 并以其保存时间而闻名于世. 因此, 本研究以传统手工纸楮皮纸为实验对象和模

型物. 本文所用楮皮纸的 α -纤维素含量为 84.7%, 木质素含量为 2.4%, 定量为 20 g/m², 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定纤维素的数均聚合度, 按一级动力学方程计算纸张的降解速率, 并通过阿伦尼乌斯方程进一步得到纸张老化动力学研究中的活化能, 进而预估脱酸后纸张的预期寿命. 与此同时, 分析了楮皮纸脱酸前后随老化时间变化的多个参数, 包括 pH 值、抗张指数、纸张色度以及氧化度等, 研究了基于预期寿命估算的纸张脱酸有效性的综合评估, 多方面探讨了脱酸后纸张性质的化学物理变化. 研究可推广到其它纸张类型及纤维素材料的脱酸效果评价和寿命估算中, 为纸张脱酸有效性评价提供更为可靠和实用的方法和科学依据.

2 结果与讨论

2.1 楮皮纸降解动力学与寿命预测

2.1.1 降解动力学

在 105 °C 的干热条件下, 对楮皮纸进行了脱酸前后的加速老化研究. 通过 GPC 测定了纸张在不同老化时间下的数均聚合度 (DP_n). 如图 1a 所示, 纸张初始的 DP_n 为 1015, 在老化至 178 d 时, 原纸(未脱酸纸)的 DP_n 下降至 600, 脱酸纸的 DP_n 下降至 635. 在整个老化过程中, 脱酸楮皮纸的 DP_n 始终高于未脱酸楮皮纸. 在老化 178 d 内, 纸张的 $\ln(1-1/DP_0)-\ln(1-1/DP_n)$ 与老化时间呈线性关系, 且未观察到明显的两段斜率现象(图 1b). 根据公式(1)对脱酸前后楮皮纸的降解动力学数据进行回归分析, 结果显示相关系数 $R^2 \geq 0.995$ (见表 1). 这表明公式(1)适用于描述楮皮纸聚合度与时间的关联, 即楮皮纸的降解遵循经典的一级降解动力学. 我们先前的

研究结果同样显示手工纸的老化遵循一级降解动力学规律^[10]. 随后, 根据公式(1)进一步计算了楮皮纸脱酸前后的降解速率常数. 结果显示原纸的降解速率常数为 $3.90 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$, 脱酸后纸张的降解速率常数下降至 $3.21 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$, 说明在一级反应动力学的假设下, 在 105 °C 的干热老化实验中, 脱酸有效减缓了楮皮纸的降解速率.

2.1.2 降解速率与温度依赖性

为了研究降解速率与温度的关系, 实验分别选取 105 °C、120 °C 和 130 °C 三种温度的干热条件进行了楮皮纸的加速老化. 根据图 1c, 1d 所示, 纸张降解速率常数的对数与温度的倒数呈线性关系, 这表明阿伦尼乌斯方程在楮皮纸干热老化过程中具有适用性. 根据阿伦尼乌斯方程进行回归分析, 结果见表 1. 原纸的活化能为 71.41 kJ/mol, 脱酸后楮皮纸的活化能升高至 87.92 kJ/mol. 活化能的升高意味着化学反应需要更高的能垒, 表明脱酸可以有效减缓楮皮纸的降解反应.

表 1 一级动力学和阿伦尼乌斯方程参数

Table 1 Parameters of first-order kinetics and Arrhenius equation

$T/^{\circ}\text{C}$	first-order kinetics equation		Arrhenius equation	
	k/d^{-1}	R^2	$E_{\text{a}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
Mulberry paper				
105	3.90×10^{-6}	0.997	71.41	0.999
120	9.17×10^{-6}	0.995		
130	1.60×10^{-5}	0.998		
Mulberry paper (deacidification)				
105	3.21×10^{-6}	0.995	87.92	0.999
120	9.05×10^{-6}	0.999		
130	1.83×10^{-5}	0.996		

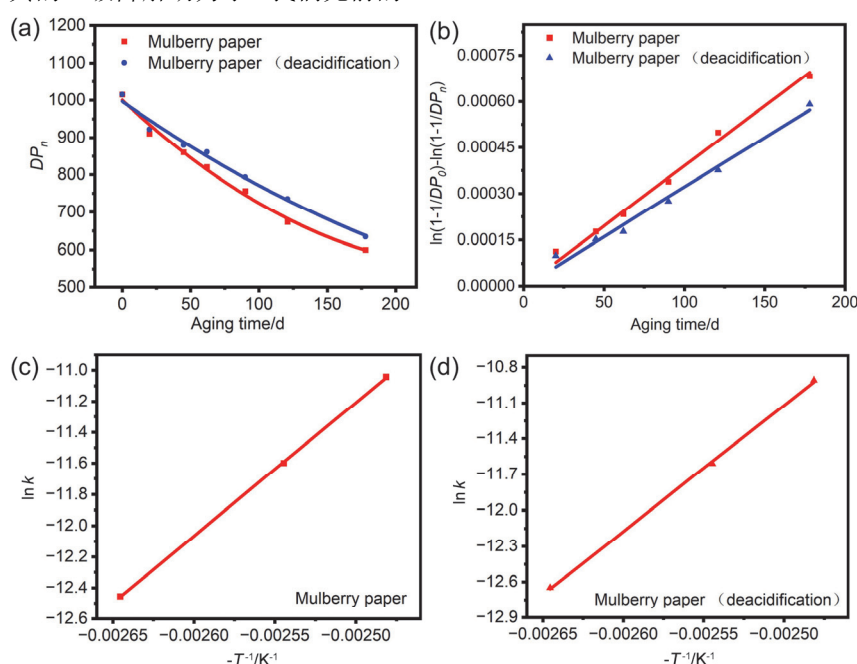


图 1 脱酸前后楮皮纸在 105 °C (a) DP_n , (b) $\ln(1-1/DP_0)-\ln(1-1/DP_n)$ 随老化时间的变化, 以及降解速率常数与温度的关系(c, d)

Figure 1 DP_n (a) and $\ln(1-1/DP_0)-\ln(1-1/DP_n)$ (b) as a function of aging time at 105 °C, and rate constant as a function of temperature for mulberry paper before and after deacidification (c, d)

2.1.3 纸张寿命的终点与预测

结合动力学分析与活化能计算可以进一步预测纸张的自然老化行为, 其中一个关键参数即为“纸张寿命”. 在对纸张寿命的估算中, 纸张的初始状态和寿命终点的定义尤为重要. Zou 等^[11]将纸张机械强度损失视为纸张寿命的终点. 然而, 由于纸张的机械强度与纸张的厚度有关, 理论上, 即使纤维素的聚合度为零, 足够厚的纸张仍然能够保持一定的机械强度. 因此, 这个方法缺乏普适性, 也难以用来对不同样品进行相对比较. 因此, 研究选取被广泛接受的聚合度数值 200 作为楮皮纸的寿命终点.

$$\frac{1}{k_1} \ln \frac{DP_{\text{final}}(t) [DP_n(0) - 1]}{DP_n(0) [DP_{\text{final}}(t) - 1]} = t_{\text{life}} \quad (5)$$

已知纸张的初始聚合度, 通过活化能可将 105 °C 下的反应速率常数 k (105 °C) 换算到室温 k (25 °C), 以聚合度 200 为寿命终点, 根据公式(5)进一步计算可以得出纸张在室温 25 °C 下的预期寿命. 结果显示, 通过在干热加速老化条件下的评估, 脱酸前楮皮纸的预期寿命约为 1261 年, 脱酸后楮皮纸的预期寿命约为 6279 年, 脱酸后楮皮纸的预期寿命相较于原纸提高到约 5 倍. 需要指出的是, 公式(5)是由公式(1)推导而来, 其中所涉及的聚合度均为数均聚合度, 若在此处使用粘均聚合度或重均聚合度, 则可能导致对纸张寿命的预测数值有所不同. 因此, 或许采用我们前文中^[10]对加速老化过程的整个分子量分布数据进行处理则可避免这个不确定性, 并得出更为准确的数据.

2.2 脱酸前后楮皮纸的性质变化

2.2.1 酸碱性和力学性质

在加速老化过程中, 纸张降解产生的酸性基团或酸性小分子等产物, 导致纸张表面 pH 值的下降. 因此, pH 值可以作为评估脱酸后纸张抗酸化程度的指标. 由图 2a 可以看出, 脱酸后, 楮皮纸表面的 pH 值由初始的 6.03 提高到 8.70. 在老化过程中, 脱酸后纸张的 pH 值始终高于未脱酸纸张的 pH 值. 在老化 20、45、62、90、121、154 和 178 d 时, 原纸的表面 pH 值分别为 5.78、5.65、5.57、5.42、5.14、5.04 和 4.87, 脱酸纸的表面 pH 值分别为 7.59、7.23、7.20、6.72、6.66、6.48 和 6.12. 经过 105 °C 干热老化 178 d 时, 脱酸纸的表面 pH 值仍然可以保持在 6 以上. 由此可见, 脱酸能有效地减缓纸张的酸化进程.

为考察脱酸后纸张的宏观性能, 对楮皮纸的抗张指数(抗张强度除以定量, 单位为 $\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)进行了测定. 以老化时间为横坐标, 抗张指数损失百分比(抗张指数损失百分比的计算分别相对于脱酸前后楮皮纸未老化的数值)为纵坐标, 如图 2b 所示, 在 105 °C 干热老化 178 d 内, 随着老化时间的增加, 抗张指数的损失百分比整体

呈现上升趋势. 在老化 178 d 时, 楮皮纸原纸和脱酸纸的抗张指数损失百分比分别为 77% 和 39%, 表明纸张的脱酸更有利于保持纸张的机械性能.

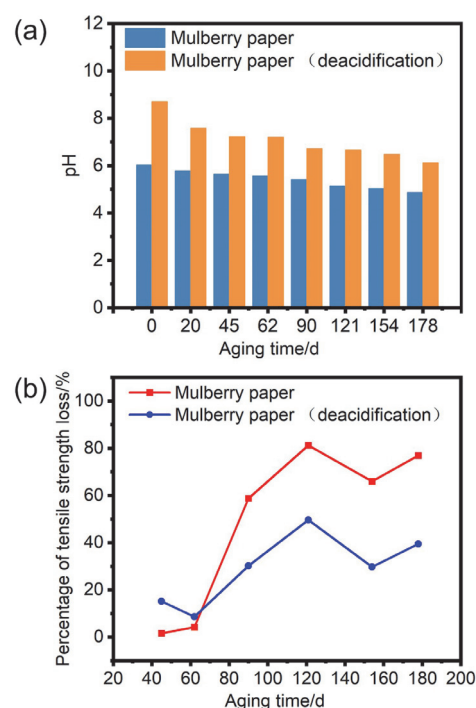


图2 脱酸前后纸张(a) pH 和(b)抗张指数损失百分比的变化
Figure 2 (a) pH and (b) percentage of tensile strength loss for mulberry paper before and after deacidification

2.2.2 表观色度和氧化性质

通过比色法测定纸张样品的颜色变化(CIE L^* , a^* , b^*), 其中 L^* , a^* , b^* 分别代表亮度、红/绿和黄/蓝, 色差 $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$, 其中色差的计算相对于脱酸前楮皮纸原纸的数值. 如图 3a 所示, 原纸和脱酸纸的色差值随着老化时间的增加而增大. 脱酸处理后楮皮纸的色差为 2.19, 这表明脱酸后楮皮纸颜色略有变化. 在老化 20、45、62、90、121、154 和 178 d 时, 原纸的 ΔE^* 值分别为 2.00、2.59、3.80、5.89、10.34、11.19 和 11.42, 而脱酸楮皮纸的 ΔE^* 值分别为 7.14、8.97、9.01、10.38、11.81、12.87 和 13.20. 值得注意的是, 在本实验中, 在相同的干热老化时间下, 脱酸楮皮纸的色差数值均比原纸的色差数值大, 且脱酸楮皮纸的黄色 (b^*) 值均大于未脱酸纸(表 2).

Ahn 等^[18]的研究结果表明羰基($\text{C}=\text{O}$)的存在是引起纤维素黄变的主要原因. 由于楮皮纸具有高纤维素含量和低木质素含量, 发生黄变的主要原因可能在于纤维素氧化引起的羰基含量的增加. 实验采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR)对 105 °C 下不同老化时间的楮皮纸进行测试, 对 1760~1680 cm^{-1} 的范围内的面积积分, 来计算羰基的含量, 表示纸张的氧化度

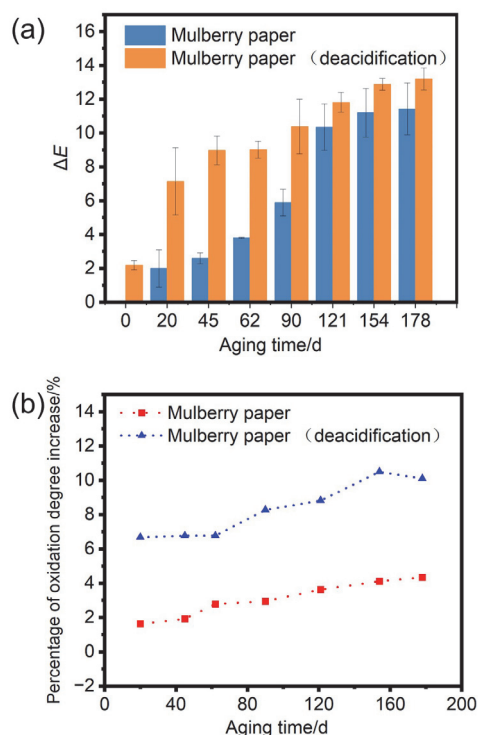


图3 脱酸前后楮皮纸的(a)色差和(b)氧化度增加百分比
Figure 3 (a) Color difference and (b) percentage of oxidation degree increase for mulberry paper before and after deacidification

(包括纤维素链末端的还原性羰基, 以及沿链上含有羰基和羧基的氧化基团). 以老化时间为横坐标, 氧化度增加百分比(氧化度增加百分比的计算分别相对于脱酸前后楮皮纸未老化的数值)为纵坐标, 如图 3b 所示, 随着老化时间的增加, 氧化度增加百分比逐渐升高, 同时脱酸楮皮纸的氧化度增加百分比略高于原纸. 这可能是因为碱性条件会促进纤维素的氧化反应^[19].

纸张纤维的显微镜放大图以及光学照片(图 4)也可以看出在同一老化时间下, 脱酸后纸张的颜色略深, 脱酸前后纸张纤维的形态基本保持一致.

3 结论

研究选取中国传统手工楮皮纸作为实验对象和模型, 基于干热老化条件下纸张预期寿命的测量结果, 综

表2 脱酸前后楮皮纸的 CIE 颜色变化

Table 2 CIE color coordinates of mulberry paper before and after deacidification

Aging time/d	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Mulberry paper				
0	87.86	0.26	8.98	—
20	87.66	0.35	10.95	2.00
45	87.4	0.17	11.52	2.59
62	87.24	0.30	12.72	3.80
90	86.82	0.43	14.77	5.89
121	85.50	1.63	18.95	10.34
154	85.06	1.61	19.72	11.19
178	85.08	1.50	19.98	11.42
Mulberry paper (deacidification)				
0	89.4	0.24	10.48	2.19
20	85.54	1.24	15.64	7.14
45	85.67	1.34	17.60	8.97
62	86.13	1.17	17.78	9.01
90	85.07	1.23	18.92	10.38
121	84.54	1.51	20.24	11.81
154	84.52	2.11	21.26	12.87
178	84.29	1.71	21.61	13.20

合评估了纸张脱酸的有效性. 首先, 采用一级动力学方程得到了楮皮纸在脱酸前后的降解速率, 并利用阿伦尼乌斯方程进一步确定了楮皮纸脱酸前后的活化能, 从而预测楮皮纸的寿命. 结果显示脱酸后楮皮纸的寿命可以提高到约 5 倍. 因此, 本工作的一个十分重要的结论是, 即便对于寿命已经很长的中国传统手工纸, 进行定期脱酸仍可以大幅度延长其寿命. 与此同时, 对脱酸前后楮皮纸的 pH 值、抗张指数、色差以及氧化度进行了测试. 结果表明, 脱酸能有效地提高纸张表面的 pH 值, 经过老化 178 d 后, 脱酸楮皮纸的 pH 值仍然可以保持在 6 以上. 在老化过程中, 脱酸楮皮纸的抗张指数下降更慢, 纸张色差和氧化度则比未脱酸纸略有增加. 研究结果可以推广到其他纸张类型(包括其他类型的中国传统手工纸)的脱酸效果评价和寿命估算中, 为纸张脱酸有效性评价提供多角度的和更为实用的方法和实验依据.

最后, 必须指出, 在使用加速老化预测纸张寿命时, 当实验温度与实际保存温度越接近, 结果的精度越高, 但所需花费的实验时间也越长. 因此, 应综合考虑这两个因素来选择合适的老化温度.

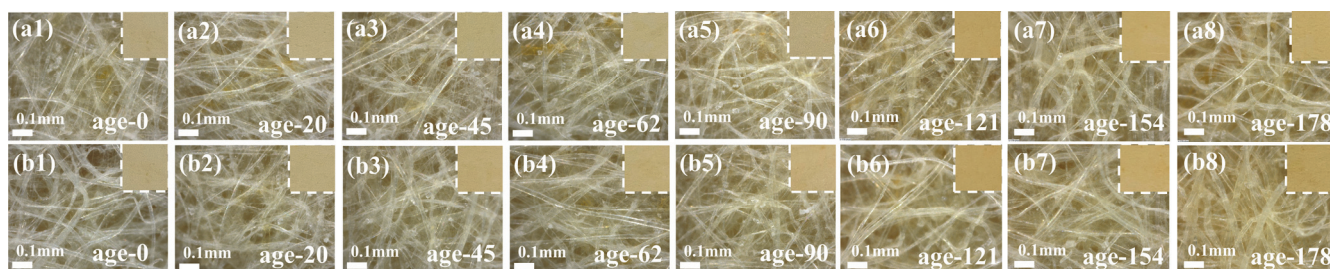


图4 (a1~a8)楮皮纸原纸和(b1~b8)脱酸后楮皮纸在不同加速老化时间下的纤维形态图. 右上角插入的小图为对应的纸张色度图
Figure 4 Fiber morphology images of (a1~a8) mulberry paper, (b1~b8) mulberry paper-treated with different accelerated aging times. The inserted small figures on the up-right of each figure is the colors of the paper

4 实验部分

4.1 试剂和仪器

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC), HPLC, Sigma-Aldrich; 氯化锂(LiCl), AR, Sigma-Aldrich. 钙性水性脱酸剂 HF3170、F5010, 杭州众材科技有限公司; ZC-3W 等离子高效脱酸机, 杭州众材科技有限公司; 凝胶渗透色谱 1260, 安捷伦科技有限公司; 三信笔试 pH 计(型号 260091), 上海三信仪表厂; ZB-L 型立式电脑拉力仪, 杭州纸邦自动化技术有限公司; 3nh 分光测色仪, 广东三恩时智能科技有限公司; Dino-lite AM4113T5X, 微迪光学(无锡)有限公司; Bruker 傅里叶红外光谱仪 ALPHA, Bruker 科技有限公司.

4.2 脱酸工艺

楮皮纸购买于安徽泾县月言轩纸厂(2019 年产), 市购的楮皮纸在 105 °C 干热老化 30 d 后用于脱酸. 脱酸剂选用商业脱酸剂(钙性水性脱酸剂^[20], 产品号分别为 HF3170 与 F5010).

将脱酸剂 HF3170 与 F5010 按照质量比 1 : 1 混合(总质量 400 g), 摇匀后倒入脱酸剂贮罐. 随后将待脱酸的楮皮纸放入 ZC-3W 等离子高效脱酸机台板上真空吸附固定, 等离子活化强度选择中等, 脱酸雾润强度选择模三(模一到模四分别表示强度由强及弱), 按运行键, 运行时间 3 min. 运行结束后, 取出纸张在室温下干燥.

4.3 表征方法

根据国标 GB/T747-2003 测定楮皮纸中酸不溶木素的含量; 根据国标 GB/T10337-2008 测定楮皮纸中酸溶木素的含量; 根据文献测定楮皮纸中 α -纤维素的含量^[21]. 使用安捷伦凝胶渗透色谱进行数均聚合度测试, 流动相选择 0.9% LiCl/DMAC, 流速 1 mL/min, 使用聚苯乙烯作为标准曲线; 纸张表面 pH 使用三信笔试 pH 计(型号 260091)进行测试; 抗张指数根据国标

GB/T12914-2008 使用 ZB-L 型立式电脑拉力仪测试并计算; 色差使用 3nh 分光测色仪进行测试(每种样品选取 3 个不同部位进行测试, 取平均值, 并计算标准差); 氧化度使用德国 Bruker 傅里叶红外光谱仪 ALPHA 测试(每种样品选取 3 个不同部位进行测试, 取平均值); 纤维形貌使用 Dino-lite AM4113T5X 进行观察并拍照.

References

- [1] Buchanan, S. A. *The Paper Conservator* **1987**, 11, 69.
- [2] 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.)
- [3] Wouters, J. *Science* **2008**, 322, 1196.
- [4] Bégin, P.; Deschâtelets, S.; Grattan, D.; Gurnagul, N.; Iraci, J.; Kaminska, E.; Woods, D.; Zou, X. *Restaurator* **1999**, 20, 1.
- [5] Jin, S. S.; Wang, S. N. *Acta Chim. Sinica* **2023**, 81, 309 (in Chinese). (金姗姗, 王思浓, 化学学报, **2023**, 81, 309.)
- [6] Ahn, K.; Henniges, U.; Banik, G.; Potthast, A. *Cellulose* **2012**, 19, 1149.
- [7] Ahn, K.; Rosenau, T.; Potthast, A. *Cellulose* **2013**, 20, 1989.
- [8] Wang, S. N.; Yang, X.; Li, Y. H.; Gao, B. X.; Jin, S. S.; Yu, R.; Zhang, Y. H.; Tang, Y. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2022**, 607, 992.
- [9] Emsley, A. M.; Stevens, G. C. *Cellulose* **1994**, 1, 26.
- [10] Jin, C.; Wu, C. F.; Liu, P.; Yu, H.; Yang, Y. L.; Zhang, H. D. *Nord. Pulp. Pap. Res. J.* **2022**, 37, 480.
- [11] Zou, X.; Uesaka, T.; Gurnagul, N. *Cellulose* **1996**, 3, 243.
- [12] Emsley, A. M.; Heywood, R. J. *Cellulose* **1997**, 4, 1.
- [13] Calvini, P. *Cellulose* **2005**, 12, 445.
- [14] Ding, H. Z.; Wang, Z. D. *Cellulose* **2008**, 15, 205.
- [15] Calvini, P. *Cellulose* **2014**, 21, 1127.
- [16] Jeong, M. J.; Kang, K. Y.; Bacher, M.; Kim, H. J.; Jo, B. M.; Potthast, A. *Cellulose* **2014**, 21, 4621.
- [17] Li, Y.; Li, P. Y.; Guo, B.; Song, G. J.; Wang, L.; Shao, S.; Sun, Y. Z.; Gao, J. G. *Chin. Plast. Ind.* **2015**, 43, 93 (in Chinese). (李洋, 李培耀, 郭兵, 宋国君, 王立, 邵帅, 孙衍增, 高建国, 塑料工业, **2015**, 43, 93.)
- [18] Ahn, K.; Zaccaron, S.; Zwirchmayr, N. S.; Hettegger, H.; Hofinger, A.; Bacher, M.; Henniges, U.; Hosoya, T.; Potthast, A.; Rosenau, T. *Cellulose* **2019**, 26, 429.
- [19] Kolar, J. *Restaurator* **1997**, 18, 163.
- [20] Chen, B. Q.; Xu, S. Y.; Shi, W. Z.; Xu, C. H.; Tang, X. M. *CN202210463685.8* (in Chinese) (陈炳铨, 徐绍艳, 施文正, 徐春辉, 唐晓敏, 中国专利, CN202210463685.8)
- [21] Kim, S.; Seo, A. Y.; Lee, T. G. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 236, 116010.

(Cheng, B.)