

平成22年4月30日現在

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19200056  
 研究課題名（和文） 脆弱化した図書・文書資料の非破壊劣化度評価と新規強化処理法の開発  
 研究課題名（英文） The Development of New Techniques for the Conservation of Books:  
 Evaluating Paper Deterioration and Strengthening Deteriorated  
 Paper  
 研究代表者  
 園田 直子（SONODA NAOKO）  
 国立民族学博物館・文化資源研究センター・教授  
 研究者番号：50236155

研究成果の概要（和文）：図書・文書資料に適用できる劣化度評価法のうち、ローリングテストはほぼ非破壊で実施でき、通常の物性試験では測定不可能なほど劣化の進んだ紙の劣化度評価に適用できる可能性を持つ。アコースティック・エミッションは最小限の破壊はあるものの、劣化度評価に有効である。極微量のサンプル量を必要とする熱分解分析法は劣化度評価だけでなく、これにより劣化機構の違いが解明できることが示唆された。紙の劣化度を考慮に入れながら強化処理法を検証した結果、セルロース誘導体による強化処理は状態の良い酸性紙に対する予防保存的措置として、ペーパーズプリット法は対処療法という位置づけが明確になった。

研究成果の概要（英文）：Among the methods of evaluation of paper deterioration, the Rolling test is non destructive and reveals to be more appropriate for papers in advanced stage of deterioration. The acoustic emission which is a limited destructive method is a very useful tool for evaluation of paper deterioration. The PyGC which necessitates only a very tiny sample is also effective for evaluation of paper deterioration, and may be used to clarify the process of degradation of cellulose. Paper strengthening method using cellulose derivatives is considered to be more suitable as a preventive measure for acidic papers which are still in good condition while the paper-splitting is a curative conservation measure for papers in advanced stage of deterioration.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2008年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	22,000,000	6,600,000	28,600,000

研究分野：保存科学

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：(1)保存科学、(2)酸性紙、(3)劣化度評価、(4)脱酸性化処理、(5)強化処理

## 1. 研究開始当初の背景

世界の図書館等では19世紀半ば～20世紀初頭までの出版物の大半が、酸性紙により利用不可になっている。酸性紙対策として知られる脱酸性化処理では、紙の劣化を抑制できるが、紙の強度は回復できない。そこで必要となるのが紙の強化処理であり、紙の劣化度に応じた適切な手法を選択しなければならない。

ところが、通常の紙の劣化度評価法は、図書・文書資料を損傷してしまうため、非破壊もしくは極微量で行える手法の開発が待たれた。

紙の強化処理に関してみれば、強化剤により効果的に紙力回復がのぞめる紙の劣化度の限界が明らかになっていなかった。また、最も劣化が進んだ紙を対象とした抜本的な強化処理も課題として残っていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、図書・文書資料に適用できる劣化度評価法として非破壊もしくは最低限のサンプル量で行える手法の確立を目指す。

強化処理法の開発では、紙の劣化度を考慮に入れて検証する。強化剤（セルロース誘導体）による強化処理の可能性と適用限界を見極めるとともに、ペーパースプリット法の原理を科学的に解明する。

## 3. 研究の方法

### (1)劣化度評価法の確立

各種の劣化度評価法と、従来から用いられている紙の物性試験との相関を以下のふたつの試料群を対象に検証した。

・自然に経年劣化した19世紀から20世紀初頭の紙サンプル

・人工的に異なるレベルに強制劣化させた試験紙：これらの試験紙には強化処理を施し、さらに加速劣化させ、その前後における劣化度も評価した

劣化度評価法としては、本研究で実用化を進めている、①ローリングテスト、②アコースティック・エミッション、③熱分解分析法を対象とした。

### ①ローリングテストの概要

ローリングテストでは、紙を順次、径の異なる円柱に巻くことで、紙のしなやかさを判定する。使用したのは径 65mm から 10mm まで、5mm 間隔で径を小さくした12本のアクリル棒であり、劣化の進んでいない紙に対しては、径 45mm から巻きつけている。紙の周辺ある

いは角に折れやシワが少しでも現れた時点で試験を中止するため、紙への損傷を大幅に抑えた劣化度評価法である。

### ②アコースティック・エミッションの概要

図書や紙資料の劣化度評価で紙の強度試験は重要な役割を果たしているが、経年劣化した図書や紙資料を閲覧する場合の下限強度を精度よく測定することを目的として、測定に供する紙試料の大きさ及び損傷を最小限に止めながら、低水準にある劣化した紙資料の強度を測定する方法としてアコースティック・エミッションを用いた紙の劣化度測定法を開発した。

テンシロン万能試験機 RTC-1150A の圧縮板に、直径約 3 mm の円柱状の AE センサを取り付け、ゴム板上に置いた約 100mm<sup>2</sup> の紙試験片に対して上から AE センサを押し当てた。圧縮速度は 10mm/min とし、メインアンプ及びブリアンプの増幅値はそれぞれ 40dB とし、閾値を 2.2V とした。計測時間は 15 秒に設定した。測定は電圧が閾値を超える回数であるリング・ダウン・カウントのピークの出現する時間の平均を求めた。

### ③熱分解ガスクロマトグラフィーの概要

0.5 mg 程度の極微量の紙試料を金属製カップに採取し、これを 350℃ 程度の熱分解装置に導入し、ヘリウム気流中で熱分解することにより生成する分解物をオンラインでガスクロマトグラフ分析する。経年劣化した紙試料では、脱水単糖であるレボグルコセノンが生成し、パイログラム上に当該ピークが特徴的に観測されるので、その相対強度をもとに劣化度を評価することができる。

### (2)強化処理法の検証

強化処理の有効性は、処理前後の試験紙の劣化度を各種劣化度評価法で判定することで検証した。

強化処理の劣化抑制効果は、強化処理済みの試験紙を人工的に加速劣化させ、加速劣化前後の劣化度を各種劣化度評価法で判定することで検証した。

### ①強化剤（セルロース誘導体）を用いた強化処理

試験紙は自然に経年劣化した酸性上質紙を使用し、セルロース誘導体（CMC、MC、HPMC）を強化剤として塗布加工（スプレー塗布、テーブルコーター等）、その後加速劣化試験（ISO5630-1）を施し物性強度の比較を行った。また経年劣化試料を更に加速劣化試験を施し、セルロース誘導体を強化剤として塗布加工することにより物性強度に違いが出るかを検証した。

## ②ペーパースプリット法による強化処理

ローリングテストにより脆弱すぎる紙資料とされたものは、ハンドリングが不可能なため根本的な救済措置が必要となる。そこで一案として提案できるであろう技法がペーパースプリット法である。紙資料の欠損部をリーフキャスト等により補紙を施した後、紙の厚さ方向に剥がし、新たに補強するための芯紙を入れ、元に戻す手法である。毎葉で行うと効率が悪いとされ、今回は機械化する方法を検証した。

## 4. 研究成果

### (1)劣化度評価法

検証した手法を総括すると、ローリングテストはほぼ非破壊で実施でき、通常の物性試験では測定不可能なほど劣化の進んだ紙の劣化度評価に応用できる可能性を持つ。アコースティック・エミッションは最小限の破壊はあるものの、劣化度評価に有効であることが明らかになった。一方、最小限のサンプル量を必要とするが、熱分解分析法は単に劣化度評価法というだけでなく、これにより劣化機構の違いが解明できることが示唆された。

### ①ローリングテスト

ローリングテストでは、劣化がそれほど進行していない試料群では、サンプル間の差異は認められない。一方、耐折強さや引裂き強さの測定が不可能なほど劣化が進行した試料群において、サンプル間の劣化度の違いが顕著になる。従来用いられている紙の物性試験では差異が測定できなかった、脆弱化した紙試料群の劣化度評価に応用できる可能性がみえてきた。

### ②アコースティック・エミッション

1981年に抄造され、自然劣化した上質紙、並びに20世紀初頭以降に刊行され、自然劣化された国内図書を用いて、アコースティック・エミッションを用いた紙の劣化度測定を行い、劣化が進むほどリング・ダウン・カウンターのピークの出現が早くなる傾向があることを認めた。その結果、アコースティック・エミッションを用いた紙の物理的測定が自然劣化した紙の劣化度評価に極めて有効であることが示された。

### ③熱分解ガスクロマトグラフィー

一般に経年劣化した紙では、脱水単糖であるレボグルコセノンの生成が特徴的に観測されるので、紙の経年劣化にはセルロース分子鎖からの脱水反応が関与していることが示唆される。しかし、強制劣化した紙試料では、機械的強度等の低下にもかかわらず、本法によるレボグルコセノンの生成が顕著に

は認められない場合があり、劣化メカニズムが異なる可能性も考えられた。

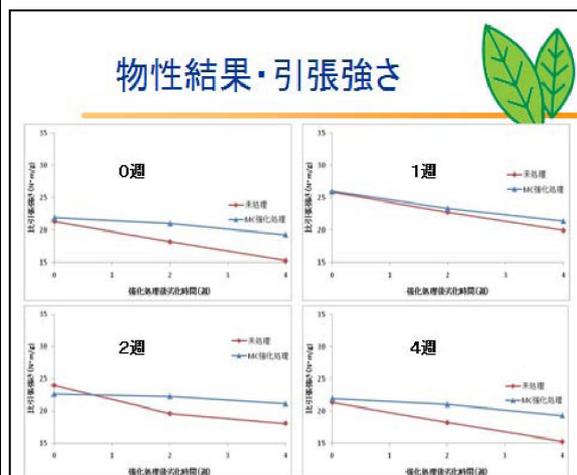
### (2)強化処理法

セルロース誘導体による強化処理は、劣化の進んでいない試料ほど、脱酸性化剤を併用した場合に劣化抑制効果を生ずる。すなわち状態のまだ良い酸性紙に対する、予防保存的措置としての意義が高いことが分かった。

ペーパースプリット法は、劣化の進行した試料に対しての補強効果が高く、また劣化抑制効果が大きいところから、対処療法という位置づけが明確になってきた。

### ①強化剤（セルロース誘導体）による強化処理の有効性

セルロース誘導体の中では、メチルセルロース MC が比較的安定した物性強化効果が認められた。加速劣化処理による物性試験の結果からも、その後の強度低下が押さえられることがわかった。特に引張強度やゼロスパン引張強度は効果が高かった。一方で白色度等の光学特性は強化処理により低下を招くことも分かった。



### ②ペーパースプリット法の原理の解明

機械化を前提にサポート材として使用する不織布の材質製法について検証し、レーヨン、ポリエステル混抄でかつ、スパンレース法が適していることが分かった。接着剤として用いるゼラチンの濃度は30%であり、25%を下回ると急に強度不足となることが判明した。物性強度の試験にはISO5630-3、ISO5630-5の加速劣化処理を用いたが、試料封入式ISO5630-5が、より迅速に結果がでることがわかった。その他、物性結果から芯紙の影響が大きく表れることも分かった。

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)

- ① Jin, H., Okayama, T., Ohtani, H., Influence of addition of bulking promoter on AKD-sizing performance, Journal of Wood Science, 56, 127-132 (2010), 査読有
- ② Kawanobe, S., Okayama, T., Estimating wastepaper pulp content in recycled paper by visual observation using a fluorescence microscope, Sen-i Gakkaishi, 66(2):43-50(2010), 査読有
- ③ 増田勝彦、正倉院文書料紙調査所見と現行の紙漉き技術との比較、正倉院紀要、第32号、85-95(2010)、査読無
- ④ 金海蘭、岡山隆之、低密度調整剤の添加による紙の低密度化と空隙構造の変化、繊維学会誌、65(5)、139-145(2009)、査読有
- ⑤ Ohtani, H., Komura, T., Sonoda, N., and Taguchi, Y. 'Evaluation of acidic paper deterioration in library materials by pyrolysis-gas chromatography' Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85, 460-464(2009)、査読有
- ⑥ 園田直子「図書・文書資料の保存：紙の劣化度評価と強化処理」、Proceedings of the 2008 Korea/Japan Joint Research Meeting on Conservation & Restoration of Paper, 1-22(2008)、査読無
- ⑦ 大谷肇「熱分解ガスクロマトグラフィーによる酸性紙の経年劣化度評価」、Proceedings of the 2008 Korea/Japan Joint Research Meeting on Conservation & Restoration of Paper, 55-63(2008)、査読無
- ⑧ Okayama, T., Sato, K., A New Method for the assessment of deteriorated paper documents, Edinburgh Conference Papers 2006, The Institute of Conservation, 219-226(2007)、査読有

[学会発表] (計26件)

- ① Seki, M., Taniguchi, K., Okayama, T., Sonoda, N., and Hidaka, S. 'Elucidating the

Principles of Paper Splitting', Conservation in Focus, The Institute of Conservation ICON Conference 2010, 2010年3月26日、Cardiff University, UK

- ② 金海蘭、岡山隆之、大谷肇、低密度調整剤添加紙のサイズ度とぬれ性の変化、第60回日本木材学会大会、2010年3月17日、宮崎市民プラザ(宮崎県)
- ③ 岡山隆之、東山遥香、松田司、古紙パルプを配合したコピー用紙の劣化挙動、第76回紙パルプ研究発表会、2009年7月1日、タワーホール船堀(東京都)
- ④ 金海蘭、岡山隆之、低密度調整剤の添加による紙シートの物性変化、第76回紙パルプ研究発表会、2009年6月30日、タワーホール船堀(東京都)
- ⑤ 関正純、園田直子、日高真吾、岡山隆之、谷ロー歩、ペーパーズプリットマシンプロトタイプの開発、文化財保存修復学会第31回大会、2009年6月14日、倉敷市芸文館(岡山県)
- ⑥ 岡山隆之、谷ロー歩、関正純、園田直子、日高真吾、ペーパーズプリットマシンプロトタイプによる強化、文化財保存修復学会第31回大会、2009年6月14日、倉敷市芸文館(岡山県)
- ⑦ カイン・カイン・ウィン、岡山隆之、加速劣化処理による竹パルプ繊維シートの劣化評価、文化財保存修復学会第31回大会、2009年6月13日、倉敷市芸文館(岡山県)
- ⑧ 増田勝彦、料紙加飾技法一打曇文様の表現と生成条件一、文化財保存修復学会第31回大会、2009年6月13日、倉敷市芸文館(岡山県)
- ⑨ Seki, M., Sonoda, N., Hidaka, S., Morita, T., and Okayama, T., 'A new technique for strengthening book papers through use of cellulose derivative, Advances in Paper conservation Research, 2009年3月23日, The British Library, London, U.K.
- ⑩ 香村知宏、大谷肇、岡山隆之、関正純、園田直子、酸性紙の加速劣化処理過程における劣化挙動の熱分解ガスクロマトグラフィーによる解析」、第39回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008年11月9日、名古屋大学(愛知県)

- ⑪ 園田直子、図書・文書資料の保存：紙の劣化度評価と強化処理、2008 Korea/Japan Joint Research Meeting on Conservation & Restoration of Paper、2008年10月14日、韓国・ソウル、東国大学校
- ⑫ 大谷肇、熱分解ガスクロマトグラフィーによる酸性紙の経年劣化度評価、2008 Korea/Japan Joint Research Meeting on Conservation & Restoration of Paper、2008年10月14日、韓国・ソウル、東国大学校
- ⑬ 岡山隆之、再生紙における古紙パルプ配合率の検証、第51回パルプ技術協会年次大会、2008年10月8日、名古屋国際会議場（愛知県）
- ⑭ 香村知宏、安井俊博、大谷肇、岡山隆之、園田直子、熱分解ガスクロマトグラフィーによる酸性紙の経年劣化の系統的解析評価、第69回分析化学討論会、2008年5月15日、名古屋国際会議場（愛知県）
- ⑮ 香村知宏、大谷肇、園田直子ら、熱分解ガスクロマトグラフィーによる酸性紙の経年劣化挙動の解析、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007年11月1日、三重大学（三重県）
- ⑯ Okayama, T.、Fukai, K.、Sonoda, N.、Morita, T.、‘Evaluation of Paper Deterioration - Application of Acoustic Emission Measurement Using Small Test Pieces’、IADA XI. Congress, Vienna, 2007年9月17-21日、University of Vienna, Austraria
- ⑰ 谷口一歩、岡山隆之、園田直子、経年図書資料の劣化度評価法の開発、マテリアライフ学会第18回研究発表会、2007年6月28日、名古屋市工業研究所（愛知県）
- ⑱ 園田直子、紙の若返りを考える—欧米における図書・文書資料の大量保存処理、東アジア近代史学会第12回研究大会 歴史資料セッション：東アジア近代史資料の現状と保存・修復の課題、2007年6月24日、東京大学駒場キャンパス（東京都）
- ⑲ 岡山隆之、小林里鶴、佐藤敬一、アコースティック・エミッション法による保存紙資料の劣化度評価、文化財保存修復学会第29回大会、2007年6月17日、静岡市民文化会館（静岡県）

- ⑳ 園田直子、日高真吾、和高智美、青木睦、金山正子、河村友佳子、橋本沙知、関正純、ローリングテストによる図書資料の劣化度評価法の開発、文化財保存修復学会第29回大会、2007年6月16日、静岡市民文化会館（静岡県）

〔図書〕（計3件）

- ① 園田直子編、岩田書院『紙と本の保存科学』2009年、216頁
- ② 園田直子編、人間文化研究総合推進事業・連携研究中間報告書『文化資源の高度活用有形文化資源の共同利用を推進するための資料管理基盤形成』、2008年、274頁

〔その他〕

国立民族学博物館ホームページ

<http://www.minpaku.ac.jp/research/sr/19200056.html>

## 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・文化資源研究センター・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・文化資源研究センター・准教授

研究者番号：40270772

岡山隆之 (OKAYAMA TAKAYUKI)

東京農工大学・大学院・共生科学技術研究院・教授

研究者番号：70134799

大谷肇 (OHTANI HAJIME)

名古屋工業大学・大学院・工学研究科・教授

研究者番号：50176921

### (3) 連携研究者

増田勝彦 (MASUDA KATSUHIKO)

昭和女子大学・大学院・生活機構研究科・教授

研究者番号：40099924

青木睦 (AOKI MUTSUMI)

国文学研究資料館・文学形成研究系・准教授

研究者番号：00260000  
金山 正子 (KANAYAMA MASAKO)  
(財)元興寺文化財研究所・研究部・研究員  
研究者番号：20311491

(4)研究協力者

関 正純 (SEKI MASAZUMI)  
高知県立紙産業技術センター・次長兼製紙  
技術課長

村本 聡子 (MURAMOTO SATOKO)  
国立国会図書館・収集書誌部資料保存課・  
保存企画係長

森田 恒之 (MORITA TSUNEYUKI)  
愛知県立芸術大学・客員教授  
国立民族学博物館・名誉教授  
研究者番号：10133612

大江 礼三郎 (OOE REIZABUROU)  
東京農工大学・名誉教授