

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：12606

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K13421

研究課題名（和文）セルロースナノファイバーによる紙質文化財クリーニング手法の開発

研究課題名（英文）Development of a new cleaning method using cellulose nanofiber for paper artifact with copper corrosion

研究代表者

貴田 啓子 (Kida, Keiko)

東京藝術大学・大学院美術研究科・准教授

研究者番号：20634918

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：紙質文化財の顕著な劣化現象のひとつに、金属イオンによる紙の「焼け」がある。本研究では、紙の劣化の原因物質である金属イオンを、植物繊維由来のTEMPO酸化セルロースナノファイバー（TOCN）のゲルにより捕獲し、文化財資料に金属イオンを残さない洗浄処理を検討した。市販の木材パルプ由来とされる繊維にTEMPO酸化処理されたゲル数種を入手し、洗浄に用いるゲルとしての各種特性を確認し、pHが5以下のものは除き、これらを用いて模擬劣化紙資料の洗浄処置を試みた。処置前後の紙資料についてEDXにより元素分析を行った結果、紙資料中のCu成分が、ゲルの洗浄前後で、大きく減少する傾向がみられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本の紙質文化財修理処置の現場では、「焼け」に効果的な処置方法が見出されておらず、水による洗浄のみを行っている。焼けの要因となる金属イオンを捕獲する手法としては、一般的にはキレート剤の使用が行われてきているが、紙資料においては、キレート剤の残留が懸念されるため、積極的に使用されていない。本研究では、植物繊維由来の新規な材料としてセルロースナノファイバーからなるゲルを選定し、洗浄に用いるゲルとしての各種特性を確認し、これらを用いて模擬劣化紙資料の洗浄処置を試みた。その結果、紙資料中のCu成分が、ゲルの洗浄前後で、大きく減少する傾向がみられ、洗浄材料としての可能性を見いだした。

研究成果の概要（英文）：One of the most notable deterioration phenomena of paper cultural property is the "corrosion" of paper by metal ions. In this study, we investigated a cleaning process that does not leave metal ions on cultural property materials by capturing metal ions, which are the cause of paper deterioration, using a gel made of TEMPO-oxidized cellulose nanofiber (TOCN) derived from plant fibers. We obtained several types of gels made of fibers that are said to be derived from commercially available wood pulp and TEMPO-oxidized, and confirmed their various characteristics as gels to be used for cleaning. We tried to clean simulated deteriorated paper materials using these gels, excluding those with a pH of 5 or less. Elemental analysis of the paper materials before and after the treatment using EDX showed that the Cu content in the paper materials tended to decrease significantly before and after the gel cleaning.

研究分野：保存科学

キーワード：紙の保存修復 セルロースナノファイバー 緑青焼け

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

紙質文化財の顕著な劣化現象のひとつに、色材由来の金属イオンによる紙の酸化劣化がある。金属イオンによる紙の劣化についての研究は、ヨーロッパにおいて「インク焼け」現象の解明および対策処置方法に関する研究が進んでいる。対策処置の多くは、金属イオンをトラップするキレート剤と脱酸処理を組み合わせた手法がほとんどである。一方、金属イオンによる紙の劣化として「インク焼け」に類似する日本の「緑青焼け」の現象は、基底材が和紙であることから、その酸性化は進行しにくく、「インク焼け」ほど急激な劣化の進行はみられないが、現象としては同様の局所的な褐色化および脆弱化が進行する。日本の修理現場では、伝統材料や安全性の高い材料が求められることから、欧米で進んでいる「インク焼け」に対する保存修理対策はそのまま適応されず、現状は、可能な限りの水洗浄がなされている。伝統的に古くから使用されてきた緑色あるいは青色の顔料である緑青顔料または群青顔料は、マラカイトまたはアズライトの結晶を成分とし、その構造中に Cu を含む。この顔料由来の Cu 成分が紙中に存在し、湿度等の水分により、経年の紙質文化財においては、銅イオンとなり移動しやすいことが予想される。紙の「焼け」による劣化の主要因は銅イオンであるため、洗浄の際には、積極的にこれを除去する必要がある。

一方、植物繊維由来のセルロースナノファイバーは、近年、様々な製造方法が開発されている。機械解繊などによる物理的処理により繊維をナノサイズまで微細化していく方法と、化学的処理により微細化していく方法がある。このうち、化学的処理された CNF の主要な方法のひとつに、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) がある。TEMPO 酸化により得られた CNF の特徴のひとつに、セルロースの水酸基の多くがカルボキシル基に置換されていることが挙げられる。この分子中のカルボキシル基の存在により、遷移金属イオンを引き寄せる機能があることも報告されている。本研究では、まず、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの原料として、文化財保存修理分野で最も信頼性の高いと考えられる和紙の楮紙の原料である楮繊維を使用することを試みる。さらにその遷移金属イオンのトラップ機能に期待し、楮繊維原料から得られた TOCN を、緑青焼け紙資料の洗浄処置に使用することを試み、劣化要因である Cu イオンのキャプチャー機能の可能性を検討する。

2. 研究の目的

本研究では「緑青焼け」を生じた紙質文化財の新規な洗浄方法として、劣化の原因物質である銅イオンを、植物繊維由来の TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) のゲルにより捕獲し、文化財資料に金属イオンを残さない洗浄処理方法を検討することを目的とする。紙の「焼け」による劣化の主要因は銅イオンであるため、洗浄の際には、積極的に除去する必要がある。本研究では、劣化の原因物質である銅イオンを、植物繊維由来の TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) のゲルにより捕獲し、文化財資料に金属イオンを残さない洗浄処理を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 模擬劣化試料の作製と Cu 成分の確認

緑青焼け劣化試料を作製した。紙質文化財資料をモデルとし、和紙の楮紙に緑色の岩緑青顔料を膠をバインダーとして塗布し、日本画の技法に従い、媒材には膠を使用し、和紙の楮紙に、緑青顔料を塗布した。これを 80%、65%rh、の湿熱条件下、16 週間の加速劣化を施した。加速劣化、4 週間から緑青焼けが生じたが劣化の進んだ状態の資料を作製するため、16 週間後に取り出し、劣化試料とした。

吸収紙を試料の下に設置し、試料の表面より蒸留水を滴下すると、試料を通過した水分が吸水紙に吸水される。一定量の蒸留水を滴下後、吸水紙を乾燥させ、紙中の Cu 成分量について、XRF を用いて確認した。

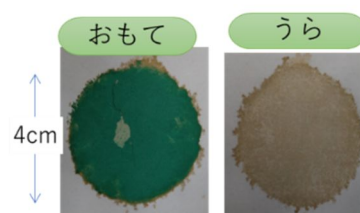


図1 模擬劣化試料の例
(加速劣化:80% ,65%rh, 16 週間)

3.2 TOCN の作製とカルボキシル基の定量

原料繊維として、針葉樹パルプまたは楮繊維を使用して、TOCN の作製を試みた。TOCN 中に存在するカルボキシル基量は、銅イオンのトラップ効果に重要なキャラクター化である。調整した TOCN 中のカルボキシル基量の定量を行った。

3.3 模擬劣化試料への TOCN 処置の確認

模擬劣化試料の緑青焼け部分を養生し、半分のエリアに、調製した TOCN を乗せ 5 分後、これを取り除き、乾燥させた。処置後の模擬劣化試料について、未処置部分と処置部分について、3.1 と同様に吸水紙に移動した Cu 成分の存在量を XRF により確認した。

4. 研究成果

4.1 模擬劣化試料の確認

模擬劣化試料裏面について、全ての試料で、顔料塗布部分のみが茶色に変退色している様子が確認された。変退色部分は、Cu 成分によりセルロースの酸化反応が促進されたと考えられる。緑青由来の Cu 成分の存在について、模擬試料を通過した蒸留水を十分に含んだ吸水紙中の Cu 成分について、XRF にて測定した結果、試料設置していたエリアにて Cu 検出量が多く検出されることを確認した。従って、顔料由来の Cu 成分は、蒸留水に溶解し、容易に可動の Cu イオンとして存在すると考えられる。

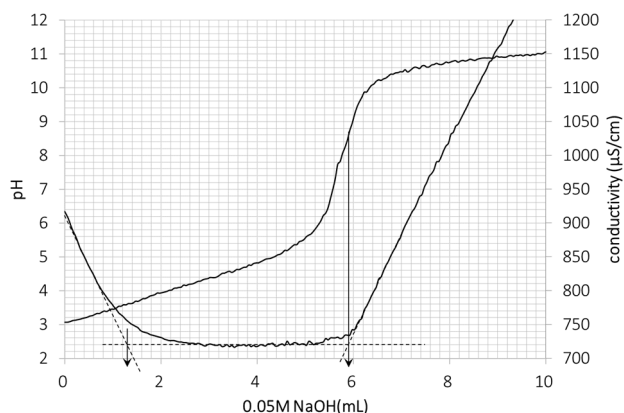


図 2 作製した TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの pH - 導電率滴定曲線

4.2 TOCN の作製

針葉樹パルプから得られた TOCN については、図 2 に示す pH-導電率滴定曲線を得た。この結果から、カルボキシル基量が十分に含まれる TOCN が作成できたことがわかった。しかし、より文化財に適用しやすい楮のパルプを原料とした TEMPO 酸化の調製を試みた結果、カルボキシル基量の測定値として安定した結果が得られず、楮パルプ由来の TOCN の調製は今後の課題とした。ここで、安定した TOCN を使用することが肝要であるとし、市販の TEMPO 酸化 TOCN あるいは、針葉樹パルプ原料からの TOCN について、次の処置に使用することとした。

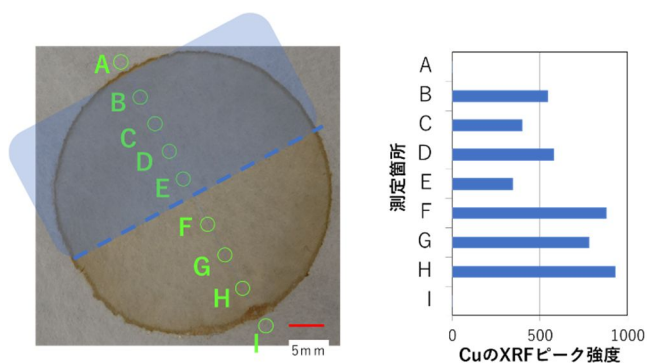


図 3 TOCN 処置を行ったエリアと XRF 測定箇所および Cu の XRF ピーク強度

4.3 TOCN 処置の結果

水溶性の Cu 成分の存在を確認した模擬試料について、試料の半分のエリアに TOCN 処置を施した試料について、Cu 成分の存在量を XRF にて確認した。処置を施したエリア中の B、C、D、E のポイントでは、処置を施さなかったエリアの F、G、H に比較し Cu 成分の検出量が少ないことが明らかとなった。TOCN 処置により Cu 成分の除去が可能である可能性が示された(図 4)。一方、処置方法については、ゲル上からラップをして水の蒸発を抑制すること、また試料の劣化程度により、塗布時間を最適化することが求められることがわかった。

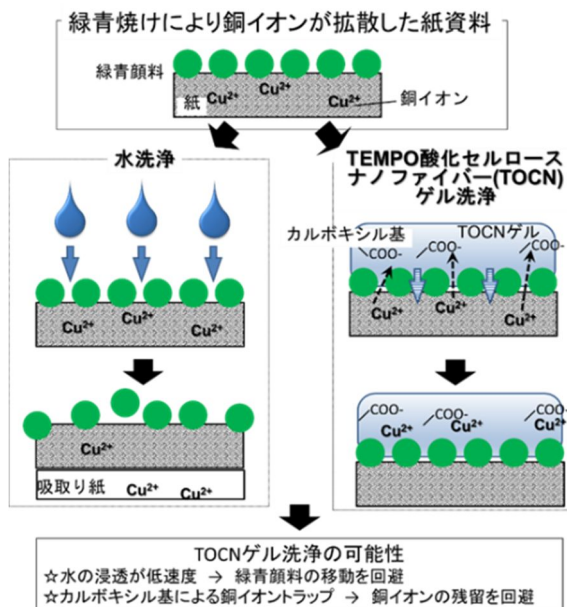


図 4 緑青焼け紙質文化財資料に対する TOCN 処置による洗浄の概念図

劣化した顔料層については、バインダーである膠が劣化し、顔料粒子の剥落が懸念される。処置前後の試料の表面を顕微鏡観察を行った結果、粒子の一部に移動がみられ、ゲルとともに剥落、などがみられた。

5 まとめ

本研究では、緑青焼け紙質文化財模擬試料を作製し、遷移金属イオンのキャプチャ機能に期待し、TOCN ゲルを用いた洗浄を行った結果、洗浄により、試料中の Cu 成分の減少を確認した。具体的な処置方法については、課題が残り、引き続き、検討していく必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
2. 発表標題 和紙資料の緑青焼けに対する多層裏打紙の効果
3. 学会等名 文化財保存修復学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
2. 発表標題 和紙の緑青焼けと裏打ち層の効果
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貴田啓子・長谷川智美
2. 発表標題 膠水中の緑青・群青顔料の変化
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 34 回研究発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------