

传统氧化去污材料对纸张化学性能影响研究

张 慧, 范陶峰, 杨隽永, 朱庆贵
(南京博物院, 江苏南京 210016)

摘要: 纸张的化学性能决定着纸张的寿命, 通过测试纸张的化学性能可以了解纸张的耐久性。为了解传统氧化去污材料对纸张化学性能影响, 采用 4 种氧化去污材料 H_2O_2 、 NaClO 、 KMnO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、氯胺-T, 分别处理纸张后, 再进行干热老化, 通过测定处理前后各纸张样品的纤维素含量、木素含量、铜价以及羧基含量, 并与空白样品进行比较。结果表明 4 种材料中, KMnO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理的纸张, 化学性能变化较大, 在字画清洗过程中尽量不采用; 氯胺-T 处理的纸张, 化学性能变化较小。研究结果提示, 清洗前后纸张的纤维素含量、木素含量、铜价、羧基含量等化学性质对纸张的长期保存具有重要意义, 同时对于纸质文物污斑清洗材料的选择具有一定的借鉴作用。

关键词: 氧化去污; 宣纸; 化学性质

中图分类号: K878 **文献标识码:** A

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2015.s1.002

0 引言

在古旧书画修复过程中, 画心的漂洗除污是首道工序, 也是做好其他各项工作的基础。按照使用方法的的不同, 书画修复中的除污去渍方法有物理方法和化学方法。在修复过程中, 利用物理方法去除不掉的, 大多都会采取化学方法进行去污。化学方法去污多数采用氧化去污法, 就是利用氧化剂或还原剂, 与污斑处发生氧化—还原反应, 改变或破坏污斑色素分子中的发色基团, 从而达到去污的目的。常用的氧化去污材料有: 次氯酸盐、 H_2O_2 、硼氢化钠、氯胺-T、漂白粉、高锰酸钾与草酸联合应用等, 上述传统去污材料的优点是去污速度快, 去污效果显著。近年来, 也有新的纸质文物清洗材料的研发, 如 Carbopol 934 凝胶树脂作为清洗材料的应用^[1]。

在氧化去污材料对纸张性能的影响方面, 国内外研究甚少, 徐文娟^[2]等对漂白对纸张性能的影响作了系统的研究; 黄四平^[3]等对氧化去污技术对档案纸张性能影响进行了研究。但这些研究是零碎的、不完整的。近年来, 也有利用大型现代分析检测设备对古代纸张造纸原料、填料等化学成分进行分析^[4~5], 但是这些方法都是对纸张进行定性分析, 而难以准确定量。对于氧化去

污材料清洗纸张后, 影响纸张耐久性的化学性质的测定, 未见文献报道。通过测定去污材料清洗前后纸张化学组成的变化, 可以定量表征去污材料对纸张寿命的影响。

化学性质影响了纸张的寿命, 所以研究清洗前后纸张的纤维素含量、木素含量、铜价、羧基含量等化学性质对纸张的长期保存具有重要意义, 同时对于纸质文物污斑清洗材料的选择具有一定的借鉴作用。

1 实验材料与仪器

NaClO (AR, 广东汕头西陇化工股份有限公司), KMnO_4 (AR, 上海实意化学试剂有限公司), 30% H_2O_2 (AR, 广东汕头西陇化工股份有限公司), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (AR, 上海青析化工科技有限公司), 宣纸 (市售, 安徽泾县明星宣纸厂生产, 造纸所用植物原料为约 60% 的檀皮和 40% 的龙须草), 氯胺-T (AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

0.2 ~ 3.0 g/cm³ 比重计 (合仕德), HG101-3 电热鼓风干燥箱 (上海实验仪器总厂)。

2 实验方法

2.1 实验过程

文献[6]已将墨水污染后的宣纸作为模拟样

收稿日期: 2013-11-26; 修回日期: 2014-05-08

基金项目: 国家文物局项目资助 (20110112)

作者简介: 张 慧 (1979—), 女, 2008 年毕业于陕西师范大学材料学专业, 博士, E-mail: uniquehui@126.com

品,测试了利用上述 4 种材料处理前后模拟样品的色差、pH 值和纸张厚度,优化了 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaClO 、 H_2O_2 、氯胺-T 处理墨水污染模拟纸张样品的适宜浓度以及处理条件,优化后的适宜参数见表 1。

由文献 [6] 可知,利用墨水污染纸张后作为污斑模拟样品,其墨水自身的酸性对纸张的影响较大。为获取 H_2O_2 、 NaClO 、 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、氯胺-T 对纸张化学性能的影响,本次试验采用宣纸作为样品,将 $35\text{cm} \times 25\text{cm}$ 大小的纸张样品浸泡于一定体积、一定浓度的去污溶液中,一段时间后取出,用一定体积的蒸馏水分别清洗几次,用毛巾将纸张上多余的水分吸干;再浸泡于一定体积、一定浓度的去污溶液中,一段时间后取出,再用一定体积的蒸馏水清洗几次,用毛巾将纸张上多余的水分吸干,自然晾干即可,具体用量及浸泡时间见表 1,去污溶液分别选用 3% 氯胺-T、3% NaClO 、4% H_2O_2 和 1% $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。将上述材料处理的纸张样品与未处理的纸张样品一并于 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 的干热老化箱中老化 72h,取出后,常温放置 24h,待用。

表 1 各种去污材料处理用量及浸泡时间

Table 1 The dosage and immersion time of cleaning materials

样 品	用量 /mL	浸泡 时间	水洗 次数	第二次 用量/mL	浸泡 时间	水洗 次数
H_2O_2	450	1h	500mL 2 次	450	40min	500mL 2 次
NaClO	500	10min	500mL 1 次	500	10min	500mL 1 次
$\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	100	5min	500mL 3 次	100	至褪色	500mL 3 次
氯胺-T	500	20min	500mL 1 次	500	20min	500mL 1 次

2.2 表征手段

2.2.1 α -纤维素含量的测定 α -纤维素是指在 20°C 时不溶于 17.5% 氢氧化钠溶液部分聚合度较大的纤维素。 α -纤维素含量的多少反映了纸张老化变质的程度。一般来说,纸张 α -纤维素含量越高越耐久。因此,可得知纸张的耐久性和老化程度。具体测定方法按 GB/T 744-2004。

2.2.2 木素含量的测定 纸张木素含量的多少对其耐久性有很大的影响,这是由于木素是一种很不稳定的物质,纸中木素含量越高,稳定性就越低。通

过纸中木素含量的测定,可反映纸张的耐久性。具体测试方法参照文献 [7]。

2.2.3 铜价 铜价是指 100 克绝干浆在碱性溶液中还原二价铜为一价铜的克数。它用以鉴别纤维链上还原性基的多少,及其链的长短。铜价的大小可以反映出纸张纤维素被水解、氧化等变质的程度。测定方法按 GB/T 5400-1998。

2.2.4 羧基含量 钙溶液经过纸浆纤维做成的滤饼,钙离子与纤维中的羧基发生反应,用 EDTA 滴定过滤前后的钙溶液,测定钙离子的消耗量,以计算纤维的阳离子交换能力,从而测定纸浆中的羧基含量。测定方法按 GB/T 10338-2008。

3 结果与讨论

3.1 氧化去污材料对纸张 α -纤维素含量的影响

各纸张样品 α -纤维素含量测量数据见表 2 所示。

表 2 各纸张样品 α -纤维素含量数据

Table 2 α -Cellulose Content of paper samples

样 品	α -纤维素含量/%	
	老化前	老化后
空白	76.32	76.90
H_2O_2	76.39	76.72
NaClO	76.49	76.75
$\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	75.03	75.19
氯胺-T	76.37	76.67

α -纤维素含量的多少反映了纸张老化变质的程度。 α -纤维素含量测试方法的误差为 0.3%,此处将空白样品的 α -纤维素含量作为标准值,其他样品的 α -纤维素含量为测量值,按照误差公式:误差 = (测量值 - 标准值) / 标准值 $\times 100\%$ 。由表 2 计算得出 H_2O_2 、 NaClO 、 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、氯胺-T 处理纸张后老化前测量的 α -纤维素含量误差分别为 0.09%、0.2%、1.69%、0.07%。老化后,其误差除 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理的纸张外,其他均小于 0.3%。由此可见,除 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理的纸张外,其他试剂处理的纸张其纤维素含量的测量值均在误差范围内,说明 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 清洗后纸张的 α -纤维素含量明显减少,而其他三者对纸张 α -纤维素的影响都不大,说明 KMnO_4 会损害纸张中的 α -纤维素。

所以 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 清洗纸张后会大大降低纸张的耐久性。同时纸张样品老化之后 α -纤维素含量略有增加,原因是老化后纸张中的水分等不稳定成分减少, α -纤维素含量相对增加。

3.2 氧化去污材料对纸张木素含量的影响

各纸张样品木素含量测量数据见表 3 所示。

表 3 各纸张样品木素含量数据
Table 3 Xylogen content of paper samples

样 品	木素含量/%	
	老化前	老化后
空白	1.40	1.21
H ₂ O ₂	1.14	1.24
NaClO	0.97	1.06
KMnO ₄ -H ₂ C ₂ O ₄	0.89	0.80
氯胺-T	1.10	1.01

木素含量测试方法的误差为 0.2%,此处将空白样品的木素含量作为标准值,其他样品的木素含量为测量值,按照误差公式:误差=(测量值-标准值)/标准值×100%,由表 3 计算得出 H₂O₂、NaClO、KMnO₄-H₂C₂O₄、氯胺-T 处理纸张后测量的木素含量误差分别为 18.6%、30.7%、36.4%、21.4%。由此可见,均超出误差范围,说明各试剂处理纸张后木素含量降低不是因为误差导致,而是处理试剂所致。其中 KMnO₄-H₂C₂O₄ 清洗后的纸张样品木素含量降低最多,其次 NaClO、氯胺-T 和 H₂O₂ 处理的纸张。纸张中木素是不稳定物质,更容易被氧化降解,故各氧化材料清洗纸张后木素含量均有所降低。

3.3 氧化去污材料对纸张铜价的影响

各纸张样品铜价测量数据见表 4 所示。

表 4 各纸张样品铜价数据
Table 4 Copper number of paper samples

样 品	铜 价	
	老化前	老化后
空白	0.26	0.41
H ₂ O ₂	0.28	0.56
NaClO	0.26	0.49
KMnO ₄ -H ₂ C ₂ O ₄	0.73	0.82
氯胺-T	0.19	0.36

纸张铜价测量方法的误差为 10%,此处将空白样品的铜价含量作为标准值,其它样品的铜价含量为测量值,按照上述误差公式计算得出 H₂O₂、NaClO、KMnO₄-H₂C₂O₄、氯胺-T 处理纸张后老化前测量的铜价含量误差分别为 7.7%、0、180.8%、26.9%,老化后测量的铜价误差分别为 36.6%、19.5%、100%、12.2%。由此可见,H₂O₂、NaClO 处理的纸张所测得铜价含量老化前在测量误差范围内,老化后,已远超误差测量范围;而 KMnO₄-H₂C₂O₄、氯胺-T 处理的纸张所测得铜价含量不论是老化前还是老化后,其均远超过测量误差。因此,KMnO₄-H₂C₂O₄ 处理的纸张,其铜价均增大,铜价含量越高,纤维素越易被水解氧化,从而说明 KMnO₄-H₂C₂O₄ 处理后纸张,加快了纸张的氧化变质程度。对于氯胺-T 处理后的纸张,其铜价降低,其原因可能是由于所取纸张样品本身具有的差别导致的。老化后,H₂O₂、NaClO 处理的纸张其铜价也明显增加,其原因可能是由于 H₂O₂、NaClO 在纸张上有残留,进一步老化后,对纸张造成一定的破坏。

3.4 氧化去污材料对纸张羧基含量的影响

各纸张样品老化前、后羧基含量测量数据见表 5、6 所示。

表 5 各纸张样品老化前羧基含量数据
Table 5 Carboxyl content of paper samples before aging

样 品	样品质量/g	反应前层析玻璃柱重/g	反应前层析玻璃柱吸液后重/g	耗用的 Mg ²⁺ -EDTA 平均量/mL	阳离子交换能力/mmole·(100g) ⁻¹
空白	1.0010	88.2707	97.7208	9.15	1.44
H ₂ O ₂	0.9996	88.4679	97.8785	8.95	1.51
NaClO	0.9992	88.2688	98.2333	9.05	1.47
KMnO ₄ -H ₂ C ₂ O ₄	0.9998	87.8497	98.6767	7.4	1.99
氯胺-T	1.0000	87.7373	98.3513	9.4	1.35

注:经标定,Mg²⁺-EDTA 溶液的浓度为 1.2491mmol/L。由钙工作液消耗的 Mg²⁺-EDTA 溶液量为 14.075mL。

表 6 各纸张样品老化后羧基含量数据
Table 6 Carboxyl content of paper samples after aging

样 品	样品质量/g	反应前层析 玻璃柱重/g	反应前层析玻璃柱 吸液后重/g	耗用的 Mg^{2+} -EDTA 平均量/mL	阳离子交换能 力/ $mmol \cdot (100g)^{-1}$
空白	0.9997	88.5724	98.8250	9.2	1.42
H ₂ O ₂	0.9997	88.1575	99.3103	9.15	1.42
NaClO	1.0000	88.5868	98.5356	9.0	1.48
KMnO ₄ -H ₂ C ₂ O ₄	0.9998	88.1583	98.3942	8.375	1.68
氯胺-T	0.9999	84.1895	93.0565	9.3	1.40

注:经标定 Mg^{2+} -EDTA 溶液的浓度为 1.2491mmol/L。由钙工作液消耗的 Mg^{2+} -EDTA 溶液量为 14.075mL。

表 5 和表 6 中阳离子交换能力即代表纸张中羧基的含量。纸张羧基含量测试方法的误差为 5%, 此处将空白样品的羧基含量作为标准值, 其他样品的羧基含量为测量值。按照前述误差公式计算后得知, 老化前和老化后, 均为除 KMnO₄-H₂C₂O₄ 处理的纸张外, 其他试剂处理的纸张其羧基含量的测量值均在误差范围内。同样说明只有 KMnO₄-H₂C₂O₄ 处理后对纸张羧基含量有较大影响。KMnO₄-H₂C₂O₄ 处理纸张后, 其阳离子交换能力提高, 即羧基含量有所增加, 原因是由于 KMnO₄-H₂C₂O₄ 清洗纸张样品后, 其还原性基团均被氧化成羧基, 导致羧基含量增加, 说明 KMnO₄-H₂C₂O₄ 处理纸张后, 会造成对纸张化学成分的破坏。

4 结 论

各氧化去污材料清洗纸张后, 通过测试清洗前后 α -纤维素含量、铜价、木素含量、羧基含量, 并与空白样品进行比较, 结合各测量方法的测量误差, 分析得出如下结论:

1) 对于 KMnO₄-H₂C₂O₄ 清洗的纸张, α -纤维素含量降低、铜价升高、羧基含量升高、木素含量降低, 说明 KMnO₄-H₂C₂O₄ 清洗的纸张, 加速了纸张老化降解的速度, 严重影响了纸张的寿命;

2) 氯胺-T 清洗的纸张, α -纤维素、羧基含量与空白样品比较, 均在测量误差范围内, 基本没有变化; 而木素含量、铜价均降低, 其铜价的降低可能是由于纸张样品本身的不均匀导致的; 说明氯胺-T 清洗纸张后, 对纸张化学成分的影响较小;

3) H₂O₂ 和 NaClO 清洗的纸张, α -纤维素含量、羧基含量与空白样品比较, 均在测量误差范围内, 基本没有变化; 木素含量均降低, 由于木素本身的稳定性导致; 铜价在老化前测量值在误差范围内, 而老化后均超出误差测量范围, 说明清洗材料有残留, 老化

后仍然对纸张有一定的破坏作用。

综上所述, 四种清洗材料中, KMnO₄-H₂C₂O₄ 清洗之后对纸张的影响较大, 建议在字画装裱清洗过程中尽量不采用此种化学清洗材料。

参考文献:

- [1] 张晓梅, 雷 勇, 刘思然, 等. Carbol 934 树脂作为清洗材料的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2011, 23(1): 72-78.
ZHANG Xiao-mei, LEI Yong, LIU Si-ran, et al. Application of Carbol 934 resin as a cleaning reagent[J]. Sci Conserv Archaeol, 2011, 23(1): 72-78.
- [2] 徐文娟, 诸品芳. 纸质文物变色原因及脱色方法研究进展[J]. 文物保护与考古科学, 2010, 22(2): 92-96.
XU Wen-juan, ZHU Pin-fang. Progress of research on the mechanism of discoloration of paper relics and on methods of decoloration[J]. Sci Conserv Archaeol, 2010, 22(2): 92-96.
- [3] 黄四平, 李玉虎, 欧绣花. 氧化去污技术对档案纸张性能影响的研究[J]. 档案学研究, 2010(1): 66-69.
HUANG Si-ping, LI Yu-hu, OU Xiu-hua. Study on effect of oxidative decontamination techniques on paper performance of archives[J]. Arch Sci Stud, 2010(1): 66-69.
- [4] 郭金龙, 孙延忠, 杨 森, 等. 新疆博物馆新获纸质文书结构与成分的分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(3): 41-46.
GUO Jin-long, SUN Yan-zhong, YANG Miao, et al. Structural and compositional analysis of paper documents newly collected by the Xinjiang museum[J]. Sci Conserv Archaeol, 2012, 24(3): 41-46.
- [5] 徐文娟. 无损光谱技术在纸质文物分析中的应用研究进展[J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(增刊): 41-44.
XU Wen-juan. Research progress of non-destructive spectroscopic methods used on paper relics[J]. Sci Conserv Archaeol, 2012, 24(suppl): 41-44.
- [6] 朱庆贵, 张 慧, 张金萍. 传统纸本古旧字画清洗材料去污效果评价[J]. 档案学研究, 2013(6).
ZHU Qing-gui, ZHANG Hui, ZHANG Jin-ping. The cleaning effect evaluation on the blotch of ancient calligraphy and painting on paper[J]. Arch Sci Stud, 2013(6).
- [7] 李景仁, 冯惠芬. 图书档案保护技术手册[M]. 北京: 档案出版社, 1992: 420-422.

LI Jing-ren , FENG Hui-fen. Manual of books and archives conservation technology [M]. Beijing: Archives Publisher , 1992: 420-422.

Study on effect of oxidative decontamination techniques on chemical properties of paper

ZHANG Hui , FAN Tao-feng , YANG Juan-yong , ZHU Qing-gui
(Nanjing Museum , Nanjing 210016 , China)

Abstract: The chemical properties of the paper determines its life; therefore , the durability of paper can be assessed by testing its chemical properties. Specimens of paper were individually treated by four oxidation decontamination materials , and then aged using dry heat. The paper samples were then characterized by measuring α -cellulose content , xylogene content , copper number and carboxylic acid content. These chemical properties were compared with those before aging , and with those of the blank paper samples. The results suggested that the chemical properties of the paper samples treated by $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ changed more than those treated by the other three materials. In contrast , the chemical properties of the paper samples treated by chloramine-T changed the least.

Key words: Oxidative decontamination; Xuan paper; Chemical property

(责任编辑 谢 燕)

• 通 讯 •

中国国际文物保护装备博览会十月份将在济南召开

为促进中国文物保护事业的发展 ,进一步展示中国文物保护和修复的成果 ,搭建国内外最新文物保护与修复技术的交流 ,山东省文物局、济南市人民政府、山东省贸促会联合德国莱比锡国际展览集团于 2015 年 10 月 26 日 -28 日在济南举办中国国际文物保护装备博览会 ,旨在打造中国文物保护装备行业内精品交流和贸易平台。

2015 文保展会由欧洲文保展 (Denkaml) 组织机构德国莱比锡展览集团公司负责邀请国际展商和买家邀请 ,届时预计有来自中国、德国、俄罗斯、意大利、日本、韩国等多个国家和地区约 500 余家文博机构参展 ,展出面积达 1.3 万平米 ,展会将吸引 3000 多专业观众到会参观、洽谈。

目前 ,文保展的企业招展和专业观众邀请工作正在有序进行 ,国内各类文博企业报名踊跃 ,国内外各级、各类博物馆参展、参观报名工作也在积极有序进行。据悉 ,文保展会期间将举办各类高层论坛、主题演讲、项目推介会、采购洽谈会等配套活动 ,充分利用展会期间的有效平台 ,打造一个以展会为媒介 ,集贸易、科研、学术、应用、投资一体的国际文保盛事。

展会咨询:山东省文物局 博物馆与社会文物处 ,电话:0531 - 55515775 ,68609838;德国莱比锡国际展览集团有限公司 ,电话: +49 - 341 678 - 7917 转 7919

山东省文物局 博物馆与社会文物处
《文物保护与考古科学》编辑部转发