

近五年来细菌纤维素加固技术研究进展

- 张铭 1. 国家图书馆古籍馆
2. 古籍保护科技文化和旅游部重点实验室

一、前言

我国存世的善本古籍、档案等纸质文献数量繁多,其中不乏珍本、孤本,价值巨大。然而由于纸张和写印材料种类多样,加之保存条件复杂,传世至今很多纸质文献出现了纸张脆化的问题。2003年国家图书馆曾对馆藏纸质文献酸性和保存现状进行抽样调查,发现宋元善本中达到中度和严重老化破损的比例达到50%,明代善本中度和严重老化破损的比例为28%,清代善本纸张达到轻度老化破损的占70%以上^①。《古籍特藏破损定级标准》(WH/T 22-2006)中规定如果古籍出现“书叶纸张老化严重,纸张机械强度严重降低,书叶翻动时出现掉渣、裂口、破碎的现象”即为一级破损。山西博物院曾对院藏606种、5043册古籍善本破损状态进行调查,发现93%的古籍出现不同程度的老化现象,一级破损古籍善本比例达到27%^②。

纸张脆化问题在宏观上表现为纸张机械强度下降,在微观上与纸张中纤维素分子的结构变化有关。纤维素是组成纸张的主要成分,是由大量 β -葡萄糖分子脱水聚合形成的直链状高分子化合物,其中n表示聚合度,聚合度越大,纤维素分子链越长,纸张的机械强度也会越高。当聚合度下降时,表明纤维素分子链发生断裂,纸张的机械强度也会下降,从而造成纸张出现脆化问题。

纸质文献一旦出现脆化问题,不仅无法提供正常的翻阅功能,而且往往难以进行除尘、脱酸、修复等保护措施,不利于文献的长期保存保护和利用。因此研究人员开发出多种脆化纸质文献加固技术,如托裱加固^③、丝网加固^④以及派拉纶(Parylene)成膜加固^⑤等。加固材料的种类也很多,如壳聚糖、沙蒿胶等天然材料来源广泛、绿色环保,对纸张有一定的加固能力;如聚氨酯类化合物、羧甲基纤维素、丙烯酸酯类化合物等人工合成材料,能够以单体或者聚合物的形式渗入纤维内部或包覆在纤维表面,通过提高纤维强度、增强纤维之间的结合力,实现纸张机械强度的提高。人工合成材料对纸张的加固效果较好,而且根据纸张脆化程度,可以控制合成材料的分子量或者引入相应的化学反应基团,有可能实现针对性的按需加固处理^⑥。

^①周崇润:《“馆藏纸质文献酸性和保存现状的调查与分析”研究报告》,国家图书馆科研项目2003—2005年。

^②谷锦秋:《山西博物院善本古籍修复现状调查及案例分析》,《国家图书馆学刊》2017年第3期,第109—112页。

^③杜伟生:《拓片及其装帧与装裱》,《图书馆工作与研究》2010年第9期,第66—68、71页。

^④奚三彩等:《两面文字脆弱纸质文物保护的丝网热压加固法》,《文物保护与考古科学》1989年第1期,第12—16页。

^⑤龚德才等:《派拉纶成膜技术在文物及图书保护中的应用研究》,《文物保护与考古科学》1996年第1期,第29—34页。

^⑥张铭:《国内外纸质文献加固技术研究》,《中国造纸》2020年第3期,第71—77页。

细菌纤维素是近些年出现的一种新型人工合成材料,是由醋杆菌属、根瘤菌属、农杆菌属、气杆菌属等微生物发酵产生的。它的化学成分同样是纤维素,与植物来源的纤维素相比,细菌纤维素不含半纤维素、木质素等物质,具有更高的化学纯度。细菌纤维素的聚合度在 16000 和 20000 之间,而植物纤维素的平均聚合度在 13000 到 14000 不等。细菌纤维素具有相对较好的机械强度,其抗拉强度在 200-300MPa,杨氏模量高达 15-35 GPa。此外细菌纤维素具有高纵横比,直径为 20-100nm,表面积大,具有较高的材料吸附能力。而且细菌纤维素可以利用广泛的原材料进行培养,生产周期短、产量大,其聚合度可以通过生物合成时进行调控,有可能实现根据实际需求生产不同聚合度的纤维素,以满足不同需求^①。

细菌纤维素应用范围广泛,在食品、化妆品、医药等行业都有所应用,随着对细菌纤维素认识的不断深入,细菌纤维素在纸张加固领域的应用也被开发出来。段大程等人发现将浓度为 1.0%细菌纤维素分散液喷涂到纸上,经过再生处理、清洗并干燥后,纸张的抗张强度提高明显,除光泽度略有增加外,白度无明显变化^②。Sara 等人在纸张表面刷涂了含有葡萄糖醋杆菌的培养基,培养 7 天发现,发现纸张表面原位合成的细菌纤维素可以提高纸张的耐老化性能,对纸张的厚度、重量以及不透明度等外观指标无影响^③。细菌纤维素以其优异的聚合度、结晶度以及机械性能,在纸张加固方面的应用前景受到越来越多研究人员的关注。本文将汇总近五年来(2018 年-2022 年)脆化纸张细菌纤维素加固技术的研究进展情况。

二、加固技术

姜亦飞等人将细菌纤维素浆料与针叶木浆按照不同的添加比例进行混合,然后抄造成纸样。分散处理后的细菌纤维素能够形成稳定浆料,通过与针叶木纤维混合抄造制成的纸张中细菌纤维素与针叶木纤维紧密结。随着细菌纤维素添加量的增加,纸样的抗张指数、撕裂指数、耐破指数呈现出先上升后下降的趋势。在细菌纤维素添加量为 3%时,纸张抗张指数、撕裂指数、耐破指数可以提高到 83.9 N·m/g、12.1 mN·m²/g 和 6.35kPa·m²/g,相对于原针叶木浆纤维分别提高了 13.2%、12.04%和 8.3%^④。

Cristina Campano 等人对细菌纤维素进行均质处理,得到低纤维化的细菌纤维素纳米纤维,然后添加到回收纸浆中生产再生纸。他们发现同时使用纳米纤维和低纤维化的细菌纤维素纳米纤维既能够提高纸张的抗张强度又能够提高撕裂指数,通过添加 3%的细菌纤维素纳米纤维,纸张的拉伸指数提高了 11.1%,撕裂指数提高了 7.6%,断裂应变提高了 66.8%,同时不会对纸张的光学性能产生影响^⑤。

书画卷轴上经常出现折痕和褶皱,在修复处理中,褶皱通常用纸带加固。然而,在反复打开和滚动后,粘附纸带的边缘会产生二次折痕。Xiaoli Chen 等人研究了细菌纤维素对书

^①Ullah M W, et al., *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019, pp. 81-113.

^②段大程:《细菌纤维素与壳聚糖在纸质文物修复加固与防霉保护中的应用研究》,硕士学位论文,辽宁大学,2017 年,第 56 页。

^③ Santos S M, et al., "Use of bacterial cellulose in degraded paper restoration. Part II: application on real samples", *Journal of Materials Science*. 2016, 51(3), pp.1553-1561.

^④姜亦飞等:《细菌纤维素添加量对针叶木浆成纸物理性能的影响》,《天津造纸》2019 年第 2 期,27—30 页。

^⑤ Cristina Campano, et al., "Low-fibrillated bacterial cellulose nanofibers as a sustainable additive to enhance recycled paper quality", *International Journal of Biological Macromolecules* (2018), 114, pp. 1077-1083.

画卷轴上的折痕和褶皱的加固效果，他们将浓度为 0.5% 的细菌纤维素溶液均匀涂抹到褶皱上并用刮刀刮平。结果发现，加固后纸张（老化 4 天）的横向和纵向拉伸指数、抗折性和抗撕裂性显著优于未加固的样品。加固强度与细菌纤维素的使用量成正比，尤其是抗折叠性，使用 5、10、15×10³mL/cm² 用量加固后，横向和纵向折叠阻力分别为空白样品的 2.5、3.3、4.0 倍和 2.1、2.2、3.3 倍^①。

纳米纤维素具有大比表面积、超精细结构、高透明性、高纯度、高强度、生物可降解性、可再生性等优点，李艳丽等人对比了纤维素纳米晶体、纤维素纳米晶体和细菌纤维素的加固效果。他们将浓度为 0.5% 的加固液喷涂在纸张两面，然后自然晾干。他们发现，三种材料中细菌纤维素结晶度为 68.3%，纤维分子之间的氢键作用更强，且具有一定的亲水性和热稳定性，透光率达到了 90%，高于纤维素纳米晶体和纤维素纳米晶体。从加固效果角度来看，细菌纤维素能够在纸样上形成的薄膜，纸张的横向和纵向抗张强度分别提高了 50.1% 和 47.9%，横向和纵向耐折度分别提高了 66.7% 和 222.2%，同时对纸样的颜色和形貌影响很小^②。李艳丽等人在另一篇论文中研究了不同浓度的细菌纤维素水分散液的加固效果，他们发现质量分数为 0.3% 时，被加固的纸张样品机械强度最高，纸张纵向和横向的抗张强度均有明显提高，由 1.91kN/m 和 1.09kN/m 提高到 2.6950kN/m 和 1.3655kN/m；纵向和横向耐折度由 13 次双折次数和 8 次双折次数提高到分别为 28 次双折次数和 20 次双折次数，且不会对纸张的 pH 值和表面字迹产生明显影响^③。

耿俊强等人优化了木醋杆菌生产细菌纤维素的发酵条件，对比了不同碳源、氮源、接种时间、接种量、温度菌产纤维素产量的影响，然后参考了纤维素在 LiCl/DMAc 溶液中的溶解方法，配制成一定浓度的细菌纤维素溶液，将其喷涂到宣纸上，在浸泡到 DMAc 水溶液进行再生处理，然后清除残留的 LiCl/DMAc 溶液，再经过甘油水溶液塑化处理，室温晾干后得到加固的宣纸样品。他们发现当细菌纤维素浓度 1.0%、DMAc 浓度 30%、再生温度 30℃、再生时间 9min、甘油塑化浓度 10%、塑化时间 5min、无纺布做底衬层材料时加固效果最好，纸张抗张强度上升一倍，白度、光泽度无显著变化，兼顾了纸张的柔软度^④。

在造纸工业中通过表面施胶处理可以改善纸张表面性能和机械性能。单独使用淀粉等的施胶剂往往无法满足纸张抗水性和表面强度等要求，因此在实际生产中还需要加入其他施胶剂。周丹丹等人对细菌纤维素进行了改性处理，通过酯化反应封闭细菌纤维素的部分亲水性羟基，从而得到乙酰化细菌纤维素。然后将乙酰化细菌纤维素与氧化淀粉混合后应用于纸张的表面施胶。结果发现当乙酰化细菌纤维素的添加量分别为 0.75% 时，纸张表面强度可以大于 4 m/s，同时避免了因吸湿返潮而带来的纸张表面强度下降问题^⑤。

^①Xiaoli Chen, et al., "Use of Bacterial Cellulose in the Restoration of Creased Chinese Xuan paper", *Journal of Cultural Heritage*. 2023, 59, pp. 23-29.

^②李艳丽等：《CNC、CNF 及 BC 对纸张加固效果的比较研究》，《中国造纸学报》2021 年第 3 期，第 81—86 页。

^③李艳丽等：《细菌纤维素对纸质档案的加固性能评价》，《档案学研究》2022 年第 5 期，第 130—136 页。

^④耿俊强等：《木醋杆菌产细菌纤维素的条件优化及其对文物纸张加固的应用研究》，《中华纸业》2022 年第 4 期，13—18 页。

^⑤周丹丹等：《乙酰化细菌纤维素在纸张表面施胶中的应用》，《造纸科学与技术》2018 年第 5 期，25—29 页。

三、加固原则与展望

善本古籍、档案等纸质文献具有珍贵的历史价值和学术价值，不幸的是，纸张脆化问题既缩短了文献的保存寿命，又限制它们的使用、研究与传承，因此应及时对脆化纸质文献进行加固处理。

对纸质文献进行加固处理，选取适当的加固材料和加固工艺十分重要。鉴于脆化纸质文献的珍贵价值和不可再生的特点，加固处理应遵循以下几点原则：1.安全性：加固材料应无毒、无害、无污染，加固技术不应对周围环境、纸质文献以及人员产生危害。2.原真性：应最大可能性保持文献原始状态，不能影响文献的阅读与使用，对纸张厚度、手感、外观以及字迹清晰度等特征影响较小，加固材料最好无色透明。3.可逆性：加固材料能够在不损害纸质文献的前提下去除，以备将来有更好的加固技术可以更新替换。Alessandra 等人研究了纳米纤维素晶体对纸张的加固效果，并且首次报告了使用智能电化学工具通过合适的清洁水凝胶可以安全有效地从纸张表面去除纳米纤维素晶体，提供了一种验证加固材料可逆性的方法^①。4.高效便捷：我国脆化纸质文献数量巨大，加固技术应该简单易操作。

国内开展脆化纸张加固研究起步较晚，加固技术大多处于实验室阶段。面对数量众多的脆化纸质文献，目前尚无成熟的加固技术能够大规模地应用于文献保护工作中。细菌纤维素的化学成分与纸张中的纤维素相同，具有很好的同源性和相容性，且具有更高的聚合度、结晶度以及更优异的机械性能，加之绿色环保无污染，是一种理想的纸张加固材料。

（本研究受 2022 年度文化和旅游部重点实验室资助项目《脆化古籍纸张加固技术研究：以细菌纤维素为加固材料》资助。）

^① Operamolla A, et al., "Toward a Reversible Consolidation of Paper Materials Using Cellulose Nanocrystals", *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13 (37), pp. 44972-44982.