# 国家标准制定项目《图书馆古籍书页耐久年限的测评方法》 (征求意见稿)编制说明

## 一、标准工作概况

#### 1 前言

图书馆和各古籍收藏单位在文献保护、修复、复制及相关用纸的选择等工作中,经常需要对古籍书页纸张、文献用纸及其相关保护用纸的寿命进行预测,以此量化评价纸张的耐久性能。

自然状态下,纸张老化速度非常缓慢,无法在短时间内获得确切的结果。检测纸张耐久寿命一般通过加速老化来进行估测。将纸样在老化箱中老化至耐久终点,再依据"纸张在105℃下老化72小时,相当于在自然条件下老化25年"的换算关系,计算出理论耐久寿命。这种方法的老化过程非常费时,往往要几个月甚至更久。如何短时间测定纸张耐久寿命成为亟需解决的问题。

纸张的老化过程符合阿伦尼乌斯公式。根据该公式,只需进行较短时间的加速老化,由纸张老化前后的耐折度来计算其耐久寿命,可以大大缩短检测时间。

本标准正是基于这一原理制定出一整套完整的检测方法,可以比较简便地测评古籍纸张、 文献用纸的理论耐久寿命。

#### 2 任务来源

《图书馆古籍书页耐久年限的测评方法》是国家标准化管理委员会批准立项的国家标准制订计划任务,项目编号为20192345-T-357,由全国图书馆标准化技术委员会归口管理。

牵头起草单位国家图书馆全面负责标准制定和组织协调工作,负责科学研究和验证实验, 资料整理以及文本起草。北京大学、中国人民大学和国家档案局作为参与起草单位,派员参加了标准编制的部分工作。

#### 3 工作过程

第一阶段: 起草阶段

本标准在起草阶段主要开展以下四个方面的工作:

第一,调研和资料搜集。本阶段主要工作是调研搜集国内外相关资料,包括国内外相关 的法律法规,国内外现有的相关标准和文献,重点对文化行业和造纸行业的相关标准进行考 察,对所得材料进行整理和汇总。主要收集到的相关领域技术性标准有:

GB/T 450 纸和纸板试样的采取及试样纵横向、正反面的测定;

GB/T 457 纸和纸板耐折度的测定:

GB/T 464 纸张干热老化方法;

GB/T 10739 纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件。

第二,起草标准筹备阶段。本阶段的主要工作是对第一阶段搜集的标准和资料进行深入分析和整理,特别是对"纸张在 105℃下老化 72 小时,相当于在自然条件下老化 25 年"这一行业内普遍认可的换算关系的来源和计算依据进行详细考证。根据弗里雅捷在《纸的性能》(轻工业出版社,1985 年)及相关文献中的表述,这一换算关系是基于纸张老化前后耐折度的测试和计算而得出,由 W 威尔逊、A 罗英、L 山图奇等人不断调整,并最终由美国国家标准局提出,具体表述为"纸张在 105±0.5℃的恒温箱中人工加速老化 3、6、12、24 昼夜,相当于在自然条件下分别老化 25、50、100 和 200 年",成为当前研究纸张耐久寿命最常用的换算关系。因此,本标准对于纸张寿命的评测也将以老化前后耐折度的变化为基础进行计算。

根据纸张老化的基本过程,对阿伦尼乌斯公式的基本原理和推算方法进行系统梳理,对纸张理论耐久寿命计算所需要掌握的相关参数条件、影响因素进行整理和汇总,以形成最为简便的计算途径。

第三,实验验证。本阶段主要工作最优老化时间的实验验证。选取几种有代表性的纸样进行人工加速老化实验,检测这些纸样在老化过程中各个时间段的耐折度,根据拟定的理论耐久年限测算方法,计算出不同老化时间时测得的各纸样的理论耐久年限,考察加速老化时间对理论耐久年限评估值的影响,并确定加速老化时间的推荐值。

第四,标准草案的起草。本阶段主要工作是标准草案的起草,按照纸张性能检测相关国家标准的具体要求,明确检测条件、样品前处理及裁取方式、实验条件、实验方法、结果计算等各个环节的详细内容和具体要求,并落实在标准草案和标准制定的征求意见稿中。特别是给出较为简便的理论耐久年限计算公式,同时对该计算方法和相关条件的选择中可能出现的变量——列举,并制定合适的应对措施。最后对标准的文本进行反复修改,以符合标准文本的格式和内容要求。

## 二、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容的论据

#### 1 国家标准编制原则

以往测算古籍书页纸张、文献用纸的寿命,需要将纸张人工加速老化直至耐久终点,耗 时较长,一些耐久性较好的纸张老化时间甚至会遥遥无期,检测难度较大。本标准的制定旨 在给出较为简便的纸张耐久寿命的测算办法。

本标准所描述的理论耐久年限仅仅是纸张当前耐久性能的表征,不涉及实际保存条件对纸张真实寿命的影响。测得的理论耐久寿命能够互相比对而不受其他因素的限制,能够定量

地说明不同古籍文献纸张在耐久性能上的差异。

考虑到国内常见古籍书页纸张和文献纸张的性能特点等实际情况,标准在制定过程中尽可能兼顾机制纸和传统手工纸在性能方面的差异,力求在适用性方面能够涵盖各种类型纸张的测定要求。而且由于纸张耐折度的检测结果存在一定波动,难免对测评结果的可靠性造成影响。本标准也尽可能在方法的设置上减小这种误差的影响,通过设置不同老化时间的平行样本来获得更加稳定的测评结果。

#### 2 确定国家标准主要内容的论据

#### a) 对古籍书页纸张和文献用纸概念的确定

对纸张寿命进行有效评估是纸质文献保护相关领域的一项现实需求,不仅包括古籍、图书、档案、字画的原件纸张,还涉及复制、修复装裱用纸,包装用纸及其他保护用纸。在实践工作中,基于对原件载体的保护,古籍原件一般不宜开展有损的检测和分析,而复制、修复装裱用纸、包装用纸和其他保护用纸等新纸则不受这类限制。同时,基于对这些新纸安全性和耐久性的考察,也需要对其耐久年限进行定量分析,为选择合适的纸张提供参考。

因此,本标准当中的古籍书页纸张和文献用纸的概念不仅包括古籍、图书、档案、字画等纸质文献的原件纸张,还涵盖与原件纸张性质接近的保护修复用纸、出版再造用纸、包装用纸及其他对纸张耐久寿命有一定要求的纸张。这些相关纸张耐久寿命的测定都可以参考本标准进行。

#### b) 对纸张耐久终点的确定

由于"纸张在 105℃下老化 72 小时,相当于在自然条件下老化 25 年"这一行业内普遍认可的等效标准是由老化前后耐折度的测试而得出,因此本标准对于纸张耐久性的表征也以耐折度作为依据。

一般认为,当纸张老化至无法承受一次无外加拉力的自然折叠时,该纸质载体将无法提供正常使用。纸张老化到这一状态,其使用寿命可认为已经终结。但在实验测定纸张的耐折度时,必须有额外拉力才能将一般的纸张折断,为了能够有效表征纸张在老化前后的耐折性能,检测时的拉力不可获缺。

为了能用耐折度表征纸张的使用寿命,本标准将纸张的耐久终点规定为样品的耐折终点,并将耐折度测试时的拉力推荐为较低的 3N,使测得的耐久终点尽可能接近纸张的使用寿命终点。实际上,当纸张在 3N 拉力下无法承受一次往复折叠,已基本接近寿命终点。

#### c) 对纸张耐久时间的确定

根据纸张耐久终点的概念,当纸张在自然状态下经过长时间的老化之后,耐折度降为 0 时,其经历过的时间,即为纸张的耐久时间。纸张的耐久时间不仅仅受到纸张内部相关性质

的影响,同时也受到外部保存环境的影响。

由于外部因素导致的不确定性是无法预估的,本标准着重考察纸张在理想保存条件下的耐久性能。因此在标准中规定在图书馆、档案馆、博物馆等保藏单位的一般保管条件下,书页纸张能够维持自身强度,可提供使用的时间,即纸张自然老化至耐久终点所需的时间,为纸张的耐久时间,也称为纸张寿命。

#### d) 对理论耐久年限概念的解释

为了评测纸张的耐久年限,采用加速老化的方法,并根据阿伦尼乌斯公式和业界普遍认可的换算关系,最终计算出来的耐久时间,为纸张的理论耐久时间。理论耐久时间是采用加速老化实验的方法模拟自然老化的过程,并通过数学模型进行理论化的计算而得出。理论耐久年限并不是纸张真实的耐久时间,与古籍文献的实际保存环境无关,与真实的耐久时间存在一定的差异,是纸张耐久寿命的一种理想化的表征方式。通过测算纸张的理论耐久年限,可以定量地评估纸张在未来的耐久能力和保存寿命。

需要说明的是,理论耐久年限仅仅表征古籍文献纸张在当前的耐久性能,并据此对未来的保存寿命进行理想化的评估,不考虑实际保存环境等因素对纸张寿命的影响。古籍文献纸张在收藏和保存过程中,其耐久寿命不仅取决于纸张本身的耐久性能,还受到保存条件和外部环境的影响,现实中,这种影响往往是决定古籍文献纸张实际寿命的重要因素。

#### e) 对加速老化方法的选择

根据"纸张在 105℃的恒温箱中加速老化 72 小时,相当于在自然条件下存放 25 年"这一换算关系,加速老化的温度一般应选择 105℃。这跟 GB/T 464《纸和纸板的干热加速老化》标准中的老化方法也是一致的。

同时考虑到老化实验的时长,在某些情况下,亦可参照 GB/T 464《纸和纸板的干热加速老化》的规定选择更高的老化温度,如 120℃,以缩短老化时间。同时,本标准在结果计算部分也给出了其他老化温度测得理论耐久年限的计算公式,同时也给出了 120℃加速老化时理论耐久年限的快速计算方法。

#### f) 加速老化实验条件的选择

除了加速老化的温度以外,老化时间的选择也是本测评方法的重要内容,为了确定适宜的老化时间,在标准起草过程中设计了验证实验,考察6种纸张样品在不同老化时间所测得的理论耐久年限,分析能够稳定测算理论耐久年限的最佳加速老化时间。

### ①验证实验材料与方法:

验证实验选取 6 种常见的,与古籍书页纸张和文献用纸相接近的纸张样品,包括 3 种传统手工纸和 3 种机制纸,3 种机制纸中有 2 种为图书书页纸张。纸样被裁成不小于 15cm×15cm

的试样,6种纸样分为6组,每组含6种纸样各10张,取5组纸样置于Memmert温湿度老化箱中进行加速老化,另有一组作为对照样品。老化的温度按照 GB/T 464《纸和纸板的干热加速老化》的要求设置。5组纸样的老化时间分别为6天、12天、18天、24天、30天。6种纸样的具体信息如表1所示:

样品序号	纸张名称	来源
样品1	书籍纸张 1	外文出版社
样品 2	书籍纸张 2	北京十月文艺出版社
样品3	道林纸(70g)	鲸王纸业
样品 4	6号构皮纸	贵州丹寨
样品 5	西山竹纸	福建将乐
样品 6	宣纸 (净皮夹宣)	安徽泾县汪六吉

表 1 实验样品信息

老化后的纸样使用 MIT 式耐折度仪,按照 GB/T 457《纸和纸板耐折度的测定》规定的方法测定其耐折度,并根据本标准规定的计算方法,计算出试样的理论耐久年限。

#### ②验证实验结果

6种纸样在经过6天、12天、18天、24天、30天的老化之后,通过老化前后的耐折度 计算出的纸张理论耐久年限如图 1 所示:

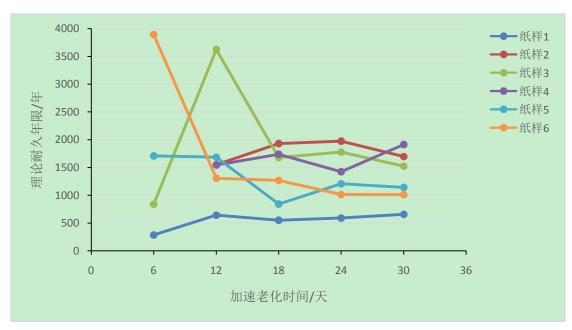


图 1 不同加速老化时间测算的理论耐久年限

从图 1 可以看出,当老化时间较短时,特别是老化 6 天时,测得的理论耐久年限数据较为反常,有两种纸样在经过 6 天的老化之后,耐折度出现上升的情况,以至于无法测得相应

的理论耐久年限。部分样品从 12 天以后测得的理论耐久年限数值比较平稳,全部 6 种纸样在老化 18 天以后,即每种纸样在老化 18 天、24 天、30 天老化时测得的理论耐久年限数值都较为接近。表明应用本方法测定纸张的理论耐久年限时,老化时间不应少于 18 天,推荐在 18-30 天的范围内选择合适的老化时间。

考虑到加速老化实验的时间成本,并兼顾本标准中理论耐久年限评测数据的准确性,本标准将加速老化时间为 20 天和 25 天两个时间点所计算的理论耐久年限的平均值,作为该纸张样品的理论耐久年限。

#### g) 理论耐久年限计算公式的推导

理论耐久年限的计算基于阿伦尼乌斯公式进行,阿伦尼乌斯公式的定积分形式为:

$$lnk = \frac{-E_a}{RT} + lnA$$

k——温度 T 时的反应速度常数;

A——指前因子,也称为阿伦尼乌斯常数,单位与 k 相同;

Ea——称为实验活化能,一般可视为与温度无关的常数,单位为 J mol-1 或 kJ mol-1;

T——绝对温度,单位 K;

R——摩尔气体常数,单位 J/mol K;

若温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$ 时,反应速率常数分别为 $k_1$ 和 $k_2$ ,则

$$lnk_1 = \frac{-E_a}{RT_1} + lnA \qquad \qquad lnk_2 = \frac{-E_a}{RT_2} + lnA$$

两式相减得:

$$ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

根据业界普遍认可的"纸张在 105℃的恒温箱中加速老化 72 小时,相当于在自然条件下存放 25 年"这一换算关系:

 $T_1$ =23℃, $T_2$ =105℃,在 $T_2$ =105℃时老化三天,相当于 $T_1$ =23℃老化 25 年=9125 天。可以得到:

$$\begin{split} ln\frac{k_2}{k_1} &= ln\frac{9125}{3} = \frac{E_a}{R}\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \\ \\ \frac{E_a}{R} &= ln\frac{9125}{3}\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \end{split}$$
 公式 1

将纸样老化 n 天之后, 有关系式:

$$|N_1 - N_0| = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \cdot n$$

 $N_0$  为初始耐折度, $N_1$  为老化 n 天后耐折度,

即:

$$A_0 = \frac{|N_1 - N_0|}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \cdot n} \qquad \qquad \text{$\mbox{$\triangle$}$} \label{eq:A0}$$

当纸张自然老化至终点时,则有:

$$|0 - N_0| = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \cdot t$$

t 为老化至终点的时间,即纸张的耐久寿命

代入公式 2, 可得:

$$|0 - N_0| = \frac{|N_1 - N_0|}{e^{\frac{E_a}{RT_2}} \cdot n} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \cdot t$$

换算后得到:

$$t = n \cdot \frac{N_0}{N_0 - N_1} \cdot e^{\frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$$

代入公式 1,得到:

$$t = n \cdot \frac{N_0}{N_0 - N_1} \cdot e^{\ln \frac{9125}{3} \cdot \frac{T_1 T_2 - T_2 - T_1}{T_2 - T_1 - T_1 T_2}}$$

$$= n \cdot \frac{N_0}{N_0 - N_1} \cdot \frac{9125}{3}$$

换算为以年为单位,除以365,得到:

$$t = \frac{25n}{3} \cdot \frac{N_0}{N_0 - N_1}$$

同样按照这一换算关系,还可以推导出其他老化温度下理论耐久年限的计算公式:

$$t = \frac{T}{365} \times \frac{N_0}{N_0 - N_1} \times \left(\frac{9125}{3}\right)^{\frac{T_2(T_3 - T_1)}{T_3(T_2 - T_1)}}$$

式中: t——书页纸张的理论耐久年限,单位为年;

T——加速老化时间,单位为天;

No----加速老化前的耐折度;

N<sub>1</sub>——加速老化后的耐折度;

 $T_1$ ——自然保存状态下的温度,单位为K;

T<sub>2</sub>——105℃加速老化时的热力学温度,单位为K;

T<sub>3</sub>——加速老化时采用的热力学温度,单位为K。

同时标准也给出了120℃加速老化时,纸张理论耐久年限快速计算的公式:

$$t = \frac{25}{3} \times T \times \frac{N_0}{N_0 - N_1} \times 3.0193$$

式中: t——书页纸张的理论耐久年限,单位为年;

T——加速老化时间,单位为天;

N<sub>0</sub>——加速老化前的耐折度;

N<sub>1</sub>——加速老化后的耐折度。

#### h) 结果计算方式的确定

采用人工加速老化的方法模拟纸张自然老化的过程,并据此测算纸张的耐久寿命,本身就是理论化的估测,不是精确测量,结果存在一定误差。此外,古籍文献相关领域所用的纸张,有相当部分为传统手工纸,这类纸张的匀度一般不高,测量的耐折度往往会有很大波动。 因此,通过测定这些纸张在老化前后的耐折度来计算其理论耐久年限时,应当考虑到这些误差和波动对检测结果的影响。

同时,从图 1 中的结果也可以看出,经过 6 种纸样在老化 18 天、24 天和 30 天时计算出的理论耐久年限整体都比较接近,但确实也存在一定波动。为了尽可能减小测评结果的不确定性,本标准设置两个不同老化时间的平行样品,并将其平均值作为样品最终的测评结果。

在 105℃加速老化时,以老化 20 天和 25 天时计算的理论耐久年限的平均值作为样品的理论耐久年限。在 120℃加速老化时,以老化 8 天和 10 天时计算的理论耐久年限的平均值作为样品的理论耐久年限。

## 三、主要试验的分析、综述报告、技术经济论证, 预期的经济效果

对纸张寿命的评估是图书馆、博物馆、档案馆等古籍、图书和档案文献收藏单位评价纸 张状态,并制定相应保存措施的现实需求。过去,相关领域为了评价纸张的耐久寿命,或者 是耐久性能,主要有两种思路:

一种是进行人工加速老化实验,将纸张进行长时间的老化,直至耐久终点,然后根据业界普遍认可的: "纸张在 105℃的恒温箱中加速老化 72 小时,相当于在自然条件下存放 25 年"这一换算关系,计算出纸张的耐久寿命。采用这种方法测算纸张的耐久寿命非常耗时,一些耐久性比较好的纸张,往往要进行几个月甚至一年以上的老化才能完全老化至耐久终点。长时间的加速老化不仅费时费力,而且老化箱长时间连续工作,尤其是节假日无人看守时会存在一定的安全隐患。这也是该方法在实践中极少应用的重要原因。

另一种方法是测定与纸张耐久性相关的关键指标,如纸张的酸碱度、聚合度、木质素含量、碱储量、铜值、返黄值等关键指标,从侧面多个角度评估纸张的耐久性能。这种评估方法具有一定的科学性,通过多个角度解析与纸张耐久性相关的参数指标,能够准确分析引起纸张老化的有关要素,并针对这些要素开展相应的对策和保护措施。但这种评估方法的缺点就是无法定量地表征纸张寿命的长短,特别在影响因素较多时,无法进行横向比较。而且对于这些参数的理解,也存在较大的主观性,不同的人理解不同,无法形成统一的标准。多种性能的检测,所需要的样品量和检测工作量非常大,不符合经济简便的需求。

本标准所采用的方法,是基于第一种测试方法的基本原理,并通过阿伦尼乌斯公式所描述的化学反应速率的换算关系,提出一种短时间加速老化的评测方法。

根据现有的研究结论,纸张的老化过程符合瑞典科学家阿伦尼乌斯所创立的化学反应速率常数随温度变化关系的经验公式。通过这一公式,再结合"纸张在 105℃的恒温箱中加速老化 72 小时,相当于在自然条件下存放 25 年"的换算关系,可以进行较短时间加速老化前后纸张性能的变化,计算出纸张的耐久寿命。

由于阿伦尼乌斯公式是对化学反应的数学描述,实际的反应过程往往受多种因素影响,与公式描述的过程大体符合,但又有一定的出入。因此采用这种较为简便的测评方法所测得的结果,仅仅反应纸张在当下的耐久性能,不完全代表古籍文献纸张实际的耐久寿命。

尤其是考虑到纸张在人工加速老化过程中的反应过程与自然老化存在差异,本方法也通过对老化温度、老化时间的控制,尽可能避免这些不利因素对测评结果的影响。通过第二部分 2-f 的验证实验,选取合适的老化时间,以获得稳定可靠的测评结果。同时,这部分的验证实验还将继续验证本方法的可靠性。

在 30 天的加速老化之后,进一步的老化还将持续。并定期对 6 种纸张样品的耐折度进行测试,验证本方法在更长的加速老化时间时,评测结果的稳定性。

从应用效益的角度分析,本标准采用加速老化的方法测算纸张的耐久寿命,引入阿伦尼乌斯公式,通过一段时间老化前后纸张耐折度的变化,计算出纸张可能的耐久寿命。这种方法虽然也需要进行一段时间的加速老化(20-25 天),但老化时间相对较短,不必将纸张完全老化至耐久终点。而且只需要测试老化前后纸张的耐折度,不需要再借助其他方面的参数指标,就可以计算出纸张的理论耐久年限。这种以年为单位的结果,不仅能够直观表征纸张的耐久寿命,更容易被接受和理解,还非常便于互相对比。不仅降低了检测过程的物质和时间成本、让更多有关单位能够参照使用,同时也简化了对纸张寿命评估的过程,有利于相关工作的开展。

四、采用的国际标准和国外先进标准的程度,以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

本标准参考的技术指标和检测方法主要来源于现行的国家标准和科研数据,同时参考了 美国国家标准局提出的"纸张在 105℃的恒温箱中加速老化 72 小时,相当于在自然条件下 存放 25 年"这一业界常用的换算关系。

# 五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突和矛盾,符合国家的有关法

律法规,同时标准中采用的试验方法均采用现行的国家标准和国际标准,技术要求也与相关联的国家标准相一致。

## 六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在编写制定过程中没有重大意见分歧。

## 七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议本标准作为推荐性国家标准发布并实施。

## 八、贯彻国家标准的要求和措施建议

建议在本标准实施之前保证文本的充足供应以及电子版的正确校对,使相关使用单位和个人能够及时有效的获取文本中的各项技术信息,同时保证一些机构具备必要的检测仪器和设备,能够对标准中要求的指标进行检验测定,这是保证新标准能够很好实施的一个方面。在本标准发布和实施后,应该让相关单位及时得到相应通知,或在国家标准发布的平台上进行一定的宣传。同时,对标准实施后各方面反馈的问题和意见也要进行详尽的解释,保证新标准的发布者和撰写者信息的畅通。

## 九、废止现行有关标准的建议

无

## 十、其他应予说明的事项

无

《图书馆古籍书页耐久年限的测评方法》起草组

2020年12月30日