

批量脱酸处理对纸质文献耐久性的影响

闫智培

摘要：纤维素容易发生酸降解，在碱性条件下比较稳定。为了改善酸性纸质文献的耐久性，国外多家图书馆/档案馆都对酸性纸质藏品进行了批量脱酸处理。但是，批量脱酸处理对纸质文献长期保存的效果究竟如何？本文简要介绍了目前常用的几种批量脱酸工艺，阐述了批量脱酸处理后纸张在老化过程中可能发生的反应，并总结了批量脱酸处理对纸质文献耐久性的影响。

关键词：批量脱酸处理、纸、 β -烷氧基消除反应、耐久性

纸张主要由纤维素构成，纤维素是由葡萄糖基通过 β -1,4-糖苷键链接而成的高分子聚合物（图 1）。糖苷键对酸的稳定性很低，在酸性环境中极易断裂。糖苷键断裂后纤维素聚合度下降，纸张的机械强度变差，一般聚合度下降至 200 以下时纸张成粉末，完全丧失机械强

度。而糖苷键在中性和弱碱性环境中很稳定，不易降解。因此，我国古代采用碱法制浆工艺生产的中性或碱性的手工纸耐久性较好，制成的纸质文献历经几百年仍完好如初；而 1850~1980 年间采用含有明矾和松香施胶剂生产的纸制成的文献损毁程度远超古代文献。除了生产过程中

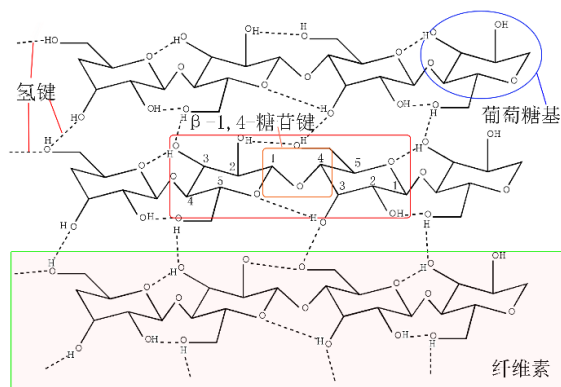


图 1 纤维素分子结构

引入的酸外，纤维素降解还会产生乙酸等有机酸，进一步提高纸张的酸性，促进纤维素降解反应，加速纸张老化。为了延长文献的寿命，国内外众多研究者都在开展用碱性物质中和纸张中的酸从而使纸张呈现中性或弱碱性的文献脱酸技术。

一、批量脱酸处理工艺

批量脱酸不同于小型的脱酸技术，一般处理量在吨级别。批量脱酸处理的目的是中和纸张中存在的酸，同时引入一定量的碱保留以预防再次发生酸降解。自从 20 世纪 70 年代美国应用甲醇镁悬浮于甲醇/不同氟溶液混合物的无水脱酸法，

欧洲和北美的很多国家开始开发批量脱酸工艺。20 世纪 90 年代批量脱酸工艺开始应用于图书馆和档案馆的藏品。例如，瑞士国家图书馆每年处理 40 吨的书籍和档案文件；柏林中央和地区图书馆于 2005 年处理了 45000 本书。

批量脱酸处理工艺可以根据载体介质、脱酸剂和处理类型（水溶液浸泡（BückerburgTM）、无水溶液浸泡（PapersaveTM, CSC-BookSaverTM）、无水悬浮液（BookkeeperTM）和微米颗粒干施（LibertecTM））进行分类。批量脱酸包括四步：干燥（预处理）、脱酸处理、快速干燥和再整理。干燥（预处理）降低纸质文献在真空状态下的含水量以增强其对脱酸液的吸收，同时减少水分驱动的副反应。脱酸处理是通过浸渍将活性试剂注入纸张中的转移过程。中和纸张中存在的酸就是在该步骤。快速干燥步骤是为了移除残余的溶剂和其他挥发性物质，常在真空状态下进行。再整理步骤中完全形成了碱保留，并使纸恢复正常室内水含量。

二、批量脱酸处理后纸张在后续老化过程中可能发生的反应

无论使用哪种脱酸技术，一旦成功处理纸质文献的纸张将不再呈酸性，为了使批量脱酸处理后纸张对于未来可能接触到的酸性物质（纸张降解产生和大气中的酸性物质）具有一定的抵抗性，批量脱酸处理时常使用较多的碱，让处理后纸张具有一定的碱保留量。在这种情况下，纸张在后续老化过程中的降解路径将和那些没有经过脱酸处理的纸不同。

纤维素的糖苷键在一般情况下对碱比较稳定，但是在高温情况下（150℃以上）也会断裂发生碱性水解；在温和的碱性条件下，纤维素的还原性末端基会发生醛酮互变，进而发生 β -烷氧基消除反应。纤维素受到空气、氧气的氧化作用后，在 C2、C3、C6 位或 C2、C3 位（图 1）形成羰基，产生了 β -烷氧基羰基结构，会促使糖苷键在碱性条件下断裂。不用于碱法制浆，批量脱酸处理是在温和的碱性条件下进行，脱酸后纸质文献纸张的 pH 在 7~9 之间。因此，批量脱酸处理不会引起纤维素发生碱性水解反应，但是会引发 β -烷氧基消除反应。 β -烷氧基消除反应在自然老化的纸中从氧化基团开始，这是一个快速反应，在批量脱酸处理过程中就存在。

第二，由于批量脱酸处理过程中引入的碱，有时并不能分布的非常均匀，因此导致在整体呈碱性的纸张局部仍存在纤维素酸水解。这取决于脱酸效率、碱金

属碳酸盐或氢氧化物在纸上分布的均匀性和他们与纤维素和半纤维素自然老化过程中形成的酸的反应方式。此外,根据多个反应机理,在碱性条件下的 β -烷氧基消除反应会产生额外的酸。

另外,快速的 β -烷氧基消除反应后在接下来的老化过程中,在纤维素新产生的氧化位中还存在慢速的氧化反应。

图 2 是经过脱酸处理的纸老化过程中纤维素降解过程示意图。上述反应的速率及反应系数与脱酸前纸张原本的状况、批量脱酸处理的程度和脱酸处理的均匀性都密切相关。

但是,这也带来一些问题,批量脱酸处理后纸张老化过程中仍存在纤维素降解反应途径,那么批量脱酸处理后纸张的耐久性是否如预期那样因为酸性物质被中和而得到改善?

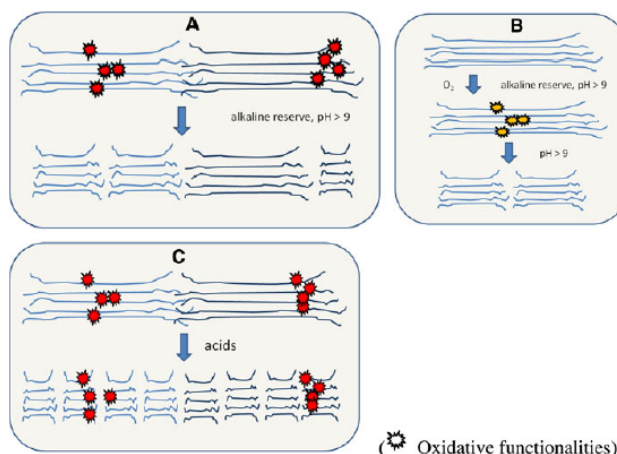


图 2 经过脱酸处理的纸老化过程中纤维素降解过程示意图 (A β -烷氧基消除反应 (氧化剥皮反应); B β -烷氧基消除反应后的氧化反应; C 碱性化合物没有中和掉的酸引起的酸降解)

三、批量脱酸处理对纸张耐久性影响的相关研究

国外进行批量脱酸处理已有几十年的历史,批量脱酸处理对于纸质文献的直接危害可忽略不计,但是批量脱酸的长期效果更引人关注。接下来分别介绍批量脱酸处理后纸质文献自然老化和人工加速老化后纤维素的降解情况。

1、批量脱酸处理对纸张耐久性的影响

Kyujin Ahn 研究了 1892~1992 年间出版的十余种书籍经过 Paper saverTM 法或 LibertecTM 法批量脱酸处理,再在图书馆中收藏超过 10 年后的纤维素平均分子量,以二手书店购买的没有经过脱酸处理的同版书籍进行对比。研究发现批量脱酸处理后的书籍与没有经过批量脱酸处理的对应书籍的纤维素分子量没有明

显差异（分别为 278kg/mol 和 281kg/mol）。这表明批量脱酸处理在图书馆的保存环境中 10 余年内没有引起书籍自然老化速率明显改变。这可能是因为纤维素自然老化降解速率较慢，批量脱酸处理开始于 1990 年代中期，时间过短而无法体现批量脱酸处理的长期保存优势。

在此背景下，Kyujin Ahn 研究了 25 种书籍分别采用 Libertec™ 工艺、Paper saver™ 工艺和 CSCbooksaver™ 工艺批量脱酸处理，再经人工加速老化之后的纤维素降解情况。结果显示，不同批量脱酸工艺处理对书籍纤维素的降解影响区别很大。Paper saver™ 工艺处理对于纤维素稳定性改善效果最明显，加速老化后的纤维素降解动力学研究表明，未脱酸书籍的纤维素降解速率（ $1-DP_t/DP_0$ ）为脱酸后书籍（表面 pH 8.0~9.2）的 2.2~14.7 倍；CSCbooksaver™ 工艺由于碱保留量不足而效果不明显；Libertec™ 工艺处理后纸张虽然整体碱保留量很高，但是碱性物质粒径不够细小且不是均匀的分布于整个纸张基质内，没有显著改善纤维素的稳定性。

虽然碱性条件下纤维素会发生 β -烷氧基消除反应，但是碱保留仍然对于批量脱酸处理的效果起着至关重要的作用。批量脱酸处理对于纤维素稳定性的优化程度与碱保留量密切相关。

2、弱碱性条件下纸张纤维素发生 β -烷氧基消除反应的影响因素

碱性物质一方面对于保证批量脱酸处理效果不可或缺，另一方面又会引起纤维素发生 β -烷氧基消除反应而断链，那么弱碱性条件下纸张纤维素发生 β -烷氧基消除反应的影响因素是什么？怎么才能减少 β -烷氧基消除反应对批量脱酸处理益处的抵消呢？

β -烷氧基消除反应通常开始于氧化基团，例如酮基或醛基。OH⁻亲核攻击氧化基团导致 β 位发生取代反应而被消除。如果该氧化取代发生在纤维素级别，该取代反应可能导致糖苷键断裂，从而纤维素链断裂。通常，羰基含量越高风险越大。

为了探究羰基含量与纤维素发生 β -烷氧基消除反应之间的关系。Kyujin Ahn 采用山毛榉漂白硫酸盐浆作为模型浆，采用 CSCbooksaver™ 工艺对氧化（次氯酸钠氧化）和不氧化对照样进行处理，并用 GPC 和羰基标记来研究批量脱酸处理后纤维素链的断裂和氧化基团的行为。结果显示，不氧化的模型浆脱酸处理后

没有显示出任何明显的降解，而氧化的模型浆批量脱酸处理后分子量明显下降。同时发现，批量脱酸处理后模型浆纤维素分子量的下降程度与其起始羰基含量相关。羰基含量越高，在批量脱酸处理过程中，纸浆越容易发生 β -烷氧基消除反应。因此，模型浆的 β -烷氧基消除反应取决于羰基含量，批量脱酸处理引起氧化模型浆的纤维素降解。

但是，不同于氧化的模型浆纤维素分子量显著下降，Kyujin Ahn 研究发现批量脱酸处理虽然使得自然老化书籍的纤维素发生 β -烷氧基消除反应，造成纤维素长链断裂，但是纤维素的平均分子量并无减少。这可能是因为纸张自然老化引入的羰基位于纤维素链末端而不是中间，因此 β -烷氧基消除反应仅是从纤维素链的末端逐个剥离葡萄糖基，没有从纤维素链中间断开，所以没有伴随严重的纤维素断链反应。

并且，羰基含量研究发现，脱酸后书籍纸张经过加速老化后减少了长链羰基含量，这是碱引起的 β -烷氧基消除反应的结果。这些 β -烷氧基消除反应由此可以认为是批量脱酸处理的副反应。然而，作为 β -烷氧基消除反应标志的羰基含量与书籍样品纤维素分子量的损失之间并不强相关。这更证明了自然老化引入的长链羰基的位置在纤维素链的末端而不是在纤维素链的中间，只有这样才可能羰基含量下降，而纤维素的分子量不显著下降。

综上所述，羰基的含量和位置共同决定了 β -烷氧基消除反应对纤维素平均分子量的影响。一般情况下，批量脱酸处理中碱性物质引起的纤维素 β -烷氧基消除反应不会威胁批量脱酸对自然老化纸质文献的处理效果，保留一定量的碱不是消极的过度补偿。但是 β -烷氧基消除反应还是会渐进的抵消碱保留量的益处。由于羰基含量和位置的差异性，不同纸张具有不同的碱保留量阈值，Kyujin Ahn 认为 $0.4\sim 0.5\text{mol/kg}$ 的碱保留量比较合适。

四、结论

批量脱酸处理后纸张在后续的老化过程中可能存在三种反应：（1） β -烷氧基消除反应（氧化剥皮反应）；（2） β -烷氧基消除反应后的氧化反应；（3）碱性化合物没有中和掉的酸引起的酸降解。上述反应的速率和系数与脱酸前纸张原本的状况、批量脱酸处理的程度和批量脱酸处理的均匀性都密切相关。

批量脱酸处理会引起纸张的纤维素发生 β -烷氧基消除反应，但是 β -烷氧基消除反应主要发生在自然老化纸张的纤维素链末端，因此不会引起纤维素分子量显著下降，即纤维素不会明显降解，所以，批量脱酸处理中的碱性物质引起的纤维素 β -烷氧基消除反应不会威胁批量脱酸处理的效果。但是 β -烷氧基消除反应还是会渐进的抵消碱保留量的益处。由于羰基含量和位置的差异性，不同纸张具有不同的碱保留量阈值。