

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：64401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02951

研究課題名(和文)セルロース系ナノファイバーの紙資料保存への応用

研究課題名(英文)Applicability of Cellulose Nanofibers for the Conservation of Paper Materials

研究代表者

園田 直子 (Sonoda, Naoko)

国立民族学博物館・人類基礎理論研究部・教授

研究者番号：50236155

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸性紙対策では、一般的には紙資料に対する劣化抑制処理(脱酸性化処理)と強化処理が行われる。脱酸性化処理では、紙の劣化を抑制できても、紙の強度は復元できない。一方、既存の紙強化法は、処理後、紙が硬くなる、文字情報が見にくくなる、紙の厚みが増すなどの欠点があった。本研究では、セルロース系ナノファイバーに代表される微細セルロースファイバー(FCF)塗工による強化処理と、日本で実用化されている脱酸性化処理を併用することで、新たな強化処理技術の実用化が期待できることを明らかにした。この手法の特長は、紙の劣化抑制および補強効果を付与できるだけでなく、従来の強化法のもつ欠点を克服しているところである。

研究成果の概要(英文)：Deacidification and strengthening are used to treat acidic paper materials. Even if paper deterioration can be suppressed through the deacidification process, its strength can not be restored. On the other hand, the existing paper strengthening method has disadvantages such as paper hardening, difficulty in reading written information, increase in paper thickness after processing. Research was carried out to develop a new strengthening method for degraded paper materials using fine cellulose fibers (FCF) such as cellulose nano fibers (CNF). By combining strengthening treatment through the application of FCF and deacidification treatment practically used in Japan, we can not only impart paper deterioration suppression and reinforcement effect but also overcomes the drawbacks of conventional strengthening method.

研究分野：保存科学

キーワード：酸性紙 強化処理 脱酸性化処理 セルロース系ナノファイバー 図書・文書資料

### 1. 研究開始当初の背景

19世紀半ばから20世紀初頭の紙の大半は酸性紙であり、世界の図書館・文書館では紙資料の保存が危機に瀕している。日本では1982年に酸性紙問題が紹介されて以降、中性紙使用の普及などの対策がとられてきたが、既に酸性紙でできている図書・文書資料の保存は課題として残っている。

酸性紙対策では、一般的には紙資料に対する劣化抑制処理(脱酸性化処理)と強化処理が行われる。脱酸性化処理では、紙の劣化を抑制できても、紙の強度は復元できない。一方、既存の紙強化法は、処理後、紙が硬くなる、文字情報が見にくくなる、紙の厚みが増すなどの欠点があるため、大量処理に対応でき、かつこれらの欠点を克服した手法の開発が待たれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、セルロース系ナノファイバーに代表される微細セルロースファイバー(FCF)という新材料に着目し、紙資料保存のための研究開発を進める。

FCFとは、セルロースマイクロフィブリルが数~数百本の束になった繊維である。その組成は紙と同じセルロースであり、そのため紙に対して長期的安定性と親和性を持ち、接着剤を必要とせずに紙に水素結合で結びつけることができる。そのため、樹脂の強化剤の塗布で起こる硬化の問題が回避できる。FCFはナノレベルからサブミクロンレベルの幅を有する繊維で、その大きさはほぼ光の波長以下であるため、人の目に認識されず高い透明性を持ち、また紙表面に塗布してもその厚みは無視できる。

本研究の目的は、FCFを用いて、既存の紙強化法がもつ欠点を克服した、新しい紙強化法を提示することにある。

### 3. 研究の方法

本研究では、a.材料：紙強化に適したセルロース系ナノファイバーの製造開発、b.手法：セルロース系ナノファイバーを紙に塗布する(付着させる)方法の開発、c.開発した強化法の補強効果と劣化抑制効果、および図書・文書資料など文化財への適用を評価する。なお、a、b、cはそれぞれが独立した研究ではなく、a.で製造開発した材料を、b.の手法で紙に塗布し(付着させ)強化処理を施し、その効果をc.で判断する。さらには、c.の結果をもとに、a.とb.でさらなる改良と開発を行い、紙の強化法を確立する。

本研究は、文化財保存に携わる保存科学者が、紙パルプ科学や化学分析の自然科学者と取り組む。紙資料の保存処理法の開発の成果を、自然科学的に検証するとともに、開発された

手法が図書・文書資料など文化財に適用できるかという判断までを総合的におこなう。

### 4. 研究成果

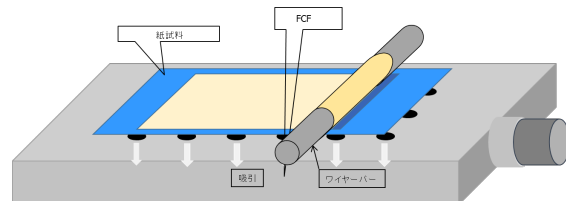
本研究により、FCFの塗工による強化処理と、脱酸性化処理を併用することで、紙の劣化抑制および補強効果を付与することができる新たな強化処理技術の実用化が期待できることが明らかになった。現在、この成果は、「紙の強化方法」として特許出願中である。

工程としては、脱酸性化処理を行った自然劣化紙に湿潤処理を行い、脱水後、紙試料の表面にFCFを塗工する。最後に、水分除去のために乾燥処理を施す。

脱酸性化処理としては、日本ですでに実用化されている、ドライ・アンモニア・酸化エチレン(DAE、日本ファイリング社)処理またはブックキーパー(BK、プリザベーション・テクノロジーズ・ジャパン社)処理のいずれかを用いる。

脱酸性化処理後、紙試料に十分な湿潤処理を行い、サクシオンテーブル上で脱水する。

試験用ワイヤーバーコーターなどを用いてFCFを紙の両面に塗工する。市販のFCFは品質が一定していないことが判明したため、検証にあたっては研究者チームが独自に広葉樹晒クラフトパルプからFCFを調製して用いた。FCFの塗工量は、紙の両面あわせて $2.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 4.0\text{g}/\text{m}^2$ であれば、紙が硬くならず、また効果的な強度向上効果が得られた。



乾燥処理としては、真空乾燥を用いることで図書・文書資料などの文化財にも対応できる温度での乾燥が可能になる。

このように脱酸性化処理と強化処理を施した自然劣化酸性上質紙(1981年製)に、ISO-5630-5に準じて、密封法による紙試料の加速劣化処理(0,2,5日間)を行い、紙試料の物理的性質(冷水抽出法によるpH、引裂強さ、引張強さ、ISO白色度)の評価を行い、劣化抑制効果と補強効果を確認した結果をまとめる。

(1) 冷水抽出法によるpH: 自然劣化酸性上質紙(pH4.7)にDAE処理またはBK処理を行った後にFCF塗工を施した紙試料の冷水抽出pHは、それぞれ8.1および9.5となり、いずれも脱酸性化が十分に達成されていた。DAEによる脱酸性化処理紙の

pH は、その後の加速劣化処理によって低下する傾向を示したが、100、5日間の密封法による加速劣化後でさえ未処理酸性上質紙より高い pH 値を維持していた。BK 処理を行った酸性紙の pH は、加速劣化処理に伴う pH の低下が大幅に抑制された。(図 1)

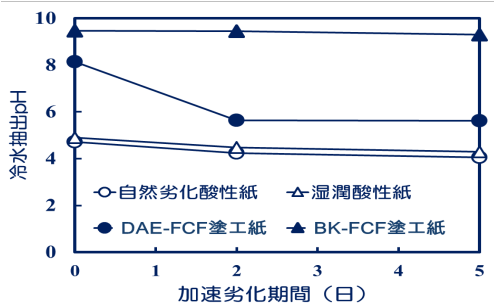


図 1

(2) 引裂強さ：密封法による加速劣化処理に伴う FCF 脱酸性化処理酸性上質紙の引裂強さの変化を示す。DAE 処理または BK 処理を施した自然劣化酸性紙を湿潤処理後、FCF を塗工すると、紙の引裂強さは元の酸性紙に比べて DAE 処理の場合に約 49mN、BK 処理の場合に約 41mN の増加がそれぞれ認められた。また、密封法による加速劣化処理を 5 日間行った後の FCF 塗工処理紙の引裂強さを元の酸性紙の場合と比較すると、DAE 処理では約 91mN、BK 処理では約 81mN の大きな劣化抑制効果がそれぞれの FCF 塗工紙で確認された。(図 2)

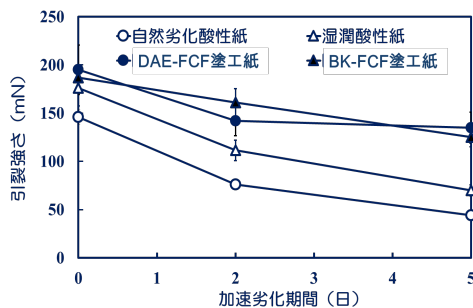


図 2

(3) 引張強さ：DAE 処理または BK 処理を用いて脱酸性化処理を施した自然劣化酸性紙の FCF コーティングによる引張強さ向上効果および劣化抑制効果も同様に示された。(図 3)

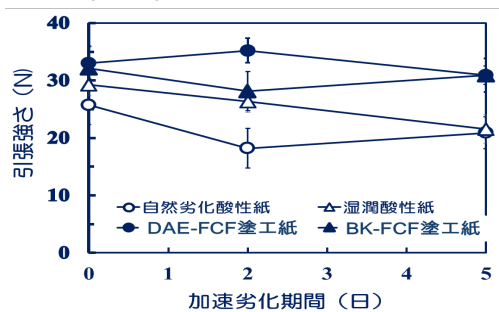


図 3

(4) ISO 白度度：DAE 処理の課題であった処理直後及び加速劣化に伴う白度度の低下については、自然劣化酸性紙と同程度であることが判明した。(図 4)

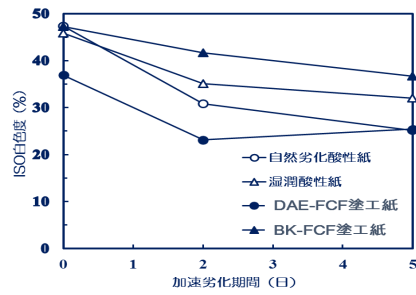


図 4

FCF 塗工処理した自然劣化酸性上質紙の処理前後の紙表面および紙断面の電子顕微鏡写真を載せる(写真 1)。紙の繊維表面に、均一にうすい塗膜が形成されている。

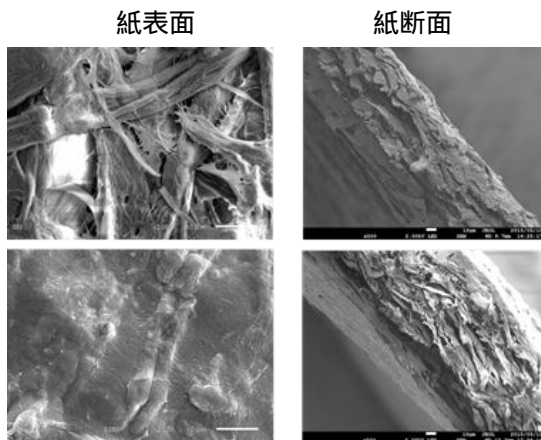


写真 1 処理前(上)と処理後(下)  
Bar =10µm

参考までに、写真 2 に、FCF 塗工処理後の新聞紙の表面写真を示す。文字情報が問題なく読めることが確認できる。

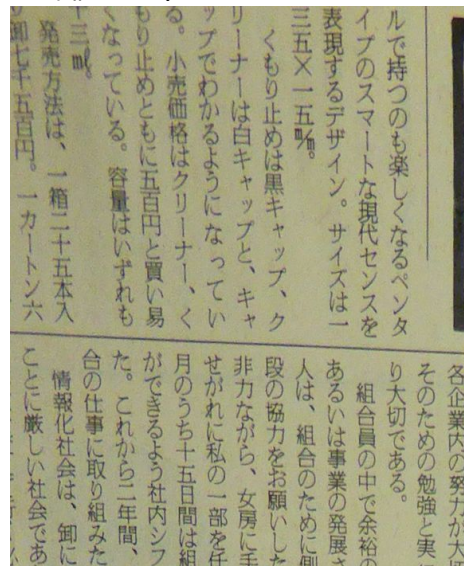


写真 2

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

小瀬亮太、松下明裕、岡山隆之、浸透圧を利用したセルロースナノファイバー分散水の濃縮、Journal of Fiber Science and Technology、査読有、73:368-372、2017

小瀬亮太、岡山隆之、セルロースナノファイバー調整技術の古紙・リサイクルパルプ繊維への応用、紙パルプ技術タイムズ、査読無、60(11)19-23、2017

Phuong, D.T.M., Miyanishi, T., Okayama, T., Kose, R., Pore characteristics and adsorption capacities of biochars derived from rice residues as affected by variety and pyrolysis temperature, The American Journal of Innovative Research and Applied Sciences, 査読有、2:179-189, 2016

Jin, H., Cho, J., Okayama, T., Effects of internal addition of bulking promoter on low-density and characteristics of surface free energy of wheat straw pulp handsheet, Journal of Fiber Science and Technology, 査読有、72:231-236, 2016

金海蘭、趙駿衡、岡山隆之、陳礼輝、李堅、超音波細胞粉碎処理によるリサイクル竹パルプシートの特性変化、Journal of Fiber Science and Technology、査読有、72(2):44-48、2016

Kose, R., Yamaguchi, K., and Okayama, T., Preparation of fine fiber sheets from recycled pulp fibers using aqueous counter collision, Cellulose, 査読有、23:1393-1399, 2016

金海蘭、渡辺光正、大谷肇、李堅、岡山隆之、低密度調整剤添加によるリサイクルシートの特性変化、繊維学会誌、査読有、71:291-296、2015

Ueno, T., Takemura, S., Shimada, M., Nishino, Y., Higuchi, A., Suzuki, M., Okayama, T., Conductive pulp fiber sheet-prepared waste newspaper pulp fibers treated by electroless nickel plating and its electric field shielding effect, Journal of Material Cycles and Waste Management, 査読有、17:490-495, 2015

金海蘭、趙駿衡、岡山隆之、陳礼輝、李堅、リサイクルアシパルプ叩解におけるカルボキシメチルセルロースナトリウム添加の影響およびシート特性変化、繊維学会誌、査読有、71(9):291-296、2015

岡山隆之、セルロース材料を用いた紙試料の強化処理の可能性、Cellulose Communications、査読無、22:120-124、2015

[学会発表](計20件)

ウーデン理也、門屋智恵美、岡山隆之、古紙パルプ繊維シートのセルロースファイバーコーティング、第84回紙パルプ研究発表会、2017

岡山隆之、門屋智恵美、殿山真央、関正純、園田直子、自然劣化紙の脱酸性化処理およびセルロースナノファイバー塗工による強化処理の併用効果、文化財保存修復学会第39回大会、2017

門屋智恵美、岡山隆之、園田直子、関正純、殿山真央、劣化紙へのセルロースナノファイバーコーティングの最適条件の検討、文化財保存修復学会第39回大会、2017

岡山隆之、紙の高齢化対策 酸性紙の脱酸性化処理および劣化紙の強化処理、繊維学会紙パルプ研究委員会、2017

ウーデン理也、門屋智恵美、岡山隆之、微細セルロースファイバーを用いた古紙配合紙の強度向上処理、第67回日本木材学会大会研究発表会、2017

Okayama, T., Kadoya, C., Seki, M., Tonoyama, M., Applicability of cellulose nanofiber coating treatment for strengthening of naturally aged papers, Pan Pacific Conference 2016 - Current Research and Perspectives on Pulp, Paper and Lignocellulosic Materials, 2016

小瀬亮太、山口光紀、岡山隆之、ナノ微細化技術を用いたリサイクルパルプ微細繊維シートの特性、第83回パルプ研究発表会、2016

岡山隆之、清水裕之、ジエタノールアミンを用いた気相法による酸性紙の新規劣化抑制処理法の開発、第83回パルプ研究発表会、2016

岡山隆之、門屋智恵美、園田直子、関正純、殿山真央、セルロースナノファイバーコーティングによる劣化紙の強化処理、文化財保存修復学会第38回大会、2016

岡山隆之、岩淵真行、エタノールアミン類を用いた気相法による酸性紙の劣化抑制処理、文化財保存修復学会第38回大会、2016

友部友紀、小瀬亮太、岡山隆之、セルロースナノファイバーを原料とする炭化物の吸着剤としての性質、第66回日本木材学会、2016

Okayama, T., Tanimoto, K., and Kobayashi, R., Applicability of acoustic monitoring for the evaluation of naturally aged papers, International Paper Physics Conference, 2015

Tonoyama, M., Seki, M., Sonoda, N., and Okayama, T., Cellulose derivative nanofibers - Applicability as strengthening agent for paper materials, International Association of Book and Paper Conservators XIII Congress, 2015

Okayama, T., Kadoya, C., Kose, R., Seki, M.,

and Sonoda,N., A new technique for strengthening degraded paper - Application of cellulose nanofiber coating on a paper surface, International Association of Book and Paper Conservators XIII Congress, 2015

山口光紀、小瀬亮太、岡山隆之、ナノ微細化技術を用いたリサイクルパルプ由来微細繊維の特性、第22回セルロース学会、2015

清水裕之、岡山隆之、園田直子、ジエタノールアミンを用いた酸性紙の気相処理、マテリアルライフ学会第26回研究発表会、2015

門屋智恵美、岡山隆之、小瀬亮太、関正純、園田直子、劣化紙へのセルロースナノファイバー・コーティング、文化財保存修復学会第37回大会、2015

殿山真央、関正純、園田直子、築地球太、岡山隆之、カルボキシメチルセルロースを用いたエレクトロンスピニングによる紙試料の劣化抑制処理、文化財保存修復学会第37回大会、2015

岡山隆之、門屋智恵美、小瀬亮太、関正純、園田直子、セルロースナノファイバーを用いたフリース法による紙の強化処理、第82回紙パルプ研究発表会、2015

小瀬亮太、内海百代、岡山隆之、Mustafa Kamal A.A.、オイルパーム空果房パルプのセルロースナノファイバー原材料としての適性、第82回紙パルプ研究発表会、2015

#### 〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：紙の強化方法

発明者：園田直子、日高真吾、岡山隆之、小瀬亮太、門屋智恵美、関正純、殿山真央

権利者：人間文化研究機構

種類：特許

番号：2017-252277

出願年月日：2017年12月27日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

園田直子 (SONODA, Naoko)

国立民族学博物館・人類基礎理論研究部・教授

研究者番号：50236155

##### (2) 研究分担者

日高真吾 (HIDAKA, Shingo)

国立民族学博物館・人類基礎理論研究部・准教授

研究者番号：40270772

大谷肇 (OHTANI, Hajime)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50176921

小瀬亮太 (KOSE, Ryota)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・助教

研究者番号：60724143

岡山隆之 (OKAYAMA, Takayuki)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・理事

研究者番号：70134799

末森薫 (SUEMORI, Kaoru)

関西大学・国際文化財・文化研究センター・ポスト・ドクトラル・フェロー

研究者番号：90572511

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

関正純 (SEKI, Masazumi)

廣瀬製紙株式会社・社長顧問

殿山真央 (TONOYAMA, Mao)

高知県立紙産業技術センター・加工技術課・主任研究員