

## ノート

## セルロースナノファイバーとセルロース誘導体による酸性紙の強化

村井 まどか\*<sup>1)</sup> 木下 稔夫\*<sup>2)</sup> 青木 繁夫\*<sup>3)</sup>

## Reinforcement of acid paper with cellulose nanofibers and cellulose derivatives

Madoka Murai\*<sup>1)</sup>, Toshio Kinoshita\*<sup>2)</sup>, Shigeo Aoki\*<sup>3)</sup>

キーワード: 酸性紙, セルロースナノファイバー, 強化処理

Keywords: Acid paper, Cellulose nanofiber, Reinforcement

## 1. はじめに

19世紀半ば以降に発行された書籍が茶色に変色し、ぼろぼろに崩れていく「酸性紙問題」は、世界各地の図書館や公文書館で深刻な問題として認識されている。インキのじみ止めとして、製紙工程で添加された硫酸ばん土（主成分は硫酸アルミニウム）が原因で酸性度が低くなり、紙の劣化が進行する<sup>(1)(2)</sup>。紙の保存のために、一般的には劣化抑制処理と強化処理が行われている。劣化抑制処理としては、アルカリ性物質を紙に定着させるブックキーパ法やドライ・アンモニア・酸化エチレン法などが開発されており、劣化速度を遅くして紙の寿命を延ばすことが可能となった<sup>(1)</sup>。一方、脆弱な酸性紙に対して強度を付与する強化処理に関しても様々な検討が行われているが、実用的な方法が見出されたわけではない。本研究では、透明性と強度が高いセルロースナノファイバーに着目し、酸性紙にコーティングすることによって、酸性紙を強化する効果を検討した。

## 2. 実験方法

2.1 試料 1899年にパリで刊行された書籍の自然劣化した酸性紙を供試した。“LesContemporains, etudes et portraits litteraires”の書籍を用い、(株)プリザーベーション・テクノロジー・ジャパンから提供を受けた。強化処理には以下の材料を選定し、セルロースナノファイバーと紙の接着などに使用されているセルロース誘導体3種類を用いた。

- (1) セルロースナノファイバー (CNF, 長繊維工業材料用 BiNF-i-s セルロース WMa-10002, (株)スギノマシン) の 0.4w/v(%)水分散液
- (2) ハイドロプロキシセルロース (HPC, 商品名クルーセル G) の 0.5w/v(%)水分散液
- (3) カルボキシメチルセルロースナノファイバー (CMC, BiNF-i-sCMC TMa-10002, (株)スギノマシン) の 0.5w/v(%)

水分散液

(4) メチルセルロース (MC) の 0.5w/v(%)水分散液

強化処理の仕様を表1に示す。それぞれの強化材料を単体で処理した場合とセルロースナノファイバーとセルロース誘導体を併用した場合の相乗効果について検討した。書籍から切り離した酸性紙に強化材料を刷毛で均一に塗布した後、常温で乾燥した。複数回塗布する場合は、乾燥させた後に次の塗布を行った。

表 1. 強化処理の仕様

試料	仕様
blank	未処理
CNF	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布
HPC	0.5w/v(%)HPC 水分散液両面 1 回塗布
CNF+HPC	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布後 0.5w/v(%)HPC 水分散液両面 1 回塗布
CMC	0.5w/v(%)CMC 水分散液両面 1 回塗布
CNF+CMC	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布後 0.5w/v(%)CMC 両面 1 回塗布
MC	0.5w/v(%)MC 水分散液両面を 1 回塗布
CNF+MC	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布後 0.5w/v(%)MC 水分散液両面 1 回塗布

2.2 強度試験 試験片の比引張強さを評価した。強化処理後の酸性紙の長期保存が可能かを確認するために、加速劣化試験後の比引張り強さも評価した。加速劣化試験は ISO 5630-5 に従って、ガラス管に幅 10 mm に切断した試験片を入れ密封した状態で、恒温槽で 100°C±2°C の処理を 10 日間行った。引張試験は試験片をスパン 60 mm, クロスヘッド速度 10 mm/min で行った。引張試験にはオートグラフ (AG-10TD, 島津製作所) を用いた。

## 3. 結果

図1に厚さ測定の結果を示す。強化処理後も本を閉じるためには、処理後に厚くならないことが望ましい。Dunnettの多重比較検定より、CNF, HPC, CNF+HPC, CMCの強化材料を塗布した試料は、blankと比較して厚くなる傾向が、有

事業名 平成 26 年度 共同研究

\*1) 表面・化学技術グループ

\*2) 技術開発支援部

\*3) (独) 東京文化財研究所名誉研究員

意水準 5%で認められた。中でも CNF+HPC が最も厚く、blank に比べ 10  $\mu\text{m}$  以上増加した。

図 2 に比引張強さの結果を示す。Tukey-Kramer の多重比較検定を用いて加速劣化試験前の試料の比引張り強さを比較した。CNF+MC 以外は blank に比べ引張強さが大きく増加し、処理の効果が認められた。CNF 単体と MC 単体の塗布はいずれも補強効果が認められたが、CNF+MC では blank の比引張強さと変わらず補強効果が認められなかった。CNF と MC は相性が悪かったため、強度が増加しなかったと推測される。CNF+MC 以外の強化材料の間では有意な差は認められず、また、単体の場合と併用した場合の間にも有意な関係はなく、セルロースナノファイバーとセルロース誘導体の併用による相乗効果は認められなかった。

加速劣化試験前後の比引張り強さを t 検定により比較した。劣化試験後の blank の比引張強さは加速劣化試験前の試験片に比べ低下したが、他の強化した材料では HPC を除いて、加速劣化試験前後で有意な差は認められなかった。このことから、HPC を除いて、今回検討した強化材料には、初期の強度を増加させるだけでなく、劣化による強度低下の進行を遅らせる効果があると示唆される。

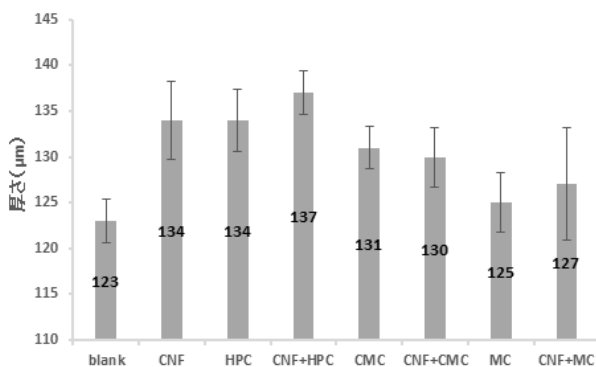


図 1. 酸性紙および強化処理後の酸性紙の厚さ

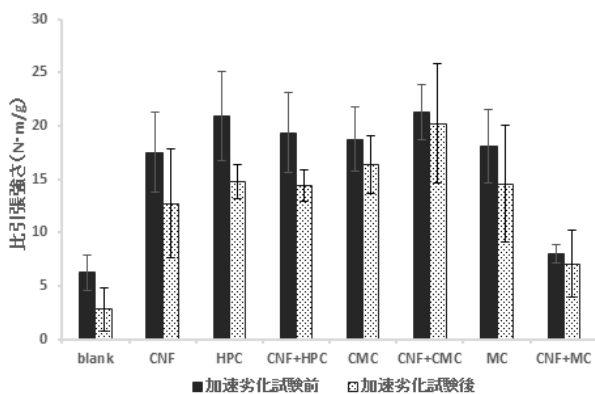
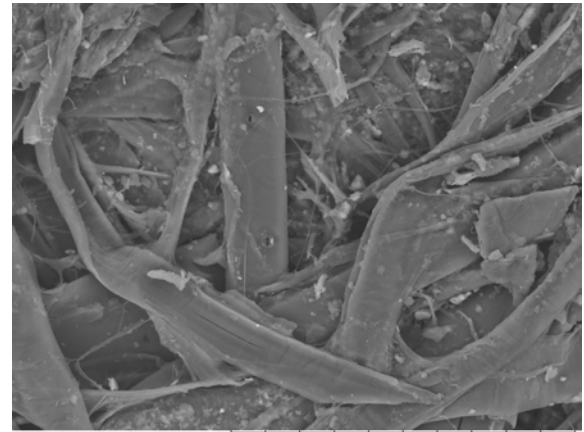


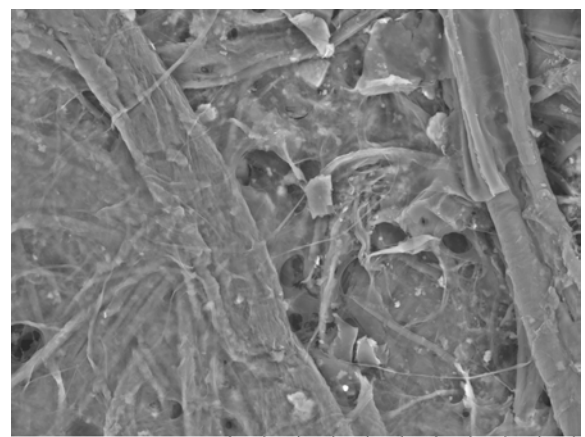
図 2. 酸性紙および強化処理後の比引張強さ

図 3 に blank である酸性紙と CNF を塗布した表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。CNF の処理により、パルプ繊維の間に CNF が充填していることが見てとれた。このパルプ



(a) blank

100  $\mu\text{m}$



(b) CNF

100  $\mu\text{m}$

図 3. 試料表面の電子顕微鏡写真

繊維間の充填により、blank よりも引張強さが大きくなったと推察される。

#### 4. まとめ

本研究は、脆弱した酸性紙を強化することを目的に行った。セルロースナノファイバーとセルロース誘導体を単体あるいは併用して塗布することにより、酸性紙の補強効果があることを見出した。また、補強効果だけでなく、劣化による強度低下の進行を遅らせる効果もあることがわかった。

今回の試験結果から、セルロースナノファイバー単体の処理だけでも脆弱した酸性紙を強化する効果が十分に得られると考えられる。今後はさらに効果的な処理方法を見出すために、セルロースナノファイバーの種類や塗布方法、乾燥方法を検討し、耐折性なども評価する予定である。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日再受付)

#### 文 献

- (1) 岡山隆之:「酸性紙の劣化と劣化抑制処理」, 繊維と工業, Vol.53, No.12, pp.407-411 (1997)
- (2) 国立国会図書館収集書誌部:「平成 21 年度国立国会図書館における大量脱酸性化処理に関する試行結果報告」(2009)