

博士学位論文【要約】

楮紙の湿潤引張強さに関する研究

The Study on Wet Tensile Strength of *Kozo* Sheet (Japanese Paper)

2019 年度

東京藝術大学大学院 美術研究科
文化財保存学専攻 保存科学研究領域
文化財測定学講座

韓 知佑

Han, Zhiyou

(1317940)

主査 稲葉政満 教授(文化財測定学)
副査 桐野文良 教授(美術工芸材料学)
副査 荒井 経 教授(保存修復日本画)
副査 塚田全彦 准教授(美術工芸材料学)

目次

第1章 緒論	1
1.1 肌裏紙としての薄美濃紙	1
1.2 和紙製造における自然科学的研究の必要性.....	2
1.3 抄紙方法の薄美濃紙の紙質への影響に関する既往の研究.....	2
1.4 柔細胞の紙の強度への影響	5
1.5 ヘミセルロースの紙の強度への影響	8
1.5.1 ヘミセルロースの種類	8
1.5.2 煮熟によるヘミセルロースの変化	9
1.5.3 煮熟剤の違いによる楮パルプ中のヘミセルロース含有量の違い.....	10
1.5.4 ヘミセルロースの紙の強度に及ぼす影響	11
1.6 研究目的	12
1.7 論文の構成	12
第2章 薄美濃紙の湿潤引張強さへの抄紙方法の影響	15
2.1 はじめに	15
2.2 実験	15
2.2.1 研究試料	15
2.2.2 試料の採取と調湿	15
2.2.3 フィンチ法による湿潤引張強さの測定	16
2.3 結果と考察	18
2.3.1 フィンチ法による湿潤引張強さの試験条件の検討	18
2.3.1.1 浸漬時間.....	18
2.3.1.2 引張速度	18
2.3.1.3 溶液の交換頻度	19
2.3.1.4 アルカリ水溶液濃度の検討	19
2.3.1.5 試験紙の採取方法	21
2.3.2 薄美濃紙抄紙方法の影響.....	22
2.3.3 抄紙順の影響.....	24
2.4 まとめ.....	27
第3章 煮熟強さの影響	29
3.1 はじめに.....	29

3.2 実験.....	29
3.2.1 試料.....	29
3.2.1.1 長谷川製薄美濃紙.....	29
3.2.1.2 楮シート.....	30
3.2.2 フィンチ法による引張湿潤強さの測定.....	32
3.2.3 柔細胞含有率.....	32
3.3 結果と考察.....	33
3.3.1 薄美濃紙.....	33
3.3.1.1 湿潤引張強さ.....	33
3.3.1.2 柔細胞含有率.....	33
3.3.2 同一アルカリ濃度で煮熟時間のみを変えて製造した楮紙.....	35
3.3.2.1 パルプ収率.....	35
3.3.2.2 湿潤引張強さ.....	36
3.3.2.3 柔細胞含有率.....	38
3.3.3 同一煮熟時間でアルカリ濃度のみを変えて製造した楮紙.....	40
3.3.3.1 パルプ収率.....	40
3.3.3.2 湿潤引張強さ.....	40
3.3.3.3 柔細胞含有率.....	41
3.4 まとめ.....	44
第4章 柔細胞含有率の影響.....	45
4.1 はじめに.....	45
4.2 実験.....	45
4.2.1 ふるい分け試験機の柔細胞分離用スクリーンの選択.....	45
4.2.2 試料.....	46
4.2.3 柔細胞含有率.....	48
4.2.4 シートの湿潤引張試験.....	48
4.3 結果と考察.....	49
4.3.1 ふるい分けに用いるスクリーンの目開きの検討.....	49
4.3.2 柔細胞含有率.....	52
4.3.3 柔細胞含有率との湿潤引張強さとの関係.....	54
4.4 まとめ.....	56

第5章 ヘミセルロースの影響	57
5.1 はじめに	57
5.2 実験	57
5.2.1 試料	57
5.2.1.1 薄美濃紙試料及び同一煮熟剤で煮熟時間とアルカリ濃度を変えた試料	57
5.2.1.2 同一煮熟条件でグルクロノキシラン含有率が異なる試料	58
5.2.1.1 グルクロノキシランの単離と精製	58
5.2.1.2 グルクロノキシランの吸着処理	58
5.2.2 湿潤引張強さ	59
5.2.3 中性糖分析	59
5.3 結果と考察	61
5.3.1 薄美濃紙	61
5.3.2 グルコノキシランを添着させた楮シートの湿潤引張強さの変化	62
5.4 まとめ	64
第6章 総括	65
6.1 研究目的	65
6.2 抄紙方法の湿潤引張強さへの影響	65
6.3 煮熟強さの紙の湿潤引張強さへの影響	65
6.4 柔細胞含有率の湿潤引張強さへの影響	66
6.5 ヘミセルロース含有率の湿潤引張強さへの影響	66
6.6 まとめ	66
6.7 本研究の保存科学の意義	66
謝辞	68
研究業績一覧	69
付録	70
付録1 手漉き楮シートの作製	70
付録2 柔細胞含有率の算出方法	72

第1章 緒論

1.1 肌裏紙としての薄美濃紙

掛軸は本紙を保護するため、裏側から紙を何層も貼重ねて仕立てられている。この裏打には、各層の役割に応じて紙や接着剤(糊)が選択されている¹⁾。Fig.1-1 に示すように、本紙(書画などが描かれている基底材の紙あるいは絹)の裏打は「肌裏」と呼ばれ、薄美濃紙が用いられることが多い。これは、薄美濃紙が、横揺りを加えた製法により縦横の強度比にバランスが取れた楮紙であることによる。新しく使用される肌裏紙の色調は、本紙の風合いに合わせて、染められることがあり、この際には紙の湿潤状態の強度が高いことが求められている。

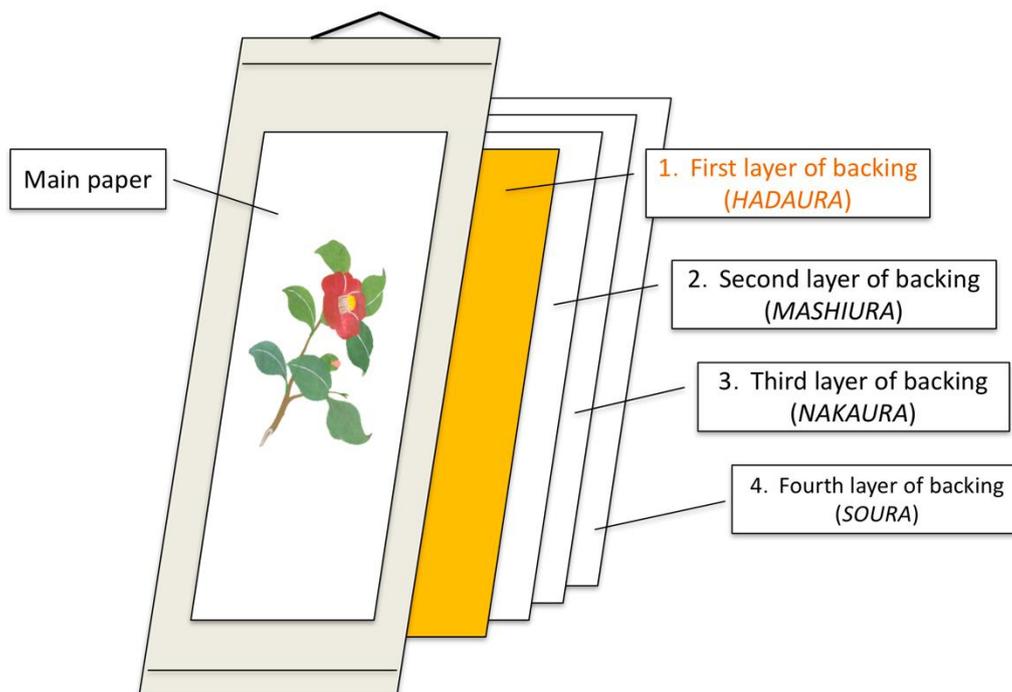


Fig. 1-1 The diagram of lining structure

1.2 和紙製造における自然科学的研究の必要性

岐阜県美濃市長谷川和紙工場の抄紙職人である長谷川聡は、薄美濃紙の湿潤引張強さに関する科学研究費を開始する時(2012年)に、次のような一文を寄せている²⁾。

文化財本紙を直接保護する肌裏紙に、薄手の美濃紙など楮紙が頻繁に使用されている…和紙工場の薄美濃紙の生産を始めた20年前には、美濃地域でも肌裏紙に使用されるような薄美濃紙の生産する業者は10戸ほどあったように記憶している。しかし、現在は薄美濃紙を主力としている生産者は3戸にすぎず、その生産量を以前と比較した場合、産地全体でもおよそ2割程度にまで減少していると推測される…これらの状況は、修理に携わる技術者にとって、選択する紙の種類と数量が徐々に減少していることを意味している。この選択肢の減少は、紙の数量のみならず、品質や安定性も含めて将来に向けての肌裏紙の安定した確保が困難になりつつあることを意味していると考えられる…紙を使用する際の不具合や、フォクシングなどの保管中のトラブルなど未だに解明されていない点が残っていることも事実である。これらの製法に関して不明な点や、品質および安定性などに関して懸念される点などが残っていることは、新規の紙の生産者や長期的に紙を確保しようとする流通業者らの活動を停滞させる要因となっている。

その現状を改変し、より高品質の和紙を世界に提供するため、紙の原材料や製法と、肌裏紙としての使い勝手や紙の安定性との相関について、客観的なデータをもとに生産者と修理技術者および研究者らが多角的な考察を加えるなどの科学研究を行うことは、今後の安定した肌裏紙の生産活動に対して必要になるので、次節の研究が開始された。

1.3 抄紙方法の薄美濃紙の紙質への影響に関する既往の研究

肌裏紙はしばしば染色液および媒染液を用いて染色され、本紙に貼り付けるために糊が塗布される。染色時に不可逆的に伸びたり、破れたりせず、糊の塗布時にも破れたり、ももけ(繊維が紙面から浮く)たりしないことが、肌裏紙の使い勝手の良さとなる。そこで、稲葉らはその第一段階として、同一原材料を使用した上で、漉手と抄紙法を変えることにより、肌裏紙としての使い勝手にどのような違いが見いだされるのか、また各種のデータと紙を使用する技術者の感覚との間にどのような相関が認められるのかを明らかにすることを目的として研究を行い、以下のような結果を報告している³⁾。

岐阜県美濃市長谷川和紙工場で那須楮白皮をソーダ灰(炭酸ナトリウム)で煮熟して Table 1-1 に示す試料を2013年に調製した。試料 N3 に関しては通常通り抄紙した N3(H)(十文字漉きと言われる横揺りも入れる美濃紙の抄紙法)、縦揺りのみで抄紙した N3(T)、この原料を袋洗いして柔細胞

や微細繊維を除いて抄紙した N3(F)を調製した。いずれも長谷川聡が抄紙した。試料 N3(B)は試料 N3(H)と同一原料で経験年数3年程度の初心者が抄紙した。また、試料 Top3は楮枝の先端部のみ
の皮を用いて、試料 N3と同一の方法で煮熟し長谷川聡が抄紙した。

これらの試料との比較のために、名人と言われた古田行三(1922-1994)が製作した薄美濃紙である
試料 Fu を用いた。この紙の煮熟条件は不明であるが、柳橋が調査した時点ではソーダ灰12-13%(皮
に対する重量比)で、沸騰後1時間煮熟し、その後2-4時間釜中に放置している。

装演師(紙本の国宝などの修理技術者)がアルカリ性の灰汁を用いて試料を媒染し、そのときの紙の染
色作業性(破れ易さおよび伸び易さ)を良好 2 ポイント、やや問題あり 1 ポイント、問題あり 0 ポイントとし
て、その平均値をとって染色作業性の官能評価値とした。そして、この官能評価値を、江前敏晴と染谷汐
織が紙試料の透過光のムラから求めた紙中での繊維の分散状態である地合⁴⁾(この数値が大きくなると
地合が悪いことを意味する)との相関を見ている(Fig.1-2)。その結果は Fig.1-2 の右上に位置する古田
製(Fu)が一番良好であり、同時期に煮熟して抄紙した N3試料では縦揺りのみで漉いた(N3(T))の官能
評価が高く、初心者が製作した試料(N3(B))の地合が一番悪く、染色作業性の官能評価値も低かった。
N3(T)の評価が高かったのは染色するときに縦方向に吊るしたためと考えられる。製作者が簀桁を揺らす
縦方向に繊維が配向するため、縦方向に強度が大きくなったためである。また、配向時に繊維にせん断
力が加わって繊維分散性が向上し地合も良好になったと考えられる。袋洗い試料(N3(F))は未洗浄試料
(N3(H))より評価は低かった。繊維間の結合を作る微細繊維や柔細胞が袋洗いにより消失したためであ
ると考えられる。枝の先端部の楮皮から漉いた楮紙(Top3)は繊維が短いため、非常に地合が良くなる傾
向は洋紙と同様であったが、繊維が短いため染色作業性は低くなる傾向を示し、その官能評価値は袋洗
い試料とほぼ同等である。

Table 1-1 Samples of *usu-mino-gami* (Japanese kozo paper)

Sample *	Production year	Weight ratio of soda ash to bark/%	Cooking time /min	Duration before washing / h	Grammage /g•m ⁻²	Thickness / μm	Density / g•cm ⁻³
N3(H)	2013	13	120	12	9.9 ± 0.7	59 ± 3	0.17 ± 0.02
N3(T)					10.3 ± 0.6	57 ± 3	0.18 ± 0.02
N3(B)					8.2 ± 0.3	47 ± 6	0.17 ± 0.01
N3(F)					8.9 ± 0.5	65 ± 5	0.14 ± 0.01
Top3**					8.8 ± 0.5	52 ± 3	0.17 ± 0.01
Fu	Before 1994	(12-13)***	(60)	2-4	9.8 ± 0.8	48 ± 4	0.20 ± 0.02

* Fu was prepared by Mr. Kozo Furuta, one of the best *Usu-mino-gami* craftsmen ever

N3(B) was prepared by a beginner.

Remaining samples were prepared by Mr. Satoshi Hasegawa.

N3(T) was prepared by shaking only back and forth.

N3(F) was prepared from a washed pulp (N3) in a cloth bag (*Fukuroara*) with water before sheet preparation.

** Top3 was made from bark from a top portion of kozo branches.

*** According to the survey of Yagihashi⁵⁾

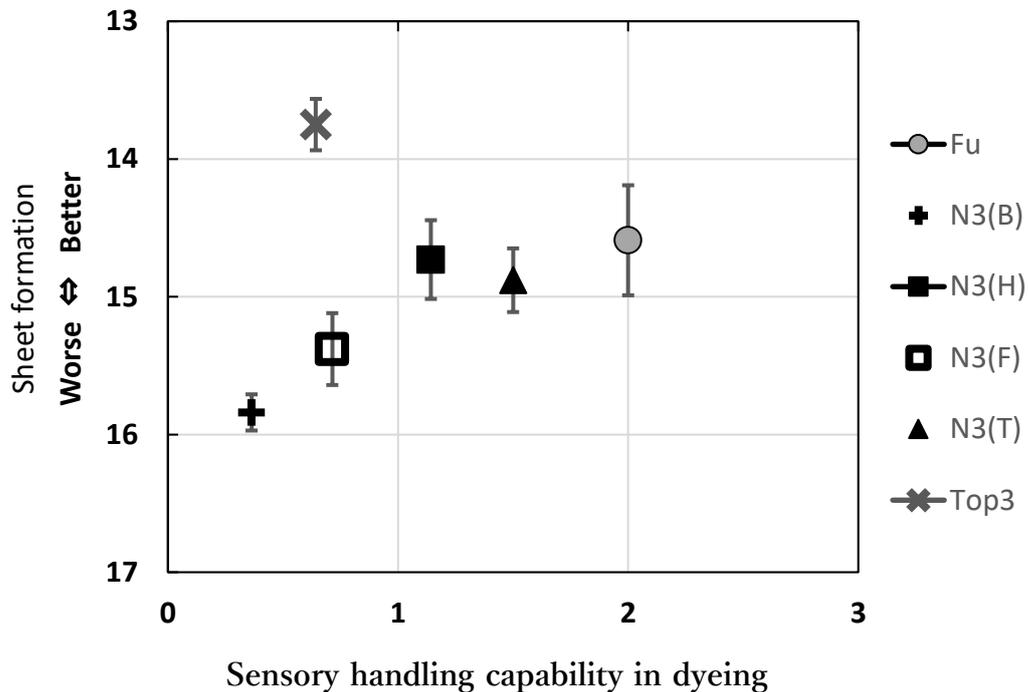


Fig. 1-2 Relationship between score of working capability in dyeing and sheet formation of *usu-mino-gami* (Inaba et al.³⁾)

1.4 柔細胞の紙の強度への影響

和紙の原料中の主要な組織は繊維と柔細胞である。常圧下で煮熟した楮パルプには多量の柔細胞が含まれている。楮皮を煮熟して、軽く解繊したのちに、C 染色液で発色させ、顕微鏡で柔細胞の固まりを写したのが Fig. 1-3 である。

森本⁶⁾は今井と石川⁷⁾の報告をもとに

靱皮植物繊維の柔細胞は長円型のかなり大きいものと比較的小型で円形に近いものの2種類があり、ランダムに配列したフィブリルを持ち、 α -セルロース含有量は約60%と高く、しかもヘミセルロースに富むことが三楮の場合について知られており、雁皮、楮の場合も同様であるとみられる。

このように、柔細胞は特に木本性靱皮植物の場合、パルプ化した後もヘミセルロースに富むために接着性が良く、乾燥により潰れて皮膜状になり広い面積を取ることができ、 α -セルロース含量も多く、しかもランダムだがフィブリル構造を持つために皮膜の機械的強度は高いことが考えられる。

としている。

Fig. 1-4 に楮紙の走査電子顕微鏡写真を示す、柔細胞が繊維間に膜を形成して、繊維間結合部が強固に補強されている。

今井と石川⁷⁾は、三極パルプから、目開き 420 μm (40 メッシュ) のふるいにより柔細胞と繊維を分離し、柔細胞含有量を 0 から 50% まで変化させて繊維と混合してシートを作製し、その物性を測定し、柔細胞が多いほど強度は増す傾向を示すが、耐折強さ (folding endurance)、破裂強さ (bursting strength) および比引裂強さ (tearing index) については極大値が存在するが、比引張強さ (tensile index) には極大値はないことを報告している。得られた結果を Table 1-2 に示す。

Table 1-2 Relationship with amount of parenchyma cell and strength of *mitsumata* sheet
(Imai and Ishikawa⁷⁾)

Ratio of parenchyma cell / %	0	2.5	5	10	25	50
Tensile index / $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$	3.58	3.53	3.97	4.65	5.62	6.62
Fold number	16	62	206	728	1233	828
Burst strength/ kPa	2.04	2.40	2.49	4.10	4.50	4.24
Tear index / $\text{mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	138	146	170	2556	136	56

今井と石川⁷⁾は煮熟条件の柔細胞含有量への影響に関して、三極の場合柔細胞数を未処理の場合を 100 とすれば、1% の NaOH 溶液条件で温度が 100°C から 150°C まで上がるとともに柔細胞量が 55 から 21 に減り、煮熟時間 60 分一定で NaOH 濃度が 2% から 30% まで増えると柔細胞量が 76 から 36 まで著しく減少し、常圧蒸解では NaOH 5% の場合では 30 分で 66 となるが、180 分でも 57 と初期の減少は大きい、その後はあまり変化しないことを報告している。

楮紙について遠藤⁸⁾は、薄美濃紙には非繊維細胞 (特に柔細胞) 類などが紙中に残っており、これは繊維同士の接着剤としての動きをするため、多く残れば紙の引張強度が強くなると述べているが、定量的なデータは提示していない。

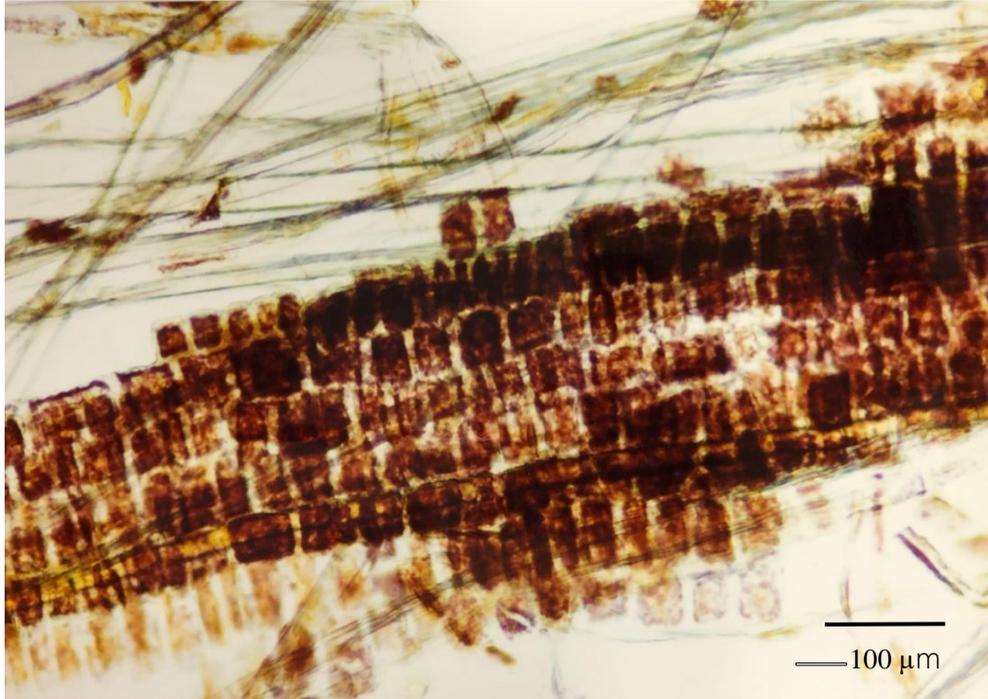


Fig. 1-3 Photomicrograph of parenchyma cell of *kozo* (by M. Inaba)

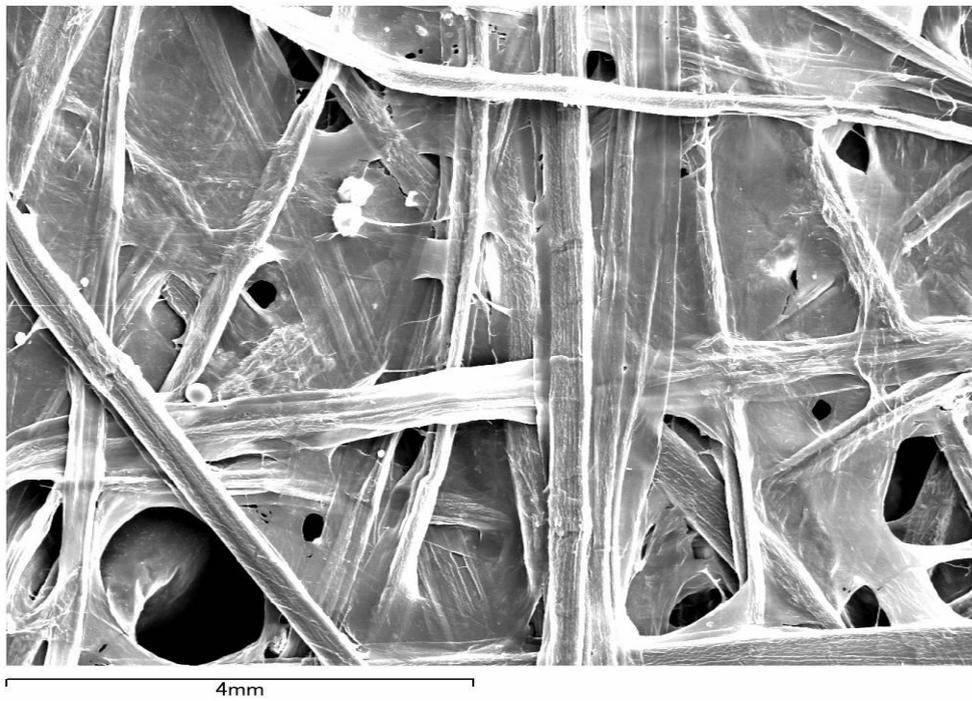


Fig. 1-4 Scanning electron micrograph of *kozo* sheet

1.5 ヘミセルロースの紙の強度への影響

1.5.1 ヘミセルロースの種類

森本⁸⁾によれば、ヘミセルロースのヘミ(hemi)は半分を意味し、当初セルロースが生成する中間段階の物質と考えられていた。1891年にE.Schulzeにより、希アルカリによる加熱でも溶解する物質に対する総称として命名されている⁹⁾。ヘミセルロースは製紙工学においては、セルロース繊維の膨潤及び繊維間結合の生成に係わるものが特に重要である。

Fig.1-5に広葉樹の化学組成成分を示す。石井¹⁰⁾によれば、楮などの広葉樹の木質部には20～30%前後のヘミセルロースを含み、そのうちの80%～90%がO-アセチル-4-O-メチルグルクロノキシラン(以下グルクロノキシラン)である¹²⁾。この多糖は β -(1→4)結合したD-キシロース残基から構成されており(Fig.1-6 (a))、4-O-メチルグルクロン酸がキシロース10個に1個の割合で置換されており、キシロース10個あたり3.5～7個のアセチル基がある¹¹⁾。平均重合度は150～200である。

次いで広葉樹に多く存在しているヘミセルロースはグルコマンナンである。D-グルコース残基とD-マンノース残基がランダムに β -(1→4)結合した直鎖状多糖である(Fig.1-6 (b))。グルコマンナンの平均重合度は70前後である。

細胞の一次壁にはキシログルカン(Fig.1-6 (c))が存在する。セルロース類似の主鎖にD-xyloseなどが側鎖として結合している。

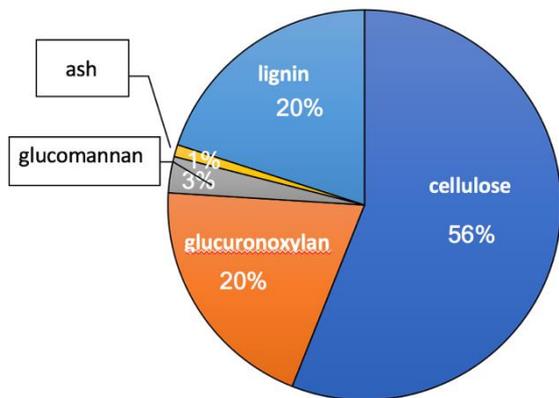
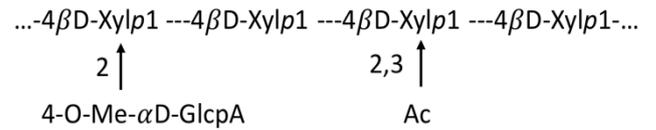
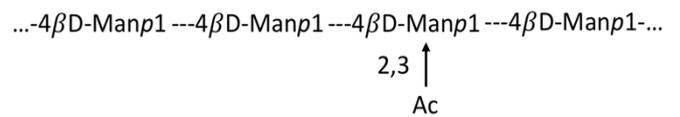


Fig. 1-5 Chemical composition of hardwood



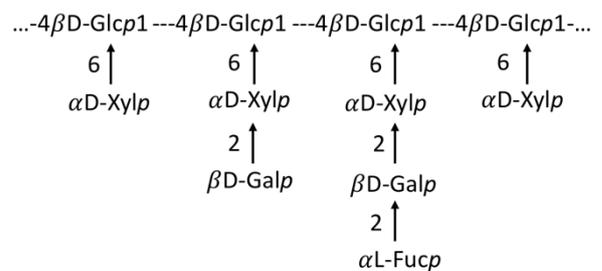
Xyl: Xylose GlcpA: Glucuronic acid Ac: Acetyl group

(a) Glucuronoxylan



Man: Mannose Ac: Acetyl group

(b) Glucomannan



Glc: Glucose Xyl: Xylose Gal: Galactose Fuc: Fucose

(c) Xyloglucan

Fig.1-6 Hemicellulose structure of hardwood

1.5.2 煮熟によるヘミセルロースの変化

木材中のヘミセルロースの一部は煮熟過程で分解・除去されてしまう。これは、Fig.1-7 を示すように、セルロースおよびヘミセルロースの1→4結合型多糖類がアルカリ処理時にその糖残基が還元性末端基から一つずつ脱離していくピーリング反応により、セルロースおよびヘミセルロースの重合度が低下するためである。セルロースでは元々の重合度が高いので、収率低下は起こすが、その重合度への影響は小さい。しかし、グルコマンナンの場合には、元々の重合度が70程度であり、ピーリング反応による重合度低下の寄与は大きく¹²⁾、低分子化することでグルコマンナンは煮熟中に失われやすい¹³⁾。

グルクロノキシランは140°C以下ではあまり分解されないが、これはC-2位に4-O-メチルグルクロン酸、C-2,3位にアセチル基がある残基でピーリング反応が止まるからである¹⁴⁾。

Danielsson¹⁵⁾は、グルクロノキシランは煮熟後期にアルカリ濃度が低下し、また温度が低下する時に繊維に再吸着すると報告している。Sverkerらは¹⁶⁾カバ材からのグルクロノキシランを針葉樹パルプに吸着させたところ、グルクロノキシランの重合度が高く、カルボキシル基量が多い方が繊維表面への吸着量が増加すると報告している。グルクロノキシランの吸着部位は繊維の外表面であることを Mitikka-Eklund¹⁷⁾が報告している。Danielssonらは蒸解初期にはパルプ中のキシラン量が顕著に低下し、煮熟液中のキシラン含有率が向上するが、一定時間後にパルプ中のキシラン量は少し回復し、その後一定となったが、煮熟液中のキシラン量は低下していくと報告している。

一次壁のキシログルカンも β -(1 \rightarrow 4)-D-グルカンが主鎖であるが、その大部分に α -D-キシロース残基が結合しているため、ピーリング反応はほとんど生じない。また、セルロースマイクロフィブリルと強い水素結合をしているため、4%水酸化カルシウムではほとんど抽出されない¹⁸⁾。

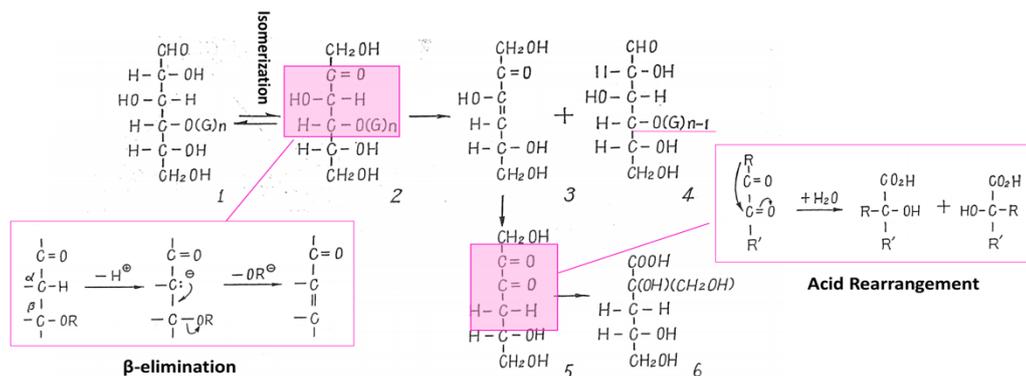


Fig.1-7 Peeling reactions of cellulose under alkaline conditions¹⁹⁾

1.5.3 煮熟剤の違いによる楮パルプ中のヘミセルロース含有量の違い

上田ら²⁰⁾は、同一の楮を木灰、ソーダ灰、石灰、及び苛性ソーダで煮熟し、その中性糖量、酸性糖量を分析している。木灰、ソーダ灰などのマイルドな煮熟剤で作製した紙のヘミセルロース量より、石灰、苛性ソーダのような強いアルカリ性の煮熟剤で煮熟したパルプから抄紙した紙のキシラン(ヘミセルロースの構成糖の主成分)含有量は3.3%から2.8%まで減少したと報告している。そして、マイルドな煮熟剤で作製した紙の方が強いと報告している。

1.5.4 ヘミセルロースの紙の強度に及ぼす影響

細胞壁中ではセルロースマイクロフィブリルの隙間にヘミセルロースとリグニンが充填されている (Fig.1-8)。

Robinson²¹⁾は「繊維間結合に及ぼすヘミセルロースの影響」をまとめており、ヘミセルロースは繊維壁の可塑性を増し、繊維表面のコンフォーマビリティを良くし、運動し易く、グルクロノキシランはウロン酸基を有するため、セルロース表面よりも単位面積あたりの水素結合を増加させる効果があり、これらの結果繊維間内結合を高めると報告している。Schonberg²²⁾もヘミセルロースはセルロースよりも末端基が多いことにより水分子とのアクセシビリティが高く²³⁾、あるいは化学パルプ中のヘミセルロースが繊維間結合材として働くため、シートの引張強さ、引裂強さ、破裂強さに寄与する^{24, 25)}ことを示している。Sverkerらは²⁶⁾グルクロノキシランを添加して繊維表面へ吸着させると引張強さが高くなるが、繊維内部のグルクロノキシランは引張強さにも引裂強さにも寄与しないと報告している。Banら²⁷⁾は、紙の引張強さと繊維中のヘミセルロース含有量との関係よりも、煮熟による、セルロースやヘミセルロースの受ける損傷の方が紙質への影響が大きいと述べている。パルプから、グルクロノキシランを抽出し、あるいは抽出したグルクロノキシランを元のパルプに添加して吸着させて、抄紙した紙の強さは、グルクロノキシランを再吸着させた紙の引張強さが20%~25%増加しているとの報告²⁸⁾もある。

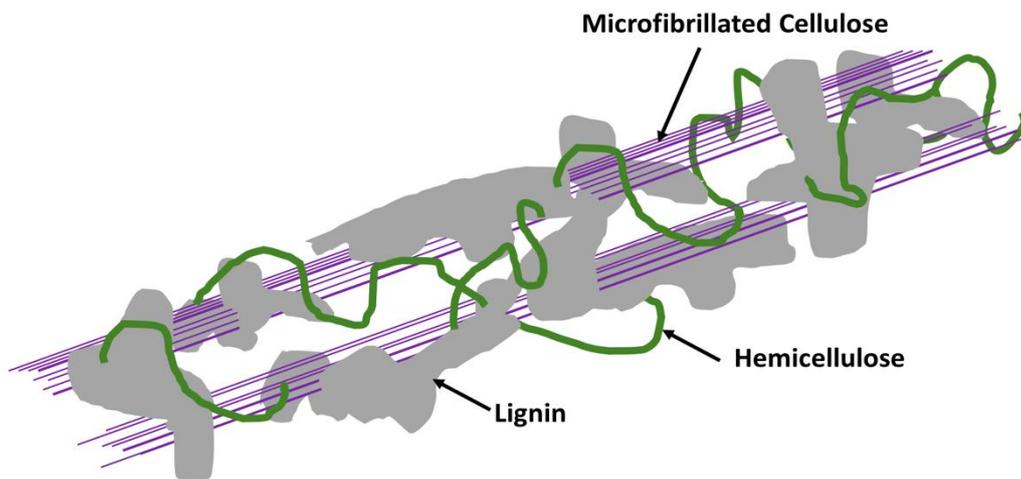


Fig. 1-8 The structure of wood material cell wall composition (referenced by Fukushima²⁹⁾)

1.6 研究目的

掛け軸などを仕立てる場合には本紙は肌裏紙によって支えられる。この肌裏紙には楮紙の一種である薄美濃紙がよく用いられる。文化財を修理する際に、新しく使用される肌裏紙は、本紙の風合いに合わせて、適切な色に染められることがある。しかし、灰汁媒染のようなアルカリ性溶液を用いる場合に、現代の薄美濃紙は以前のものとは比べて湿潤引張強さが低下している問題があり、その理由もまだ不明である。そこで、楮紙の湿潤引張強さに影響を及ぼす要因を解明し、より湿潤引張強さの高い楮紙を製造することを目指すことを研究の目的とした。

1.7 論文の構成

第1章では、緒論として研究背景、既往の研究、研究目的をまとめた。

第2章では、短時間で湿潤引張強さを測定可能なフィンチ法を用いて、抄紙方法の異なる薄美濃紙の湿潤引張強さについて影響を検討した結果について述べる。

第3章では、煮熟強さの湿潤引張強さへの影響を検討した結果について述べる。

第4章では、同一条件で煮熟したパルプからふるい分け試験機を用いて、柔細胞を段階的に除去して製造した楮シートの実験から、柔細胞含有率の紙の湿潤引張強さへの影響を検討した結果について述べる。

第5章では、繊維中のヘミセルロース含有率の楮紙の湿潤引張強さへの影響について検討した結果について述べる。

第6章では、本研究を総括する。

引用文献:

- 1) 佐々木 益, 「肌裏紙が絵画に与える影響に関する研究～古典絵画(絹本)修理時肌裏紙の選定を中心として～」東京芸術大学大学院 博士論文(2009)
- 2) 長谷川聡:私信(2012)
- 3) 稲葉政満、長谷川聡、半田昌規、江前敏晴、高島晶彦、韓知佑、染谷汐織: 薄美濃紙の湿潤強さへの抄紙方法の影響, 紙パ技協誌, 73 (6), 559-574 (2019)
- 4) Enomae, T and Kuga, S. *Methodology to use flatbed image scanner for formation analysis of paper*, **Japan Tappi J.**, 56(4), 97-104 (2002).
- 5) 柳橋眞:和紙 風土・歴史・技法、講談社(1981)

- 6) 森本正和、「環境の 21 世紀に生きる非木材資源」ユニ出版有限会社 p175 (1999)
- 7) 今井久男、石川福次郎、「三極の研究第 9 報」内閣印刷局研究報告(1938)
- 8) 遠藤恭範「文化財修復用紙としての土佐典具帖紙等の特性調査研究」研究報告書 p25 (2003)
- 9) 森本正和、文献 6 p194
- 10) 石井忠、「“ヘミセルロースの化学構造” 木質の化学 日本木材学会編」文永堂出版 3.1 p123 (2010)
- 11) C.Schonberg; T. Oksanen; A. Suurnakki; H. Kettunen; J. Buchert, *The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp Fibres*. *Holzforschung*, 55(6): 639-644 (2001)
- 12) 石井忠 文献 10 p140
- 13) Sverker Danielsson; Mikael E Lindstrom, *Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength*, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 20(4) (2005).
- 14) Nam Hee Shine; Bertil Stromberg, *Xylan's impact on eucalyptus pulp yield and strength—Myth or Reality*. 2nd International Colloquium on Eucalyptus Pulp (2ICEP); Concepcion-Chile,(2005)
- 15) Danielsson S, *Xylan reaction in kraft cooking and their influence on paper sheet properties*. **KTH Publication** (2006)
- 16) Sverker Danielsson; Mikael E Lindstrom, *supra note 15*.
- 17) M Mitikka-Eklund, *Sorption of xylans on cellulose fibres*, Licentiate thesis (1996)
- 18) 石井忠、文献 10 p126
- 19) 石津 敦「酸素・アルカリに対する炭水化物の挙動」紙パ技協誌 (1973)
- 20) Tanya T. Uyeda、手漉き和紙の保存性に及ぼす製造法の影響 東京芸術大学大学院 修士論文 (1997)
- 21) Robinson, J.V.:“繊維間結合”、紙およびパルプ 製紙の化学と技術 第 2 巻、Casey, J.P.、大江礼三郎訳、中外産業調査会、1984、p.95-143
- 22) C.Schonberg; T. Oksanen; A. Suurnakki; H. Kettunen; J. Buchert, *supra note 11*.
- 23) Guichun Hu, Shiyu Fu, Hao liu, *Hemicellulose in pulp affects paper properties and printability*, *Appita*, Vol66 No.2 (2013)
- 24) C.Schonberg; T. Oksanen; A. Suurnakki; H. Kettunen; J. Buchert, *supra note 11*.
- 25) Guichun Hu, Shiyu Fu, Hao liu, *supra note 24*.
- 26) Sverker Danielsson; Mikael E Lindstrom, *supra note 18*.

- 27) Weiping Ban; Xiaowen Chen; Grascon Andrews; Adriaan Van Heiningen; *Influence of hemicelluloses pre-extraction and re-adsorption on pulp physical strength II. Beatability and strength study*, Cellulose Chemistry and Technology (2016)
- 28) Weiping Ban; Xiaowen Chen; Grascon Andrews; Adriaan Van Heiningen; *Influence of hemicelluloses pre-extraction and re-adsorption on pulp physical strength II. Beatability and strength study*, Cellulose Chemistry and Technology (2016)
- 29) 福島和彦、「木材の組成と生成」木質の化学 日本木材学会編」文永堂出版 1.1 p1 図 1-1 (2010)

第 2 章 薄美濃紙の湿潤引張強さへの抄紙方法の影響

2.1 はじめに

湿潤引張強さの高い薄美濃紙の製造条件を明らかにするために、岐阜県美濃市長谷川和紙工房で抄紙方法の異なる紙を 5 種類製造した。緒言 1.6 で述べたように、これらの紙の地合や、修理技術者による染色性の官能評価が行われ、紙の地合は良い方から古田製、長谷川製、初心者製の順であること、この地合評価と紙試料の灰汁媒染時の染色作業性の官能評価とはほぼ一致すると報告されている¹⁾。本章では、薄美濃紙を染色する際と同等の短時間の浸漬時間(約 20 秒)を再現できるフィンチ装置を用いて湿潤引張強さを測定し、薄美濃紙の抄紙方法の湿潤引張強さへの影響をより定量的に評価した。

2.2 実験

2.2.1 研究試料

第 1 章緒論 1.3 で作製した試料(Table 1-1)を用いた。

2.2.2 試料の採取と調湿

薄美濃紙(縦 600 mm, 横 900 mm)の中央部から 300 mm × 300 mm を切り取り、さらに 150 mm(長さ方向) × 15 mm(幅方向)の試験片に切り分けた。これらの試験片は乾燥引張強さと 3 種類のアルカリ溶液を用いる湿潤引張強さの測定に供した。

当初は全体を 4 分割し、連続して同一アルカリ濃度の試験に供したが、最後は Fig.2-1 に示すように、4 本ずつを隣接させて採取し、異なるアルカリ濃度の試験に供した(2.3.1.5 を参照)。

全ての紙試料は、恒温恒湿室内に設置した恒温器(AT-E58, ISUZU 製作所製)を用いて 35°C(約 30% rh)に加熱して 24 時間乾燥させた後、恒温恒湿条件下(23±1 °C、50±2% rh)で 4 時間以上調湿して湿潤引張試験に供した。

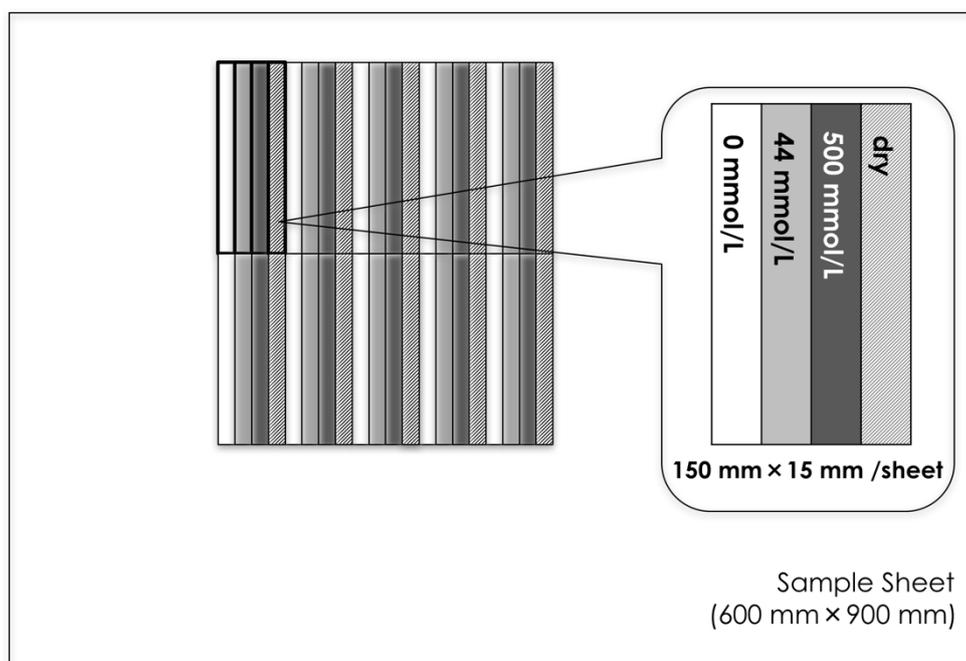


Fig. 2-1 Sampling method for dry and wet tensile strength.

2.2.3 フィンチ法による湿潤引張強さの測定

紙及び板紙—湿潤引張強さ試験方法(JIS P8135:1998)に従って自動記録式ストログラフ E-S 引張試験機(東洋精機製作所)にフィンチ装置(ドイツ Zwick/Roell グループ会社製 005962 型)(Fig.2-2)を取り付けて測定した。試験片の浸漬時間は 20 秒、引張速度は 30 mm/min とした。

フィンチ装置では試験紙を下部の水平ロッドに引っ掛け、両端を上部クランプではさむ。水平ロッド下部の水槽は上下できるようになっており、これを持ち上げることで、水平ロッド周りの試験紙を所定時間浸漬させ、その後、水槽を下ろして、直ちに引張試験を行うことができる。

湿潤引張強さ(wet tensile strength)は次式によって算出した。

$$S_w = 0.5 \times \frac{X}{W \times n}$$

ここで、 S_w : 湿潤引張強さ(kN/m)

X : 湿潤試験片の破断までの最大荷重(N)

W : 試験片の幅 (mm)

n : 試験片の重ね枚数 (本研究では1枚)

この様にして求めた湿潤引張強さを紙の坪量で除して、比湿潤引張強さ(wet tensile index) I_w (N・m/g) を求めた。

湿潤時の強さと乾燥時の強さの比をとった湿潤引張強さ残留率 (wet strength retention, 以下残留率)も算出した。

$$R = \frac{S_w}{S} \times 100$$

ここで、 R : 湿潤引張強さ残留率 (%)

S_w : 湿潤引張強さ (kN/m)

S : 乾燥状態の引張強さ (kN/m)

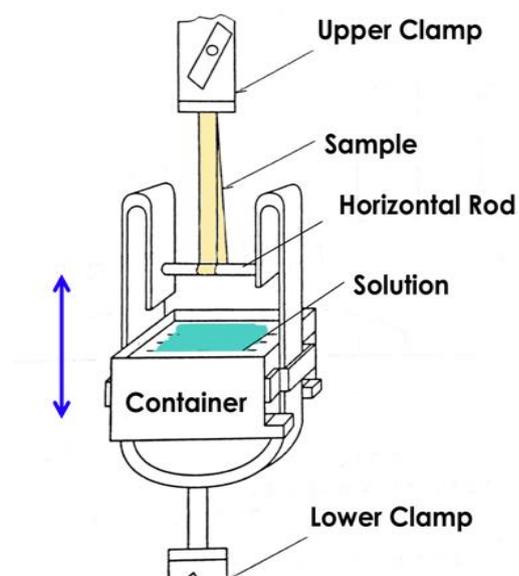


Fig. 2-2 Finch device for short time wet strength measurement of paper (cited from JIS P8135:1998)

2.3 結果と考察

2.3.1 フィンチ法による湿潤引張強さの試験条件の検討

2.3.1.1 浸漬時間

イオン交換水を用いて浸漬時間の影響を検討した。Fig.2-3 のように、浸漬時間 10 秒まででは、比湿潤引張強さのバラツキが 20 秒以降と比べて明らかに大きい。これは、短時間では浸漬時間のわずかな違いによる強度変化が大きいと考えられる。また、装演師の半田によれば、薄美濃紙の染色時の灰汁媒染での浸漬時間はおよそ 20 秒であることを考慮して、本試験では浸漬時間を JIS 規定の 20 秒とした。

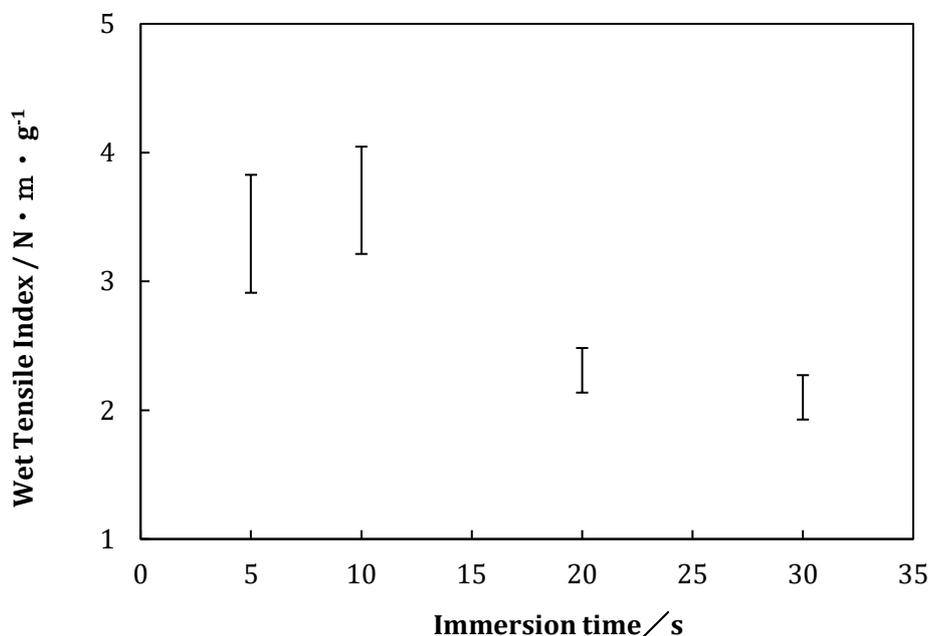


Fig. 2-3 Effect of immersion time on wet tensile strength of *usu-mino-gami*.

2.3.1.2 引張速度

引張速度を通常よく用いる 10 mm/min と、より短時間で試料が破断する 30 mm/min の条件を比較した。Fig.2-4 に示すように 30 mm/min の方が、10 mm/min の場合よりもデータのバラツキは小さい。これは、浸漬時間を 20 秒と短くしたので、より速い速度である 30 mm/min の方が試料への液体の浸透の差などの条件の違いが小さくなるためと考えられる。

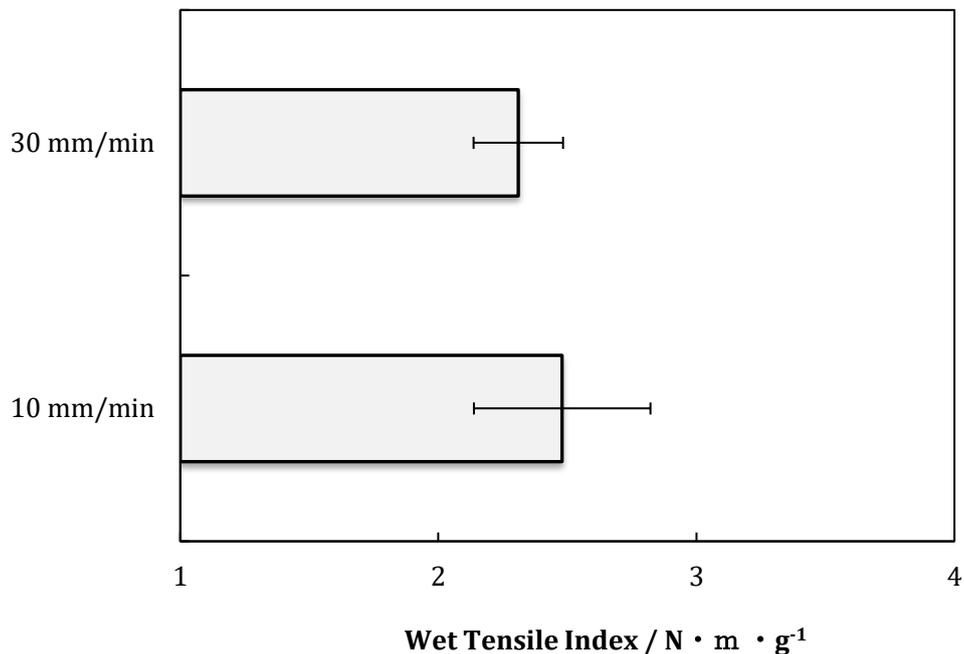


Fig. 2-4 Effect of head speed on the variation of wet tensile strength of *usu-mino-gami*

2.3.1.3 溶液の交換頻度

水を交換せずに 10 枚測定した時の pH の変化と湿潤強さ試験の結果を Fig.2-5 に示す。測定枚数の増加に伴って pH は上昇する。これは薄美濃紙中に含まれているアルカリ性成分が溶出したためである。そして、溶液の pH が上昇、すなわち溶液中のアルカリ濃度が高くなることで、湿潤強さは低下する。そこで、5 枚目毎に溶液を交換し、得られた測定値を直線回帰して、2~5 枚目の測定値を1枚目の測定値に補正して用いることとした。

2.3.1.4 アルカリ水溶液濃度の検討

半田九清堂の装演師による官能試験(1.6 を参照)では灰汁を用いたが、フィンチ法による試験では、その主成分である炭酸カリウムを用いた。Fig.2-6 に示すように、アルカリ濃度が高くなると湿潤引張強さは低下する。半田九清堂で用いた灰汁のアルカリ濃度は 44 mEq/L (Eq:化学当量, mmol×イオンの価数で計算する)であったので、炭酸カリウムで同一のアルカリ濃度となるのは 22 mmol/L であるが、湿潤引張強さの測定値のバラツキによる影響を小さくするため 44 mmol/L とした。また、比較のためにこれよりも約 10 倍高い濃度の 500 mmol/L の溶液もあわせて用いた。

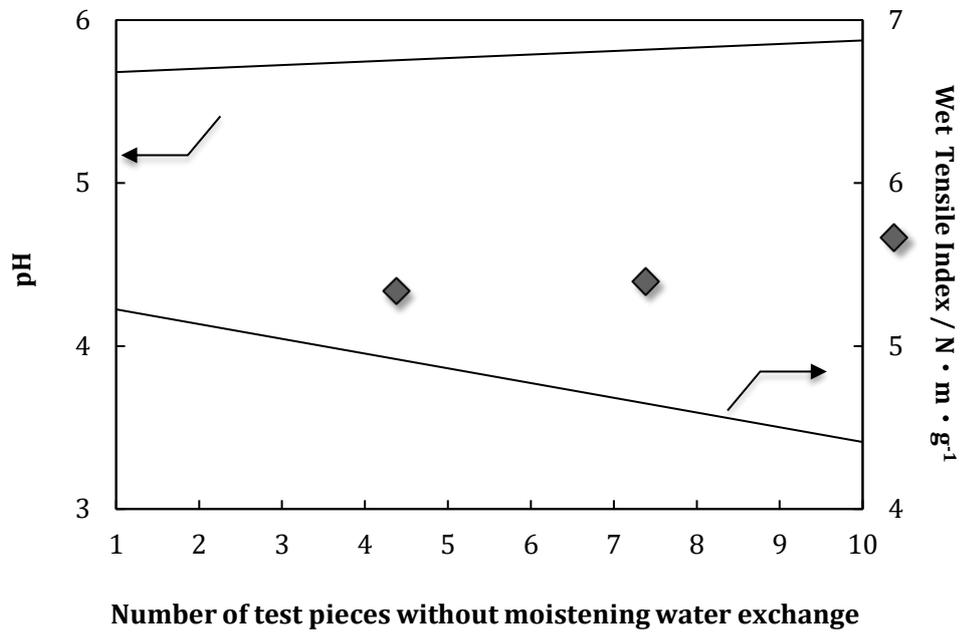


Fig. 2-5 Changes in pH of moistening water and wet tensile strength of paper without water exchange (alkali concentration 0 mmol/L).

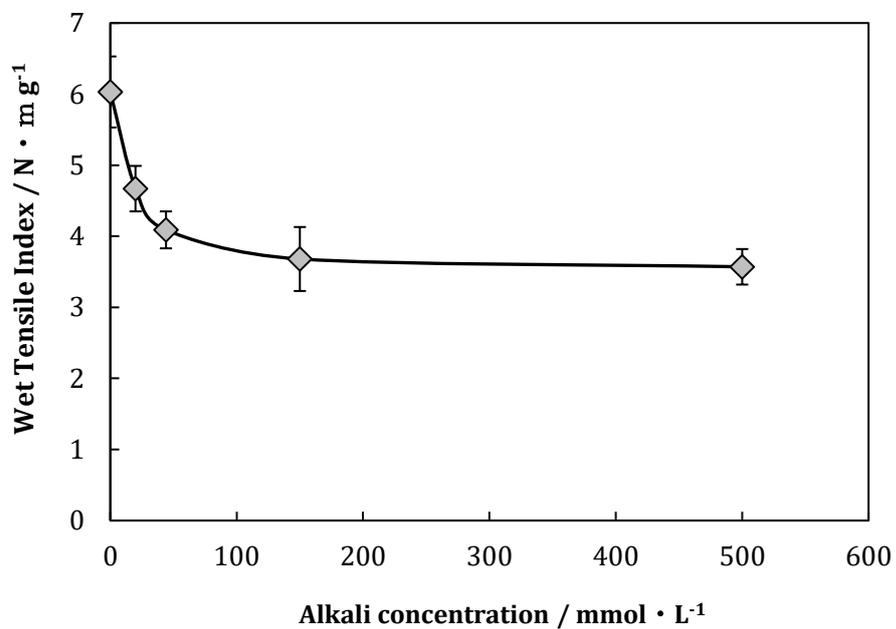


Fig. 2-6 Effect of alkali concentration of potassium carbonate on wet tensile strength of *usu-mino-gami*

2.3.1.5 試験紙の採取方法

薄美濃紙(幅 600 mm, 長さ 900 mm) の中央部から 300 mm×300 mm を採取した。その試料から下記の 2通りの切り取り方による測定値の違いを検討した。

方法 A: Fig.2-7(a)に示すように、試験用紙全体を 4 等分し、アルカリ濃度の違う溶液 3 種と浸漬しない乾燥強度測定用として試料各 10 本を採取した。

方法 B: Fig.2-7(b)に示すように、実験用紙を 3 種のアルカリ溶液での湿張強さと乾燥引張強さに用いて 4 本を続けて各 1 本取る形で、紙面全体から各条件の試験紙 10 セットを均等に採取した。

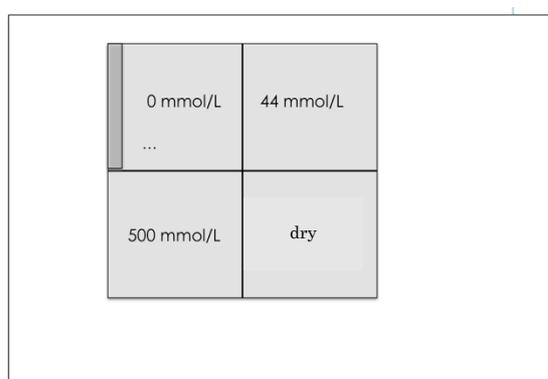


Fig.2-7 (a) Sampling method A

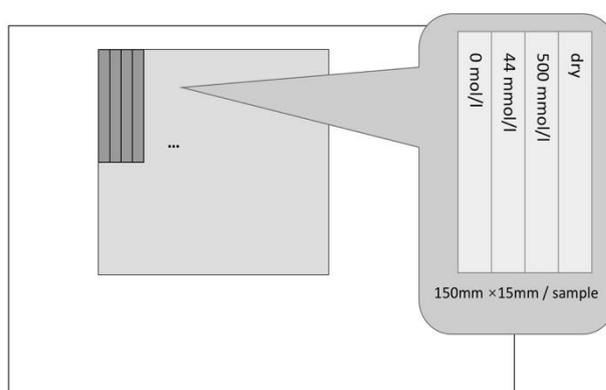


Fig.2-7 (b) Sampling method B

各薄美濃紙試料を全体に 4 等分し、アルカリ濃度の違う溶液 3 種と浸漬しない乾燥強度測定用として試料採取した方法 A では、Fig.2-8 に示すように、予備実験で観察されたアルカリ濃度の上昇による湿潤引張強さの低下はみられない。一方、紙面全体から各条件の試験紙を方法 B のように均等に採取した方法(Fig.2-8)では、アルカリ濃度が高くなると湿潤引張強さが低下する、予備実験と同じ結果が得られた。横棒グラフの左右のひげの大きさはデータの標準偏差を示しているが、方法 A よりも方法 B の方が大きい。すなわち、一枚の紙のなかでまとめて取った方がバラツキは小さく、いろいろな箇所から取るとバラツキが大きい。一枚の紙の中でも強度的性質にムラがあるため、本実験では採取方法 B を用いることとした。

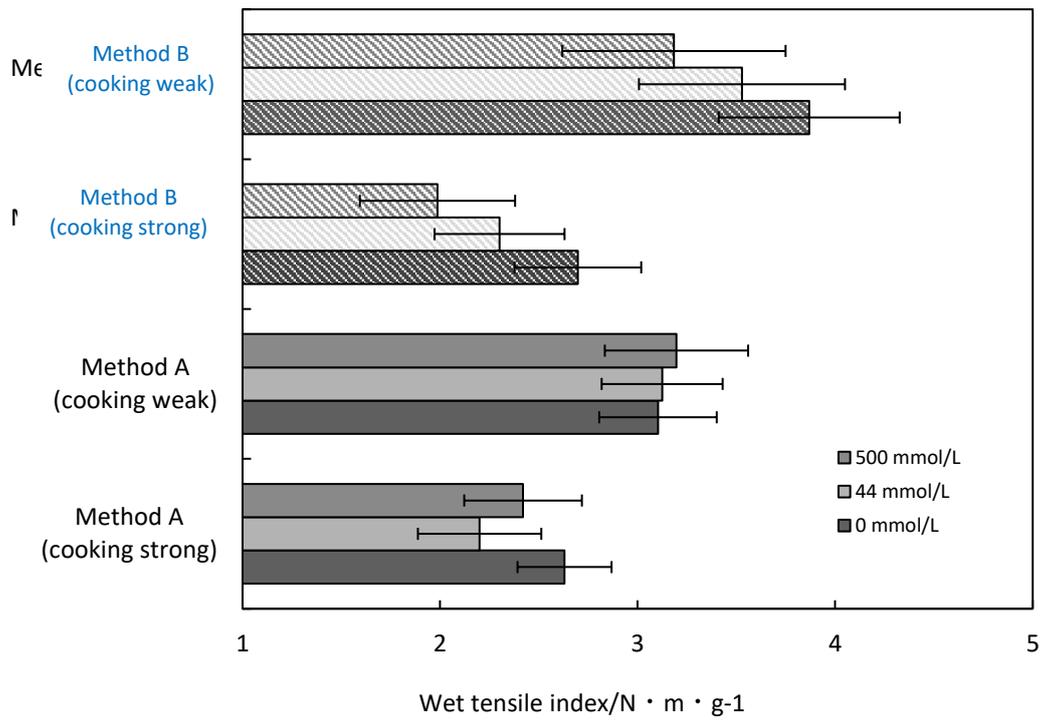
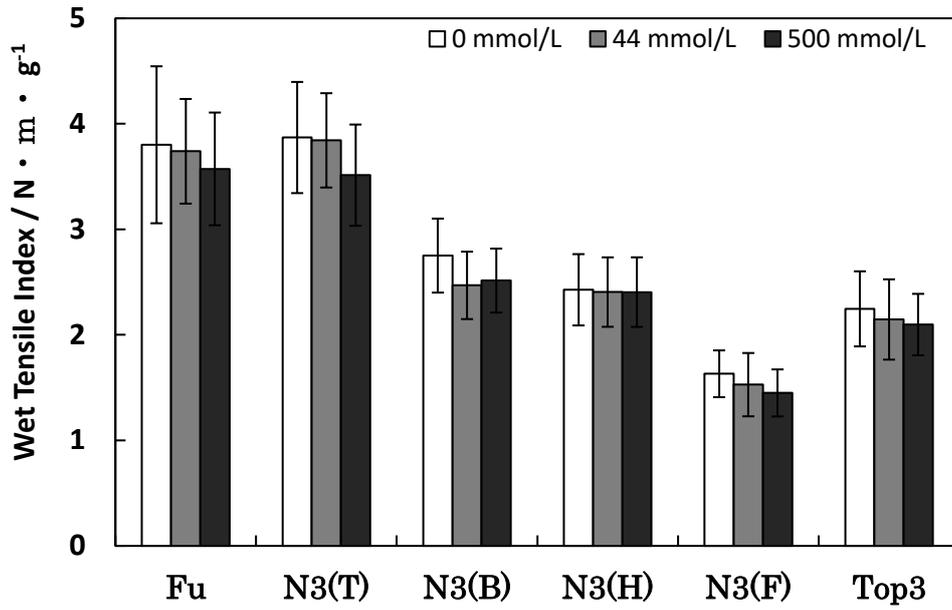


Fig.2-8 Difference of wet tensile strength by the sampling method

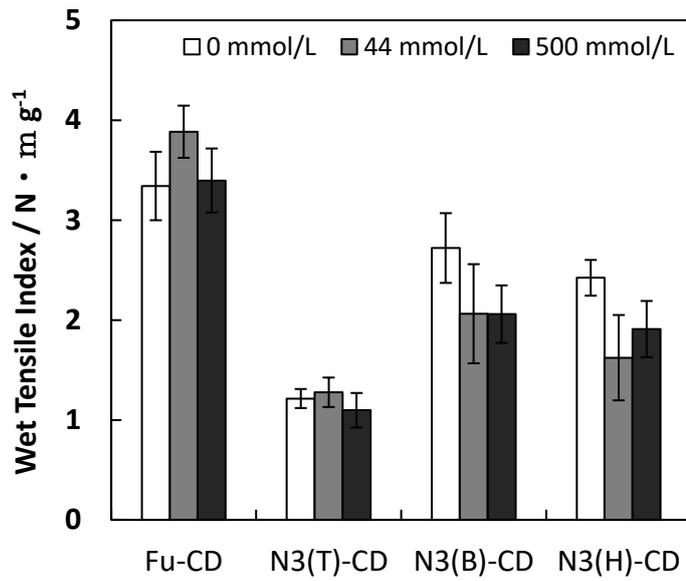
2.3.2 薄美濃紙抄紙方法の影響

炭酸カリウム水溶液の濃度 0, 44, 500 mmol/L に対する薄美濃紙試料の湿潤引張強さを測定した結果を Fig.2-9 に示す。抄紙してから 4 年経過した紙試料を測定したので、抄紙後すぐに実施した官能評価の時点よりも湿潤引張強さが上昇している可能性がある。結果に多少のバラツキはあるが、すべての試料で、アルカリ濃度が高くなると紙の湿潤強さが低下する傾向を示した。紙の縦方向の結果(Fig.2-9(a))を見ると、古田製の紙 Fu と縦揺りで漉いた試料 N3(T)が最も高い湿潤引張強さを示した。そして、長谷川製の紙 N3(H)と初心者製の紙 N3(B)はほぼ同じ強さであった。袋洗い試料 N3(F)は N3(H)の約半分の強さである。一方、紙の湿潤引張強さの縦横の強度(Fig.2-9(a)と(b)を比較)を見ると、通常の十文字漉の古田製の紙 Fu と長谷川製の紙 N3(H)、および初心者の紙 N3(B)はほぼ等しい。長谷川製であるが、縦揺りのみによる紙 N3(T)は横方向の湿潤引張強さが縦方向の約 1/3 である。

染色作業性の官能評価の結果(Fig.1-7)では縦揺りのみによる紙 N3(T)が通常の薄美濃紙 N3(H)と古田製の紙を比べて、中間である。これは縦方向に試験紙を吊ったため Fig.2-9(a)に示す縦方向の湿潤引張強さが大きく影響していたと考えられる。ただし、N3(T)はほぼ同様の縦方向の古田製の紙 Fu と比較すると官能評価が低く、これは横方向の強さの差も結果に影響していることによる(Fig.2-9(b))。楮枝の先端部からの繊維(Top3)は通常の薄美濃紙(N3(H))よりも弱かった。この紙は繊維が細かいために、地合の評価(1.3)は高かったが、繊維長が短いため、湿潤引張強さが低下したと考えられる。



(a) Long direction



(b) Cross direction

Fig.2-9 Wet tensile strength with different concentrations of alkaline solution.

それぞれの灰汁媒染時の強さに対する官能試験の結果と 44 mmol/L 炭酸カリウム水溶液を用いた時の湿潤引張強さとの関係を Fig.2-10 に示す。データのバラツキが大きく、Fig.1-7 の地合との関係ほどはっきりとはしていないが、ほぼ一致した結果が得られた。

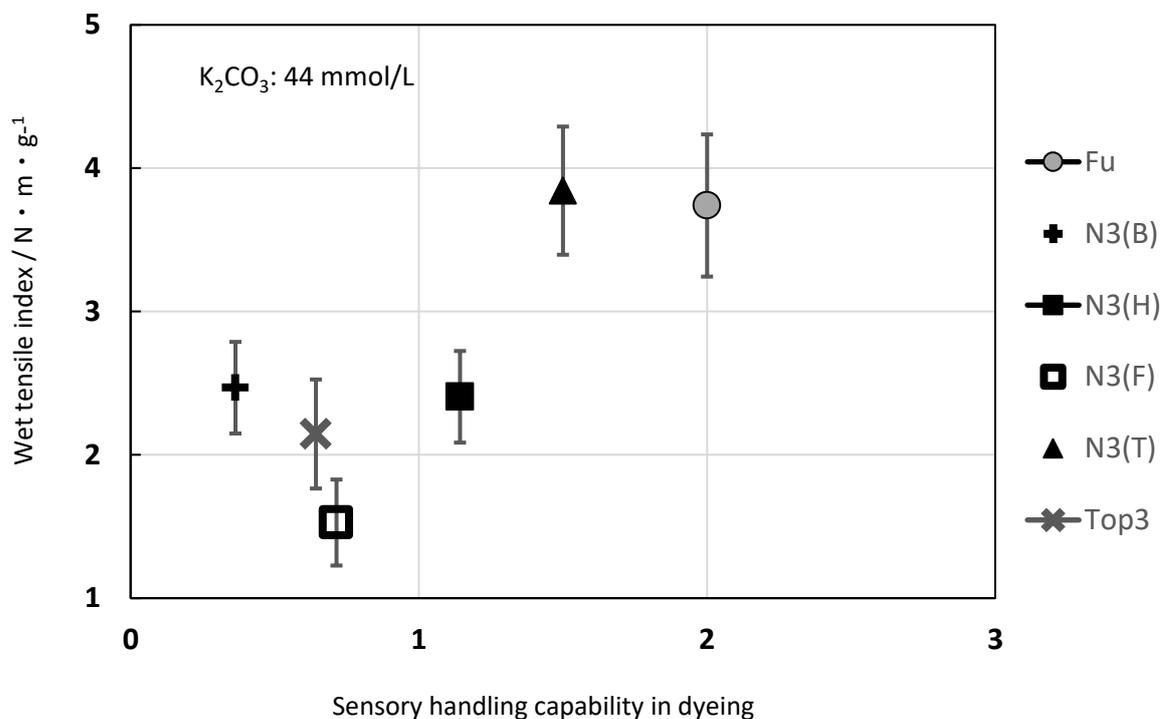
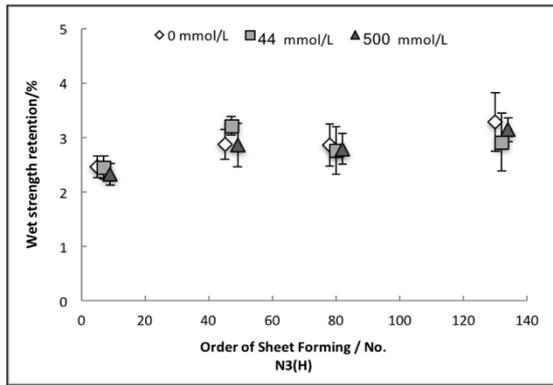


Fig. 2-10 Relationship between score of working capability in dyeing and wet tensile strength of *usu-mino-gami* at 44 mmol/L alkali concentration

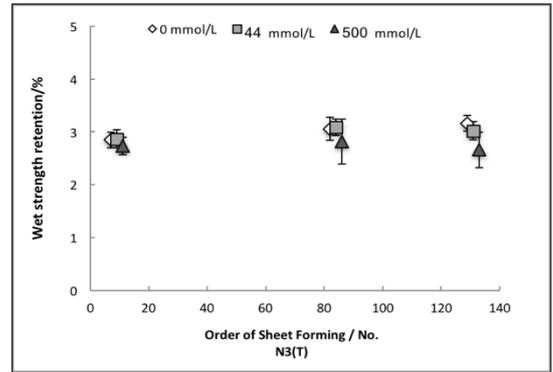
2.3.3 抄紙順の影響

今回は抄紙順がわかるようにして、全試料を調製した。ただし、45～55枚程度漉くと新たな紙料を漉き舟に足したが、これがデータのバラツキの一因となった。この抄紙順による湿潤引張強さを測定した。湿潤引張強さ残留率(比湿潤引張強さと乾燥時の引張強さに除したもの、以下湿潤残留率)として Fig.2-11 に示す。通常煮熟方法で抄紙した紙試料 N3(H)と初心者が作製した試料 N3(B)は、抄紙順が遅くなるほど湿潤残留率が増加している傾向が認められる。縦方向のみで漉いた試料 N3(T)、袋洗いした試料 N3(F)、および先端部の皮から作製した紙 Top3 では、抄紙順による変化はほとんどない。抄紙の初期には柔細胞や微細繊維が簀より溢れ落ちやすいため、これらの含有量は低い。しかし、抄紙後期となると、漉舟中の柔細胞などの含有率が高まるために、抄紙シート中への取り込まれる量が高まり、これから繊維間結合に寄与するためと推測できる。

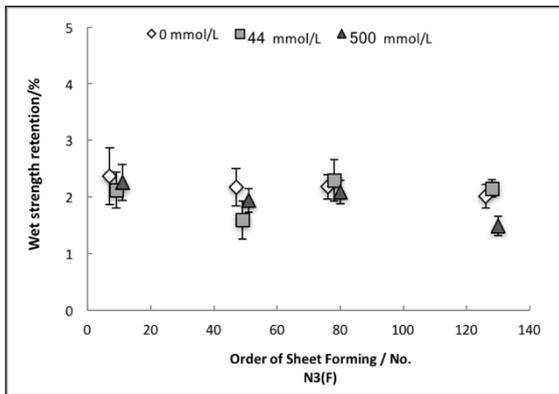
一方、袋洗いした試料 N3(F)では、この処置により柔細胞を洗い流し出してしまう。また、楮の枝先端部から作製した紙 Top3 試料は、細かい繊維が大量な存在している楮皮の先端部を使用した。そのため、この二つの試料は、抄紙順が遅くなっても、湿紙中への長繊維と柔細胞などの比率ほぼ変わらないので、残留率への影響が少なくなっていると考えられる。



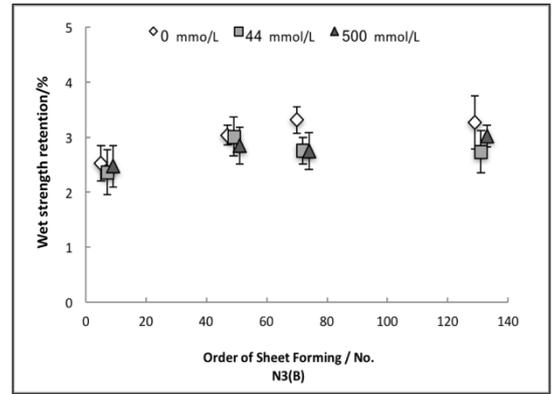
N3(H)



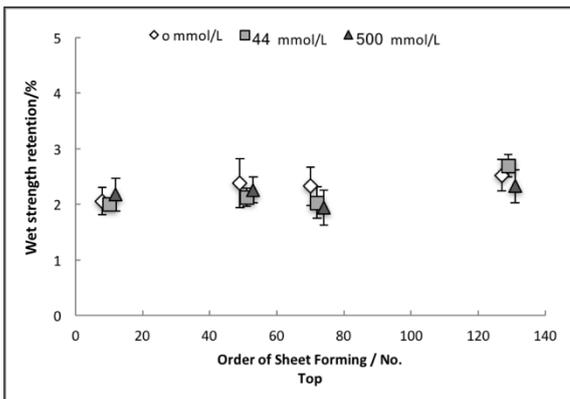
N3(T)



N3(F)



N3(B)



Top

Fig. 2-11 Wet strength retention as a function of the order of sheet forming.

2.4 まとめ

抄紙方法の違いによる薄美濃紙の強度への影響を明らかにすることを目的として、抄紙者や漉き方の異なる試料を調製した。既報¹⁾の装漬師による官能評価と比較するため、アルカリ水溶液への浸漬時間がほぼ同じ条件で測定できる。フィンチ法により試験紙の湿潤引張強さを測定し、以下の結論を得た。

アルカリ溶液濃度が高くなると、フィンチ法による薄美濃紙の湿潤引張強さは低下する。

抄紙方法の異なる薄美濃紙の湿潤引張強さは装漬師による灰汁媒染時の官能評価とほぼ一致する結果を得た。

名人と言われる古田の薄美濃紙と長谷川の縦揺りのみによる紙が高い湿潤引張強さを示し、長谷川や初心者の製造した薄美濃紙は古田製の薄美濃紙の湿潤引張強さには及ばなかった。

抄紙順が遅くなると湿潤引張強さが増加する傾向があったが、袋洗いして柔細胞や微細繊維を除いた試料では元々の強さも低下し、抄紙順の影響もない、楮の枝の先端部からの皮を作製した薄美濃紙は通常のものよりも強さが低い。

引用文献

- 1) 稲葉政満、長谷川聡、半田昌規、江前敏晴、高島晶彦、韓知佑、染谷汐織、「薄美濃紙の湿潤強さへの抄紙方法の影響」紙パ技協誌 73 (6), 559-574 (2019)

第3章 煮熟強さの影響

前章では抄紙方法及び抄紙者の異なる薄美濃紙のフィンチ法による湿潤引張試験を行い、薄美濃紙の湿潤引張強さは修理技術者による官能試験の結果とほぼ一致する結果を得た。本章では、楮紙の湿潤引張強さへの煮熟強さの影響について、柔細胞含有量にも注目して検討した。

本章では、フィンチ法により、煮熟強さが異なる長谷川製薄美濃紙と東大で製造した楮シートの湿潤引張強さを測定し、電子顕微鏡を用いて試料中に存在している柔細胞含有率と組み合わせて評価した。

長谷川作製の煮熟弱の薄美濃紙の湿潤引張強さは古田が製造した薄美濃紙とほぼ同じ値を示すことから、長谷川の通常条件、すなわちソーダ灰 13% (対楮皮重量比) で 2 時間煮熟よりもソーダ灰 10~13% 濃度で 1 時間の煮熟に弱める方が薄美濃紙の湿潤引張強さが高まる。

ソーダ灰と苛性ソーダのアルカリ強さの異なる 2 種類の煮熟剤を使用し、同一アルカリ濃度で煮熟時間のみを変えたパルプから調製した楮シートでは、煮熟時間が短い方が湿潤引張強さは高い。その時に、柔細胞含有率も高く、両者は正相関していた。煮熟剤としてはソーダ灰を用いた時の方が、苛性ソーダを用いた場合よりも同一柔細胞含有率での湿潤引張強さは高い。

ソーダ灰で煮熟時間一定でアルカリ濃度を変えた場合は、アルカリ濃度が低い方が、湿潤引張強さが高く、柔細胞含有率も高い。

第4章 柔細胞含有率の影響

前章で同一アルカリ濃度で煮熟時間のみを変えた場合、楮紙の湿潤引張強さはパルプ中の柔細胞含有量とほぼ直線相関しているが、繊維中のヘミセルロース含有量や、ヘミセルロースおよびセルロースの損傷程度も同時に変化している可能性がある。そこで、本章では同一条件で煮熟した楮パルプからふるい分試験機により柔細胞(微細な繊維を含む)を段階的に分離してその量を減少させて、パルプ中の柔細胞含有率のみの紙の湿潤引張強さへの影響を測定した。これは2.3.3及び3.3.1で袋洗いの有無での湿潤引張強さの変化と同じであるが、その変化は、はっきりとはしていなかったため、本章で詳細に検討することにした。

JIS P 8207: 1998 製紙用パルプのふるい分け試験方法に従って、ふるい分試験機(熊谷理機製 KRK-2591)を用い、柔細胞を繊維から分離し、同一条件で煮熟した柔細胞含有率のみが異なるパルプを調製し、このパルプから風乾坪量約 30g/m²のシートを抄紙した。シート中の柔細胞含有率と湿潤引張強さを評価した。

柔細胞量が減少するに伴い、湿潤引張強さは低下するが、徐々にその変化は小さくなる。すなわち、柔細胞は楮シートの湿潤引張強さに影響するので、より強い楮紙を製造する為には、柔細胞がより多く残るような煮熟条件が望ましいことになる。

第5章 ヘミセルロースの影響

第3章で示したように、同一アルカリ濃度で煮熟時間のみを変えた場合、楮紙の湿潤引張強さはパルプ中の柔細胞含有量とほぼ直線関係を示していたが、繊維中のヘミセルロース含有量や、セルロースとヘミセルロースの損傷程度も同時に変化していることが考えられる。第4章では同時に煮熟したパルプを分割してふるい分け試験機を用いて柔細胞を段階的に除去し、柔細胞が楮紙の湿潤引張強さに寄与することを示した。一方、1.5.4で述べたように広葉樹ヘミセルロースの主成分であるグルクロノキシランがシート強度に寄与することが知られている。

本章でははじめに長谷川製薄美濃紙の繊維中のグルクロノキシラン含有率の湿潤引張強さとの関係を検討した。また、同一条件で煮熟した楮パルプに、楮チップから抽出したグルクロノキシランを添加して繊維に吸着させて、抄紙し、グルクロノキシラン含有量のみが異なる楮紙試料を作製し、その紙力への影響を検討した。

長谷川製の薄美濃紙はグルクロノキシラン含有率が高い方が、湿潤引張強さも高い傾向を示した。同一条件で煮熟した楮パルプに、楮チップから抽出したグルクロノキシランを添加して繊維に吸着させたて抄紙した試料の場合は、グルクロノキシランを楮パルプに吸着させると、楮シートの湿潤引張強さは上昇する。よって、グルクロノキシラン含有率は楮シートの湿潤引張強さに寄与している。

第6章 総括

6.1 研究目的

紙本や絹本の書画文化財を表具して掛け軸などを仕立てる場合、本紙は肌裏紙によって支えられる。薄美濃紙は、横揺りを加えた製法により、縦横の強度比のバランスが取れた楮紙であり、肌裏紙として適している。新しく使用される肌裏紙は、本紙の風合いに合わせて、適切な色味に染められることがあり、この際には紙の湿潤引張強さが高いことが求められている。現在のものは弱くなったとされる。しかし、どうしてそのような差がついたのかは不明である。そこで、楮紙の湿潤引張強さに影響を及ぼす要因を解明し、より使いやすい楮紙の製造条件を示すことを本研究の目的とした。

6.2 抄紙方法の湿潤引張強さへの影響

抄紙方法の違いによる薄美濃紙の強度への影響を明らかにすることを目的として、抄紙者や漉き方の異なる試料を調製した。装演師による灰汁を用いて媒染する際の紙の染色作業性の官能評価と比較するため、アルカリ水溶液への浸漬時間がほぼ同じ条件で測定できるフィンチ法により試験紙の湿潤引張強さを検討した。

アルカリ溶液濃度が高くなると、薄美濃紙の湿潤引張強さは低下する。

抄紙方法の異なる薄美濃紙の湿潤引張強さは装演師による灰汁媒染時の官能評価とほぼ一致する。

名人と言われる古田の薄美濃紙と長谷川の縦揺りのみによる紙が高い湿潤引張強さを示し、長谷川や初心者の製造した薄美濃紙は古田製の薄美濃紙の湿潤引張強さには及ばなかった。

抄紙順が遅くなると湿潤引張強さが増加する傾向があったが、袋洗いして柔細胞や微細繊維を除いた試料では元々の強さも低下し、抄紙順の影響もない、楮の枝の先端部からの皮を作製した薄美濃紙は通常のものよりも強さが低い。

6.3 煮熟強さの紙の湿潤引張強さへの影響

煮熟強さが楮紙の湿潤引張強さに与える影響を検討した。

長谷川作製の煮熟弱の薄美濃紙の湿潤引張強さは古田が製造した薄美濃紙とほぼ同じ値を示すことから、長谷川の通常条件、すなわちソーダ灰 13% (対楮皮重量比) で 2 時間煮熟、よりもソーダ灰 10～13% 濃度で 1 時間の煮熟に弱める方が薄美濃紙の湿潤引張強さが高まる。

ソーダ灰と苛性ソーダのアルカリ強さの異なる2種類の煮熟剤を使用し、同一アルカリ濃度で煮熟時間のみを変えたパルプから調製した楮シートでは、煮熟時間が短い方が湿潤引張強さは高い。その時の、柔細胞含有率も高く、両者は相関していた。しかし、この時に、セルロースの量や損傷の程度も変化している可能性がある。煮熟剤としてはソーダ灰を用いた時の方が、苛性ソーダを用いた場合よりも同一柔細胞含有率での湿潤引張強さは高い。

ソーダ灰で煮熟時間一定でアルカリ濃度を変えた場合には、アルカリ濃度が高くなると、柔細胞含有率が低下する傾向がある。

6.4 柔細胞含有率の湿潤引張強さへの影響

同一条件で煮熟した楮パルプ、すなわち、繊維中のセルロース及びヘミセルロースの量や損傷程度が一定であるパルプからふるい分け試験機により柔細胞を段階的に分離して抄紙した楮シートの湿潤引張強さを検討した。柔細胞量が減少するに伴い、湿潤引張強さは低下するが、徐々にその変化は小さくなる。すなわち、柔細胞は楮シートの湿潤引張強さに影響するので、より強い楮紙を製造する為には、柔細胞がより多く残るような煮熟条件が望ましい。

6.5 ヘミセルロース含有率の湿潤引張強さへの影響

グルクロノキシラン含有率と楮紙の湿潤引張強さとの関係を検討した。長谷川製の薄美濃紙はグルクロノキシラン含有率が高い方が、湿潤引張強さも高い傾向を示した。同一条件で煮熟した楮パルプに、楮チップから抽出したグルクロノキシランを添加して繊維に吸着させたて抄紙した試料の場合は、グルクロノキシランを楮パルプに吸着させると、楮シートの湿潤引張強さは上昇する。よって、グルクロノキシラン含有率は楮シートの湿潤引張強さに寄与している。

6.6 まとめ

楮紙の湿潤引張強さは繊維中の柔細胞含有率とグルクロノキシラン含有率と相関している。アルカリ性の強度が弱く、アルカリ濃度を低く、煮熟時間が短いと、柔細胞含有率が上昇する。一方、グルクロノキシラン量はアルカリ性が低く、アルカリ濃度が低い方が上昇するが、煮熟時間による変化はほとんどない。

以上の結果から、高い湿潤引張強さの楮紙を製造するためには、ソーダ灰 10～13 % (対楮皮重量) 1 時間煮熟するの方が良い。

6.7 本研究の保存科学の意義

和紙は、薄く、強靱で、保存性も高いため世界的に有名であり、世界中の紙文化財を中心にその保存修理の現場においてなくてはならない材料となっている。より高品質の和紙を世界に提供することは、日本の使命であるが、近年市販されている楮紙の品質には大きなばらつきがあり、その品質も大きく異なっている。本研究で得られる紙の製法と紙の湿潤引張強さとの関係についての定量的で、客観的なデータは、生産者にとっても有益な情報であり、世界に誇る高品質な和紙の今後の供給に大いに寄与する。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導を賜りました東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻の稲葉政満教授、桐野文良教授、塚田全彦准教授に深く御礼申し上げます。薄美濃紙の作製にご協力をいただきました岐阜県美濃市長谷川和紙工房長谷川聡に心より御礼申し上げます。楮シートの作製にご協力をいただきました東京大学大学院農学生命科学研究科製紙科学研究室と同研究室の木村実特任教授、キシラン単離の作製にご協力をいただきました同専攻木材化学研究室に心より御礼申し上げます。研究を進めるにあたり様々なご指導とご助言を頂きました、本研究室の勝亦京子非常勤講師、蔵品真理非常勤講師、水本和美非常勤講師、小椋聡子教育研究助手と一宮八重教育研究助手、システム保存学研究室の貴田啓子教育研究助手に深く感謝いたします。本研究経費の一部は、科学研究経費基盤研究(B)「耐久性に優れた楮紙の製造方法の開発」、吉田学記念文化財科学研究助成基金「文化財保存に用いられる楮紙の湿潤強さ改善のための研究」により行いました。ご支援に感謝いたします。

研究業績一覧

論文発表:

稲葉政満、長谷川聡、半田昌規、江前敏晴、高島晶彦、韓知佑、染谷汐織、
「薄美濃紙の湿潤強さへの抄紙方法の影響」紙パルプ技術協会誌 73 (6), 559-574 (2019)

口頭発表:

韓知佑、稲葉政満、長谷川聡、半田昌規、江前敏晴
「薄美濃紙のフィンチ法による湿潤引張強さ—試験方法の確立と煮熟強度の影響—」
マテリアルライフ学会 第 21 回春季研究発表会 2017.2 横浜

韓知佑、稲葉政満

「楮紙の湿潤強さへの柔細胞の影響」文化財保存修復学会第 41 回大会 2019.6 八王子

ポスター発表:

韓知佑、稲葉政満、長谷川聡、半田昌規、江前敏晴
「薄美濃紙のフィンチ法による湿潤引張強さ —袋洗い、填料および抄紙順の影響—」
文化財保存修復学会第 39 回大会 2017.7 金沢

Zhiyou Han, Masamitsu Inaba, Satoshi Hasegawa, Toshiharu Enomae, Masaki Handa.

Effect on Wet Tensile Strength of Usu-mino-gami (Japanese Kozo Paper) by the Amount of Interfiber
Film made of Parenchyma Cell 第 6 回東アジア文化遺産シンポジウム 2017.8 中国上海

韓知佑、稲葉政満

「楮紙の湿潤強さへの煮熟強度の影響—ソーダ灰」文化財保存修復学会第 40 回大会
2018.6 高知

付録

付録 1 手漉き楮シートの作製

楮皮チップは煮熟液に一晩室温で浸漬し(Fig.1-1)、次の日に煮熟した(Fig. 1-2)。煮熟する際に水が蒸発して減少するので、15分毎に水を初期の分量になるように追加した。



Fig. 1-1 One night of dipping into solution



Fig. 1-2 Cooking

煮熟後、1時間放冷した後、パルプを80メッシュのふるいにあげ、洗浄した(Fig.1-3)。十分水を絞った状態で水分量を求め、そこから絶乾重量25gのパルプを採取して、水を加えて重量250gとして(パルプ濃度10%)、PFIミルで5000回叩解した(Fig.1-4)。



Fig. 1-3 Kozo pulp after washing



Fig. 1-4 Beating of pulp by using PFI mill

叩解したパルプに更に水を加え、離解器を用いて 2000 rpm で、約 1 分間離解した(Fig.1-5)。これを希釈して、パルプ濃度約 0.25%に調整した(Fig.1-6)。



Fig. 1-5 Disintegrater



Fig. 1-6 Diluted suspension

坪量約 30 g/m²の手漉き紙シートを作るため、240 mL のパルプ懸濁液を採取して TAPPI 手漉きマシンを用いて、JIS P 8222:1998 パルプー試験用手すき紙の調製方法に従って抄紙した(Fig.1-7)。その後、シートを乾燥プレートには貼り付けた後、吸水紙に挟んでプレスで 200 Pa で 7 分ほど圧して脱水し、乾燥プレートに貼りつけたまま恒温恒湿室 (23 °C、50% rh) で乾燥リングでシートの縁を押さえた状態で乾燥した(Fig.1-8)。



Fig. 1-7 Sheet forming



Fig. 1-8 Drying in the constant-temperature and constant-humidity chamber

付録2 柔細胞含有率の算出方法

走査電子顕微鏡(SEM)を用いて繊維表面の100倍の写真を撮る。

- SEM:HITACHI S-2460 N
- 測定条件:像の種類:二次電子像、加速電圧:15 kV、試料の蒸着: Au 30 nm

同一サンプルについて表面と裏面各9枚の写真を撮り(Fig.2-1)、その写真で繊維間に形成している柔細胞の膜のアウトラインを薄口トレーシングペーパーに写しとり、これをスキャナーでスキャンし、Image Jソフトウェアで二値化した後、その囲まれた面積を求め(Fig.2-2)、その面積の全体に対する割合を柔細胞含有率として(式1)合計18枚の写真から平均値と標準偏差を算出した。

$$\text{柔細胞含有率(\%)} = \frac{\text{柔細胞の面積}}{\text{全体の面積}} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

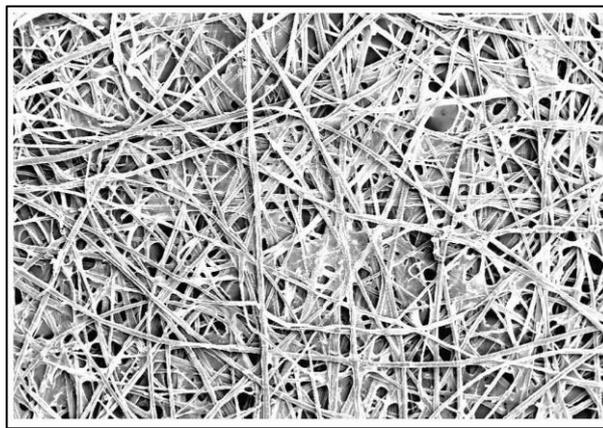


Fig. 2-1 Scanning electron micrograph of parenchyma cell with *kozo* fiber

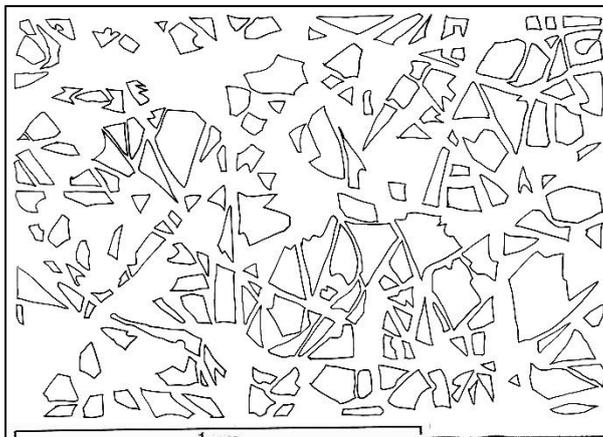


Fig. 2-2 Tracing area of parenchyma cell with *kozo* fiber