

文物保存用无酸纸性能分析测试研究

王宜飞¹ 王玉珑²

(1. 湖南省博物馆, 湖南长沙, 410005; 2. 长沙理工大学, 湖南长沙, 410114)

摘要 文物保存用无酸纸是指主要由棉纤维或木材纤维制成, 无酸无木质素, pH为中性或碱性, 无杂质, 金属含量低, 纸张白度稳定、颜色不褪色、不扩散, 含或者不含碱性缓冲剂的纸质材料。本文对产自美国、德国、日本的5种无酸纸的物理性能、光学性能、化学组分、纤维组成等进行分析测试, 全面揭示了其作为文物保存用特种纸的优异性能, 以及不同产地纸张的差异。

关键词 文物保存 无酸纸 分析测试

1 实验目的

对产自美国、德国、日本的国外有代表性的系列文物保存用无酸纸样进行全面分析检测, 主要包括物理性能、光学性能、化学组分、纤维组成等。

2 实验方法

2.1 实验原料

2.1.1 主要文物保存用无酸纸样

文物保存用无酸纸样信息见表1。

表1 文物保存用无酸纸样信息

实验原料	来源	备注
1 [#] 纸样(美国)	湖南省博物馆	加缓冲剂
2 [#] 纸样(美国)	湖南省博物馆	不加缓冲剂
3 [#] 纸样(德国)	湖南省博物馆	加缓冲剂
4 [#] 纸样(德国)	湖南省博物馆	不加缓冲剂
5 [#] 纸样(日本)	湖南省博物馆	待分析

2.1.2 主要化学药品

氢氧化钠；盐酸；稀硫酸；高锰酸钾；碘化钾；淀粉；硫代硫酸钠；甲基红；格拉夫“C”染色剂；蒸馏水。

2.2 主要分析仪器及设备

2.2.1 常规仪器

烧杯；锥形瓶；移液管；洗耳球；酸式滴定管；碱式滴定管；胶头滴管；水浴锅；电动搅拌器；电炉；布氏漏斗；定性滤纸；分析天平；电子天平。

2.2.2 专用分析仪器设备

纸张专用分析检测设备见表2。

表2 纸张专用分析检测设备

仪器名称	型号	产地
L&W纸张厚度测定仪	ZZD-251	瑞典
L&W纸张透气度测定仪	ZZD-166	瑞典
L&W纸张抗张强度测定仪	ZZD-066	瑞典
L&W纸张撕裂度测定仪	ZZD-009	瑞典
L&W肖伯尔式打浆度仪	ZZD-014	瑞典
L&W纸张纤维分析仪	ZZD-912	瑞典
纸张白度仪、色度测定仪	YQ-Z-48A	中国
PPS纸张粗糙度测定仪	ZZD-265	瑞典
L&W纸张疏解器	ZZD-003	瑞典
电热恒温烘箱	DHG-9140A	中国

2.3 分析检测方法或标准

2.3.1 无酸纸样物理性能的检测

- (1) 纸样的处理：参考GB/T 10739—2002^[1]。
- (2) 纸样水分的测定：参考《制浆造纸分析与检测》^[2]，同时做两份平行测定，取其算术平均值作为测定结果。
- (3) 纸样定量的测定：按照国标GB/T 451.2—2002^[3]进行。
- (4) 纸样厚度的测定：按照国标GB/T 451.3—2002^[4]进行。
- (5) 纸样抗张强度的测定：按照国标GB/T 453—2002^[5]进行。
- (6) 纸样撕裂度的测定：按照国标GB/T 455—2002^[6]进行。
- (7) 纸样伸缩率的测定：参考《制浆造纸分析与检测》^[2]。

- (8) 纸样透气度的测定: 按照国标GB/T 458—1989^[7]进行。
- (9) 纸样平滑度的测定: 按照国标GB/T 456—2002^[8]进行。
- (10) 纸样粗糙度的测定: 参考《制浆造纸分析与检测》^[2]。
- (11) 纸样白度、不透明度、色差的测定: 按照国标GB/T 1543—2005^[9]进行。

2.3.2 无酸纸样化学组分的测定

- (1) 纸样碱含量的测定: 按照美国标准ASTM D 4988—1996^[10]进行。
- (2) 纸样高锰酸钾值的测定: 参考《制浆造纸分析与检测》^[2]。
- (3) 纸样施胶情况分析: 按照国标GB/T 460—2002^[11]进行。
- (4) 纸样铜离子、铁离子含量的测定: 按照国标GB/T 8943.2—2008^[12]进行。
- (5) 纸样表面pH的测定: 按照国标GB/T 13528—1992^[13]进行。
- (6) 纸样铁离子浓度的测定: 按照国标GB/T 8943.2—2008^[12]进行。

2.3.3 无酸纸样纤维组成的分析

按照国标GB/T 4688—2002^[14]进行。

3 文物保护用无酸纸性能检测及分析

3.1 5种国外进口文物保护用无酸纸样性能分析

对5种国外进口无酸纸样的主要性能进行分析, 如表3所示。

表3 5种进口无酸纸样性能分析

性能指标	纸样编号	1 [#] 美国纸样 (加缓冲剂)	2 [#] 美国纸样 (不加缓冲剂)	3 [#] 德国纸样 (加缓冲剂)	4 [#] 德国纸样 (不加缓冲剂)	5 [#] 日本纸样
定量/(g/m ²)		24.31	18.45	24.61	17.98	14.2
厚度/ μm		43.76	38.96	42.65	39.83	33.63
松厚度/(cm ³ /g)		1.814	2.112	1.733	2.215	2.368
ISO(荧)/%		90.5	84.41	90.48	81.76	83.52
ISO(非荧)/%		90.35	84.08	89.96	81.64	83.2
CIE(荧)/%		81.78	67.77	80.88	66.53	80.22
CIE(非荧)/%		82.48	66.99	79.61	67.18	79.11
不透明度/%		72.82	38.69	72.07	39.3	43.62
L^* /%		97.56	96.24	97.7	94.75	93.6
a^*		-0.45	-0.14	-0.31	-0.2	-0.46
b^*		2.71	5.08	3	4.5	0.9
裂断长/km		4.613	7.735	4.639	6.406	3.489
撕裂指数/(mN·mf/g)		5.06	10.19	7.68	11.79	3.31
平滑度(正/反)/s		28	17	28	16	64
		24	12	24	13	12
粗糙度(正/反)/ μm		4.27	4.84	4.34	4.9	3.17
		4.93	5.7	5.07	5.68	4.99
透气度/s		267	7255	255	8290	8820

续表					
纸样编号	1 [#] 美国纸样 (加缓冲剂)	2 [#] 美国纸样 (不加缓冲剂)	3 [#] 德国纸样 (加缓冲剂)	4 [#] 德国纸样 (不加缓冲剂)	5 [#] 日本纸样
性能指标					
伸缩率/%	0.47	3.2	3.88	4.48	*
高锰酸钾值	3.75	1.29	2.66	1.69	1.39
pH	9.46	7.24	9.56	6.86	9.13
铁离子浓度/ppm	131			32	19
碱含量/(缓冲剂)	11.533	0.051	14.066	0.146	1.731
纤维组成	70%~80%针叶木 浆; 20%~30%阔 叶木浆	60%~70%针叶木 浆; 30%~40%阔 叶木浆	70%~80%针叶木 浆; 20%~30%阔 叶木浆	60%~70%针叶木 浆; 30%~40%阔 叶木浆	100%针叶木浆 轻度打浆
纤维表面形貌	见后续纤维图像分析				

*表示强度差, 水中快速分散解离。

3.2 文物保护用无酸纸性能分析

3.2.1 定量、厚度、松厚度性能分析

从表3中数据可以看出, 5种进口无酸纸样的定量均很低, 范围为14~25g/m²; 5种纸样中, 美国和德国进口无酸纸的定量略高, 而日本无酸纸样的定量仅为14.2g/m², 因此在纸页的柔软性能方面, 日本无酸纸样的柔软性能好。同时可以看出, 美国和德国加缓冲剂(碳酸钙)的无酸纸样的定量明显增加。

在厚度和松厚度方面, 日本无酸纸样的松厚度高, 不加缓冲剂的无酸纸样的松厚度明显高于加缓冲剂的无酸纸样。高的松厚度赋予纸张良好的柔软性和抗压缓冲性。

3.2.2 白度、不透明度、色度分析

从白度分析可以看出, 5种纸样的ISO和CIE的荧光白度和非荧光白度检测指标均非常接近, 表明5种纸样均不含荧光增白剂, 这是因为荧光增白剂中的化学成分会损害文物。

白度结果显示, 加缓冲剂的无酸纸样的白度明显高于不加缓冲剂的无酸纸样, 这可能是因为缓冲剂主要为碳酸钙填料, 通常碳酸钙填料的白度高于90% ISO, 会明显高于纸浆的白度, 因此加入缓冲剂后白度明显提高, 2种含有缓冲剂的无酸纸样的ISO白度均在90%左右, 而其余三种不含缓冲剂的无酸纸样ISO白度范围在81%~85%范围内。

在不透明度方面, 加入缓冲剂的无酸纸样的不透明度明显高于不加缓冲剂的无酸纸样, 这是因为碳酸钙填料的加入有效地减少了光的透过性能, 从而提升了纸页的不透明度。不加缓冲剂的纸样的透明度高, 基本上呈现半透明状态。

色度方面, 几种纸样的 L^* 、 a^* 、 b^* 值差别不大。

3.2.3 强度性能(裂断长、撕裂度)

分析表明, 除日本无酸纸样外, 其余4种无酸纸样均具有良好的纸页强度, 表现在具有良好的裂断长和撕裂指数, 结合后面纤维性能分析得出, 无酸纸样采用的纸浆主要为针叶木浆, 纤维长、强度好, 因此纸页性能良好。

可以看出,加缓冲剂的无酸纸样的强度明显低于不加缓冲剂的纸样,这是因为碳酸钙缓冲剂为矿物填料,阻碍了纤维间的氢键结合,因此加缓冲剂后强度明显降低。

日本纸样为不加缓冲剂纸样,但强度差,分析认为这是由于日本纸样松厚度大,纤维疏松,纤维间结合力差,应该是生产中为了获得高的柔软度而采取的特定工艺。

3.2.4 表面性能分析(平滑度、粗糙度)

平滑度和粗糙度表面性能分析表明,加缓冲剂的无酸纸样的平滑性能明显高于不加缓冲剂的无酸纸样,这是因为碳酸钙缓冲剂颗粒尺寸明显小于纤维粗度,在成纸过程中能够分布于纤维空隙间,使得纸页具有更加平滑的表面性能。

同时可以看出,日本纸样的一面平滑度特别高,达64s,而另一面平滑度很低,仅12s,两面差非常大,因此可以基本判定此纸页采用低速圆网纸机生产。其他4种纸样两面差相差不大。

3.2.5 透气性能

在透气性能方面,可以看出加缓冲剂的无酸纸样的透气度明显低于不加缓冲剂纸样的透气度,透气度性能和纸页的松厚度具有非常好的相关性。

3.2.6 木素含量(高锰酸钾值)

高锰酸钾值是反映纸浆中木素含量的非常重要的分析方法,尤其在低木素含量时,比卡伯值更能准确反映木素含量。结果表明,几种无酸纸样的高锰酸钾值均非常低,均低于5,表明所采用的浆料的木素含量非常低,通常漂白木浆的高锰酸钾值均非常低。

3.2.7 pH

所有纸样的pH大多大于7,为碱性,符合无酸纸的基本要求;同时加含缓冲剂的1[#]美国纸样和3[#]德国纸样pH明显高于同种不加缓冲剂的纸样,说明缓冲剂可以明显提升纸张pH。

3.2.8 铁离子浓度

4[#]德国纸样和5[#]日本纸样的铁离子浓度很低,而1[#]美国纸样则相对较高。

3.2.9 碱含量(缓冲剂)

无酸纸含有的碱或缓冲剂主要为碳酸钙填料,可以有效缓解文物长期保存时产生的酸性物质对文物的损害。分析表明,1[#]美国纸样和3[#]德国纸样均含有较高的碳酸钙缓冲剂,分别为11.533%和14.066%;日本纸样含有很少量的缓冲剂,为1.731%,其余2种纸样不含缓冲剂。缓冲剂用量的不同可适用于不同的文物保存。

3.2.10 纤维组成及纤维表面形貌观察

对五种纸样的纤维形貌进行观察,如图1~图5所示。

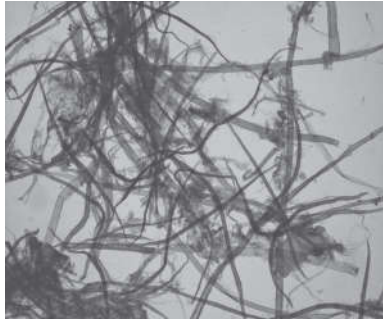
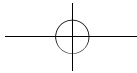


图1 1#美国纸样 (加缓冲剂)

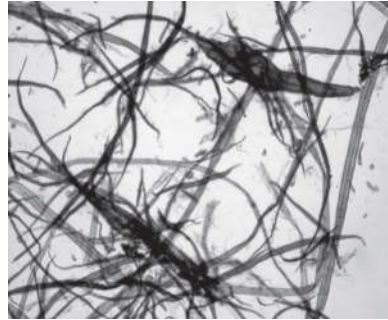


图2 2#美国纸样 (不加缓冲剂)



图3 3#德国纸样 (加缓冲剂)



图4 4#德国纸样 (不加缓冲剂)



图5 5#日本纸样

经过大量分析,认为无酸纸样纤维构成均为木材纤维原料,除日本纸样采用100%针叶木浆为原料外,其他美国和德国的4种纸样均采用针叶木和阔叶木搭配制造,大体比例如表3所示。

结 语

(1) 五种进口无酸纸样的定量均非常低,定量范围在 $14 \sim 25\text{g/m}^2$,尤其日本无酸纸定量仅 14.2g/m^2 ;无酸纸样均非常柔软,未加缓冲剂的无酸纸的松厚度高,加缓冲剂后无酸纸松厚度明显降低。

(2) 五种无酸纸均未使用荧光增白剂,未使用缓冲剂的无酸纸ISO白度在 $81\% \sim 84\%$,加入缓

冲剂后无酸纸白度升高,使用缓冲剂的无酸纸ISO白度在90%左右,主要由缓冲剂白度高引起。

(3) 无酸纸定量小,不透明度低,近乎呈现半透明状态。

(4) 美国和德国无酸纸样均具有良好的强度性能,使用缓冲剂的无酸纸样的强度性能明显降低;日本无酸纸样虽然仅含有很少量的缓冲剂,但强度性能差,分析认为是由于纸张松厚度高,纤维间结合力差。

(5) 无酸纸样具有一定的平滑度和两面差,其中日本无酸纸样两面差非常大,推测为采用低速圆网纸机生产。

(6) 未用缓冲剂的无酸纸样透气度大,使用缓冲剂后的无酸纸样透气度明显下降。

(7) 无酸纸样使用的纤维原料木素含量非常低。

(8) 一般要求无酸纸的金属离子浓度非常低。

(9) 1[#]美国纸样和3[#]德国纸样缓冲剂含量较高,超过10%;2[#]美国纸样和4[#]德国纸样不含缓冲剂;5[#]日本纸样含有少量缓冲剂,为1.731%。

(10) 初步分析表明,无酸纸样纤维主要由木浆纤维构成,除日本纸样采用100%针叶木浆为原料外,其他美国和德国的4种纸样均采用针叶木和阔叶木搭配制造。

参考文献

- [1] GB/T 10739—2002. 纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件.
- [2] 刘书钊. 制浆造纸分析与检测. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] GB/T 451.2—2002. 纸和纸板定量的测定.
- [4] GB/T 451.3—2002. 纸和纸板厚度的测定.
- [5] GB/T 453—2002. 纸和纸板抗张强度的测定法(恒速加荷法).
- [6] GB/T 455—2002. 纸和纸板撕裂度的测定.
- [7] GB/T 458—1989. 纸和纸板透气度测定法(肖伯尔法).
- [8] GB/T 456—2002. 纸和纸板平滑度的测定(别克法).
- [9] GB/T 1543—2005. 纸和纸板 不透明度(纸背衬)的测定(漫反射法).
- [10] ASTM D 4988—1996. 纸张中碳酸钙含量的测试方法.
- [11] GB/T 460—2002. 纸施胶度的测定(墨水划线法).
- [12] GB/T 8943.2—2008. 纸、纸板和纸浆 铁含量的测定.
- [13] GB/T 13528—1992. 纸和纸板表面pH的测定法.
- [14] GB/T 4688—2002. 纸与纸板纤维组成测定方法.