

使用粘度法预测宣纸类文物寿命的化学实验

罗雨佳*, 祁赟鹏, 邢惠萍, 李玉虎

陕西师范大学材料科学与工程学院, 历史文化遗产保护教育部工程研究中心, 西安 710119

摘要: 本文设计了一个以小组合作形式开展使用粘度法预测纸质文物寿命的实验。本实验面向文物保护技术专业大三本科生开设, 通过八个小组的协同合作, 利用操作简单的夹套式粘度计测定两种类型宣纸老化前后的特性粘度并计算聚合度, 汇总各小组数据后, 使用Ekenstam方程计算纸张的老化速率常数, 并结合阿伦尼乌斯公式预测宣纸寿命。旨在提高学生的团队合作能力以及动手实践、解决问题、数据分析与科学研究的能力, 同时引导学生将化学知识应用到纸质文物保护实践工作中去。

关键词: 纸质文物; 物质文化遗产保护; 特性粘度; 粘度法测定聚合度

中图分类号: G64; O6

The Use of Viscosity Method for Predicting the Life Expectancy of Xuan Paper-based Heritage Objects

Yujia Luo*, Yunpeng Qi, Huiping Xing, Yuhu Li

Engineering Research Center of Historical Cultural Heritage Conservation, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: An experiment designed to predict the lifetime of the Xuan paper using the viscosity method is introduced in the form of group collaboration. This experiment is targeted at junior students who majored in conservation of cultural relics, with eight groups involved. Using a jacketed viscometer, the intrinsic viscosity of the two types of undegraded and degraded Xuan papers was determined, and the corresponding degree of polymerization (DP) was calculated. Then data were collected from all groups, and degradation rates of the papers were then calculated, which were then used to predict the life expectancy of the Xuan papers. The aim was to enhance students' teamwork skills, practical experience, problem-solving abilities, data analysis, and scientific research capabilities, while also guiding them to apply their chemical knowledge to practical conservation for paper-based objects.

Key Words: Paper-based heritage objects; Conservation of tangible heritage; Intrinsic viscosity; Determination of the degree of polymerization using the viscosity method

2023年10月26日, 中央宣传部、文化和旅游部、国家文物局等十三部门印发了《关于加强文物科技创新的意见》的通知, 为新时代纸质文物保护教育创新提供了行动指南。自2000多年前纸张被发明以来, 其作为信息的重要载体, 被用来记录人类在文化、艺术、经济、科学等领域的实践活动。而纸质文物(paper-based heritage objects)这种有机质文物材料稳定性和耐久性差, 随时间推移易受到环境和添加剂等因素的影响而发生劣化^[1]。纸张主要由 β -1,4-葡萄糖苷键连接而成的纤维素组成, 纤

收稿: 2024-01-14; 录用: 2024-03-06; 网络发表: 2024-04-08

*通讯作者, Email: yujialuo@snnu.edu.cn

基金资助: 陕西师范大学中央高校基金(GK202304013); 陕西省重点研发计划(2024GX-YBXM-560)

纤维素高分子链中单体的数量即为聚合度(degree of polymerization, DP),反映了纤维素分子链的长度,因此聚合度是衡量纸质文物稳定性和寿命最重要的指标之一^[2]。在众多测定高分子聚合度的方法中,粘度法具有操作简单方便且能在较短时间内完成测试的优点,已被国内物理化学实验教材采用^[3]。由于单一的聚合度数据无法量化纸张在某特定条件下的老化速率及预测纸张的寿命,本文提出了一个综合性实验,面向文物保护技术专业本科生以小组合作的形式开展,通过组员间的协同合作,获得宣纸在多种条件下老化前后的聚合度数据。

宣纸是中国纸张的代表品种,素有“纸寿千年”的美誉,被广泛用于传统书画创作及书画装裱修裱,其制作技艺在2009年被联合国教科文组织(UNESCO)列入人类非物质文化遗产代表作名录。宣纸主要由青檀树皮纤维和沙田稻草纤维混合制备而成,两种纤维相互交织,较长的青檀皮纤维保证了纸张韧性,较短的稻草纤维赋予纸张一定的柔软性,同时降低了生产成本^[4],两种纤维的组成比例不同,制成的宣纸稳定性和寿命也不同,因此本实验选用了特净皮宣纸和棉料宣纸作为研究对象。基于国家标准GB/T 1548-2016《纸浆 铜乙二胺(CED)溶液中特性粘度值的测定》这一方法,本次实验课程根据老化前后两种宣纸的样品特点将学生分成多个小组开展教学探索,每组学生对同一种样品进行纸张粘度测定及聚合度计算,实验结束后,汇总各组实验结果并计算数据误差,开展全班讨论来计算宣纸的寿命。本实验旨在引导学生将与聚合度相关的化学知识应用到文物保护工作实践中去,同时,这也有助于提高学生的团队合作能力,以及动手实践、解决问题、数据分析和科学研究能力。

1 教学安排

本实验课程基于铜乙二胺粘度法测定纤维素聚合度的方法^[5],设计了一个面向文物保护技术专业大三本科生的实验项目,需4学时完成,包含以下内容:

(1) 方法与原理介绍(1课时)。介绍铜乙二胺粘度法测定纤维素聚合度的方法和原理,及不同老化条件和造纸原材料对纸张稳定性影响。

(2) 学生分组与开展实验(2课时)。将30名学生分为8组,每组3-4名学生使用一种宣纸类型纸张作为实验样品,其中8组样品包括2种老化前的特净皮和棉料宣纸、3种条件老化后的特净皮宣纸样品及3种条件老化后的棉料宣纸样品。为了不增加额外的课堂学时,老化后的宣纸样品需由任课教师提前准备,在实验课堂上指导8组学生对8种样品进行特性粘度测定。

(3) 实验数据分析与讨论(1课时)。实验结束后,汇总各小组实验数据,引导学生完成实验数据的计算和分析,探讨不同老化条件和造纸原材料对纸张稳定性影响。

2 实验目的

- (1) 通过查阅文献,了解我国主要的纸质文物类型、特点及研究和保护现状;
- (2) 掌握使用夹套式粘度计测定纸张纤维素聚合度的实验方法;
- (3) 掌握使用聚合度数据、Ekenstam方程和阿伦尼乌斯公式对纸质文物寿命进行大致预测的计算方法。

3 实验原理

根据国家标准GB/T 1548-2016^[5],当纸张降解时纸张粘度也会下降,根据马丁经验方程式,纤维素的粘均聚合度(viscometric DP)与纤维素的铜乙二胺溶液特性粘度 $[\eta]$ 存在如下关系: $DP^{0.905} = 0.75[\eta]$,其中特性粘度 $[\eta]$ 可通过该试样溶液在毛细管粘度计中的流出时间 t 计算得出。DP被用于量化纸张劣化程度,客观反映出纤维素的化学性质和稳定性,1936年,Ekenstam提出了一种计算纸张纤维素降解速率的方法,该方法遵循化学反应的一级过程,因此利用聚合度数据推导出以下方程,即Ekenstam公式,已被广泛用于表征纸张的降解过程^[6]:

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = kt$$

其中 DP_t 是在时间 t 时纸张降解后的聚合度, DP_0 是纸张的初始聚合度, t 为纸张降解或老化时间, 利用这一公式, 可计算得出纤维素在某一老化条件下的降解速率 k 。

4 实验内容

4.1 实验材料

4.1.1 试剂

1 mol·L⁻¹铜乙二胺(CED)溶液(分析纯, AR): 由西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产。

所有测试用水均为去离子水。

4.1.2 设备

试样溶解瓶: 容积约为50 mL的带盖丝口试剂瓶。

带有水套的校准用毛细管粘度计和带有水套的测定用毛细管粘度计, 具体要求参照国家标准GB/T 1548-2016所用的粘度计。

恒温水浴箱: 由郑州长城科工贸有限公司生产。

湿热老化箱: 仪器型号为德国美墨尔特HCP 150。

紫铜线: 直径3 mm, 长10-20 mm。

电子天平: 精度为0.0001 g。

秒表: 精度为0.01 s。

4.1.3 纸样

特净皮宣纸(80%青檀皮纤维和20%稻草纤维)和棉料宣纸(50%青檀皮纤维和50%稻草纤维)由宣城红星宣纸厂生产, 生产日期分别为2019年10和12月。

由于室温下纸张降解速率很慢, 难以直接测定出纸质文物老化速率常数, 本次实验利用外推法预测纸质文物的寿命。为节约实验课堂时间并保证教学质量, 实验老师需提前对两种纸张样品在不同条件下开展人工加速老化, 即将特净皮宣纸及棉料宣纸放置在温度为100、80及60 °C三种条件下分别老化20天、40天和16周, 将老化后的纸样留取备用。值得注意的是, 用于开展老化实验的加热设备须适用于长时间的高温运行, 并具备必要的安全功能。

4.2 测试步骤

(1) 提前打开恒温循环水浴, 保证粘度计夹套中水温保持在25 °C。准备使用已校准的测定用夹套式粘度计($h = 0.095 \text{ s}^{-1}$)对纸样进行测定;

(2) 将纸样撕成小于1 cm²的碎片, 称取约0.2 g碎纸样品于试剂瓶中, 加入5-10根铜线, 再给每个样品瓶和空白样品中加入10 mL去离子水, 震荡样品瓶直至均匀浑浊的纤维悬浮液制成且无纤维团簇出现, 保证试样的完全溶解;

(3) 加入10 mL的铜乙二胺溶液至每个样品瓶和空白样品瓶中, 并充分摇匀, 将所有样品瓶和空白样品瓶放入25 °C的恒温水浴中恒温10 min;

(4) 用秒表计算溶解后的样品溶液和空白样品溶液流过粘度计上下两刻度的时间, 测定三次取平均值。

4.3 特性粘度计算

相对粘度的计算公式为:

$$\eta_{\text{ratio}} = \frac{\eta}{\eta_0} = h \times t$$

其中 η 和 η_0 分别为纸样和铜乙二胺溶液的粘度, η_{ratio} 为相对粘度, h 为测定用粘度计的粘度计常数, t 为纸样的铜乙二胺溶液流过粘度计两刻度的时间。再根据 η_{ratio} 的数值查找国家标准GB/T 1548-2016

中的附件B得到 $[\eta] \times \rho$ 数值, 其中 $[\eta]$ 为特性粘度, ρ 为密度, 从而得到 $[\eta]$, 将其代入 $DP^{0.905} = 0.75[\eta]$ 后计算出纸张纤维素的DP值。

5 实验结果与分析讨论举例

5.1 聚合度计算

如表1和表2所示, 将8组学生测得的聚合度数据代入Ekenstam方程中, 计算出两种宣纸样品在三种不同人工加速老化条件下的老化速率常数 k 。虽然棉料的初始聚合度(DP 1930)比特净皮的初始聚合度(DP 1530)高, 但在三种老化条件下, 棉料宣纸的老化降解速率却比特净皮宣纸的老化降解速率快得多, 特净皮宣纸呈现出更好的稳定性。由此可见, 青檀皮纤维的含量越高, 所制成宣纸的稳定性越好。

表1 特净皮宣纸在三种条件下老化前后的聚合度及老化速率

学生小组	特净皮宣纸	DP	1/DP	1/DP _t - 1/DP ₀	k (day ⁻¹)
第一组	老化前	1530 ± 26	6.54 × 10 ⁻⁴		
第二组	100 °C老化20天	1180 ± 30	8.47 × 10 ⁻⁴	1.94 × 10 ⁻⁴	9.69 × 10 ⁻⁶
第三组	80 °C老化40天	1318 ± 38	7.59 × 10 ⁻⁴	1.05 × 10 ⁻⁴	2.63 × 10 ⁻⁶
第四组	60 °C老化16周	1437 ± 32	6.96 × 10 ⁻⁴	4.23 × 10 ⁻⁵	3.78 × 10 ⁻⁷

表2 棉料宣纸在三种条件下老化前后的聚合度及老化速率

学生小组	棉料宣纸	DP	1/DP	1/DP _t - 1/DP ₀	k (day ⁻¹)
第五组	老化前	1930 ± 25	5.18 × 10 ⁻⁴		
第六组	100 °C老化20天	1125 ± 28	8.89 × 10 ⁻⁴	3.71 × 10 ⁻⁴	1.85 × 10 ⁻⁵
第七组	80 °C老化40天	1525 ± 27	6.56 × 10 ⁻⁴	1.38 × 10 ⁻⁴	3.44 × 10 ⁻⁶
第八组	60 °C老化16周	1636 ± 19	6.11 × 10 ⁻⁴	9.31 × 10 ⁻⁵	8.31 × 10 ⁻⁷

5.2 宣纸类纸质文物的寿命预测

温度是影响化学反应速率的重要因素, 一般来说温度越高, 化学反应速率越快。阿伦尼乌斯公式给出了速率常数(k)与反应温度(T)之间的定量关系:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

其中 R 是摩尔气体常数(8.314·J·mol⁻¹·K⁻¹), A 是指前因子, E_a 是活化能(J·mol⁻¹), 阿伦尼乌斯公式的指数形式即为:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

公式中的 k 值可根据Ekenstam方程求出, 基于表3中三组 $\ln(k)$ 及 $1/T$ 的实验数据绘制出特净皮和棉料宣纸 $\ln(k)$ - $1/T$ 直线方程, 其中 $\ln(A)$ 是直线方程的截距, $-E_a/R$ 是直线方程的斜率。

表3 特净皮和棉料宣纸在100、80及60 °C老化条件下的 $\ln(k)$

T (°C)	T (K)	1/ T (K ⁻¹)	特净皮宣纸 $\ln(k)$	棉料宣纸 $\ln(k)$
100	373.15	2.68 × 10 ⁻³	-11.54	-10.90
80	353.15	2.83 × 10 ⁻³	-12.85	-12.58
60	333.15	3.00 × 10 ⁻³	-14.79	-14.00

特净皮宣纸的老化降解方程为:

$$\ln(k) = -10111.94 \frac{1}{T} + 15.63$$

棉料宣纸的老化降解方程为:

$$\ln(k) = -9622.21 \frac{1}{T} + 14.81$$

Zou等人对自然老化了22年后的纸张降解速率与人工加速老化条件下预测得到的纸张降解速率进行对比,发现两者数值相差不大^[6],因此使用以上两公式大致预测出特净皮和棉料宣纸在室温条件下(20 °C, 293.15 K)的纤维素降解速率分别为 $6.34 \times 10^{-9} \text{ (day}^{-1}\text{)}$ 和 $1.51 \times 10^{-8} \text{ (day}^{-1}\text{)}$ 。根据文献可知,当纸张聚合度(DP_t)降至200–300时^[7],纸张几乎完全失去力学性能,因此将特净皮宣纸的初始聚合度DP₀ 1600、棉料宣纸的初始聚合度DP₀ 2000及纸张在常温20 °C下的降解速率代入以下公式,即可计算出本实验选取的特净皮和棉料宣纸的寿命:

$$t_{\text{特净皮宣纸}} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{\text{DP}_t} - \frac{1}{\text{DP}_0} \right) = \frac{1}{6.34 \times 10^{-9}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{1600} \right) = 420214 \text{ 天} \approx 1151 \text{ 年}$$

$$t_{\text{棉料宣纸}} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{\text{DP}_t} - \frac{1}{\text{DP}_0} \right) = \frac{1}{1.51 \times 10^{-8}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{2000} \right) = 187991 \text{ 天} \approx 515 \text{ 年}$$

由上述数据可知特净皮宣纸在室温下的寿命可达到约1151年,符合宣纸素有的“纸寿千年”的美誉。

6 结语

我国拥有的大量珍贵纸质文物处于不同劣化阶段,了解这些纸质文物的稳定性和老化程度对保护和修复工作十分重要。本次实验面向文物保护专业学生,通过学生分组开展实验的教学形式,使用操作简单的粘度法对两种宣纸进行聚合度测试,汇总各小组实验数据后,利用Ekenstam方程计算宣纸的老化速率常数,并结合阿伦尼乌斯公式,对宣纸寿命进行大致预测,确定了特净皮宣纸符合“纸寿千年”的这一美誉。通过这次实验课程,让学生在实践中掌握了纸质文物纤维素粘度定量测试和聚合度计算分析的基本方法,也体会到了保护文物的重要性,提高了学生在实践中培养自主思考和学习实践的能力,为未来的文物保护工作奠定了坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 奚三彩. 文物保护与考古科学, **2008**, 20 (S1), 85.
- [2] 闫智培, 易晓辉, 田周玲, 任珊珊, 龙莹, 张铭. 文物保护与考古科学, **2018**, 30 (2), 110.
- [3] 郭玲香, 宁春花, 主编. 高分子化学与物理实验. 南京: 南京大学出版社, 2014.
- [4] 王阳, 盛杰, 张志礼, 杨仁党. 中国造纸, **2018**, 37 (11), 61.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. 纸浆 铜乙二胺(CED)溶液中特性粘度值的测定: GB/T1548–2016. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] Zou, X.; Uesaka, T.; Gurnagul, N. *Cellulose* **1996**, 3, 269.
- [7] Strlič, M.; Kolar, J. *Ageing and Stabilisation of Paper*; National and University Library: Ljubljana, Slovenia, 2005; pp. 36–38.