

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：64401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24300307

研究課題名(和文)劣化の進んだ図書・文書資料の長期保存に向けた大量強化法の開発

研究課題名(英文)Mass Strengthening of Degraded Paper and Books for Archives and Libraries

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸性紙問題をテーマとする本研究では、大量強化処理法の開発と、脱酸性化処理法の改良の研究開発を行った。実践レベルでの紙資料の大量強化処理法の開発として、既存のフリース法の改良と、新たな可能性としてエレクトロスピンニング法の応用に取り組んだ。いずれの手法もナノ繊維の技術を用いることで、紙資料の強化処理に適用できる可能性が判明し、今後の応用が期待できる結果となった。国内で稼働している気相型の脱酸性化処理法の弱点克服のため、ジエタノールアミン法という新しい脱酸性化処理法を検証した。酸性紙の図書・文書資料の脱酸性化処理の実用化へと展開するにあたっては、温度と減圧のバランスにより解決できる目処がたった。

研究成果の概要(英文)：Research was carried out to develop practical methods for mass strengthening of degraded paper and books, and in conjunction with it, to overcome the drawbacks of the gas deacidification method currently used in Japan. The use of nano fibers technique revealed to be effective for the improvement of the existing strengthening method ('fleece' method) and for the application of electrospinning method as paper strengthening technique. Further application of these techniques can reasonably be expected. A new deacidification treatment called the diethanolamine method was investigated. Balance of temperature and the decompression conditions might be a solution for its applicability for the deacidification treatment of archival and library paper and books.

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 図書・文書資料

1. 研究開始当初の背景

19世紀半ば以降に造られた紙の多くは酸性紙であり、世界の図書館・文書館においては20世紀初頭にかけての紙保存資料の大半が危機に瀕している。日本では、1982年に酸性紙問題が初めて一般に紹介されて以降、紙資料の保存への意識が大きく変わった。

酸性紙研究にはこれまで一定の成果もたらされてはいるものの、保存科学や関連諸科学の連携による研究が継続して実施されてきたとは言いがたい。なかでも解決すべきは、実践レベルでの紙資料の大量強化処理の開発と、国内で稼働している気相型の脱酸性化処理法の弱点克服である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、日本の酸性紙研究における課題、(1)実践レベルでの紙資料の大量強化処理法の開発と、(2)国内で稼働している気相型の脱酸性化処理法の弱点克服に新たな展開を提示することにある。

研究遂行にあたっては、紙パルプ科学や化学分析の自然科学者と、文化財保存に携わる保存科学者と連携する。これは、研究開発や技術改良の成果を、自然科学的に検証したうえで、それらの手法が文化財保存に適用可能かまで、総合的に判断するためである。

3. 研究の方法

(1)実践レベルでの紙資料の大量強化処理法の開発：これまでに有効性が認められている既存の強化処理法の改良、新たな可能性の検証を行う。

フリース法は、脆弱化した紙資料の表面を繊維で覆うことで物理的に強化する手法で、既にドイツで実用化されている。そこで、まずはフリース法を科学的に検証した。つぎに、薄い繊維層であっても、表面を覆うことで文字情報が読みにくくなるという欠点の改良を目指し、通常の繊維ではなく、資料表面の凹凸よりも小さいナノ繊維を用いた強化処理として、フリース法の改善を検討する。

これまでの研究から、セルロース誘導体を強化剤として塗布する強化処理は、劣化の進行していない酸性紙に対する予防保存措置として効力を発するが、劣化が進行した紙では紙の硬化が問題となっていた。セルロース誘導体を、柔軟性を担保しながら紙表面に塗布(付着)させる手法として、エレクトロスピンニング法の応用に取り組む。

(2)国内で稼働している気相型の脱酸性化処理法の弱点克服：もとの紙が酸性紙で造られている場合、脆弱化した経年図書・文書には強化処理と同時に、脱酸性化処理を施す必要がある。日本で開発されたドライ・アンモニア・エチレン(DAE)法は、脱酸性化処理の中でも数少ない気相法(処理薬剤が気体で資料と作用する)である。気相法は液相法より

もインク、糊や装丁などの素材の変質を引き起こしにくい、薬剤が均一に紙資料に浸透しやすいという特長がある。しかしながら、DAE法は、爆発性や発ガン性の高い酸化エチレンガスの使用と、アンモニアガスによる紙の黄変という欠点をもつ。そこで、酸性物質の中和剤であるエタノールアミン類の一種ジエタノールアミン(DEA)を揮発させて酸性紙に直接付着させる、ジエタノールアミン(DEA)法を脱酸性化処理として利用する可能性を検証する。

4. 研究成果

(1)紙強化法の新たな可能性として、フリース法の改良と、エレクトロスピンニング法の応用開発に取り組んだ。紙の強度向上効果の判定のために、強化処理前後の紙の物理的性質を測定した。強化処理を施した紙は、ISO5630-5に準じ加速劣化(1日から数日間)させた。その後、紙の物理的性質を測定することで、処理の劣化抑制効果を判定した。物理的性質は、引張強さ、引裂強さ、耐折強さ、ゼロスパン、アコスチックエミッション等により検証した。

フリース法(図1)の科学的検証：フリース法を検証したところ、フリース層の厚さは坪量2g/m²程度であれば強化物性が最適であることが分かった。コウゾ繊維のパルプ化の工程における水洗浄(ヘミセルロースや微細繊維の除去)の有無や、和紙の繊維の種類(コウゾ、ミツマタ、ガンピ)による強化効果の違いはないことが確認できた。

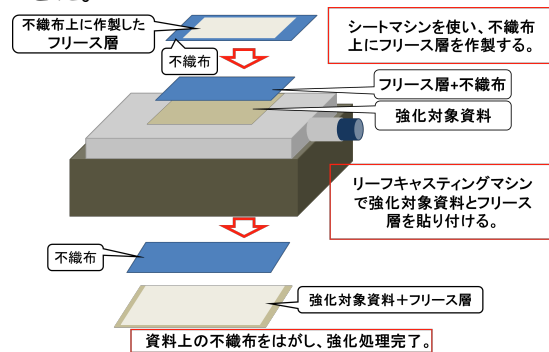


図1

フリース法の改良：フリース法では繊維を用いるかぎり、文字情報が見にくくなる、覆った繊維の分の厚さが増すという欠点は避けられない。そこで、通常の繊維を使用するのではなく、紙資料表面の凹凸より小さい、セルロースナノ繊維を紙表面に積層し強化するという、新たな手法の開発に着手した。強化処理後の紙厚は、6~10μm程度の増加であり、その後の加速劣化処理によっても維持されている。セルロースナノ繊維を用いたフリース法では、自然劣化

がかなり進んだ酸性紙（酸性上質紙 1981年製）での強度向上効果が確認できた。図2は繊維間結合強度指数であり、処理後（劣化0日目）に約2倍の強度上昇が認められる。劣化がある程度進んだ酸性紙（酸性連続伝票用紙 1999年製）では、劣化抑制効果が確認できた。図3は比引裂強さの測定結果であり、劣化0日目における強度向上効果はないが、加速劣化に伴う強度低下の程度が約55%減少しているのが分かる。

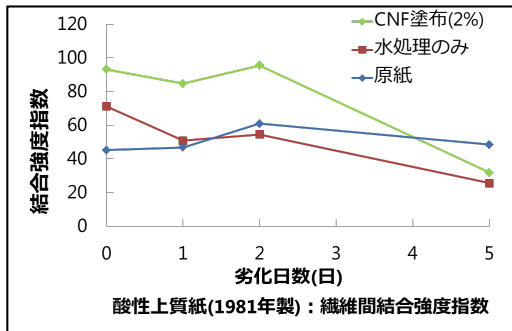


図2

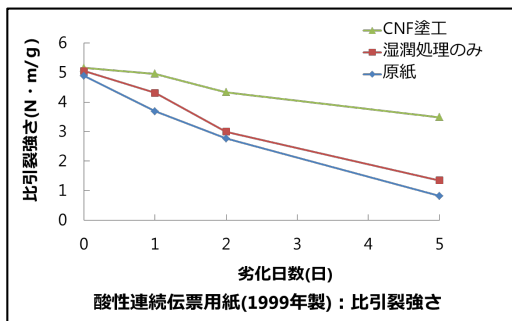


図3

エレクトロスピンニング法での紡糸条件：セルロース誘導体の高分子を、フィルム状あるいは小さな点状に塗布するのではなく、より柔軟性をもたせる塗布法として、エレクトロスピンニング法の紙強化処理への応用を検討した。エレクトロスピンニング法とは、静電気力により高分子溶液をナノ繊維化し、紙表面に積層させる手法である。図4の装置を用いて、紡糸条件を精査した結果、濃度4%水溶液、補修部電圧40kV、紡糸部電圧30kVを選定した。

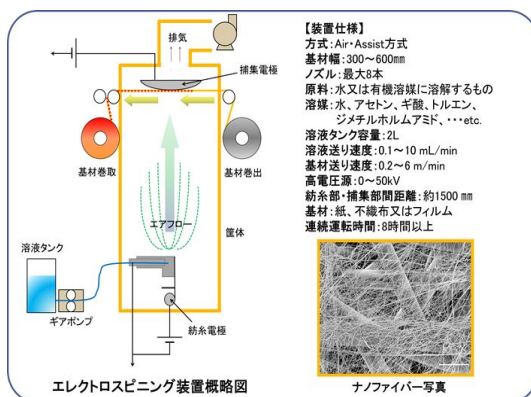


図4

セルロース誘導体によるエレクトロスピンニング処理：セルロース誘導体として、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を用いて紙資料の強化処理実験を行った。加速劣化処理前のエレクトロスピンニング処理紙の強度は、未処理紙と同程度であることから、エレクトロスピンニング法で紡糸したナノ繊維には、強度向上効果ではなく、劣化抑制効果があることが判明した。また、劣化抑制効果はセルロース誘導体の種類によりその程度が異なり、カルボキシメチルセルロース(CMC)の劣化抑制効果が最も高かった(図5)。抑制効果にはCMCの分子量と紙自体の水分量が影響していることが示唆された。

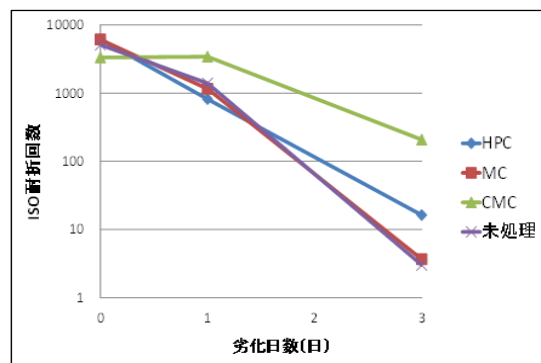
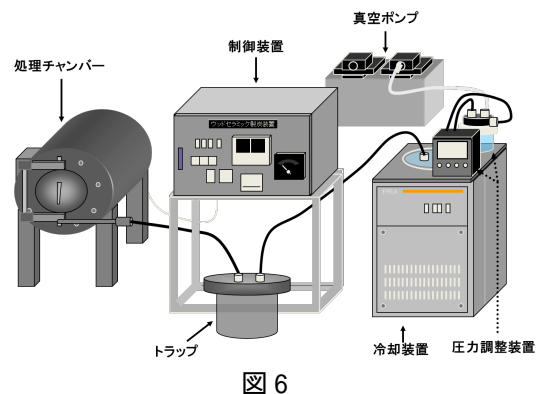


図5

を総合すると、フリース法とエレクトロスピンニング法、いずれの手法においてもナノ繊維の技術を用いることで、紙資料の強化処理あるいは劣化抑制処理に適用できる可能性が判明し、今後の応用が期待できる結果となった。

(2)ジエタノールアミン(DEA)を揮発させて酸性紙に直接付着させる、ジエタノールアミン(DEA)法の可能性を検討した(図6)。



DEAによる気相処理により、強度低下抑制効果と良好なpH上昇効果が認められた。最も高いpH上昇が認められたのが80-10hPaという処理条件であったため、酸性紙の図書・文書資料の脱酸性化処理の実用化へと展開するにあたり、これら諸条件(とくに加温条件)の緩和をさらに検討した。真空度を高め

ることで処理温度を低下させた(50 -1hPa)ところ、この処理条件でも強度低下を抑制、pH 上昇効果が認められた。これら一連の実験は広葉樹クラフトパルプ(LBKP)及び機械パルプ(MP)由来の紙で実施した。今後の課題としては針葉樹亜硫酸パルプ(NBSP)、MP、エスパルト、綿ぼろなどが混合されたパルプで構成された紙に対する効果を検討する。

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 8 件)

Kose, R., Yamaguchi, K., Okayama, T., Influence of Addition of Fine Cellulose Fibers on Physical Properties and Structure of Paper, *Sen'i Gakkaishi*, 査読有、71 巻、2015、85-90

Kose, R., Kimura, T., Kamal, M., A., A., Okayama, T., Recycling Effects on the Properties of Pulp Fiber Sheets Produced from Oil Palm Empty Fruit Bunch, *Sen'i Gakkaishi*, 査読有、70 巻、2014、259-264

Fu, Y., Kaho, K., Ohtani, H., Chen, Y., Pyrolysis Products of Lignin in Open and Sealed Vessels Studied by Py-GC-MS, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 査読有、34 巻、2014、1-7
DOI 10.1080/02773813.2013.799213

Sonoda, N., Research on the Conservation of Paper and Books and New Techniques for Evaluating Paper Deterioration, *Research on Paper and Papermaking- Proceedings of an International Workshop- (Senri Ethno- logical Studies)*, 査読有、85 巻、2013、1-10

Okayama, T., A New Method of Assessment of Deteriorated Paper Documents, *Research on Paper and Papermaking- Proceedings of an International Workshop- (Senri Ethno- logical Studies)*, 査読有、85 巻、2013、21-32

Ohtani, H., Evaluation of Acidic Paper Deterioration in Library Materials by Pyrolysis -Gas Chromatography, *Research on Paper and Papermaking- Proceedings of an International Workshop- (Senri Ethno- logical Studies)*, 査読有、85 巻、2013、11-19

Win, K. K., Okayama, T., Mass Deacidification Treatments of Acidic Bamboo Paper, *Sen'i Gakkaishi*, 査読有、68 巻、2012、143-148

Win, K. K., Ariyoshi, M., Seki, M., Okayama, T., Effect of Pulping Conditions on the Properties of Bamboo Paper, *Sen'i Gakkaishi*, 査読有、68 巻、2012、290-295

[学会発表](計 11 件)

門屋智恵美、岡山隆之、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劣化紙の強化処理、第 65 回日本木材学会大会、2015 年 3 月 16-18 日、タワーホール船堀(東京)

Tonoyama, M., Seki, M., Kiriyama, R., Okayama, T., Sonoda, N., Applicability of the Use of Electrospun Cellulose-derivative Nanofibers as Strengthening Agent for Paper Materials, ICOM-CC 17th Triennial Conference, 2014 年 9 月 15-19 日、メルボルン(オーストラリア)

Okayama, T., Tanimoto, K., Sonoda, N., Estimating the Extent of Deterioration of Old Book Papers by Acoustic Emission, ICOM-CC 17th Triennial Conference, 2014 年 9 月 15-19 日、メルボルン(オーストラリア)

殿山真央、関 正純、園田直子、桐山亮平、岡山隆之、劣化の進んだ酸性紙の強度に及ぼすエレクトロスピニング処理の効果、第 81 回紙パルプ研究発表会、2014 年 6 月 2-3 日、東京大学弥生講堂(東京)

渡辺友啓、小瀬亮太、岡山隆之、低密度調整剤とサイズ剤の併用添加による紙の物理的性質への影響、第 81 回紙パルプ研究発表会、2014 年 6 月 2-3 日、東京大学弥生講堂(東京)

Seki, M., Okayama, T., Sonoda, N., Applicability of Japanese Bast Fibers (kozo, mitshmata, gampi) as Strengthening Fibers for the fleece method', Cultural Heritage Conservation Science and Sustainable Development: Experience, Research, Innovation, International Conference in the Frame of the 50th anniversary of the Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, 2013 年 10 月 23-25 日、パリ(フランス)

成田厚志、岡山隆之、蛍光顕微鏡を用いたリサイクルパルプ繊維の特性化、第 63 回日本木材学会大会、2013 年 3 月 28 日、岩手大学(岩手)

大谷肇、熱分解 GC/MS および MALDI-MS ~天然有機物分析への応用、第 76 回北陸質量分析談話会(招待講演)、2012 年 12 月 1 日、富山大学(富山)

川口不比等、関正純、岡山隆之、フリース法による保存紙資料の強化、文化財保存修復学会第 34 回大会、2012 年 7 月 1 日、日本大学理学部(東京)

渡辺光正、岡山隆之、低密度調整剤を添加したリサイクルパルプ繊維シートのサイズ効果発現、紙パルプ技術協会第 79 回紙パルプ研究発表会、2012 年 6 月 19 日、タワーホール船堀(東京)

大淵順平、岡山隆之、リサイクルによるパルプ繊維引抜強さの変化、紙パルプ技術協会第 79 回紙パルプ研究発表会、2012 年 6

月 19 日、タワーホール船堀（東京）

〔図書〕（計 1 件）

Sonoda,N., Laroque,Cl., Jeong Hye-young and Chen Gang (eds), National Museum of Ethnology, Japan, *Research on Paper and Papermaking- Proceedings of an International Workshop-* (Senri Ethnological Studies 85), 2013,132p.

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：5 0 2 3 6 1 5 5

(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：4 0 2 7 0 7 7 2

岡山隆之 (OKAYAMA,Takayuki)
東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授
研究者番号：7 0 1 3 4 7 9 9

大谷肇 (OHTANI,Hajime)
名古屋工業大学・工学(系)研究科(金)研究院)・教授
研究者番号：5 0 1 7 6 9 2 1

(3)連携研究者

森田恒之 (MORITA,Tsuneyuki)
国立民族学博物館・名誉教授
研究者番号：1 0 1 3 3 6 1 2

(4)研究協力者

関正純 (SEKI,Masazumi)
高知県立紙産業技術センター・所長