

# 民国文献去酸技术中的纳米材料应用研究

□张美芳\*

**摘要** 民国文献纸张酸化严重,已严重影响其利用和保存。为解决纸张去酸问题,国内外先后在去酸方法、技术、设备等方面开展了大量研究。通过对目前国内图书、档案、文物去酸技术研究的梳理,分析了该技术发展的主要特点。由于近20年来国外有关去酸技术的研究与应用中纳米材料的应用已成为主流,文章依据文献资料,综合评述了纳米材料用于纸张去酸时需要考虑的因素,分析了纳米氢氧化钙和氧化镁的主要特点,比较了二者的应用效果,可为国内开展纸张去酸工作提供参考。

**关键词** 纳米材料 氢氧化钙 氧化镁 纸张去酸

**分类号** G273.3

**DOI** 10.16603/j.issn1002-1027.2018.03.012

中国古籍、历史文献等由两种类型纸张形成,民国之前大多为手工纸,民国开始大量使用机制纸。机制纸的酸化是影响文献寿命的主要原因,酸性越大,寿命越小,如我国民国文献纸张,约70%酸化严重<sup>[1]</sup>,部分已经无法利用。因此,纸张去酸是图书、古籍、书画等文献保护工作中的重要内容之一。美国、德国等国家的文献用纸多为机制纸。美国、德国、法国、瑞士、西班牙、意大利等一些国家早已将纸张去酸作为文献保护的重要工作,并开展了大量研究,其中德国、美国等去酸技术和产品已在全世界范围得到应用。由于成本、适用性等问题,除去酸剂“图书保护剂”(Bookkeeper)在中国有少量应用外,国外的许多去酸技术、设备和产品并未引入中国。为了填补国内具有实操性去酸技术、方法和设备的空白,开发民族产品,国家自上而下在档案、图书、文物等领域相继投入大量人力、物力和财力开展此方面的研究。

## 1 国内去酸技术发展与研究现状

国内近几年在去酸技术、设备、方法等方面开展了大量研究,去酸物质的选择及去酸剂的研制已成为图书、档案、文物等领域被广泛关注的热点问题,并取得了一些重要成果。2015年,国家图书馆古籍

保护科技重点实验室在民国时期文献保护计划的支持下,承担了“民国时期文献脱酸研究与脱酸设备研制”项目,2016年成功研制出一套有效的脱酸工艺和设备,自主研发去酸液并应用于批量文献的去酸;国家科技支撑计划“近现代文献脱酸关键技术研究及集成应用示范”项目(编号:2014BAK09B05)由南京博物院等单位承担,将纳米氧化镁应用于纸质文物脱酸研究;文化部组织的2015年度国家文化提升计划项目,由南京博物院与南京工业大学、八一南昌起义纪念馆、南京瑞升激光技术有限公司合作承担了“智能化脱酸技术在整本图书中的应用研究”项目,该项目以整本图书为研究对象,以具有脱酸、加固、固色为主要功能的纳米级碱性物质为脱酸剂,采用自动翻页和雾化喷涂相结合的技术,实现对整本图书的智能化脱酸;由国家档案局立项、山东省档案局承担的科技项目“纸质档案去酸工艺及设备制”<sup>[2]</sup>,研制出了批量去酸设备和无水去酸溶剂;广东工业大学轻工化工学院分别承担了国家自然科学基金(编号:21076045)、广东省自然科学基金(编号:8451009001001374)和国家档案局的科研项目“天然脱酸剂在档案文件脱酸中的应用”,对四硼酸锂用于纸张脱酸研究、纸张加压雾化脱酸装置的设计及应用和天然脱酸剂的应用效果展开研究;浙江大学材

\* 通讯作者:张美芳,ORCID:0000-0001-8252-0760,rdmeifang@126.com。

料科学与工程学系与天一阁博物馆合作,于2011年申请到浙江省文物局文物保护科技项目“离子技术在近现代纸质文物脱酸保护中的应用研究”(编号:20110105);中山大学等单位于2017年3月启动“古籍脱酸及加固技术装置协同创新研究”计划等。

由此可见,图书、档案、文物等领域近几年相继都在开展纸张去酸的研究,研究内容主要包括去酸

剂的筛选、设备的开发和应用效果的研究等,其中去酸剂的研制是其中的核心技术。

近几年有关去酸技术的专利申请基本是在2009年之后,可见国内对去酸研究关注时间较晚;在28项专利中,22项是关于去酸方法,11项涉及去酸设备;10项涉及到去酸剂的研制,4项涉及纳米材料的应用(表1)。

表1 近年有关去酸技术的专利

	专利名	申请号	申请日期	公开号	公开日期	申请(专利权)人	发明人
1	一步法脱酸加固纸质文物的方法	CN201611021222.7	2016.11.21	CN106368066A	2017.02.01	陕西师范大学	邢惠萍;杨春
2	一种适用于纸质文献批量脱酸的装置和方法	CN201610596151.7	2016.07.27	CN106192573A	2016.12.07	陕西天一纯净型煤化工技术开发有限公司	赵跃龙;田周玲;毕可军;王东辉
3	一种纸张脱酸液及其制备方法	CN201610257571.2	2016.04.22	CN105862513A	2016.08.17	国家图书馆	田周玲;陈红彦;张铭;任珊珊;易晓辉;龙堃;闫智培
4	一种用于纸质文物保护的处理液、制备方法及应用	CN201610222180.7	2016.04.11	CN105887566A	2016.08.24	南京工业大学	鲁钢;梁国洲
5	一种纸质文献脱酸装置及脱酸方法	CN201610048917.8	2016.01.25	CN105544299A	2016.05.04	南京博物院	龚良;张金萍;郑冬青;蒋弼
6	一种纸质文献脱酸装置	CN201620070915.4	2016.01.25	CN205347887U	2016.06.29	南京博物院	龚良;张金萍;郑冬青;蒋弼
7	一步纸张脱酸加固增强剂和方法	CN201510882352.9	2015.12.02	CN105274900A	2016.01.27	广东工业大学	林茵涛;谭伟;方岩雄;徐兵;潘韵婷;吴婷
8	一种直接利用环氧乙烷对整卷档案和整本书脱酸的方法	CN201510665048.9	2015.10.14	CN105239460A	2016.01.13	陕西师范大学	李玉虎;赵光涛;罗雨佳;周亚军;祁赟鹏;张娟;霍一娇;王文军
				CN105239460B	2017.03.08		
9	一种纸张脱酸剂及其纸张脱酸系统和方法	CN201510416162.8	2015.07.15	CN105088870A	2015.11.25	国家图书馆	田周玲;张铭;龙堃;任珊珊;易晓辉;李婧
10	一种纸质历史文物脱酸与加固保护材料及其制备方法	CN201510059438.1	2015.02.04	CN104652172A	2015.05.27	广州乾程化工科技发展有限公司	黄剑文;李彬诚
11	一种颜色可调型用于文物修复和保护的脱盐/脱酸加固纳米材料及其制备方法	CN201410815233.7	2014.12.24	CN104478480A	2015.04.01	中南大学	刘绍军;肖亚;刘科;官仁发
				CN104478480B	2016.05.25		
12	甲基硅酸钾水溶液在纸张脱酸和加固中的应用	CN201410257846.3	2014.06.11	CN104032623A	2014.09.10	中国人民大学	张小岗;张淑娟
				CN104032623B	2016.03.23		
13	一种简便高效的纸张脱酸方法	CN201410162299.0	2014.04.22	CN103898801A	2014.07.02	四川省档案局档案科学技术研究所	袁可;喻宏贵;方秋生;廖勇军

	专利名	申请号	申请日期	公开号	公开日期	申请(专利权)人	发明人
14	一种纸质文物真空浸泡脱酸设备	CN201320713616.4	2013.11.13	CN203602968U	2014.05.21	南京博物院	龚良;张金萍;郑冬青;云悦;温建华;张玉芝
15	一种纸张脱酸剂及其使用方法	CN201310259350.5	2013.06.26	CN103321100A	2013.09.25	广东工业大学	江广彬;陈铭;陈婉纯;冯志宏;张碧思;方岩雄;周蓓蕾
				CN103321100B	2015.07.22		
16	六亚甲基四胺作为纸张脱酸剂	CN201310142633.1	2013.04.23	CN104120631A	2014.10.29	广东工业大学	方岩雄;刘梦茹;谭伟;罗海荣
17	一种超声波辅助纸张脱酸的方法	CN201310111061.0	2013.03.29	CN103147353A	2013.06.12	广东工业大学	谭伟;程丽芬;方岩雄;黄宝华;张焜
18	电弧放电纸张脱酸装置及方法	CN201210112383.2	2012.04.17	CN102644218A	2012.08.22	浙江大学	张溪文;贺宇红;奚三彩;李青莲
19	一种电弧放电纸张脱酸装置	CN201220162209.4	2012.04.17	CN202543729U	2012.11.21	浙江大学	张溪文;贺宇红;奚三彩;李青莲
20	可溶性四硼酸盐作为纸张脱酸剂用于纸张脱酸的方法	CN201110212874.X	2011.07.28	CN102268842A	2011.12.07	广东工业大学	王彦娟;方岩雄;谭伟;刘春英;郑俊霞
				CN102268842B	2013.03.13		
21	利用可溶性四硼酸盐在超临界 CO <sub>2</sub> 状态下进行脱酸的方法	CN201110212875.4	2011.07.28	CN102828443A	2012.12.19	广东工业大学	王彦娟;方岩雄;谭伟;刘春英
				CN102828443B	2014.08.13		
22	一种纸质文物的脱酸方法	CN201110187998.7	2011.07.06	CN102242530A	2011.11.16	浙江大学	张溪文
				CN102242530B	2012.11.14		
23	一种加压雾化脱酸装置及使用该装置加压雾化脱酸的方法	CN201110108785.0	2011.04.28	CN102242529A	2011.11.16	广东工业大学;广州市余平图文实业有限公司	方岩雄;韩玲玲;张焜;陶建强;谭伟;郑俊霞;周蓓蕾
24	一种加压雾化脱酸装置	CN201120130937.2	2011.04.28	CN202099693U	2012.01.04	广东工业大学;广州市余平图文实业有限公司	方岩雄;韩玲玲;张焜
25	一种加压雾化脱酸装置及使用该装置加压雾化脱酸的方法	CN201110108785.0	2011.04.28	CN102242529A	2011.11.16	广东工业大学;广州市余平图文实业有限公司	方岩雄;韩玲玲;张焜;陶建强;谭伟;郑俊霞;周蓓蕾
				CN102242529B	2014.03.12		
26	一种用罐装喷剂对纸张去酸的方法及工艺	CN201110032933.5	2011.01.30	CN102182115A	2011.09.14	张美芳;钱唐根;上海东观档案设备有限公司	张美芳;钱唐根
27	一种纸张脱酸剂的制备方法	CN201010548981.5	2010.11.17	CN102086613A	2011.06.08	广州市余平图文实业有限公司	陶建强
28	一种纸张脱酸的方法	CN200910039000.1	2009.04.27	CN101538816A	2009.09.23	广东工业大学;广州市余平图文实业有限公司	方岩雄;谭伟;胡明雪;陶建强;张焜;杜志云

去酸技术的核心是中和纸张中的酸性物质,建立一个稳定的酸碱平衡体,保持纸张的PH值在7~8.5。氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钡、碳酸镁、碳酸钙、四硼酸盐、六亚甲基四胺等都曾先后被用来作为去酸物质,考虑到上述物质的溶解性、渗透性、使用

性、安全性、残留等因素,研制出液相、气相或水型和无水型等多种产品,其中氢氧化钙、氢氧化镁已被作为主要的去酸物质。相比较常规颗粒大小的去酸物质,因纳米粒子具有较高的比表面积,反应活性大,碳酸化程度高,能够反应完全,易于渗透到纸张纤维

内部,对环境的污染少,不会在纸张表面形成结壳或者白斑,部分会有少量白粉末残留而使纸张变白,近些年,纳米氢氧化钙、氢氧化镁应用于纸张去酸也得到深入研究和广泛应用。

## 2 纳米材料应用于民国文献纸张去酸技术的考虑因素

去酸技术一般要求是在去酸后纸张呈中性或弱碱性,PH值不宜大于8.5,太高的PH(比如大于9或者更高)会引起纤维素碱性降解,同样造成纸张强度下降。通常情况下,溶剂中含有14—20ppm的钙或镁离子,就可达到一定的去酸效果。因此,在去酸过程中要合理掌握和确定去酸溶剂的浓度和用量。依据文献纸张本身原有的酸化情况和纸张本身对去酸剂的吸附和渗透能力,不是去酸后PH值越大越好,能保持中性的平衡体是去酸的目的所在。古代在造纸过程中使用硬水或加人石灰填料,或使用石灰石或白云石工具舂捣或浸泡处理纸浆等,使手工纸呈现中性或弱碱性,由此保证了手工纸在长期保存过程中老化的速度慢。

纳米材料颗粒大小会影响其在溶剂中的溶解、分散和渗透到纸张纤维中的能力。2012年,王鹤云、鲁钢等通过不同工艺制备纳米氢氧化镁,探讨了工艺条件对纳米粒径及其分布的影响,将制备的纳米级的氢氧化镁用于纸质文物的去酸<sup>[3]</sup>;2005年,乔治(Giorgi)研究发现纳米氧化镁颗粒在50—200nm去酸效果明显,同时发现80%氢氧化钙粒子在160—380nm,平均大小是260nm<sup>[4]</sup>;皮耶罗巴廖尼(Piero Baglioni)和乔治(Giorgi)于2006年在“软和硬纳米材料应用于文化遗产修复”一文中,提出了纳米级氧化镁颗粒和氢氧化钙的制作方法,介绍了200nm级的两种物质在纸张去酸中的应用。综合大多研究者的结论,颗粒小于1 $\mu\text{m}$ 的碱性物质在纸张内有较好的渗透性,与纸张纤维有较强的结合力,分布较均匀<sup>[5]</sup>。乔治等分别用纳米氧化镁和氢氧化钙的异丙醇分散液,以及韦托(Wei T' O)方法对纸张进行去酸实验,并和未处理的样品进行对比。结果表明,经过光老化后,纳米氧化镁和氢氧化钙处理后的保护效果均比韦托方法处理后的效果要好,主要原因是纳米粒子比韦托方法中使用的亚微米粒子反应活性更高、渗透吸收性能更好<sup>[6]</sup>。

去酸剂的形态有水型和无水型两种,两者在使

用时各有利弊<sup>[7]</sup>。水型的去酸剂以水为溶剂渗透到纸张中达到去酸效果,去酸的同时,可以起到清洗的作用,带走许多有害物质,不会留下其他物质残留;其主要缺点是不易挥发,浸湿和干燥都需要一定时间,且在湿态下,纸张纤维素容易水解,干燥时会有膨胀、曲翘变形等;绝大多数的纸张是亲水的,当浸润在这些强碱溶液中时,会发生纸张中纤维素的降解,水溶性的字迹也会发生洇化扩散,部分字迹的颜色遇到碱性物质会发生颜色改变,比如蓝黑墨水字迹。因此,遇水扩散字迹的文献在去酸时不能使用水性的去酸剂;遇水不扩散字迹的文献如果使用水性去酸剂,在实施去酸技术后,一定要考虑纸张平整的问题。

无水去酸剂种类很多,理想的无水去酸剂必须满足以下条件:(1)处理纸张所使用的去酸剂必须是一种温和的化合物,其在纸张有一定碱保留量;(2)不能溶解纸张老化后的降解产物,比如氧化木素和氧化纤维素。降解产物多有颜色,由于其溶解导致纸张颜色改变,溶剂的溶解度尽可能低;(3)沸点低,容易挥发,便于干燥,对文献纸张、字迹和人体无害,对环境友好。基于上述三个要求,氟溶剂、六甲基二硅氧烷、短链醇类等被选为去酸溶剂。

现在使用较为广泛、被公认效果较好的无水去酸剂是“图书维护剂”(Booksaver)和“图书保护剂”(Bookkeeper)。前者去酸物质是碳酸镁,溶剂为氟化物HFC227(1,1,1,2,3,3,3—七氟丙烷);ZFB公司的“图书维护剂”去酸物质是醇镁和醇钛的混合物<sup>[8]</sup>,去酸溶剂是六甲基二硅氧烷(HMDSO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);韦托(Wei T' O)法使用的去酸物质为碳酸镁,溶液为氟利昂及甲醇或乙醇;“图书维护剂”是氧化镁溶解在全氟烷烃溶剂中。

长期保存的文献纸张在去酸后要求一定碱的保留量,国家标准《纸和纸板 碱储量的测定(GB/T 24998—2010)》规定是2%碳酸钙(Ca. 0.2 mol kg<sup>-1</sup>)、1.7%碳酸镁,这个规定似乎有些严格。根据1998年翰墨特(Helmut Bansa)等人报道<sup>[9]</sup>,用“图书维护剂”处理后,碳酸镁可以达到2%;使用“图书保护剂”后,碱保留量以氧化镁计为0.52%(单面喷)和0.68%(双面喷);碱保留量以碳酸镁计约为0.8%。

前人对纳米氢氧化钙、氧化镁用于去酸进行研究,氧化镁和氢氧化钙是非常好的去酸物质,能保证

纸张物理化学性能,很容易碳酸化,去酸之后,有一定碱保留量,基本无副产品产生。纳米氧化镁和氢氧化钙可以溶解于醇类溶液中,镁化合物由于它与钙或其他碱土金属元素的化合物相比具有更优良的溶解性和稳定性,近些年来受到人们的重视。

### 3 纳米氧化镁和氢氧化钙应用于去酸技术

纳米氧化镁是一种新型高功能精细无机材料。由于纳米材料具有小尺寸、表面积大,颗粒大小可达到 $170-180\text{m}^2/\text{g}$ ,而且具有很高的表面活性,静电力可使这些颗粒紧附在纸张上<sup>[10]</sup>,同时具有宏观量子隧道效应等,因此被应用于去酸。氧化镁与水反应生成氢氧化镁,起到了去酸的作用并能保证碱性物质的残留,最后形成碳酸盐。碳酸氢镁在水中的溶解度比钙盐可提高10倍,因此镁盐首先被很多去酸产品选择作为去酸物质。“图书保护剂”即是用氧化镁粒子溶解于含氟溶剂,其脱酸原理是在低于 $50^\circ\text{C}$ 的温度条件下,利用亚微米级颗粒分散体系处理酸化纸张,使亚微米级氧化镁颗粒沉积在纸张表面和纸张纤维中,氧化镁与空气中的水反应又可生产氢氧化镁,可缓冲酸性气体等对纸张的酸化<sup>[11]</sup>。此方法去酸效果明显,使用安全,现在美国国会图书馆、加拿大图书档案馆、魁北克国家图书档案馆、日本国家档案馆、日本国家图书馆、韩国国家图书馆、荷兰国家图书馆、荷兰国家档案馆、西班牙、荷兰国家图书馆、荷兰国家档案馆、法国国家图书馆、法国国家档案馆、斯洛文尼亚国家图书馆、葡萄牙国家图书馆、俄罗斯、南非等国相继购买“图书保护剂”去酸设备和技术,并开展大规模应用,荷兰的去酸设备更是服务于北欧的多个国家。

用氧化镁制作的去酸剂可批量脱酸或手工喷雾。手工喷雾主要含有氧化镁颗粒( $4.3\text{g}/\text{L}$ ),与C5-C18全氟烃类混合(1%副产品),之后加入表面活性剂(0.1%)。“图书保护剂”<sup>[12]</sup>因为去酸效果明显,方便使用,在很多国家得到广泛应用。2001年,萨利(Sally Buchanan)和温蒂(Wendy Bennett)针对“图书保护剂”的去酸效果做了深入研究,发现由于其疏水性,阻止了氧化镁的水解和碳酸盐的形成,此外由氧化镁和氢氧化镁颗粒产生的高碱性对脆弱纸张可进行碱性降解,对纸张的保护非常不利。1996年,斯图尔德曼(Stauderman)等人和保客(Pauk)曾报道,其使用后在纸张表面残留稳定的氟化物;布恩

(Boone)等人于1998年发现,因为其微粒在纤维间渗透能力低,对于吸收性能好的纸张可以形成一层类似膜中和碱性层,但对于光滑的、吸收能力差的纸张,如表面施胶纸,则不推荐使用。对于中国传统酸化的手工纸,可使用此去酸剂,而对于重施胶的机制纸,如地图纸等,由于吸收性能差会影响去酸效果。

氢氧化钙是一种碱性物质,并可与空气中的二氧化碳反应形成碳酸钙,具有良好的去酸能力。中和反应后生成碳酸钙也作为碱保留物质,可以长效控制纸张pH值,提高纸张的耐久性,同时不会产生有害物质。然而,碳酸钙几乎不溶于水,在水中通入二氧化碳只能使碳酸钙溶解量略微增加。氧化钙溶解后可以迅速转化成碳酸钙,这种方法要好一些,但仍不能满足要求,因为这种溶液的碱性太强(pH值高达12),会在处理时对纤维造成伤害,同时还会造成蓝黑墨水字迹变色。

安布罗西(Ambrosi)等研究了氢氧化钙分别在水、乙醇、丙醇、异丙醇分散体系中的动力学稳定性,结果发现,氢氧化钙在非水性醇类中的分散稳定性远大于在水中<sup>[13][14]</sup>。这可能是由于短链醇类分子吸附在氢氧化钙颗粒表面,抑制了粒子的团聚,进而减缓了沉积,形成固液稳定分散系。泽尔沃斯(Zervos)和埃里克丝奥普陆(Alexopoulou)研究了石灰膏的陈化效果,发现氢氧化钙在水中放置一段时间以后,其颗粒的形貌和尺度发生了较大变化。原本棱柱状的氢氧化钙晶体尺寸变小,逐渐转化成了亚微米级的平板状晶体,原因是棱柱状氢氧化钙晶体比平面六角形氢氧化钙晶体的溶解性更高。粒度更小、比表面积更高的平面六角形氢氧化钙晶体使得陈化的石灰膏具有更好的吸水性和弹性<sup>[15]</sup>;乔治(Giorgi)等研究认为,分散系的动力学稳定性可以长时间维持颗粒的分散性,避免过早出现粒子团聚或沉淀。氢氧化钙颗粒均匀地分散在纸张的纤维上,靠着纳米颗粒的正表面电荷与纸张纤维的羟基结合,在纸张表面没有发现氢氧化钙的团簇,所以没有出现白色的斑点或者沉淀<sup>[16]</sup>。

从罗德里格斯(Rodriguez)等的研究揭示出<sup>[17]</sup>,理想的氢氧化钙应该是纳米级和平板状形状的,氢氧化钙微米级、亚微米级,颗粒大小约为 $260\text{nm}$ 具有良好的动力学稳定性,大大提高了溶液中氢氧化钙的浓度和渗透性<sup>[11]</sup>。纳米级氢氧化钙的碳酸化过程非常快,避免了纸张中的纤维素由于长期处于

强碱环境下而受到破坏。

使用氢氧化钙分散系处理后,纸样性能有所提高,pH值可达到安全值8.5。这种去酸方法的另一项优势在于可以提高纸张的碱保留量。氢氧化钙与二氧化碳的产物碳酸钙可以在长时间内缓冲酸的影响,对纸张起到长期的保护作用。氢氧化钙纳米颗粒分散系适用于大部分纸张,在分散系中残余的溶剂不会影响氢氧化钙、碳酸钙的溶解度,避免造成纸张纤维的降解<sup>[18]</sup>。去酸溶剂选择的醇类,为挥发性、环境友好、低毒性的物质。

用镁盐去酸后会使纸张发黄,干热加速老化后镁盐的稳定效应也不如钙盐。近期的研究揭示了这种发黄现象的原因,即在碱性介质中,纤维素的氧化会被加速。但也有报道称含有镁的盐,如乙酸镁、碳酸盐或碳酸氢盐的水溶液去酸后可以用于增强纸张的物理性能。

1998年赫尔穆特(Helmut)等通过大量实验得出,无论使用哪种碱性物质进行液相去酸,均有明显的去酸效果,但是用镁盐或钙盐并没有明显的优势<sup>[19]</sup>。在含碳酸氢镁的水中浸泡会降低机械强度,在碳酸氢钙中会稍微降低老化后机械强度的稳定性。从实验室的手抄纸获得的机械强度数值看,钙处理过的略好一些,对于化学浆纸,任何镁盐、钙盐去酸都能明显改善纸张状况,老化后对纸张不会有明显影响<sup>[20]</sup>。

纳米氧化镁处理的纸张PH值比氢氧化钙处理后要高,因为氢氧化钙会迅速变成碳酸钙,而碳酸钙比用饱和碳酸氢镁处理后的残余物碱性弱,这是目前许多学者质疑用氧化镁的主要原因<sup>[21]</sup>。国内关于使用镁盐还是钙盐的讨论还未开展,也无此方面的实验研究,尽管不同专家的研究呈现的结果不同,但仍不能立即要求实际操作中避免使用镁盐。从各国的应用效果来看,纳米氧化镁和氢氧化钙均可用作去酸物质。

## 参考文献

- 1 陈力.民国时期文献酸化及保护的地域差异性研究[J].图书馆界,2014(3):29-31.
- 2 孙洪鲁.《纸质档案去酸工艺及设备研制》通过鉴定[N].中国档案报,2015-07-02(001).
- 3 王鹤云,鲁钢,张金萍,郑冬青.纳米氢氧化镁应用于纸质文物的脱酸[J].中国造纸,2012(3):36-39.
- 4 Rodorico Giorgi, Claudio Bozzi, Luigi Dei, et al. Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: synthesis and application to paper conservation[J]. Langmuir, 2005, 21: 8495-8501.

- 5 韩向娜,黄晓,张秉坚,罗宏杰.纳米氢氧化钙的制备及其在文物保护中的应用[J].自然杂志,2016,38(1):23-32.
- 6 Giorgi R. Inorganic Nanomaterials for the Deacidification of Paper [M]. Piero Baglioni, David Chelazzi, Nanoscience for the conservation of works of art. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2013: 421-422.
- 7 Spiros Zervos, Irene, Alexopoulou. International survey on paper conservation methods[J]. Restaurator, 34: 259-260.
- 8 Sally Buchanan, Wendy Bennett, et al. An evaluation of the Bookkeeper mass deacidification process. Technical Evaluation Team Report for the Preservation Directorate, Library of Congress. Preservation Directorate, Library of Congress, Washington-DC, 1994.
- 9 Helmut Bansa. Aqueous deacidification - with calcium or with magnesium [J]. Restaurator, 1998(19): 1-40.
- 10 Rodorico Giorgi, Luigi Dei, Massimo Ceccato, et al. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification[J]. Langmuir, 2002, 18: 8198-8203.
- 11 Emmanuel Stefanis, Costas Panayiotou. Protection of lignocellulosic and cellulosic paper by deacidification with dispersions of micro- and nano-particles of Ca(OH)<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> in alcohols[J]. Restaurator, 28: 185-200.
- 12 Sarah D. Stauderman, Irene Brückle, Judith J. Bischoff. Observations on the use of Bookkeeper<sup>®</sup> deacidification spray for the treatment of individual objects [C/OL]. The Book and Paper Group Annual. Norfolk Virginia: The American Institute for Conservation, 1996. [2014-05-14]. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v15/bp15-17.html>.
- 13 Alessio Nanni, Luigi Dei. Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles from W/O microemulsions[J]. Langmuir, 2002, 19: 933-938.
- 14 Barbara Salvadori, Luigi Dei. Synthesis of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles from diols [J]. Langmuir, 2001, 17: 2371-2374.
- 15 Moira Ambrosi, Luigi Dei, Rodorico Giorgi, et al. Colloidal particles of Ca(OH)<sub>2</sub>: properties and applications to restoration of frescoes[J]. Langmuir, 2001, 17: 4251-4255.
- 16 Rodorico Giorgi, Moira Ambrosi, Nicola Toccafondi, et al. Nanoparticles for cultural heritage conservation: calcium and barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation [J]. Chemistry - A European Journal, 2010, 16: 9374-9382.
- 17 Rodorico Giorgi, Luigi Dei, Piero Baglioni. A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol[J]. Studies in Conservation, 2000, 45: 154-161.
- Piero Baglioni, Emiliano Carretti, David Chelazzi. Nanomaterials in art conservation [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10: 287-290.
- 18 Moira Ambrosi, Luigi Dei, Rodorico Giorgi, et al. Stable dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> in aliphatic alcohols: properties and application in cultural heritage conservation [M]. Trends in Colloid and Interface Science XV. Berlin: Springer, 2001, 118: 68-72.
- 19 同5: 12-18.
- 20 Carlos Rodriguez-Navarro, Eric Hansen, William S. Ginell. Calcium hydroxide crystal evolution upon aging of lime putty[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81: 3032-3034.
- 21 Piero Baglioni, Emiliano Carretti, David Chelazzi. Nanomaterials in art conservation [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10: 287-290.

作者单位:中国人民大学信息资源管理学院,北京,100872

收稿日期:2017年4月25日

(转第128页)