

酸碱度对纸张降解趋势的影响及脱酸理论碱用量研究 ——以 20 世纪 90 年代机制纸为例

夏文卓^a 刘恒^b 王思浓^{*,b} 唐颐^{*,a}

(^a 复旦大学化学系 上海市分子催化与新材料重点实验室 先进材料实验室

多孔材料分离与转化国家重点实验室 上海 200433)

(^b 复旦大学图书馆 中华古籍保护研究院 上海 200433)

摘要 纸张和纸质文物在长时间的使用或保存后会逐渐酸化降解直至损毁失去价值, 根据纸张酸化程度及其降解趋势评估纸张的状态有助于实现对纸张的针对性脱酸保护. 考虑到纸张本体酸碱度(pH 值)是影响纸张降解的一个重要因素, 本工作以 20 世纪 90 年代的机制纸为研究对象, 研究了不同初始 pH 值的纸张在人工干热加速老化条件下的酸化趋势和降解速率常数, 并表征分析了包括 pH 值变化、氧化度和色差等纸张综合性能的变化. 90 d 周期的加速干热老化结果显示, 所研究的机制纸的降解遵循一级动力学, 并在碱性状态下呈现出较低的降解速率常数; 同时酸性机制纸的 pH 值下降较快, 氧化度明显升高, 表现出发暗黄化, 而碱性机制纸能保持碱性至近中性的状态, 拥有更低的氧化度和更小的色差. 此外不论是强碱还是强酸处理, 极端的酸碱性环境均会导致纸张纤维素数均聚合度的下降. 该机制纸的合适 pH 值范围为 7~8.5. 在此基础上, 本研究提出脱酸理论碱用量的计算方法, 参考纸张酸化降解趋势下的合理 pH 值范围, 将碱用量拆解为脱酸处理量和额外碱保留量进行分析并给出计算公式. 本研究方法可推广至其他类型纸张的降解趋势分析, 理论碱用量的计算可为实际脱酸中的碱量控制提供科学指导, 避免脱酸过程中碱过量造成的纸张碱性降解等二次损伤.

关键词 机制纸; 酸碱度; 酸化降解速率常数; 脱酸适宜 pH 值; 脱酸理论碱用量

The Influence of pH on Paper Degradation Trends and Calculation of Alkali Dosage in Deacidification: Taking the Machine-Made Paper of the 1990s as an Example

Xia, Wenzhuo^a Liu, Heng^b Wang, Sinong^{*,b} Tang, Yi^{*,a}

(^a Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Laboratory of Advanced Materials, State Key Laboratory of Porous Materials for Separation and Conversion, Fudan University, Shanghai 200433, China)

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

Abstract Paper and paper-based cultural artifacts gradually undergo acid hydrolysis degradation during prolonged use or storage, ultimately leading to structural failure and loss of value. Assessing the condition of paper based on its acidification level and degradation trends facilitates targeted deacidification conservation strategies. Given that the inherent pH of paper is a critical factor influencing its degradation, this study focuses on 1990s machine-made paper as the research subject, employing gel permeation chromatography (GPC) to investigate the acidification tendencies and degradation rate constants of papers with varying initial pH values under artificial dry-heat accelerated aging conditions. Non-destructive characterization methods were further employed to analyze changes in comprehensive paper properties, including pH, oxidation degree, and color difference. Results from the 90 d accelerated dry-heat aging experiment revealed that the degradation of the studied machine-made paper follows first-order degradation kinetics. Alkaline paper exhibited smaller degradation rate constants and slower degradation rates. Acidic machine-made paper demonstrated rapid pH decline, significant oxidation and visible darkening/yellowing, while alkaline machine-made paper maintained an alkaline to nearly neutral state, with a lower oxidation degree and a smaller color difference. However, regardless of whether it is subjected to strong alkaline or strong acidic treatment, extreme acidic or alkaline environments will lead to a decline in the degree of polymerization of cellulose in the paper. The optimal pH range for this machine-made paper was identified as 7~8.5. Building on these findings, a theoretical calculation method for alkali dosage in deacidification is proposed. By considering the appropriate pH range under acidifica-

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

Received March 3, 2025; published April 21, 2025.

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

项目受国家重点研发计划(No. 2022YFF0904200)资助.

tion degradation trends, the alkali dosage is decomposed into acid neutralization amount and alkali retention amount for analysis, with calculation formulas provided for different deacidification targets. This research can be extended to degradation trend analyses of other paper types, while the alkali dosage calculation provides a reference for practical deacidification processes to avoid secondary damage caused by excessive alkalinity.

Keywords machine-made paper; pH; acidizing degradation rate constant; suitable pH value for deacidification; calculation of alkali dosage in deacidification

1 引言

纸张和纸质文物作为信息传播和文明传承的重要载体,在日常生活、艺术领域和特定场合有着不可替代的作用^[1]. 受限于原料纤维素中葡萄糖 β -1,4 糖苷键易受酸催化水解而断裂的特性^[2],纸张会在长时间的保存或使用中由于诸多因素的影响而逐渐酸化降解直至损毁失去价值. 为减缓这种酸化损毁,脱酸技术被广泛应用于纸质文献、档案与文物保护中^[3-5]. 而在对脱酸效果的评价中一般会对纸张的 pH 值或碱量下限做出限制,如最新的国家标准 GB/Z 42964-2023《图书馆纸质文献脱酸工艺有效性评价方法》中要求脱酸后纸张的 pH 值需高于 6.5,且碱储量不得低于 0.12 mol/kg; GB/Z 42468.4-2023《纸质档案抢救与修复规范第 4 部分:修复操作指南》中指出,纸张 pH 值在 6.0 以下的档案宜进行脱酸,且脱酸后纸张的 pH 值需在 7.0~8.5 之间. 值得注意的是,过强的碱性同样会降低纸张的使用寿命. Li 等^[6]发现在纸张表面喷涂强碱性的纤维素溶液会在几秒钟内破坏纸张. 这是因为强碱导致了纸张纤维素的降解,促进了纤维素中羰基(C=O)的产生,发生 β 消除等反应使纤维素断裂^[7-8]. 由此表明,过酸和过碱的 pH 值均会对纸张产生不利影响,在脱酸过程中需选用适宜的纸张脱酸剂,如任俊莉团队^[9]合成的稳定分散的碳酸钙体系对纸张进行脱酸,脱酸后纸张 pH 值为 7.7,碱储量为相当于 1.95%纸张质量的碳酸钙,在实现足量碱保留的同时避免产生过量游离氢氧根对纸张造成伤害. 对不同酸碱度下纸张的降解规律和机制的深入研究有助于实现长寿命高性能纸张的开发合成,为合理设计减缓纸张老化的方案提供理论基础,及时判断纸张脱酸的窗口期,确定合理的脱酸后 pH 值范围,指导选用适宜的纸张脱酸剂,针对性开展保护措施.

现有的纸张脱酸研究主要关注于对纸张脱酸后的性能评价以评估脱酸操作的有效性,如脱酸后 pH 值、碱储量、脱酸均匀性等指标^[10-12]. 但如何科学地确定纸张脱酸过程中脱酸剂的用量仍是一个亟待解决的问题,这关系着纸张的脱酸效果,还影响着纸张的长期保存和性能维持^[13]. 对纸张脱酸理论碱量的研究计算有利于指导实际脱酸碱使用量,从而精确控制碱用量,避免强碱性物质过量保留,优化脱酸处理流程,确保脱酸处理后的纸张质量稳定,提高处理效率,降低使用成本. 但目前尚未对纸张脱酸过程中脱酸剂的用量形成较为科学的指导建议.

现代造纸业起源于 19 世纪欧洲发明的造纸机,机制纸一词也从此诞生来代指通过各种类型的造纸机抄造而成的纸和纸板^[14]. 机制纸中除纤维主体外,一般还会添加高岭土、滑石粉、碳酸钙等纸张填料以降低成本和提高纸张的质量如白度、平滑度、印刷性能等^[15-17]. 与手工纸相比,自动化程度高的机器生产使得机制纸的定量、匀度和强度等方面都更为稳定,原料中纸张填料的增加在使机制纸部分性能得到改善的同时也对其内的纤维素降解过程造成了影响^[18]. 本研究采用 20 世纪 90 年代的机制纸为研究对象,通过简单处理得到具有不同初始酸碱性的纸张,采用凝胶渗透色谱(GPC)测定了不同酸碱性的纸张在老化时间逐步增加下的纤维素数均聚合度的变化以分析纸张的降解趋势,系统表征了不同老化时间下的多个性能参数,包括 pH 值、纸张氧化度和色度等,综合分析酸碱性对于纸张降解的影响,得出了对于研究对象机制纸耐降解的适宜 pH 值范围并基于此提出一种脱酸理论碱用量的计算方式,将碱用量拆解为脱酸处理量和额外碱保留量进行分析并得出计算公式. 本研究方法可推广至其他类型纸张的降解趋势分析,并且提出的理论碱用量的计算方法可为脱酸过程中的碱量控制提供科学指导,避免碱过量造成的纸张二次损伤.

2 结果与讨论

2.1 不同酸碱度机制纸的制备

根据研究对象机制纸(Machine made paper, MMP)处理后的不同初始 pH 值将样品标记为 MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6, MMP-10.5. X 射线衍射图谱(XRD)中 MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 表现出相同的 I 型纤维素特征峰(图 1a),其中 15.0°、16.5°和 22.8°处的峰值分别对应(101)、(10 $\bar{1}$)和(002)晶面. 而 9°、19.5°和 28.5°处的衍射峰与滑石粉(3MgO·4SiO₂·H₂O, JCPDS 29-1493)的(002)、(-111)和(006)晶面高度吻合,表明该机制纸的主要填料为滑石粉. 如图 1b 所示, MMP 的傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)呈现出典型的 I 型纤维素红外谱图,其特征峰包括 3400~3300 cm⁻¹ 处的 O-H 伸缩振动峰, 2900 cm⁻¹ 附近的 C-H 伸缩振动和 1376 cm⁻¹ 附近的 C-O-C 振动峰等^[19]. 而 MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6 和 MMP-10.5 在处理保持了类似的图谱特征,但 MMP-10.5 样品在 1376 cm⁻¹ 附近的峰强度减弱,这可能

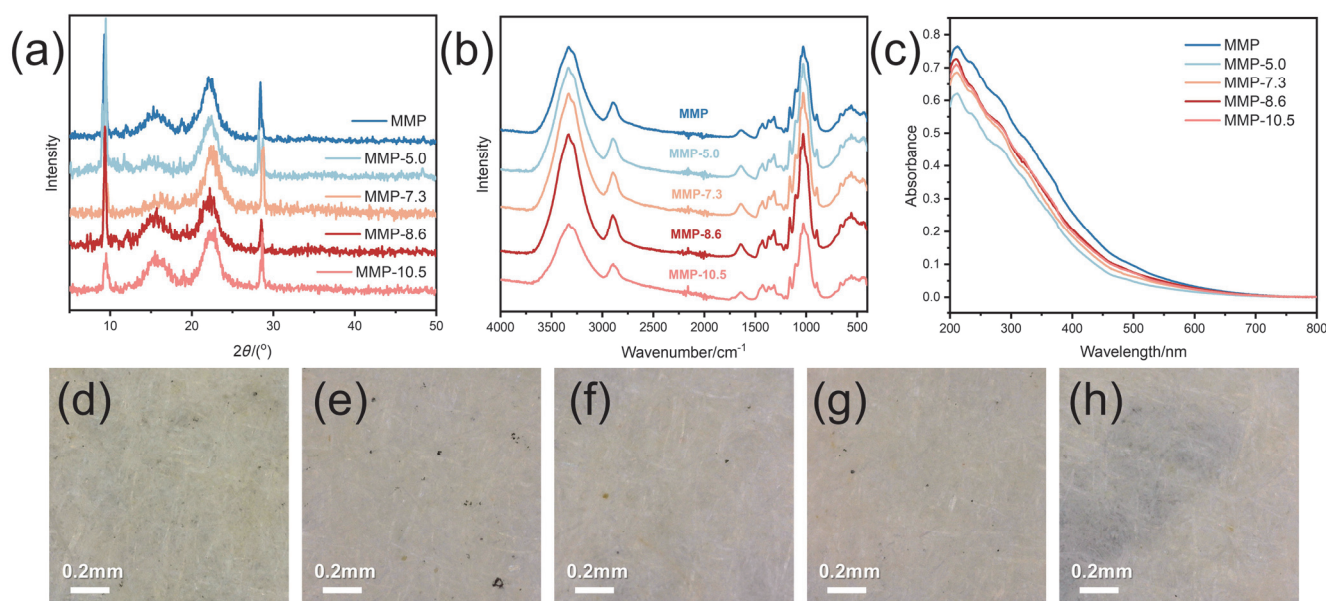


图1 (a) MMP、MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的 XRD 图谱; (b) MMP、MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的 IR 图谱; (c) MMP、MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的 UV-Vis 图谱; (d) MMP、(e) MMP-5.0、(f) MMP-7.3、(g) MMP-8.6 和 (h) MMP-10.5 的数码图片

Figure 1 (a) XRD patterns of MMP, MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6 and MMP-10.5; (b) IR spectra of MMP, MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6 and MMP-10.5; (c) UV-Vis spectra of MMP, MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6 and MMP-10.5; Digital images of (d) MMP, (e) MMP-5.0, (f) MMP-7.3, (g) MMP-8.6 and (h) MMP-10.5

与强碱性条件下纤维素中糖苷键的断裂有关。紫外-可见光谱(UV-Vis)结果(图 1c)显示, MMP 样品在 210 nm 和 280 nm 处有比较明显的吸收峰, 其中 210 nm 的吸收峰与碳碳双键的共轭结构相关, 而 280 nm 处为苯环结构的吸收峰, 均可归属于木质素的相关吸收^[20]。处理后的样品 MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6, MMP-10.5 吸光度均小于 MMP, 且酸性溶液处理得到的 MMP-5.0 样品的吸光度最低, 说明对机制纸的浸泡处理去除了纸张中的部分发色分子, 数码照片(图 1d~1h)显示不同样品均有一定程度的变白, 与 UV-Vis 的测试结果一致^[21]。

2.2 不同酸碱度纸张的降解动力学

使用 105 °C 的干热条件进行了加速老化实验^[22], 在样品名上增加天数前缀区分不同老化时间的样品, 如老化 30 d 的 MMP-5.0 样品记作 30d-MMP-5.0。通过 GPC 测定了不同纸张样品中纤维素的分子量和数均聚合度(DP_n)^[23]。实验结果显示, MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的初始 DP_n 分别为 950、1431、1341 和 864, 显然强酸和强碱都会破坏纤维素的结构, 使纤维素聚合度大大下降, 而 pH 处理条件最为温和的 MMP-7.3 样品则保留了最高的 DP_n。用纸张的 $\ln(1 - 1/DP_n)$ 与老化时间作图, 并对其进行线性拟合(图 2a)。MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的拟合系数 *r* 分别为 0.992、0.971、0.994 和 0.991, 说明线性拟合是有效的, 可认定该机制纸的降解属于无规裂解, 符合一级动力学规律。拟合直线的斜率即为纸张降解速率常数^[24-25]。结果显示, MMP-5.0 斜率最高, 其降解速率

常数 *k* 最大, 为 $1.06 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$; 碱性状态的机制纸的降解速率常数都显著低于酸性状态的机制纸, MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的降解速率常数分别为 $3.18 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$ 、 $3.69 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$ 和 $2.52 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$ 。在初始 DP_n 均在较高水平的情况下, MMP-7.3 样品的降解速率常数要小于 MMP-8.6, 这说明温和的弱碱性状态下纸张降解速度较慢。虽然 MMP-10.5 样品的老化速率常数最小, 但其初始 DP_n 较低, 即强碱性状态虽使后续的降解速度大幅降低, 但初始的强碱性处理本身也已对纸张造成了严重的损伤。

2.3 不同酸碱度纸张的老化后综合性能变化

对于纸张降解老化程度评定最重要的指标之一就是纸张的 pH 值, 一般来说, 纸张表面的 pH 值越小, 可认定其降解越严重, 寿命越短。在初始老化的短期阶段内, 所有样品的 pH 值逐渐靠向未处理的 MMP 样品的初始 pH 值(图 2b)。这可能与机制纸在合成过程添加的填料有关。XRD 图谱中显示 MMP 含有滑石粉 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。当温度升高, 滑石粉的反应活性上升, 酸可与滑石粉中的镁组分发生反应被消耗^[26], 形成硅酸的过程也具有消耗酸的作用, 从而使 MMP-5.0 样品的 pH 在初期老化 7 d 内呈现出上升趋势。在 15 d 后, 不同初始 pH 值的纸张呈现出类似的 pH 值下降的趋势。MMP-5.0 样品的 pH 值从老化 15 d 时的 6.2, 在 30、60、90 d 分别逐步下降至 5.6、5.3 和 4.6。而 MMP-7.3 样品在老化 15 d 时 pH 值保持在 6.7, 随后在 30、60、90 d 下降至 6.4、6.3 和 5.8, 15d-MMP-8.6 的 pH 值为 7.6, 在

老化 90 d 后 pH 值最终为 6.0. 而 MMP-10.5 样品的 pH 值在 15 d 时保持在 9.9, 而接下来的老化 30、60、90 d 的样品 pH 值分别为 8.9, 8.8 和 8.5, 维持在了一个比较高的程度. 结果显示, 加速老化后机制纸的 pH 值与初始状态下的纸张 pH 值直接相关. 这是因为纸张的酸化降解是一种典型的自催化反应过程^[27]. 酸性条件下纸张中的纤维素与半纤维素会发生糖苷键的水解, 得到的低聚糖乃至单糖易被氧化生成小分子有机酸, 从而进一步加速催化纸张的酸性降解. 其中半纤维素因其短链、支链化的无定形结构具有较低的稳定性和较高的反应活性, 在纸张中比纤维素更易受到氢离子的水解攻击, 进一步促使纸张纤维酸化降解^[28-29]. 显然, 具有较高初始碱度的纸张可以中和降解过程中产生的酸, 有利于延缓后续酸化过程, 对纸张寿命的维持至关重要.

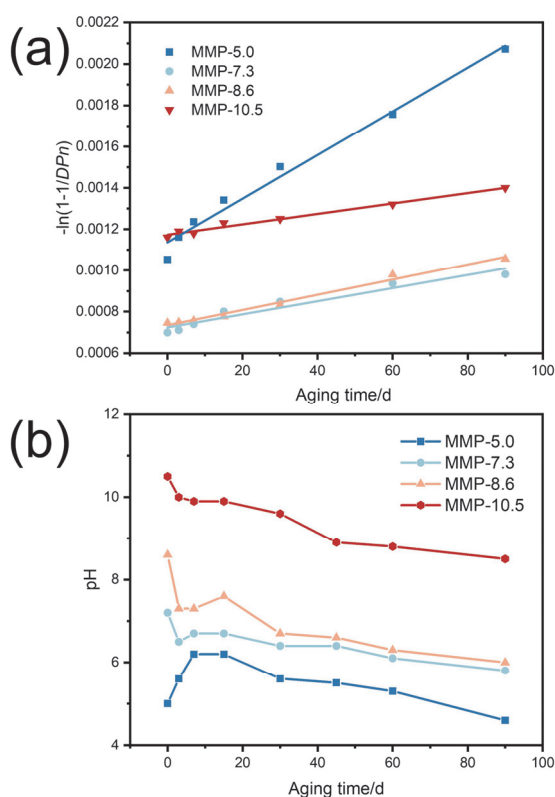


图 2 (a)加速干热老化前后 MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的 $\ln(1-1/DPn)$ 随老化时间变化图; (b)加速干热老化前后 MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 表面 pH 值随老化时间变化图

Figure 2 (a) $\ln(1-1/DPn)$ as a function of aging time for MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6 and MMP-10.5 before and after accelerated dry-heat aging; (b) the variation of surface pH with aging time for MMP-5.0, MMP-7.3, MMP-8.6, and MMP-10.5 before and after accelerated dry-heat aging

进一步通过 UV-Vis 表征对纸张在加速老化后的氧化度进行评估. 如图 3a~3d 所示, 将纸张的 UV-Vis 氧化度(Oxide Index of UV-Vis, OI_{UV-Vis})定义为当前样品与未老化样品在 200~800 nm 内的积分比值^[30]. 随着老化

时间的增加, 图谱中各样品的吸光度表现出整体增加的趋势. 相对于整体吸光度曲线来看, 210 nm 处(共轭碳碳双键结构)的吸收峰强度基本维持稳定, 但 280 nm 处(苯环结构)的吸收峰强度会显著增加, 此变化与机制纸中木质素的氧化有关. 纤维素的氧化产物饱和羧基在普通的紫外光谱内无强吸收峰^[31], 所以本研究中 OI_{UV-Vis} 的值可体现出木质素的氧化状态. OI_{UV-Vis} 结果(表 1)显示, MMP-5.0、MMP-7.3、MMP-8.6 和 MMP-10.5 的氧化度均随老化时间的增加呈现出上升趋势. 从数值来看, MMP-5.0 的氧化度增加最大, 而 MMP-8.6 的氧化度增加最小. 但考虑到 MMP-5.0 样品在初始 MMP 酸处理后的吸光度下降更多(图 1c), 其未老化样品的积分值较小, 即分母较低, 这直接导致了计算得到的氧化度略大. 而其余三种碱性样品的初始吸光度较为类似, 且 MMP-10.5 在老化后 280 nm 附近的吸收峰实际积分值增加较多, 综合来看, 在干热老化中木质素的氧化绝对程度最高的为 MMP-10.5 样品, 而弱碱性状态下的 MMP-7.3、MMP-8.6 不论是 OI_{UV-Vis} 数值还是峰强度都可保持在相对较低的范围内.

表 1 不同酸碱性样品在不同加速老化时间下的 OI_{UV-Vis}

Table 1 OI_{UV-Vis} of samples with different pH values at various accelerated aging time

Aging time/d	OI_{UV-Vis}			
	MMP-5.0	MMP-7.3	MMP-8.6	MMP-10.5
0	1	1	1	1
3	1.04	0.99	1.01	1.02
7	1.39	1.10	1.07	1.26
15	1.40	1.06	1.11	1.27
30	1.50	1.15	1.25	1.29
60	1.59	1.25	1.27	1.29
90	1.63	1.33	1.29	1.50

继续通过 IR 表征来评估纸张的氧化度(图 3e~3h). 考虑到 IR 光谱中脂肪族羰基振动峰在 1720 cm^{-1} 附近出现, 对 IR 图谱在 1640 cm^{-1} 处归一化后, 定义纸张的 IR 氧化度(Oxide Index of IR, OI_{IR})为当前样品与未老化样品在 1680~1760 cm^{-1} 内的积分比值^[32]. 如表 2 所示, MMP-5.0 在 OI_{IR} 的变化规律上呈现出随老化时间的增加显著增长的趋势; 而 MMP-10.5 则呈现出下降的趋势.

表 2 不同酸碱性样品在不同加速老化时间下的 OI_{IR}

Table 2 OI_{IR} of samples with different pH values at various accelerated aging time

Aging time/d	OI_{IR}			
	MMP-5.0	MMP-7.3	MMP-8.6	MMP-10.5
0	1	1	1	1
3	1.09	1.22	1.10	1.08
7	1.06	1.84	1.54	1.03
15	1.16	1.32	1.20	0.71
30	1.53	1.94	1.31	0.92
60	2.58	2.26	1.74	0.82
90	2.71	1.42	1.08	0.80

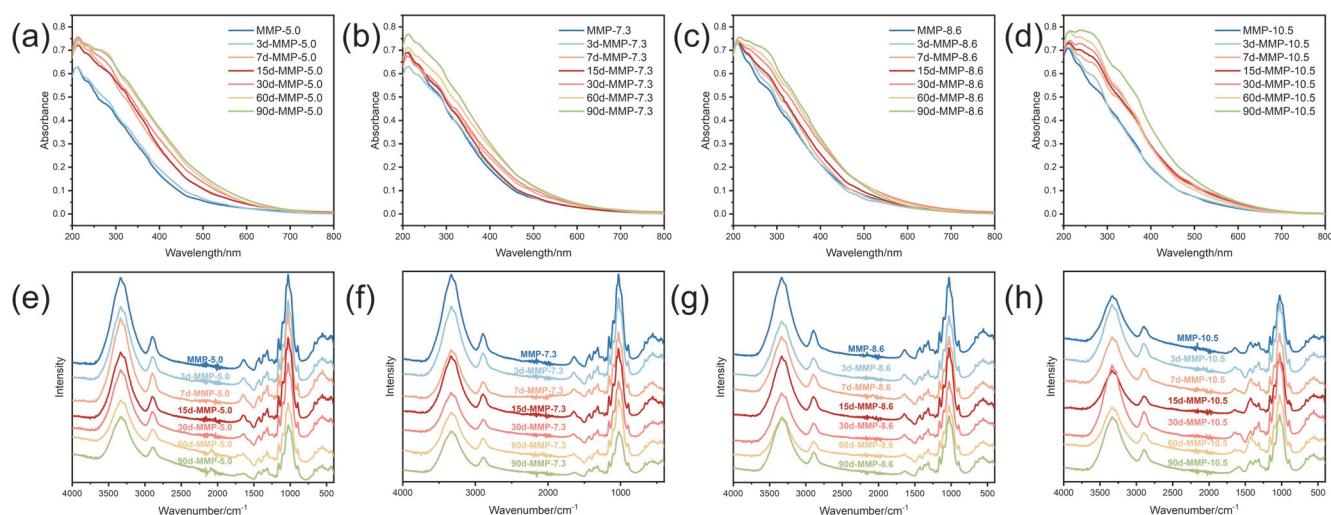


图3 老化前后(a) MMP-5.0, (b) MMP-7.3, (c) MMP-8.6和(d) MMP-10.5的UV-Vis图谱; 老化前后(e) MMP-5.0, (f) MMP-7.3, (g) MMP-8.6和(h) MMP-10.5的IR图谱

Figure 3 UV-Vis spectra of (a) MMP-5.0, (b) MMP-7.3, (c) MMP-8.6 and (d) MMP-10.5 before and after aging; IR spectra of (e) MMP-5.0, (f) MMP-7.3, (g) MMP-8.6 and (h) MMP-10.5 before and after aging

纸张中的纤维素、半纤维素和木质素氧化均会产生羰基^[33]。纤维素与半纤维素的氧化发生于碳链中的羟基与还原末端,产物主要为脂肪族醛酮酸;而木质素的氧化降解产物较为复杂,包括多种芳香醛酮酸和醌类化合物,其羰基振动峰因共轭效应向低波数移动至 1600 cm^{-1} 附近^[34]。故 OI_{IR} 的变化反映出纸张中纤维素与半纤维素中的羰基含量变化。因此 MMP-5.0 样品的 OI_{IR} 增加可归因于纸张氧化导致的纤维素与半纤维素中羰基含量上升,而 MMP-10.5 的 OI_{IR} 下降趋势则可归因于碱性条件下纤维素与半纤维素发生的 β -消除。在初始溶液处理时,纸张在碱性条件作用下迅速氧化断键产生羰基使得 MMP-10.5 样品在 1720 cm^{-1} 出现吸收峰,但随着干热老化的进行, β -消除使得羰基含量不增反降^[13]。弱碱性状态下的 MMP-7.3 与 MMP-8.6 样品在未老化时并未在 1720 cm^{-1} 出现氧化峰,而 OI_{IR} 随老化时间延长整体呈现出增加的趋势,但氧化程度小于 MMP-5.0,说明虽然 MMP-7.3 和 MMP-8.6 在老化后期 pH 值呈现出弱酸性的状态,但初始的弱碱性状态仍然有效抑制了机制纸的氧化。

纸张老化往往会带来纸张外观上的褪色、泛黄等问题,这些变化与纸张的化学和物理性质的变化密切相关。通过监测纸张的色差,可以间接了解纸张的老化程度,从而评估其状态和剩余寿命^[35]。使用国际照明委员会(CIE)制定的色度系统测定纸张颜色,并通过 $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 公式计算色差,结果见表 3。其中 L^* , a^* , b^* 分别代表亮/暗、红/绿和黄/蓝,色差的计算相对于标准白板($L^* = 92.86$, $a^* = -0.51$, $b^* = 7.56$), MMP-5.0 样品与标准样品的色差为 10.45,随着老化天

表3 不同酸碱度样品在不同加速老化时间下的色差数据

Table 3 Color difference of samples with different pH values at various accelerated aging time

Sample	Aging time/d	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
MMP	0	-6.88	4.06	11.20	13.76
	0	-5.69	2.93	8.26	10.45
	3	-9.26	2.67	8.15	12.62
	7	-8.83	3.20	9.76	13.54
	15	-9.37	4.15	12.41	16.09
	30	-10.03	4.62	13.12	17.15
	60	-10.67	6.38	16.06	20.31
MMP-5.0	90	-10.98	7.02	16.85	21.30
	0	-8.72	2.30	6.93	11.37
	3	-8.48	3.60	9.77	13.43
	7	-8.73	3.88	10.91	14.50
	15	-10.02	3.12	9.85	14.40
	30	-9.71	4.08	11.76	15.79
	60	-9.10	4.94	13.36	16.90
MMP-7.3	90	-9.30	5.60	15.81	19.18
	0	-9.84	2.60	6.88	12.28
	3	-8.91	3.28	9.70	13.57
	7	-7.49	4.38	12.20	14.97
	15	-8.93	3.57	10.99	14.60
	30	-7.43	4.68	12.85	15.56
	60	-8.75	5.20	14.23	17.50
MMP-8.6	90	-9.15	5.92	15.44	18.90
	0	-7.79	2.92	8.05	11.58
	3	-8.91	4.40	11.19	14.97
	7	-11.84	4.17	10.15	16.14
	15	-13.14	4.81	11.69	18.23
	30	-9.17	5.00	13.10	16.76
	60	-10.95	5.25	14.06	18.58
MMP-10.5	90	-10.77	6.40	16.40	20.64

数的增加, MMP-5.0 样品的色差逐渐增大, 在老化 3、7、15、30、60、90 d 时的色差分别为 12.62、13.52、16.09、17.15、20.31 和 21.30. 老化 90 d 前后 ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 的变化值分别为 -5.29、4.09 和 8.59, Δb^* 所对应的黄/蓝色尺度明显是色差变化的主要因素. 其余样品也同样在加速干热老化过程中产生更大的色差, 90d-MMP-7.3、90d-MMP-8.6 和 90d-MMP-10.5 与标准白板的色差分别为 19.18、18.90、20.64, MMP-7.3 和 MMP-8.6 样品的色差变化较小, 而初始碱度更极端的 MMP-10.5 样品色差变化较大, 但均小于 90d-MMP-5.0 的色差. 如图 4 所示, 老化后的纸张样品的颜色随着老化天数的增加明显表现出黄化和发暗, MMP-5.0 和 MMP-10.5 系列的样品颜色明显更黄. 整体来看, 碱性机制纸老化后的色差小于酸性机制纸, 与纸张的数码照片结果显示一致. 综上, 碱性状态对纸张的长期保存较为有利. 相比于酸性, 碱性状态下的纸张拥有更小的降解速率、更低的氧化度和更小的色差, 但考虑到强碱性状态本身对纸张的潜在损伤, 如更高概率的 β -消除反应等, 结合文献中给出的脱酸后 pH 值建议^[5], 采用温和弱碱将纸张的 pH 值保持在 7~8.5 的弱碱性状态是更为有利的.

2.4 纸张脱酸碱用量的理论计算

在纸张的脱酸过程中, 如何确保脱酸后纸张达到合适的 pH 值或拥有足够的碱储量且不受过量强碱带来的损伤是一个重要的问题^[36-37]. 通过对纸张脱酸理论碱

用量的计算, 可以为脱酸过程中的碱量使用提供参考, 优化脱酸流程. 纸张脱酸理论碱用量(以 OH^- 记)的计算, 可以将其拆解为两个部分, 第一个部分是中和纸张中原有酸性物质的所需碱量, 第二个部分为预防纸张酸化添加的额外碱储量.

首先讨论对原有纸张中的酸储量的计算. 考虑到玻璃电极测定 pH 值的本质为玻璃膜对游离氢离子的选择性响应所产生的电位差, 而纸张中除已电离产生游离态氢离子的酸外, 还存在吸附与未电离态的酸, 故纸张的 pH 值并不能直接代表纸张中的酸储量. 因此在使用抽提法获取待测纸张的 pH 值(对应的氢离子浓度记为 $[\text{H}^+]_1$)后; 接着将待测纸张的抽提液体稀释后再次测量其 pH 值(对应的氢离子浓度记为 $[\text{H}^+]_2$), 通过稀释前后的 pH 值变化为酸储量计算提供更多信息. 考虑到酸化纸张中的酸性来源主要是纤维素断裂氧化后形成的羧酸, 其 $\text{p}K_a$ 一般在 4~5 附近, 对应酸根的 $\text{p}K_b$ 在 9~10 附近, 例如醋酸的 K_a 为 1.8×10^{-5} , 甲酸的 K_a 为 1.8×10^{-4} . 所以一般情况下, 抽提液中的不同酸的电离平衡常数差距在一到两个数量级之内, 酸与酸之间无明显的电离差异, 此时可将纸张中酸储量来源近似看作一种一元弱酸. 设定抽提纸张样品质量为 2 g, 抽提液为 100 mL, 抽提液的稀释倍数为 10 倍, 当可忽略水的电离时, 此一元弱酸的电离常数平衡常数和对应酸根的水解常数可分别用式(1)、(2)进行表达.

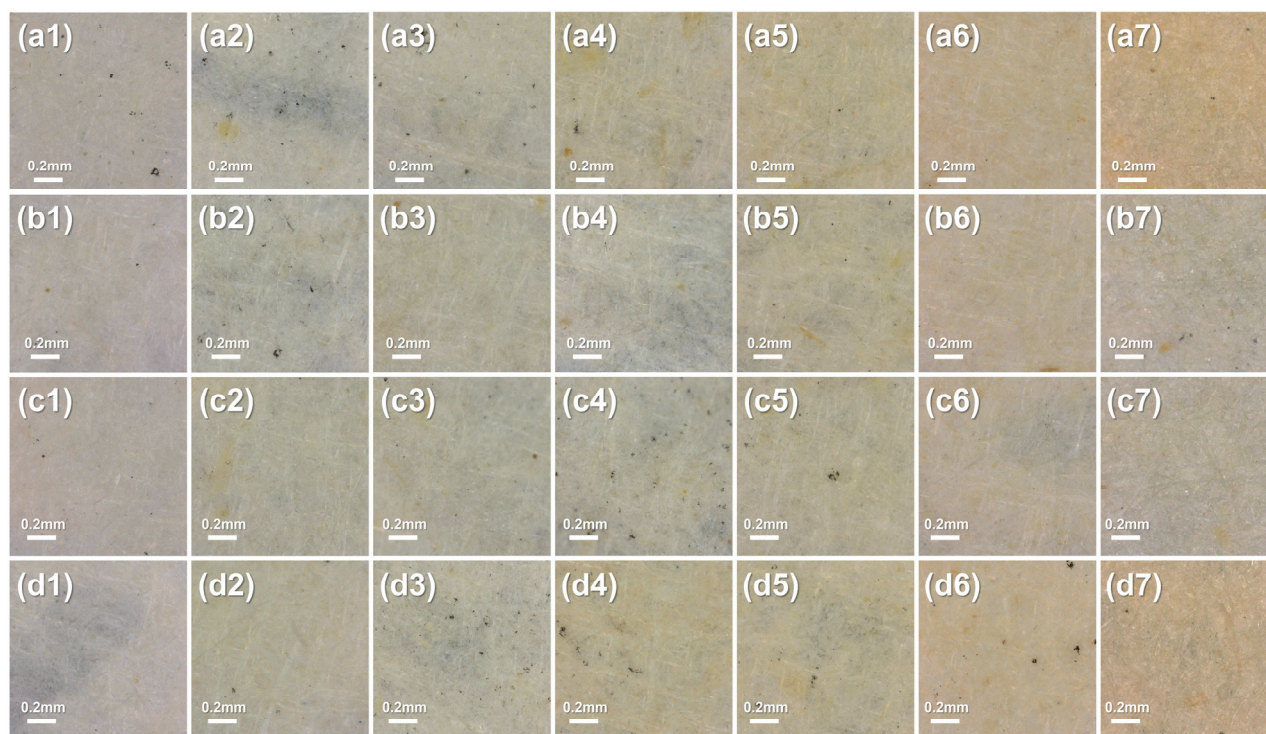


图 4 不同加速老化时间下(a) MMP-5.0, (b) MMP-7.3, (c) MMP-8.6 和(d) MMP-10.5 的数码图片. 从左至右分别对应 0、3、7、15、30、60、90 d
Figure 4 Digital images of (a) MMP-5.0, (b) MMP-7.3, (c) MMP-8.6 and (d) MMP-10.5 at different accelerated aging time. From left to right, they correspond to 0, 3, 7, 15, 30, 60, and 90 d, respectively

$$K_a = \frac{[H^+]_1^2 - 10[H^+]_2^2}{10[H^+]_2 - [H^+]_1} \quad (1)$$

$$K_b = \frac{K_w(10[H^+]_2 - [H^+]_1)}{[H^+]_1^2 - 10[H^+]_2^2} \quad (2)$$

此时纸张中的酸储量为式(3):

$$C_0 = \frac{10[H^+]_1[H^+]_2([H^+]_1 - [H^+]_2)}{[H^+]_1^2 - 10[H^+]_2^2} \quad (3)$$

接下来需设置纸张脱酸后的目标碱储量以讨论中和后的额外添加碱量的计算. 考虑到纸张在弱碱性状态下拥有更慢的降解速度和更好的综合性能, 纸张脱酸后应达到弱碱性的状态为宜, 以本研究中所采用机制纸的适宜脱酸范围(pH=7.0~8.5)为例, 设定脱酸剂为氢氧化镁(Mg(OH)₂), 在此基础上进行后续讨论. 设定脱酸后的目标 pH 值(对应的氢离子浓度记为[H⁺]₃), 若不进行额外碱性储备, 则纸张中的碱量(10⁻¹⁴/[H⁺]₃)可通过简单的电离平衡计算得到. 其来源有两种, 第一种为中和后弱酸酸根水解产生的碱, 第二种为外加碱. 利用弱酸弱碱的电离平衡计算可得中和后弱酸根水解产生碱量为式(4):

$$C_1 = \frac{K_b C_0 [H^+]_3}{10^{-14} + K_b [H^+]_3} \quad (4)$$

综合来看每克纸样的脱酸碱用量为式(5):

$$n = \left(\frac{C_0}{2} + \frac{10^{-14}}{2[H^+]_3} - \frac{K_b C_0 [H^+]_3}{2(10^{-14} + K_b [H^+]_3)} \right) \times 0.1 \text{ (mol)} \quad (5)$$

公式中的碱用量计算包括两个部分, 第一个部分为中和纸张酸容量所耗碱; 第二部分是为达到设定碱量添加的额外碱. 此公式的应用条件是假设添加的氢氧化镁为完全溶解状态.

可知 Mg(OH)₂ 的 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$: 当 pH=8.5, 即 [H⁺]₃ = 10^{-8.5} mol/L 时, 此时 C(OH⁻) = 10^{-5.5} mol/L, 当 C(Mg²⁺) < 1.8 mol/L 时即可实现完全溶解.

若设定脱酸后的目标碱储量, 考虑到碱储量一般至少为 0.5% 质量分数的 MgCO₃, 转化为同等浓度的 Mg(OH)₂ 以方便计算, 假定此时碱储量可完全以溶液状态存在, 通过式(6)计算可知:

$$C(OH^-) = 2 \times \frac{0.5\% \times m_{\text{paper}}}{M(\text{MgCO}_3) \times V} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} \quad (6)$$

其中 m_{paper} 为抽提液中纸张质量, $M(\text{MgCO}_3)$ 为 MgCO₃ 的相对分子质量, V 为抽提液的体积. 由于一元弱酸的对应酸根的水解能力较弱, 氢氧根浓度较高时, 其水解受到极大的抑制, 进而可忽略酸根的水解带来的

碱, 认定预防酸化存在的额外碱储备完全来源于外加碱的存在, 由于在第一步中和酸储量时 also 需投入 Mg(OH)₂, 溶液中游离 Mg²⁺ 多于 OH⁻ 浓度的一半, 则此时对于 Mg(OH)₂, 考虑其沉淀溶解平衡, 存在:

$$\begin{aligned} Q_{sp} &= C(\text{Mg}^{2+})C(\text{OH}^-)^2 \\ &> 1.2 \times 10^{-3} \times (2.4 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.9 \times 10^{-9} \end{aligned} \quad (7)$$

说明 Mg(OH)₂ 已达到沉淀溶解平衡, 无需继续考虑电离平衡相关计算. 综合来看, 设定目标碱储量为相当于待脱酸纸张质量分数(w)的 MgCO₃ 时(其中 w 的取值通常大于 0.5%), 则每克纸样的脱酸理论碱用量为式(8):

$$n = \frac{C_0}{2} \times 0.1 + \frac{2 \times w}{M(\text{MgCO}_3)} \text{ (mol)} \quad (8)$$

取本研究对象机制纸中的一部分进行抽提法测得稀释前后的 pH 值分别为 5.10 与 5.97, 计算可得 K_a 的值为 1.9×10^{-5} , C_0 的值为 1.1×10^{-5} mol/L. 设定脱酸目标 pH 值为 8.5, 则此时脱酸理论碱用量 n 的计算值为 7.1×10^{-7} mol, 每克纸样需消耗 2.1×10^{-5} g Mg(OH)₂, 此时假设添加的氢氧化镁可完全溶解, $C(\text{Mg}^{2+}) = 7.1 \times 10^{-6}$ mol/L, 符合公式(5)的应用条件. 设定目标脱酸碱储量为 0.5% 质量分数的 MgCO₃, 则此时脱酸理论碱用量 n 的计算值为 1.2×10^{-4} mol, 每克纸样需消耗 3.5×10^{-3} g Mg(OH)₂.

3 结论

本研究采用 20 世纪 90 年代的机制纸作为研究对象, 对机制纸进行简单的浸泡处理使其具有不同的初始 pH 值, 而后采用加速干热老化的方式得到降解状态各不同的纸张. 通过 GPC 测定纸张的数均聚合度, 使用一级降解动力学模型成功拟合机制纸的降解速率, 结果显示酸性状态下的机制纸降解速率较快, 速率常数为 $1.06 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$, 而弱碱性状态下机制纸降解较缓慢, 速率常数在 $3 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$ 左右, 但强碱处理和强酸处理一样都会直接降低纤维素的聚合度. 本研究对象机制纸中的填料可能对老化过程中的纸张 pH 值变化起到一定的缓冲作用, 但整体纸张 pH 值仍然保持着随老化时间的增加而降低的趋势, 且酸性机制纸较碱性机制纸表现出更易酸化的性质. 其他表征方式包括 IR、UV-Vis 和色差等综合显示了不同初始酸碱度纸张在加速干热老化下的性能差异. 酸性机制纸表现出更易氧化变色的特性, 而碱性机制纸能够保持更低的氧化度和色差. 考虑到强碱处理对纸张本身的伤害, 使用温和的碱将纸张控制在弱碱性状态下(pH=7~8.5)可以有效延缓纸张的降解, 有利于纸张的长时间保存和性能保持. 基于此, 本研究对纸张脱酸的理论碱用量进行了分析探讨, 提出纸张脱酸碱用量的两

步计算法, 将碱用量拆解为酸中和量和碱保留量并得到理论公式, 本研究方法可推广至其他类型纸张的降解趋势分析, 对实际脱酸过程中的碱用量起到参考指导作用, 避免纸张中因强碱储量过多造成的额外伤害。

4 实验部分

4.1 试剂与样品

盐酸(HCl), 分析纯(AR), 国药; 氢氧化钠(NaOH), AR, 国药; 无水氯化锂(LiCl), AR, 西格玛奥德里奇; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC), AR, 西格玛奥德里奇; 甲醇(CH₃OH), AR, 国药; 去离子水。

研究样品所用机制纸来源为 1990 年 5 月吴县东大陆巷印刷厂印刷的《篆刻入门》。

4.2 不同酸碱度机制纸的准备

分别测定了《篆刻入门》封面、封底与内部书页的 pH 值, 结果显示封面与封底的 pH 值已下降至 5 左右, 而内部书页的 pH 值最高值可至 7.5。选取全书页码 1/3 与 2/3 附近 pH 值在 6.8 上下波动的纸张进行处理。

按照 6 cm×6 cm 的规格将机制纸式样裁剪为正方形纸片, 记作 MMP。分别将一定量的正方形纸片在 0.001 mol/L 的 HCl 溶液, 0.0003 mol/L、0.003 mol/L 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 20 min, 取出后自然晾干 24 h, 测定纸张表面 pH 值分别为 5.0、7.3、8.6 和 10.5。

4.3 不同老化时间机制纸的准备

按照人工干热加速老化法(GB/T 464-2008)测试纸张耐久性。在 105 °C 的鼓风干燥箱中进行具有不同酸碱度机制纸的干热加速老化。

4.4 仪器与表征

使用三信笔试 pH 计(型号 260091)进行机制纸表面 pH 测试; 使用布鲁克 D2-Phaser Desktop 的 X 射线衍射仪进行 XRD 测试; 使用珀金埃尔默 Spectrum Two 傅里叶红外光谱仪进行 ATR-FTIR 测试; 使用珀金埃尔默 lambda 650S 紫外-可见分光光度计进行 UV-Vis 测试; 使用微迪光学 AM4113T5X 进行机制纸数码图片观察并拍照; 使用安捷伦 PL-GPC50 进行 GPC 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; 使用三恩时 NR10QC 分光测色仪进行色差测试(每种样品选取 3 个不同部位进行测试, 取平均值)。

References

- Ma, X.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Tian, S.; Li, X.; Fan, H.; Fu, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, 207, 232.
- Lisuzzo, L.; Cavallaro, G.; Milioto, S.; Lazzara, G. *Appl. Clay Sci.* **2021**, 213, 106231.
- Zhao, J.; Zhang, M.; Wang, S.; Cui, Z.; Dai, Z.; He, H.; Qin, S.; Mei, S.; Zhang, W.; Guo R. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2401067.
- Jin, S.; Wang, S. *Acta Chim. Sinica* **2023**, 81, 309 (in Chinese). (金姗姗, 王思浓, 化学学报, **2023**, 81, 309.)
- Baty, J. W.; Maitland, C. L.; Minter, W.; Hubbe, M. A.; Jordan-Mowery, S. K. *BioResources* **2010**, 5, 1955.
- Li, Y.; Li, Z.; Shen, G.; Zhang, Y. *Cellulose* **2019**, 26, 4589.
- Hu, J. J.; He, Z.; Zhang, Q.; Dang, J. T.; Zhao, S. H.; Yang, S.; Yang, P. B.; Yan, X. Y. *BioResources* **2023**, 18, 4754.
- Ahn, K.; Henniges, U.; Banik, G.; Potthast, A. *Cellulose* **2012**, 19, 1149.
- Zhao, H.; He, B.; Cao, X.; Liu, C.; Fan, H.; Tang, D.; Zhao, L.; Ren, J. *China Pulp & Paper* **2024**, 43, 64 (in Chinese). (赵赫, 何贝, 曹显, 刘传富, 樊慧明, 汤栋霖, 赵丽红, 任俊莉, 中国造纸, **2024**, 43, 64.)
- He, B.; Zhao, H.; Li, W.; Meng, L.; Liu, C.; Fan, H.; Ren, J.; Xing, H.; Jin, P. *J. Cult. Herit.* **2024**, 67, 23.
- Tang, J.; Zhang, W.; Li, S.; Dong, M.; Jiang, L.; Hou, S.; Qin, Y. *Int. J. Biol. Macromol.* **2024**, 283, 137824.
- Wang, S.; Jin, S.; Yang, X.; Huang, Y.; Liu, P.; Tang, Y.; Yang, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, 35, 109890.
- Ahn, K.; Rosenau, T.; Potthast, A. *Cellulose* **2013**, 20, 1989.
- Sandberg, M.; Håkansson, K.; Granberg, H. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8, 104075.
- Huang, X.; Shen, J.; Qian, X. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 98, 931.
- Naijian, F.; Rudi, H.; Resalati, H.; Torshizi, H. *J. Appl. Clay Sci.* **2019**, 182, 105258.
- Shen, J.; Song, Z.; Qian, X.; Ni, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 661.
- Piovesan, C.; Fabre-Francke, I.; Dupont, A. L.; Fichet, O.; Paris-Lacombe, S.; Lavédrine, B.; Cheradame, H. *Cellulose* **2017**, 24, 5671.
- Montoya-Escobar, N.; Ospina-Acero, D.; Velásquez-Cock, J. A.; Gómez-Hoyos, C.; Serpa Guerra, A.; Gañan Rojo, P. F.; Vélez Acosta, L. M.; Escobar, J. P.; Correa-Hincapié, N.; Triana-Chávez, O.; Zuluaga Gallego, R.; Stefani, P. M. *Polymers* **2022**, 14, 5199.
- Zhang, H.; Wang, X.; Wang, J.; Chen, Q.; Huang, H.; Huang, L.; Cao, S.; Ma, X. *Wood Sci. Technol.* **2020**, 54, 837.
- Smith, A. W. *Restaurator* **2012**, 33, 223.
- Li, S.; Tang, J.; Jiang, L.; Jiao, L. *Int. J. Biol. Macromol.* **2024**, 255, 128254.
- Ono, Y.; Isogai, A. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 251, 117045.
- Jin, S.; Wang, S.; Zhang, H.; Yang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2023**, 81, 1681 (in Chinese). (金姗姗, 王思浓, 张红东, 杨玉良, 化学学报, **2023**, 81, 1681.)
- Calvini, P. *Cellulose* **2012**, 19, 313.
- Xie, H.; Zhang, S.; Zhong, L.; Wang, Q.; Hu, J.; Tang, A. *J. Alloys Compd.* **2021**, 887, 161288.
- Ipert, S.; Dupont, A.-L.; Lavédrine, B.; Bégin, P.; Rousset, E.; Cheradame, H. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 3448.
- Kačík, F.; Kačíková, D.; Jablonský, M.; Katusčák, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 1509.
- Zhu, Z.; Zhang, K.; Xue, Y.; Liu, Z.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Liu, P.; Ji, X. *Molecules* **2024**, 29, 5741.
- Małachowska, E.; Pawcenis, D.; Dańczak, J.; Paczkowska, J.; Przybysz, K. *Polymers* **2021**, 13, 1029.
- Evans, W.; Price, W. *Nature* **1937**, 139, 630.
- Fu, X.; Zhang, F.; Dong, C.; Zhu, W.; Xiong, K.; Pang, Z. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, 191, 637.
- Małachowska, E.; Dubowik, M.; Boruszewski, P.; Łojewska, J.; Przybysz, P. *Sci. Rep.* **2020**, 10, 19998.
- Chen, M.; Ge, R.; Wu, H.; Cao, H.; Yu, X.; Luo, G.; Liu, Z. *J. Rare Earths* **2022**, 40, 870 (in Chinese). (陈明光, 葛瑞祥, 吴豪, 曹鸿璋, 于晓丽, 罗果萍, 柳召刚, 中国稀土学报, **2022**, 40, 870.)
- Li, T.; Wu, Q.; Lu, W.; Zhang, J.; Yue, Z.; Jie, Y.; Zhang, J.; Cheng, Z.; Ji, W.; Wu, J. *J. Build. Eng.* **2024**, 98, 111026.
- Pavasars, I.; Hagberg, J.; Borén, H.; Bert, A. *J. Polym. Environ.* **2023**, 11, 39.
- Knill, C. J.; Kennedy, J. F. *Carbohydr. Polym.* **2023**, 51, 281.

(Cheng, B.)