

〔報告〕 真空凍結乾燥における乾湿繰り返しと乾燥温度による紙資料状態の変化について

芳賀 文絵・建石 徹

1. はじめに

激甚化、また頻繁化する水害において、文化財が被害を受ける事例の報告は多い。特に文書をはじめとする紙資料の水損被害は、その量が膨大になる場合が多く、処置に甚大な労力が必要となる。多数の紙資料が水損し、資料をすぐさま乾燥させることができない場合は、資料の腐朽やカビ発生を防ぐために資料を冷凍保存することが有効な手段の一つとなっている。そのように凍らせた資料を乾燥させる際は、一度資料を解凍して風乾やエアストリーム法等により常温常圧で乾燥させる方法と、凍らせたままの状態でも真空凍結乾燥をさせる方法とがある。

真空凍結乾燥処置は、遺跡出土木製品の保存処置においても使用される方法であり、公立・公益法人の埋蔵文化財センター等で真空凍結乾燥のための機械を備えている場合が多く汎用性がある。また、水を氷の状態である固体から気体へ昇華させるため、液体から蒸発させる場合と異なり、相転移する際に生じる水の表面張力による変形が抑制されることが期待される方法である。洪水等の災害時に膨大な量の紙資料が水損した場合は、凍らせた状態から一度に多くの資料を乾燥することができ、マス・コンサベーションの一つとしても非常に有効な手段である。

一方で真空凍結乾燥処置は、紙資料が水濡れの膨潤状態を維持した状態で乾燥されるため、乾燥後に資料の厚さが増すこと、また紙の強度が低下することが報告されている¹⁾²⁾。さらに、実際の処置現場によっては、一度乾燥させた場合であっても、資料状態により再度水洗を施す等、水による膨潤と乾燥を繰り返すことがあるが、その際の資料状態の変化は十分に検証されていない。また、乾燥温度や回数等の乾燥条件は、個々の施設に応じた条件により実施されており、水損紙資料を効果的に乾燥するための条件が定まっておらず、乾燥条件による資料状態の違いについては比較されていない。

そこで、本報では、非常に限定的なものではあるが、災害時での処置をする際の対応のため、以下2つの試験結果を報告する。一つは水洗等により資料の乾湿繰り返しが生じる場合の紙の状態変化を、真空凍結乾燥と風乾とを比較しながら評価する試験（乾湿繰り返し試験）、もう一つは真空凍結乾燥における適切な乾燥温度条件を検証するための試験（乾燥温度比較試験）である。これらのことにより、水害等により被災した資料の真空凍結乾燥処置に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。

2. 材料と方法

2-1. 試料の調製

試料調製について表1に示す。試料は上質紙で、試験により形状が異なる2種類の試料を調製した。乾湿繰り返し試験は、計20枚の5つ目綴じの冊子、乾燥温度比較試験は、50枚をクリップでとめ冊子とした。いずれの試験も試料をイオン交換水で室温にて48時間以上浸漬し、試料が十分吸水していることを確認し、水切りをした。風乾処置試料は、その後試料を恒温恒湿槽

内に懸垂して乾燥させた。真空凍結乾燥処置試料は、試料を -30°C で凍結させた後、真空凍結乾燥器を用いて乾燥させた。

乾湿繰り返し試験では、真空凍結乾燥と風乾処置ごとに、1冊子に対して浸漬から乾燥までの処置を1～5回繰り返し行った。

真空凍結乾燥の乾燥温度比較試験では、試料を水に浸漬後、熱電対温度計センサーを試料中央に挿入し、凍結させ、試料温度を計測しながら乾燥させた。本報では、棚設定温度を変化させることで、異なる乾燥温度の比較を行った。1冊子を真空凍結乾燥機の棚設定温度を -30°C から 20°C まで、 10°C ごとに温度を変化させた真空凍結乾燥実験に供した。

表1 試料調製方法

試験	乾湿繰り返し試験		真空凍結乾燥における乾燥温度比較試験
	風乾	真空凍結乾燥	
紙	上質紙 木材化学パルプ製、日本製紙、塗工無、白紙、機械漉き、坪量81.4 g/m ²		
形状	冊子 5つ目綴じ 紙の抄紙方向が異なる用紙を、それぞれ10枚ずつ21 cm × 30 cm に裁断し、中央で折り込み。		冊子 クリップとめ 用紙を15 cm × 21 cm に裁断し、50枚の用紙をダブルクリップでとめることで一つの冊子とした。紙繊維は同一方向で統一。
浸漬	イオン交換水を用いて室温で48時間以上浸漬後水切り。		
凍結	—	冷凍庫にて−30〜−20℃で48時間以上保管し凍結。	試料中央に熱電対温度計を挿入し、冷凍庫にて−30〜−20℃で48時間以上保管し凍結。
乾燥	恒温恒湿槽内に冊子の背(長辺)を上懸垂させ、温度23℃、湿度50% rhにて48時間乾燥 ^{註1)} 。 浸漬から乾燥までの処置を、試料により1〜5回反復した。	チャンバー内温度を−30℃で保ち、真空で48時間以上乾燥 ^{註2)} 。 乾燥終了後、速やかに重量計測を行い、恒温恒湿槽内に温度23℃、湿度50% rhにて24時間以上調製。	チャンバー内温度を−30℃で保ち、試料を設置後真空にし、その後棚設定温度を変更(−30℃から20℃まで、10℃ごと)し乾燥 ^{註2)} 。試料温度が一定に安定したのち、12時間から24時間をもって乾燥完了とみなした。乾燥終了後、速やかに重量計測を行い、恒温恒湿槽内に温度23℃、湿度50% rhにて24時間以上調製。

2-2. 評価方法

乾燥処置後の試料評価方法と使用機器を表2に示す。評価は重量、引張強さ、比散乱係数と色差、pHを共通の評価項目とし、乾湿繰り返し試験では走査型電子顕微鏡観察による表面状態、乾燥温度比較試験では乾燥時における試料温度をそれぞれ追加している。

表2 評価方法と使用機器

試験項目	乾湿繰り返し試験		真空凍結乾燥における乾燥温度比較試験
使用機器	風乾	真空凍結乾燥	
真空凍結乾燥	—	真空凍結乾燥機 ラブコンコ FZ-6CS・棚式乾燥チャンバ BTD	
試料調製 重量計測	試料は乾燥完了後速やかに重量を計測した後、真空凍結乾燥試料は、48時間以上恒温恒湿槽内に23℃、50% RH にて保管し、再度重量を計測してから各試験の評価を行った。重量は冊子全体量とした。 乾湿繰り返し試験では、恒温恒湿槽保管後、絶対乾率を算出 ^{註3)} した。		
試料温度	—		真空凍結乾燥機付属の熱電対温度計にて計測。インターバルは1 min。
引張強さ	JISP8113：2006に準じて ³⁾ 、試験片幅15 mm、つかみ間隔100 mm、引張速度10 mm/min、各試料で試験片数10個を測定。試験片は、冊子上下2枚ずつを除き、紙面中央より無作為に採取した。		
表面観察	走査型電子顕微鏡 S-3700M (HITACHI) 冊子試料の最表面より紙片を採取し、金蒸着後、高真空で観察。		—
比散乱係数、色差	測色計 CM-2600d (KONICA MINOLTA) 測定径は8 mmφ、光源は D65、光学系は d/8°、10° 視野、正反射光処理は SCI とした。冊子試料の最表面を除き、2枚目より3点を無作為に測定し、その平均値より比散乱係数 ^{註4)} と色差 ^{註5)} を算出した。		
pH	pH メーター LAQUAtwin AS-pH-22 (HORIBA) 冊子試料の最表面を除き、2枚目より10 mm × 10 mm の紙片を無作為に3点採取し、1 mL の超純水中に10分間浸漬後の数値を読み取りの平均値を結果とした。		

3. 結果と考察

3-1. 乾湿繰り返し試験

3-1-1. 重量

処置前と処置後の重量変化率を図1に示す。真空凍結乾燥、風乾のいずれの処置においても、試料重量は減少した。真空凍結乾燥処置試料では、乾燥直後の重量は、1回目の乾燥処置後に著しく減少し、2回目以降の湿潤・乾燥の繰り返しでの重量減少は緩やかとなった。いずれの試料も真空凍結乾燥処置後はやや過乾燥となる傾向があり、48時間以上恒温恒湿槽内に保管することで、この重量減少はやや回復したが、2回以上乾燥を繰り返した試料においては、恒温恒湿槽保管後も重量の回復は少なかった。風乾処置試料でも、乾湿を繰り返すごとに徐々に重量が減少していったが、真空凍結乾燥処置と比較して減少の程度は小さい。1回目の乾燥処置後の重量減少量は真空凍結乾燥処置試料の約1/4程度であり、5回の乾燥処置を繰り返した後であっても、真空凍結乾燥処置よりも重量変化が小さかった。試験に使用した未処理の紙の絶対乾率は、94.7%、乾燥処置後の試料は95.2～95.6%であった。風乾処置1回、2回の試料は絶対乾率95.2%とやや低めの値であったが、いずれの乾燥処置でも処置回数と方法で絶対乾率が著しく変化しなかった。未処理試料の絶対乾率と重量低減率を比較すると、真空凍結乾燥処置では2回目以降、風乾処置では4回目以降、未処理試料の絶対乾重量よりも軽い値となった。処置後の絶対乾

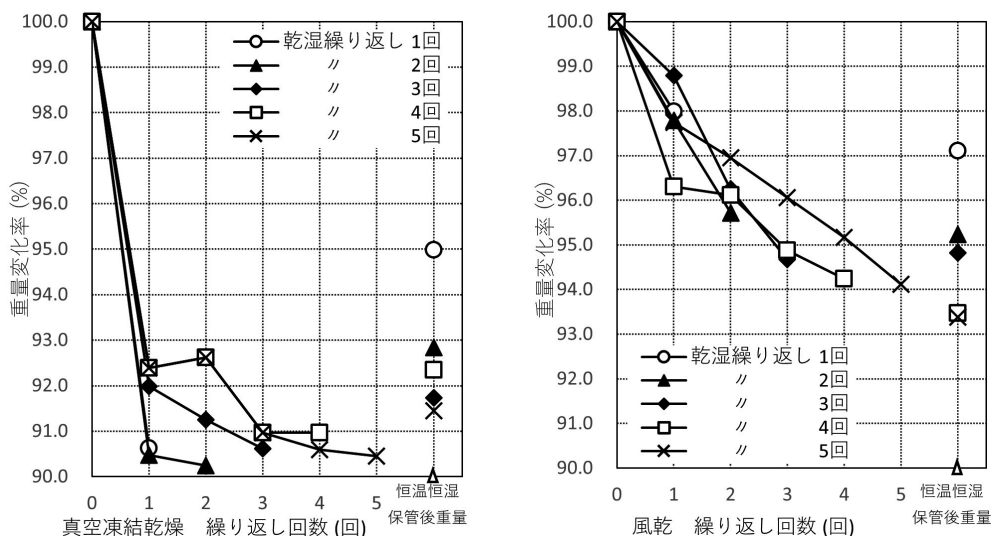


図1 乾湿繰り返しにおける重量変動 (左：真空凍結乾燥処置, 右：風乾処置)

率が上昇していることから、湿潤・乾燥により紙自体が保持する水分量が減少し、水に浸漬することを繰り返すことで、紙に含まれている填料等が湿潤時に洗い流されている可能性がある。真空凍結乾燥処置では、1回の乾燥後、繊維間が広がり、繊維間結合が減少した状態で再度水に浸漬されることにより重量の低減が著しかったと予想される。乾湿繰り返しが2回以上行われる場合、処置後試料が絶乾状態近くになり、その直後に湿潤状態に浸漬したとしても、ヒステリシスにより風乾を繰り返した場合よりも含水率が低くなることで重量が回復していない可能性がある。試料からの流失物質については、浸漬時の水を調査する等、今後検討が必要であるが、本報で使用した上質紙では、真空凍結乾燥処置では2回以上、風乾処置では4回以上短期的なスパンで湿潤・乾燥処置を繰り返すことは、試料重量の低減に大きく影響すると思われる。

3-1-2. 引張強さ

引張強さの測定にて得られた値を、試料の坪量で除した比引張強さを図2, 3に示す。真空凍結乾燥処置試料では、風乾処置と異なり、1度の乾燥処置により比強度は大きく低下した。風乾処置試料では、乾燥処置を繰り返すごとに、緩やかに強度が低下していった。比強度の低下傾向は、重量変化率の傾向と類似するものであった。いずれの処置方法でも、抄紙方向による繰り返しによる比強度変化の傾向に大きな違いは確認されなかった。

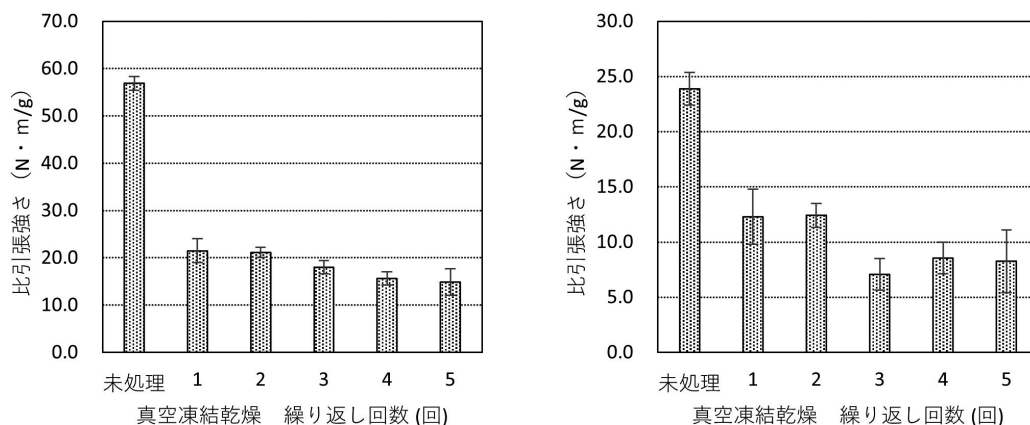


図2 真空凍結乾燥処置における乾湿繰り返しの比引張強さ
(左：抄紙方向，右：抄紙直交方向)

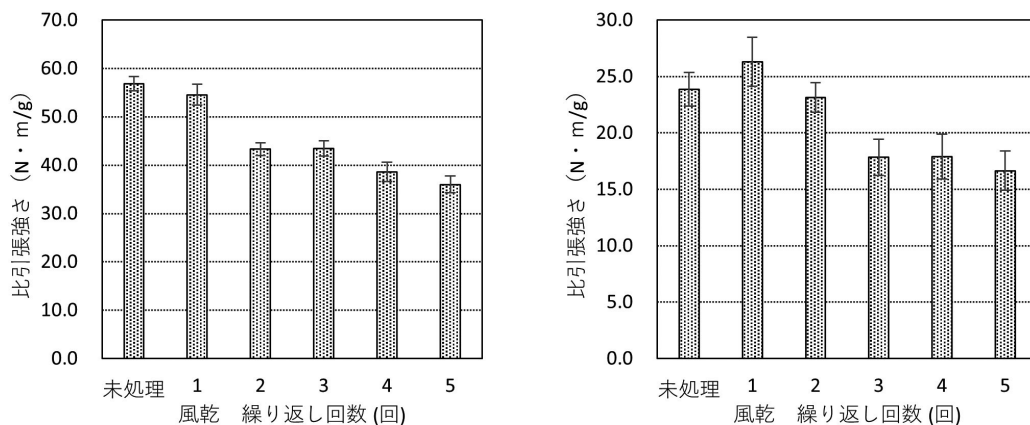


図3 風乾処置における乾湿繰り返しにおける比引張強さ
(左：抄紙方向，右：抄紙直交方向)

3-1-3. 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡による観察結果を図4から9に示す。真空凍結乾燥処置試料は，乾湿を繰り返すことにより，紙繊維間の空隙が広がる様子が確認された。試料表面は繊維の一部が浮き上がり，撚れが確認された。特に処置5回の試料では，紙の間に大きな間隙が生じた。風乾処置試料においても，乾湿繰り返しにより繊維間の空隙が生じているが，真空凍結乾燥処置と比較すると非常に軽微なものであった。

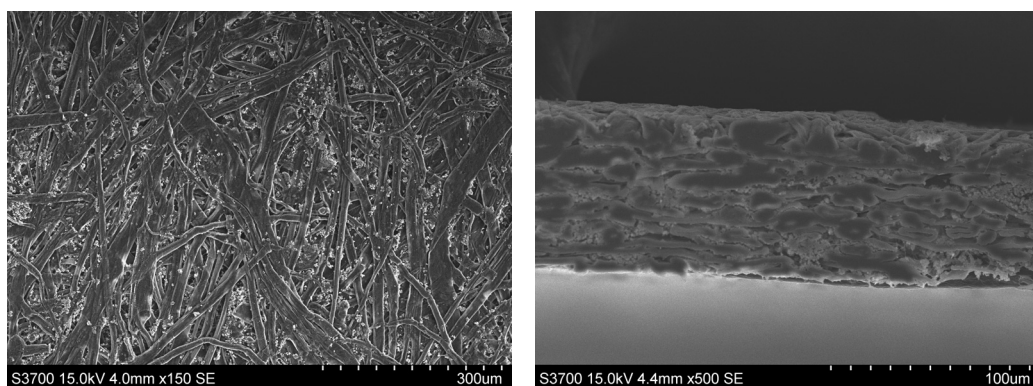


図4 未処理試料（左：試料表面 150倍，右：試料断面 500倍）

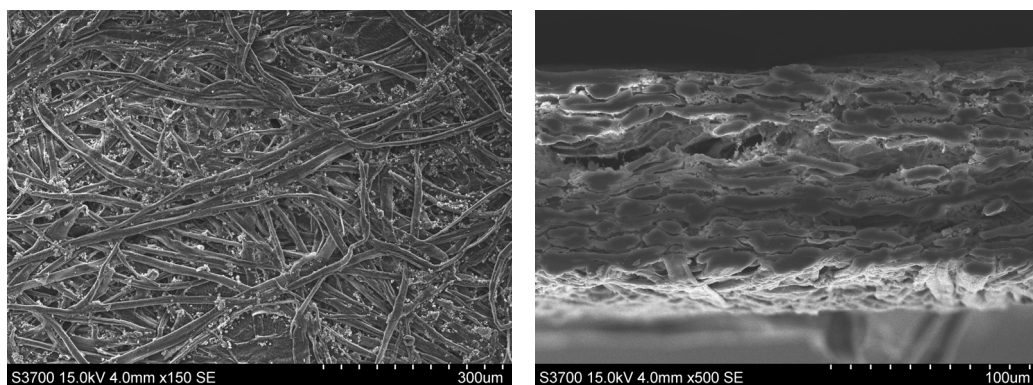


図5 真空凍結乾燥処置（1回）（左：試料表面 150倍，右：試料断面 500倍）

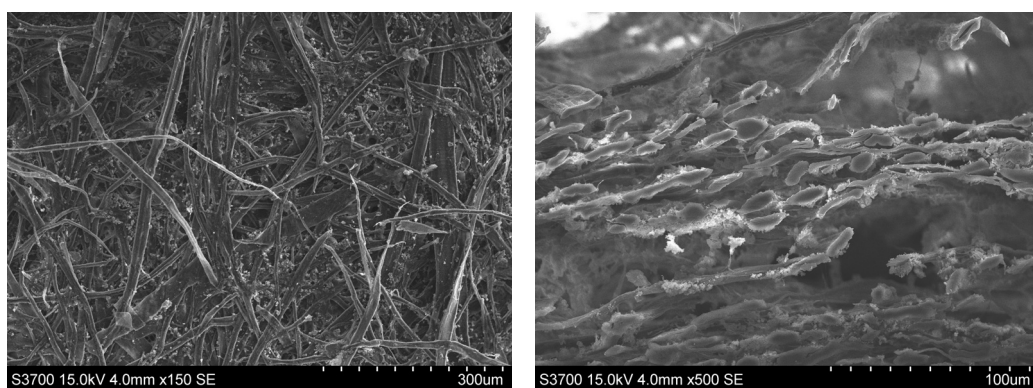


図6 真空凍結乾燥処置（5回）（左：試料表面 150倍，右：試料断面 500倍）

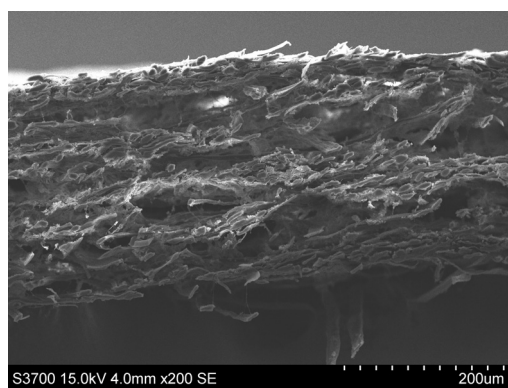


図7 真空凍結乾燥処置（5回）（試料断面 200倍）

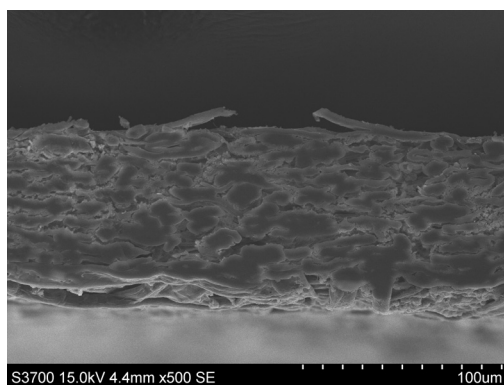
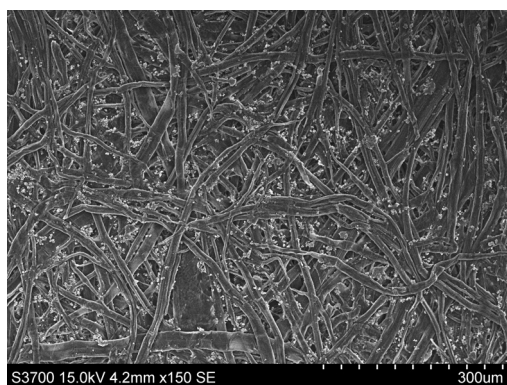


図8 風乾処置（1回）（左：試料表面 150倍，右：試料断面 500倍）

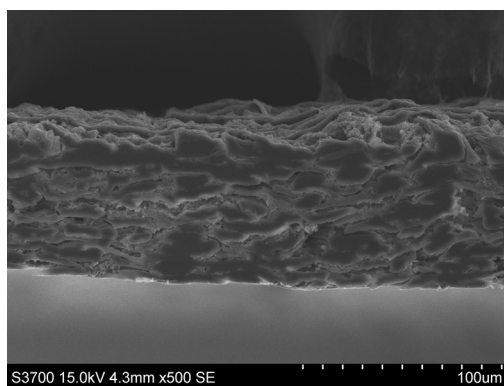
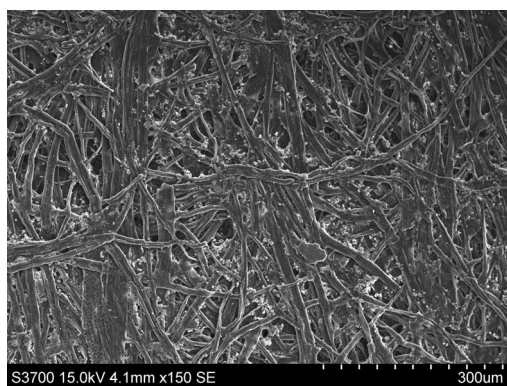


図9 風乾処置（5回）（左：試料表面 150倍，右：試料断面 500倍）

3-1-4. 比散乱係数, 色差

試料の色を測定し, 比散乱係数を図10, 処置前の初期値からの変色を示す ΔE^* を図11に示す。比散乱係数は試料の表面状態に依存し, 繊維間結合面積の指標とされ⁴⁾, 値が大きいほど繊維間結合が減少していると考えられる。真空凍結乾燥処置は1回の処置で比散乱係数が上昇し, 2回目以降値が安定するという, 重量変化率, 引張強さ低下の傾向と類似した傾向を示した。このことから真空凍結乾燥での, 試料の物理強度等の状態変化は, 繊維間結合の減少と密接に関係していることが示唆された。一方で, 風乾処置では, 比散乱係数の上昇が少なく, 重量変化等の傾向とは十分に一致せず, 繊維間結合の減少は乾燥方法の違いである, 昇華現象の影響が大きいと考えられる。色差としてはいずれも著しい変色は確認されなかったが, 風乾処置試料よりも真空凍結乾燥処置試料の方がやや変色大きい傾向が認められた。

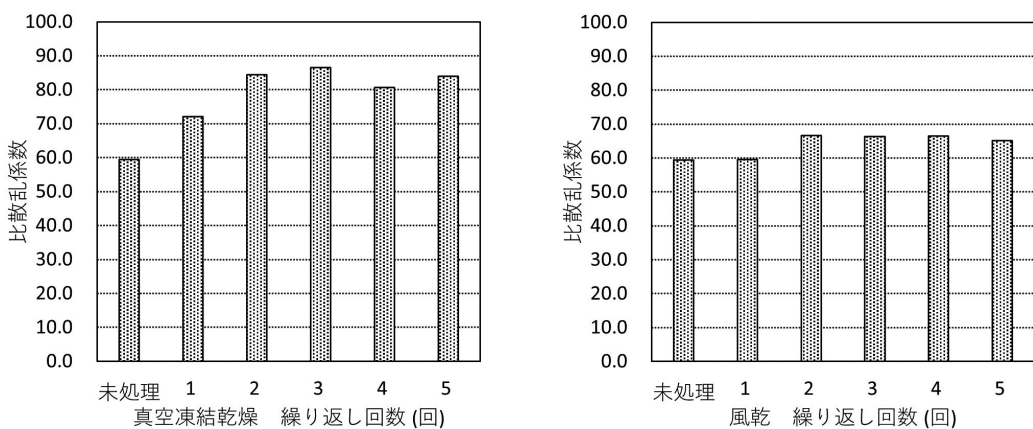


図10 乾湿繰り返しにおける比散乱係数 (左: 真空凍結乾燥処置, 右: 風乾処置)

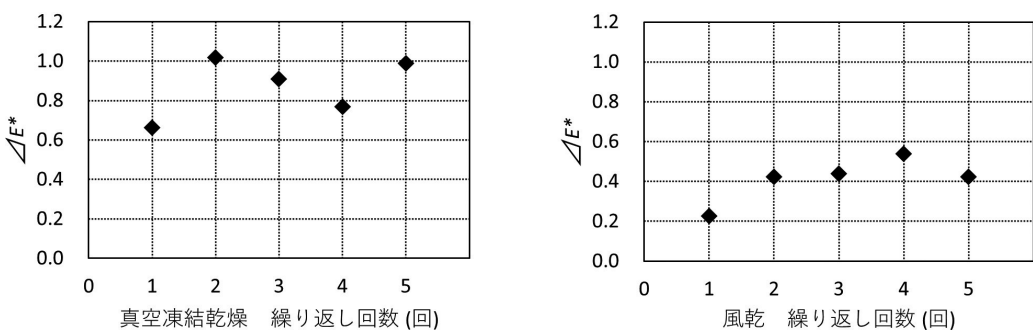


図11 乾湿繰り返しにおける色差 (左: 真空凍結乾燥処置, 右: 風乾処置)

3-1-5. pH

pH の測定結果は, 未処理試料で pH 7.91, 真空凍結乾燥処置は pH 7.93~8.15, 風乾処置は, pH 7.82~8.99であった。いずれの試料も処置の有無また乾湿繰り返し回数による pH の明確な変化は確認されなかった。

3-2. 真空凍結乾燥における乾燥温度比較試験

3-2-1. 乾燥工程における試料温度

真空凍結乾燥時における、試料の温度計測結果を図12に示す。図で示された値は、 -30°C から 20°C までの棚設定温度で乾燥させた試料の中央に挿入された熱電対温度計による実測値である。実際の棚空間内の温度は、設定値より約 $7\sim 9^{\circ}\text{C}$ 高い値を示した。また、凍結乾燥開始時から試料中心温度上昇開始及び温度平衡到達までの時間を図13、温度上昇期間の時間として両者の差分を図14に示す。本試験で乾燥完了とした試料温度平衡到達までの時間は、乾燥温度上昇に対しておおよそ比例的に短くなった。特に乾燥温度 -20°C と -30°C 設定の試料では温度上昇が2段階に変動している変曲点が確認された。温度が低いほど緩やかに乾燥が進行するのは、昇華速度が低くなるだけでなく、試料の表層から段階的に乾燥し、乾燥した表層の既乾燥層で膨張した試料が、乾燥が終わっていない凍結層部分を遮ることで蒸気が移動する昇華速度が抑えられている可能性がある。また温度上昇が段階的に進んだことは、紙繊維外側の水分が昇華

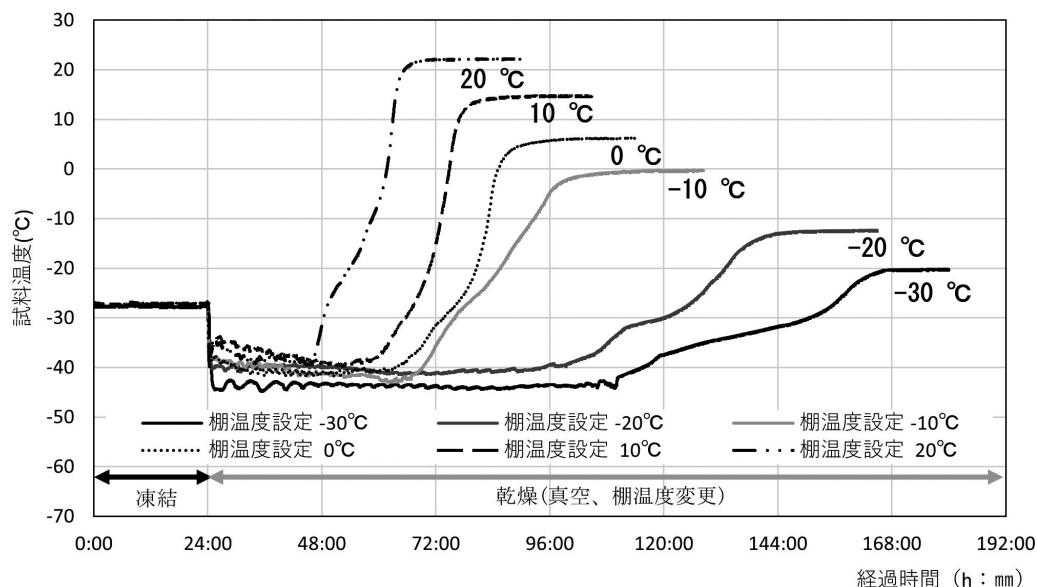


図12 真空凍結乾燥における異なる乾燥温度の試料温度

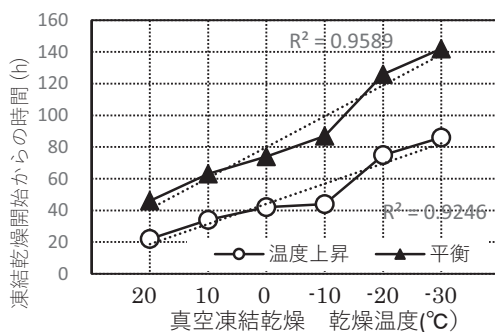


図13 試料中心温度上昇開始及び温度平衡到達までの時間

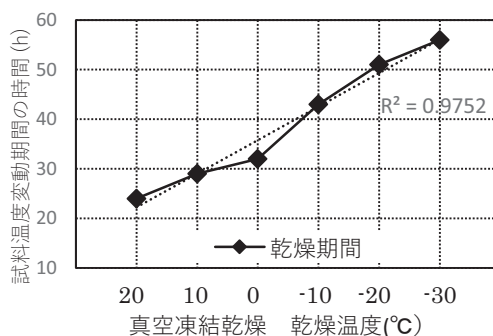


図14 試料中心温度上昇期間の時間

後、繊維内部の水分が昇華していくことなどが理由として想定されるが、今後各段階における試料の比較を行い、状態を明らかにする必要がある。

3-2-2. 重量変化, 引張強さ, 比散乱係数・色差, pH

本報の試験においては、重量変化, 引張強さ, 比散乱係数・色差, pH について、いずれの項目においても乾燥温度の違いによる明確な傾向は確認されなかった。重量変化率は96.3~95.4%, 色差 ΔE^* は0.60~0.70, pH は7.90~8.13であった。比引張強さ及び比散乱係数の結果は図15と図16に示す。乾燥温度により試料の乾燥速度, 処置時間に変化が生じるが、本試験の条件では明確な違いはなかった。乾燥速度は、現場作業における効率をよりよくするための重要な条件となるが、乾燥温度を高く設定しすぎることは、再融解等の試料の変化を引き起こす可能性がある。試料温度の変動傾向と比較しながら、最適な乾燥条件について検討する必要がある。

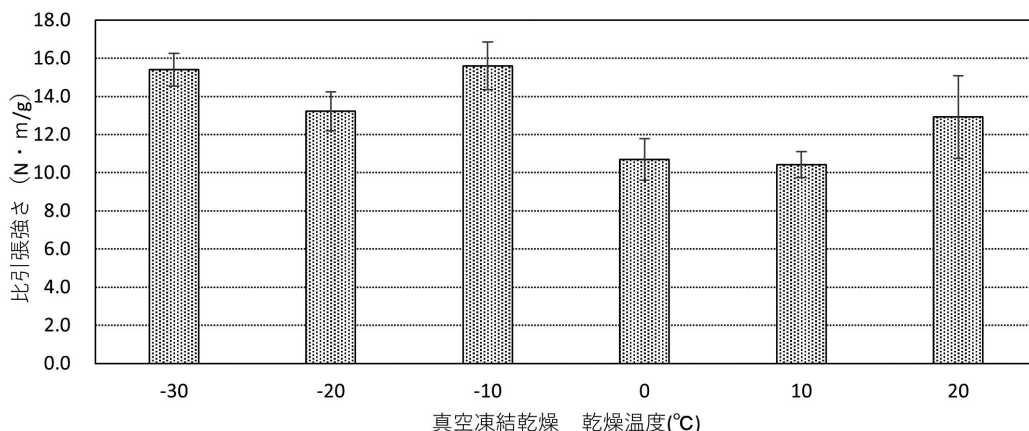


図15 真空凍結乾燥温度による比引張強さの変化 (抄紙直交方向)

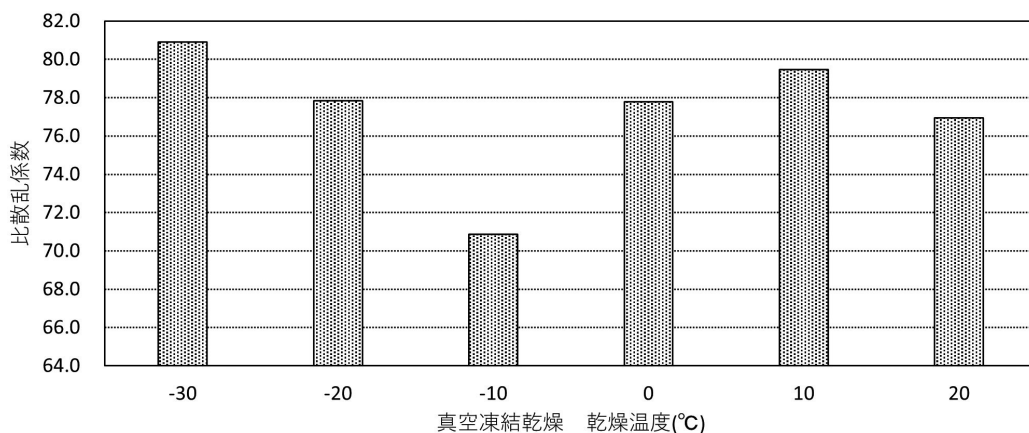


図16 真空凍結乾燥温度による比散乱係数の変化

4. おわりに

本報では、水害により被災した紙資料の修復法のための検討として、真空凍結乾燥処置が紙資料へ及ぼす影響について、乾湿繰り返し、また乾燥温度の違いによる状態の変化を調査した。乾湿繰り返し試験では、被災現場や修復作業時にやむを得ず水洗を繰り返す場合を想定して、乾燥方法の違いによる状態の違いも比較した。

乾湿繰り返し試験では、以下の結果を得られた。

- ・真空凍結乾燥処置と風乾処置では、重量変化量、引張強さ、試料表面状態はいずれも風乾処置の方が変化は少なかった。真空凍結乾燥処置が1度の乾燥処置で急激に試料状態が変化することに対し、風乾処置では処置を繰り返すごとに緩やかに変化した。
- ・真空凍結乾燥における、紙試料の物理強度等の変化は、繊維間結合の減少と関係が高く、昇華の影響が大きいことが示唆された。一方で、風乾処置では、乾湿繰り返しによる著しい繊維間結合の減少は確認されなかった。
- ・真空凍結乾燥処置では、特に2回目の処置以降に重量変化量、比散乱係数の増加が確認された。これは1回目の乾燥処置で繊維間結合が減少した状態で、再度水に浸漬することが原因と考えられる。そのため、やむを得ない場合を除き、同一紙試料に対して、真空凍結乾燥を連続して使用することは推奨されない。

真空凍結乾燥における乾燥温度比較試験では、以下の結果を得られた。

- ・本報の試料では、乾燥速度は設定温度が高くなるにつれ、比例的に短くなった。 -20°C 、 -30°C で乾燥させた試料は温度上昇が2段階で進むことが明確に確認され、非常に緩やかに乾燥が進行していった。
- ・乾燥温度の違いによる重量変化量、引張強さ、比散乱係数、色差およびpHの変化は非常に小さく、温度の違いによる試料への影響は少なかった。

本報では、災害時の状況を想定し、最小限の資材による試験として、乾燥時はいずれも不織布等で梱包せずに実施した。実際の処置においては、資料の状態により、乾燥方法を工夫することでより状態をよく保った状態で処置を行うことができる可能性がある。今後はより基礎的な情報を収集、整理し、資料をより効果的に処置するための条件と改善法等について検討する。

謝辞 本研究を行うにあたり、東京文化財研究所、文化財防災センターをはじめとする多くの方々に多くのご助言等を頂いております。試験片の裁断、冊子状試料の調製等に関して、当研究所研究補佐員田村彩子氏の協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。なお、本研究はJSPS 科研費 JP21K20059, JP20H00021の成果の一部を含んでいる。

註

- 1) 冊子試料は、24時間後には乾燥前重量となり乾燥したことが確認されたが、その後48時間まで継続して風乾処置を施した。
- 2) 真空凍結乾燥器のチャンバー内下段に、ステンレス製の網を設置し、試料が直接棚面に接しないように設置した。
- 3) 絶乾率はJIS P8203:2010「紙、板紙及びパルプ—絶乾率の測定方法—乾燥器による方法」に準じ、恒温恒湿槽内で 23°C 50%で保管した後、約2 gを秤量し、乾燥器で 105°C で約3時間乾燥させ、

密閉器の中で常温にした後再度秤量した。

- 4) 比散乱係数は Kubelka-Munk の式により以下の式を使用して算出した⁵⁾。算出には560 nm の波長における反射率を用いた。

$$S = (1000/W) \times \{R_{\infty}/(1-R_{\infty}^2)\} \times \ln\{R_{\infty}(1-R_0R_{\infty})/(R_{\infty}-R_0)\}$$

S : 比散乱係数 R_0 : 1枚の紙の裏面に黒色標準板を裏当てした時の反射率

R_{∞} : 不透明体になるだけの十分な枚数の同一紙を重ね合わせた時の反射率

W : 坪量 (g/m²)

- 5) 色差は測色結果を $L^*a^*b^*$ 表色系で表し, $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{0.5}$ の式より算出した。

参考文献

- 1) 増田勝彦：水害を受けた図書・文書の真空凍結乾燥, 保存科学, 31, pp1-8 (1992)
- 2) 今津節男：被災文書の真空凍結乾燥, 修復, (4), pp36-39 (1999)
- 3) JIS P8113 : 2006 「紙及び板紙—引張特性の試験方法—第2部：定速伸張法」
- 4) 水口友紀, 稲葉政満：水損紙資料の凍結乾燥処理による物性変化—過冷却法と通常乾燥法の検討—, 文化財保存修復学会第34回大会講演要旨集, 130-131 (2012)
- 5) 岡山隆之：Ⅱ 紙の劣化度判定, “紙と本の保存科学”, 園田直子編, pp51-130 (2009)

キーワード：災害 (disaster) ; 被災文化財 (damaged cultural properties) ; 水損紙資料 (water-damaged paper materials) ; 真空凍結乾燥 (vacuum freeze-drying) ; 風乾 (air-drying)

Changes in the Condition of Paper Materials due to Repeated Wetting and Drying and as a Function of Drying Temperature in Vacuum Freeze Drying

HAGA Ayae and TATEISHI Toru

The present study examined the change in the state of paper materials by vacuum freeze drying in order to restore paper damaged by flooding. Assuming that it is unavoidable for those involved in conservation and restoration to repeat immersing paper materials in water at a disaster site, the state of paper materials is changed due to differences in drying methods. Vacuum freeze drying caused a greater change in the weight, tensile strength, and surface state of the paper than air drying. In particular, the vacuum freeze drying is characterized by a sudden change in the state of the paper in the first drying treatment and by a gradual change with each repeated treatment in the air drying treatment. Vacuum freeze drying was found to be a major cause of changes in other properties, with a decrease in inter-fiber bonding. Therefore, unless it is unavoidable, a continuous use of vacuum freeze drying for the same paper material should be avoided. Changes in the state of the paper material due to differences in the temperatures during the drying process of vacuum freeze drying were investigated (-30°C \sim 20°C). The changes in the weight, tensile strength, specific scattering coefficient, color and pH due to the difference in the drying temperatures were very small, and the effect of the difference in the drying temperatures on the paper material was small. In the future, more basic information should be collected and organized, and conditions and improvement methods for more effective treatment of materials should be considered.