

纸张加速光老化与白度值相关性分析

安徽大学 尹慧道 王义翠 操江山 戴勇

[摘要] 白度是纸张重要光学性能之一,一般认为纸张泛黄白度下降表示老化即耐久性变坏。实验通过紫外光人工老化试验发现纸张吸收光能时间较长,白度下降到一定值后或平缓不变、或稍有回升,白度值与机械强度值并不同步下降。白度下降率不完全能作为纸张耐久性变差的物理性能指标。

[关键词] 光老化 白度 光氧化 紫外光漂白

纸张耐久性是指在保存和使用过程中,材料整体抵抗外界热、湿、光、氧、酸等不利理化因素的损坏并保持原有强度、白度、酸度、纤维素聚合度等理化性能的能力。虽然通过人工加速老化试验测试某

学生在占有信息资源上有什么优势地位。建构主义学习理论注重师生之间和生生之间的平等对话,通过这种对话来调动和分享每个参与者的知识和经验积累,从而有助于完成对新知识的意义建构。在档案专业教学中,也有必要更进一步强调加强师生和生生对话的必要性,具体方法可以是头脑风暴、小组讨论、网上对话、个别指导等。比如在有关专业课程中,对于涉及到的一些新的研究领域(如电子公文的归档、数字档案馆的建设、网络环境下的档案信息安全问题等)而言,教师也谈不上占有绝对主动或权威的地位,师生、生生对话对于相关内容的学习和研究就显得更为必要和可行,完全可以通过教师提出问题、师生共同探讨和研究的方式,来寻求最科学最可行的解决之道。在针对研究生的教学中,这方面更应该加强。

总之,建构主义学习理论对于教学改革(特别是应用型专业的教学改革)的借鉴意义是多方面的,值得我们更多地给予关注。当然,建构主义学习理论应用于教学实践,也有它的特定制约条件和不足之处,首先,采用建构主义教学模式,要求小班教学,人数不能太多,否则效果会受影响;其次,需要大量的时间,受课时的限制,可能在实际教学中只能部分、有限度地运用该教学模式;第三,有研究者指出,建构主义学习理论中存在竞争意义的缺失,也回避

一种材料的几项理化性能指标退变率来估测耐久性好坏并不是一项非常精确的实验技术,但多年来许多研究新型材料性能的专家通过对老化仪器和测试方法的改进以及实验数据的累积,已将其纳入国际

了信息的特征差异,用一些简单的范式试图为教学搭建框架等,这些都与它所提倡的某些思想是不一致的。这些也是我们在借鉴或运用其教学模式时应该注意的问题。

注释:

何克抗(北京师范大学现代教育技术研究所):《建构主义——革新传统教学的理论基础》,《电化教育研究》,1997年第3、4期。

www.spe-edu.net(中国特殊教育网 2004年9月21日);吴永军(南京师范大学教科院):《简谈建构主义理论及其对课程与教学的影响》(2002年7月)。

www.lnnu.edu.cn 何克抗《建构主义学习环境下的教学设计》。

www.cxjy.net.cn:朱正中(闸北区实验中学):《建构主义学习与传统教育的比较》(2002年9月29日)。

www.jiashanedu.net(嘉善教科网)建构主义网上系列讲座之一《建构主义:从“牧羊人”到“指路人”》(发表日期 2004年3月15日)。

www.hpjx.hpjy.edu.cn 沈书生,李艺:《论建构主义的竞争意义缺失(摘录)》。

(北京市,邮编:100872)

(责任编辑 宫晓东)

标准化组织(ISO)认可的指标测试体系。在我国档案图书保护技术的科研论文中,也常以测定同一纸样老化前后机械强度(抗张强度、耐折度、耐破度和撕裂度)、酸度、白度的下降率来判断纸张耐久性好坏,并推算纸张的预期寿命。纸张老化实质上是内部化学成分发生微观分子结构改变,从而导致整体强度改变(脆化甚至粉碎)、色泽改变(泛黄白度下降)和纤维素化学性质改变(铜值增加、粘度减小)的宏观不可逆过程。

在干热、湿热、盐雾、光辐射等各种不同人工老化试验中,以紫外光对纸张的损坏最明显且速度最快。紫外光以波长短、能量大、穿透力弱、转变成材料内能效率高为特点,容易引发有机物的高能态变化和能量传导。当纸张主要化学成分纤维素和木质素分子(二者占纸张成分80%以上)在光能作用下,引发分子内和分子间结合力减弱,某些化学键断裂,高分子化合物发生光降解或光氧降解时,纸张机械强度必然会下降而脆化变质;当纤维素和木质素分子在光能和氧化剂共同作用下产生新的有色基团和发色体系时,纸张原始白度必然会下降而泛黄变色。因而纸张发脆和发黄是两类不同化学反应的结果,在同一老化实验中,纸张机械强度和白度的退变率不应该是完全同步的。

一般认为促使纸张泛黄变色的光氧化机理主要有两种:其一是木质素分子容易氧化,仅在光和空

气中氧气存在的条件下,以二三十个苯丙烷为单元的三维空间网状结构高分子化合物中的活泼基团就容易发生脱氢、位移、重排等反应,较短时间内即可形成新的碳碳双键和碳氧双键发色基团和电子共轭体系,共轭链形成和加长过程便使木质素氧化,颜色由浅变深乃至呈现黄褐色。自然界的树木茎秆被砍伐后暴露在空气中色泽变黄褐,也是木质素氧化的原因。这类氧化木质素发色体系结构较为稳定,一般不容易再遭破坏而还原返白;其二是纤维素分子在光、氧化剂和金属离子三者同时存在的条件下,葡萄糖基C₆上的自由羟基氧化成羧基或C₂和C₆上的自由羟基同时氧化成二羧基,这类羧基一旦与纸面上残留的金属离子Al、Fe、Cu等结合成络合物便呈现黄色。大多数新生产的纸张都含有少量金属化合物,它们来源于造纸原料、化学药剂、添加剂、生产用水、工艺设备和管道的磨损等。尽管金属化合物含量大约只有百万分之几,但对纸张泛黄确实存在不可低估的不良影响。由此可见,纸张纤维交织越稀疏,纤维素分子非结晶区内自由羟基越多;纸张漂白度越大,残留在纸面上的氧化剂越多;纸张施胶用明矾Al或水质及设备中残留的Fe、Cu等金属离子越多,纸张泛黄白度下降的可能性就越大。

本实验意在初探光老化时间与纸张白度值的相应关系,8种实验用纸大致分类如下:

100%不施胶磨木浆新闻纸	定量 45g	5年	当年
100%漂白化学草浆轻施胶凸版印刷纸	定量 52g	5年	
50%皮料 50%草料非化学施胶半手工书画纸	定量 30g	6年	
100%漂白化学草浆轻施胶便笺纸	定量 45g	4年	
100%漂白化学草浆轻施胶有光纸	定量 30g	当年	
100%漂白化学木浆中性静电复印纸	定量 80g	10年	当年

表一 253.7nm 紫外光老化纸张白度值(%)

纸样	时间(h)						0—120下降值
	0	120	240	360	480	600	
旧新闻纸	57.94	41.21	39.75	39.61	39.39	39.42	16.73
新新闻纸	58.66	41.74	40.47	40.30	40.12	40.24	16.92
旧印刷纸	59.83	58.02	61.36	63.46	65.23	66.47	1.81
旧书画纸	74.01	72.38	73.61	75.07	76.00	76.49	1.63
旧便笺纸	62.66	61.31	64.44	66.09	68.24	68.35	1.35
新有光纸	76.41	69.31	71.11	72.72	74.18	74.86	7.10
旧复印纸	82.80	78.90	79.90	80.61	82.01	82.20	3.90
新复印纸	96.66	93.08	94.75	95.52	95.62	95.58	3.58

按光化学第一定律,只有分子变化的能量差与一定波长的光能量相当时,物质才能吸收光能而引发光化学反应,这是物质对光的选择吸收特点。纸张对 253.7nm 紫外光最敏感,如连续 72 小时照射新闻纸和凸版印刷纸等质量较差的纸,其耐折度下降率就可达到 20% 以上。说明光能对纸张材料的强度破坏相当可观(光照时间与机械强度对应关系不在本文讨论)。

本实验整个光照时间长达 600 小时,发现 8 种纸样的白度值变化(表一)有如下值得探讨的要点:

1. 和 都是 100% 磨木浆新闻纸,纸浆未经化学处理,保留了原料中全部木质素,纸浆纤维粗短,木质素容易发生氧化反应,尤其在紫外光能量条件下氧化更快。初照 120 小时,两种新闻纸白度下降幅度分别高达 16.73% 和 16.92%;继续光照到 240 小时,白度下降幅度均达到 18.19%。耐人寻味的是,虽然两种纸样在实验室保管时间相差 5 年,但白度变化曲线非常一致。前 240 小时内,白度下降先快后慢;到 240—600 小时阶段,白度值基本不再下降,平稳维持在 40% 左右,并未出现光能作用时间越长,白度越下降这种对应关系。分析原因主要是与木质素的马蜂窝一样的网状空间结构有关。新闻纸在光照作用下,一开始木质素分子内大量能参与氧化反应的活泼基团如甲氧基、羟基、酮基都能迅速活化,形成较稳定的共轭双键发色体系而显色。由于每一个木质素分子都由二三十个苯丙烷为单元的网状结构组成,氧化木质素中的碳碳双键和碳氧双键能达到足够的数量。继续受光能作用,发色体系的电子共轭结构可能会发生位移或破坏,但共轭链仍能维持一定的长度和稳定性,因而已泛黄的纸张不易再度变白。这个实验结果与造纸生产过程中色泽较深的磨木浆不易被氧化剂漂白的也是一致的。

2. 都是在实验室保管多年的旧纸,原料以禾本科植物纤维为主,化学制浆过程简单,已去除

大部分木质素,漂白度和施胶度要求不高。是 C 级凸版印刷纸,原料以麦草浆和玉米秆浆为主,漂白度较低,新纸白度要求 60%。因印刷书刊之用,要求吸墨性好。故需少施胶;是皮料加草料制成的半手工书画纸,适用于墨迹绘画和书法,生产过程中不施化学胶。基本上只用少量化学氧化漂白剂,新纸白度要求 68%,耐老化白度下降绝对值 6.5%;是 D 级便笺纸,原料是麦草浆、苇浆、蔗渣浆为主的次质草浆,新纸白度要求 70%,施胶度略高于和,要求纸张书写不易润化。这三种旧纸初照紫外光 120 小时,白度下降率分别仅为 1.81%、1.63% 和 1.35%,远远低于旧新闻纸的下降率 16.73%。说明纤维素含量较高的纸张氧化泛黄条件比较苛刻,三种旧纸定量不大,结构疏松,纸面上残留的漂白氧化剂和金属离子杂质随着时间流逝已有损耗,不易形成羧基金属络合物而发色,白度下降不明显。如果将和两纸样相比,以上分析显得更有道理。是新的薄页有光纸,纸页形成时只有一面熨贴烘缸表面故一面光滑而得名,其原料也以化学草浆为主,施胶度和漂白度相同于。但初照 120 小时,新纸白度下降率达 7.10%,相当于的 5 倍之多。分析两种纸样的主要差别在于刚出厂不久,残留在纸面上的漂白剂、施胶料、金属离子杂质尚未变性消耗,纤维素氧化反应条件齐全,羧基金属络合物发色反应的机率较大,纸样泛黄速度较快。

3、和都是优质中性静电复印纸,定量 80g,原料用 100% 漂白硫酸盐针叶木浆,纤维素含量高,几乎不含木质素。纸质要求色泽洁白,纸面平滑,挺度合适,并须能抗拒静电,几乎不能留有金属离子等杂质。新纸白度要求 80~90%,施胶度相当于一普通书写纸(0.75mm)。这两种复印纸初照 120 小时后,白度下降率均小于 4%,变色泛黄不明显,应该属于正常情况。虽然复印纸定量大于和一倍之多,单位面积上纸浆纤维含量较多,但由于纸面生产过程严格,尘埃度要求高,无论新纸和旧纸的纸面上

表二 紫外光加速老化纸张白度回升值(%)

纸样	时间	老化前(0 小时)	120 小时最低值	600 小时	120—600 小时回升值
新复印纸		96.66	93.08	95.58	2.50
旧复印纸		82.80	78.90	82.20	3.30
新有光纸		76.41	69.31	74.86	5.55
旧书画纸		74.01	72.38	76.49	4.11
旧便笺纸		62.66	61.31	68.35	7.04
旧印刷纸		59.83	58.02	66.47	8.45

都应该几乎没有 Al 、 Fe 、 Cu 离子杂质存在,否则会严重影响复印纸抗静电能力,所以复印纸光氧化变色不如质量差的书写纸明显。

4. 本实验另一发现是在 20m^2 密闭实验室进行紫外光老化试验过程中,约 60 小时左右,空气中开始释放出臭氧的气味,随着光照时间延长,臭氧浓度越来越大,气味弥散到整个房间。6 种化学制浆法生产的纸张在白度下降到最低值(120 小时)后,无一例外的开始回升,直至 600 小时实验结束阶段,白度回升值才趋于平缓。白度回升幅度似乎与纸张光老化前原始白度有对应关系,即光照前白度越高的纸张,泛黄后白度回升值越小(表二)。如旧印刷纸老化前白度 59.83%,光老化后最低值 58.02%,最终白度回升至 66.47%,回升幅度 8.45%。新复印纸原始白度 96.66%,白度下降最低至 93.08%后回升到 95.58%,回升幅度只有 2.50%。由于光氧化学

机理的复杂性和光能量耗损的不可测性,目前我们难以解释以上问题。但从实验迹象说明紫外光能量积累到一定时间,灯管周围空气中的氧气开始电离成初生态氧,初生态氧又与氧气生成臭氧,初生态氧和臭氧都是较强的氧化剂。整个实验每一纸样所测的白度值实质上是有机物发色基团形成和破坏较量的结果。实验前期纸面上主要发生光氧化反应,使有机物产生发色团而白度下降;后一阶段,纸面上发生光氧化反应的同时,又会发生光氧降解破坏发色团的反应,后者一般称为紫外光漂白作用。

5. 另一个人工光老化实验结果(表三)表明,253.7nm 紫外光长时间照射 8 种优质手工纸(四川夹江仿宣),168 小时后所有纸样的白度值都超过了老化前对照组。进一步证明紫外光老化后期,对纸浆纤维的漂白效应大于光氧化发色效应。安徽省泾县在制作优质宣纸过程中,不使用氧化漂白剂,而将原

表三、紫外光对 8 种手工纸的漂白作用(白度值%)

时间(h)	0	168	336	672	1344
纸样					
竹溪古发宣	53.56	65.03	70.54	70.26	70.73
竹溪清楮宣	60.49	71.97	72.40	71.72	72.27
竹溪云母宣	60.43	71.46	72.26	72.43	72.53
竹溪明楮宣	60.49	69.76	70.99	70.31	70.64
加麻龙须	56.65	59.48	71.15	69.46	70.23
龙麻皮宣	58.95	71.42	72.13	71.98	72.54
托裱单宣	63.81	68.49	70.82	69.92	71.13
防崩裱背	62.10	70.77	71.68	69.69	70.43

料放在野外日晒夜露任雨淋,靠太阳光谱中的紫外光、可见光以及空气中的臭氧将纤维自然漂白,并进一步除去纤维中的木质素、缩聚戊糖及色素等杂质,就是同一原理。

综上所述,通过人工加速光老化试验可以初步断定同一纸张白度下降率不能完全代表耐久性变差。影响纸张白度的因素很多,除有纸张原料质量、原料纤维白度、漂白度、施胶度、尘埃度等内因外,还有纸张自然保管年份、光照强度、光照时间、空气中氧化

性有害气体和尘埃等外因。

参考文献

1. 陈蕾、瞿跃良:《美国国家标准局对档案文件材料研究情况简介》,《档案》1985年第1期。
2. 刘仁庆:《关于纸张耐久性问题》,《档案学通讯》1985年第6期。
3. 郭莉珠等:《档案保护技术学教程》,中国人民大学出版社 2000年8月。

(合肥市,邮编:230039)

(责任编辑 郭莉珠)

欢迎订阅《档案学通讯》,邮发代号 82—21

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1.羊毛织物加速光老化的比较性试验](#)
- [2.福建省三大生活用纸质量情况分析](#)
- [3.印刷发花与纸张物理性能之间的关系](#)
- [4.加速玉米生产机械化发展分析与对策](#)
- [5.人工加速光老化试验方法综述](#)
- [6.海南自然暴晒试验与人工加速光老化试验的相关性研究](#)
- [7.数字喷墨印刷品光老化现象研究](#)
- [8.基于宝硕集团破产现象的企业张问题研究](#)
- [9.纸张加速光老化与白度值相关性分析](#)
- [10.印刷品上脏原因分析及排除](#)