

みんなくりポジトリ

国立民族学博物館学術情報リポジトリ National Museum of Ethnology

Mass strengthening of paper : an update of possibilities and limitations

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2009-04-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: ヘンク・J, ポルク メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15021/00001690

Mass strengthening of paper:

an update of possibilities and limitations

Henk J. Porck

Koninklijke Bibliotheek (National Library of the Netherlands)



1. Introduction

The deterioration of paper, especially in library and archival collections from the second half of 19th and first decades of the 20th century, presents an enormous and worldwide problem. Several mass conservation measures have been developed to preserve our written and printed cultural heritage. Preservation microfilming and mass deacidification have become integrated parts of local, regional or national preservation programs. In addition, several large-scale methods have been developed in order to strengthen the already weakened paper. The major of these mass strengthening methods and techniques will be described and evaluated in the present paper. The possibilities and limitations of mass strengthening will be discussed, taking into account both theoretical and practical considerations, interpreting the results of research conducted into the effectiveness of the different treatments, and distinguishing between strengthening of loose sheets and bound volumes.

2. Mass deacidi-strengthening

By means of the available mass deacidification systems acidic paper can be treated on a large scale. Although this treatment inhibits the deterioration process, it does not strengthen the paper that has already become weak or brittle. For that reason, there are continuous efforts to combine mass deacidification with paper strengthening methods. A few examples of this 'deacidi-strengthening' approach are worth mentioning.

2.1 Vienna process

This process, also called the Wächter system, Otto Wächter being the inventor, has been elaborated in the early 1980s at the Austrian National Library in Vienna. It is intended for the combined strengthening and deacidification of bound newspapers. In cooperation with the firm Henkel Central Eastern Europe in Vienna, several improvements in the procedure have been worked out since the end of the 1980s. The treatment procedure consists of five steps: (i) the newspaper volumes are disposed of their bookbindings and divided in 4 cm thick

bookblocks, (ii) the bookblocks are soaked in an aqueous solution of methyl cellulose and polyvinyl acetate as strengthening agents, and calcium hydroxide or magnesium carbonate as deacidification agent, (iii) by means of vacuum the impregnation of the solution in the bookblocks is completed, (iv) the solution is drained and the wet bookblocks are quickly frozen at minus 40°C and subsequently freeze dried (the freeze-drying prevents the individual sheets from sticking together during the drying process), (v) after reconditioning to normal pressure, temperature and humidity, the newspaper blocks are rebound.

The treatment results in an increase of paper strength of up to 4 times the original value. In addition, there appears to be an evident washing effect due to the aqueous treatment; printing inks show no bleeding damage.

The Vienna process is one the first mass deacidification system developed in the world, and it is still in use. The advantage of the Vienna process is the combination of deacidification and strengthening of sheets in bound form. The major disadvantage of the method lies, at present, in the restricted output, which depends on the size of the plant, and on the fact that the freeze-drying step is very time consuming. In 1996 the Austrian National Library considered to apply supplementary freeze dryers, in order to increase the output which at that moment amounted to ca. 40 newspaper volumes per 10 days.

2.2 Bückeberg process

The Bückeberg process has been developed at the State Archives in Bückeberg in Germany for large-scale deacidification and combined strengthening of archival materials consisting of single sheets of paper. The process involves a sequence of three steps: (i) fixation of the inks and dyes, (ii) aqueous deacidification by means of a solution of magnesium bicarbonate, and (iii) strengthening by methyl cellulose sizing. Since the end of 1995 the process has been operational at the Bückeberg Archive and it has been optimised in cooperation with a commercial firm: Neschen.

Work is still in progress, to improve the system. Much attention has been paid to the transport of the sheets through the various treatment solutions, finally resulting in a moving belt system of sieves, as in a papermaking machine. Another interesting and recent breakthrough is the discovery that the three steps of the process—fixation, deacidification and sizing—could be combined into a single bath treatment procedure. Thanks to these different optimisation efforts, the capacity of the Bückeberg process could be much increased. The present machine can treat more than 300 sheets per hour.

So far most of the treated sheets are post-1850 materials. Several types of paper have been excluded from treatment, such as oversized sheets, photographs, zinc oxide copies, and brittle

paper. Of course another crucial limitation of the Bückeberg process is that it cannot be applied for books and other bound materials.

Other commercial firms, like the ZFB, Zentrum für Bucherhaltung, in Leipzig, Germany, have also worked out mechanised, large scale aqueous treatment procedures by which deacidification can be combined with paper strengthening. Also in these cases the treatment is confined to loose sheets, and is not primarily intended for complete books.

2.3 Papersave® process

The Battelle Institute in Germany started in 1987 with the development of a nonaqueous, liquid-phase mass deacidification system, finally resulting in the Papersave® process. The Battelle pilot plant, constructed in Frankfurt, was moved to the German National Library in Leipzig and put into operation in 1994. A modified installation, initially with a capacity of 120,000 books per year, has been constructed in Eschborn, and was set up as part of a service centre for German libraries and archives. The Papersave® process is currently commercially exploited by the Zentrum für Bucherhaltung (ZFB) in Leipzig. In addition, a similar process has been put in large-scale operation in Switzerland at the end of the 1990s.

The Papersave® process is intended for the treatment of whole books. The deacidification procedure consists of four steps: (i) predrying, (ii) impregnation with the deacidification solution, (iii) afterdrying, and (iv) reconditioning. Initially, the drying steps were performed by means of microwaves. However, test results showed that the microwave procedure posed many technical and practical problems. For instance, local heat damage of paper caused by metal staples and wire stitches, presented a serious problem as these stitches are not uncommon, and especially frequent in German books from the 19th and early 20th century. Consequently, it was decided to replace the microwave equipment by a conventional drying technique, using reduced pressure and heat. The deacidification solution consists of the solvent hexadimethyl disiloxane, a colourless organic silicon compound, and the deacidification agent magnesium titanium ethoxide, a combination of magnesium ethoxide and titanium ethoxide. According to the producer, this deacidification agent was capable of both deacidifying and strengthening of paper.

In order to study the effects of the Papersave® process, our laboratory in the National Library of the Netherlands, performed a series of thorough studies in cooperation with the TNO Centre for Paper & Board Research in Delft, using paper strength measurements and accelerated ageing tests. The results of the investigations, reported in the mid 1990s, were in contradiction with the claims put forward by the producer on the basis of their own test results. In the context of the present subject, our findings have shown that the alleged general

strengthening, as a direct result of the treatment, appears to be disproved. Although the producer has stressed that additional improvements have been introduced in the treatment procedure in the mean time, the claim of a strengthening effect has not yet been confirmed by results of independent research.

2.4 FMC process

The FMC mass deacidification process has been developed by the Lithium Corporation of America in North Carolina, a part of the FMC concern. On the basis of research since 1988, FMC has developed a method by which books are treated with carbonated magnesium dibutoxytriethylene glycolate (MG-3, in short), solubilised in freon-113. In the beginning of the 1990s several changes were made in the treatment solution; MG-3 was replaced by magnesium butyl glycolate, and the freon by heptane. As a liquid-phase process the treatment procedure steps are in principle the same as presented for the Papersave® process, described earlier.

On the basis of preliminary experiments, FMC reported a strong paper strengthening effect of the treatment: brittle paper with a fold number of less than 4, was reported to yield increased values up to more than 20 as a result of the treatment. This strengthening effect was explained by the assumption that the glycolate compounds were adsorbed by the paper and linked to the cellulose chains, resulting in the reinforcement of the paper.

The FMC process was tested and compared with other mass deacidification systems by the Canadian Conservation Institute. In this comparative study, which started in 1991, the claim of a general strengthening effect of the treatment could not be confirmed. Indications for a strengthening effect were not found either in studies by the Institute for Paper Science and Technology in Atlanta. These and other investigations also indicated that the FMC process appeared to suffer from several disadvantages: damage to all books to some degree, significant colour change of the paper, such as yellow and translucent staining, and an unpleasant odour of the treated materials

Since 1990 a pilot plant, using the FMC process, operated in North Carolina with an actual capacity of 300,000 books per year. So far, there have been no additional reports about further developments in the commercialisation of this plant.

2.5 Ongoing efforts

The wish to combine mass deacidification with mass strengthening remains a big challenge and presents a major research topic in the field of conservation science. Although previous attempts have not always been successful, the ongoing efforts may eventually lead to

new and useful methods.

3. Lamination

In conservation, the term lamination is given to the strengthening of fragile sheets of paper by adhering paper tissue or synthetic foil to its surface on one or both sides, usually with a heat-set adhesive. Although the lamination method is traditionally developed as a conservation technique for individual objects, the method has also been applied on a large-scale in Europe, especially in the 1960s. The results on the long term have often proved to be unsatisfactory, or sometimes even disastrous. It may be expected that further research and development efforts will produce better, more permanent types of foil suitable for lamination. For example, extensive studies at the Institute for Cellulose and Paper and at the National Archives of Slovenia, have yielded very promising results for the Filmoplast R product of Neschen.

One of the major disadvantages of lamination is the fact that the process is generally irreversible, so that access to the original is often no longer feasible. Although it is sometimes possible to separate the previously applied foil from the original, using organic solvents, this is certainly not the case for the majority of laminates. Experience has also demonstrated that many laminates have unpredictable ageing properties. Because of all these drawbacks, lamination is currently not officially recommended for documents of permanent value, and should actually only be applied as a last resort.

4. Parylene consolidation

In the early 1980s, the American Nova Tran Corporation conducted experiments to treat paper by means of parylene gas-phase consolidation, a coating-forming process originally developed by the Union Carbide Company for electronic equipment. The process involves vaporising *di*-para-xylylene and splitting the dimeric parylene gas at high temperatures to *mono*-paraxylylene; subsequently, the monomer vapour collides with the surface of the paper sample at room temperature and penetrates the cellulose fibres; polymerisation of the monomeric units to *poly*-paraxylylenes then occurs with the deposition of a thin uniform film which forms mechanical links with broken paper fibres.

The parylene consolidation process was tested further in an American-Russian joint research project for its ability to strengthen the paper of complete books. The experiments showed that the parylene process could uniformly deposit a thin coating of a highly stable polymer throughout a book to protect the brittle pages. The Library of Congress in

Washington USA reported in 1990 the results of a preliminary study on the parylene process that suggested that it had potential for the library and archive world. Further studies were planned to continue the testing of the parylene process in order to answer several remaining questions.

Although the irreversibility of the process, as well as the high costs, are disadvantages that may render the parylene consolidation process impractical for mass use, its potential is well acknowledged. In 1997 the National Library of Russia reported that the method of mass book strengthening by means of parylene would be further developed within the framework of a national library preservation strategy. Previous studies at the National Library indicated that parylene coating increased the biostability of the paper.

Studies at the Bavarian State Library in München, Germany, have shown contradictory effects of the parylene process. Accelerated ageing tests with parylene treated books containing groundwood paper clearly demonstrated an increased loss of paper strength, compared to the untreated control. On the other hand, the parylene treatment of modern coated papers appeared to have a significant beneficial effect.

The parylene consolidation process has been most extensively investigated by researchers from the Canadian Conservation Institute. Since the end of the 1980s, they have studied the usefulness of the parylene process on a large range of artefacts, including burnt books, red-rotted leather bindings, degraded textiles, and fragile specimens of plants, insects and birds. In general the results were successful and encouraging for future applications. Accelerated, thermal and light ageing tests into the permanence of the parylene coating also showed initially hopeful results. However, continued research conducted to improve the insight into the long-term effects of parylene coatings indicated that the present parylene coatings are not suitable for long-term conservation treatment. Efforts are currently undertaken to improve the permanence of parylene by means of antioxidants.

5. Graft copolymerisation

In the late 1980s, the British Library began experiments with a graft copolymerisation process to strengthen fragile or brittle paper artefacts. Like the parylene process, graft copolymerisation is a process involving the introduction of monomeric compounds into the paper, followed by polymerisation of these monomers to produce long-chain polymers that provide a strengthening effect. The process developed by the British Library uses *mono*-ethyl acrylate and *mono*-methyl methacrylate, and initiating copolymerisation by irradiating the papers with low intensity gamma rays. Long-chained polymers are deposited on and between

the cellulose fibres thereby strengthening the papers. Initial experiments showed that the strength of brittle paper could be increased by a factor of seven, while also improving its flexibility.

The possibility of polymerising mixtures of ethyl acrylate and methyl methacrylate by means of gamma radiation for the purpose of paper conservation was already reported long ago. Since then the British Library has instigated research in order to adapt the graft copolymerisation process, which had been tested on separate sheets of paper, to the treatment of complete books. In 1988 a British patent was obtained for the process elaborated at that stage.

The treatment procedure consisted of a series of consecutive steps: the books to be treated are placed in a special container; the container is flushed with nitrogen gas in order to remove the oxygen, which can inhibit the polymerisation reaction; solubilised acrylate monomers are introduced and the books are treated with the monomer solution for several hours to achieve a uniform impregnation; the container with the books is then exposed to a gamma radiation-emitting, radioactive cobalt source, causing the monomers to polymerise and to link to the cellulose molecules; the excess of monomers is removed by evaporation, using air flushing of the container, and finally the books are removed from the container and reconditioned in a well-ventilated storage room. Addition of small amounts of alkaline monomers, for example amine-substituted methacrylate, could bring about deacidification of the paper, in this way combining paper strengthening and neutralisation in one step. Further efforts to optimise the procedure included studies to transform the process into a gas-phase system, using gaseous instead of solubilised monomers.

Several investigations have indicated that the paper strength, measured as folding endurance, increased considerably as a result of the treatment. The standard treatment procedure did not cause bleeding of inks, nor damage to various bookbinding materials. The polymers showed a fairly homogeneous distribution over the individual pages of the treated books. Apart from the safety risks associated with the use of radioactive sources, which necessitates employment of specially trained staff, no serious health risks have been reported.

Despite the fact that the graft copolymerisation process of the British Library was very promising, and the designers of the system already planned a commercial installation exploiting the graft-copolymerisation process on a mass scale, the operational phase has never been reached. After several attempts to seek for new funding to continue the further development, the British Library finally decided to stop the efforts. At the moment, Barry Knight, the new conservation scientist of the British Library, is preparing a detailed report of all the work that has been done.

Such an overview of both the positive and negative results of previous research is indispensable for those who want to progress further. In this respect it must be noted that the application of polymerisation products in mass strengthening techniques for paper is remaining one of the focal points of current conservation research. For example, a new sol-gel based reinforcing system was presented at the symposium 'Mass Deacidification in Practice' organised in Bückeberg in 2000. This system, under study of the Institute for New Materials in Saarbrücken, Germany, is being developed to carry out strengthening of paper of single sheets and complete books. The treatment procedure is based on a dipping-process, using a sol-gel system modified with methacryloxy groupings to carry out the polymerisation step. In order to combine strengthening with deacidification, the addition of magnesium oxide is presently investigated. Another dipping-process is investigated at the National Research Centre in Cairo, Egypt; in this case, emulsified copolymers of polyvinyl acetate and polyvinyl versatate are used.

Recent progress was made by a research group from the University of Genoa in Italy. Their goal is to improve the method as developed at the British Library, by applying low-energy UV radiation instead of gamma radiation to induce the polymerisation step, while using the oxidised functional groups present in deteriorated paper as active sites for the initiation of the polymerisation process. The first results have shown that this modification may provide a significant improvement in the efficiency of the graft copolymerisation reaction.

6. Paper splitting

As the subject of paper splitting will be dealt with in more detail elsewhere, only some short remarks are made here.

The paper splitting process has been developed over the past 25 years at the German National Library in Leipzig. Though basically a system for the treatment of loose sheets of paper, it can also be used for books by separating the sheets of paper first and rebinding them after treatment. In principle, sheets of paper are strengthened by means of splitting the original paper in two, insertion of a thin new paper, and then pasting both halves of the split paper together again, the new paper forming a strengthening central layer. The paper can be deacidified as part of the same procedure.

By the use of a continuous leafcasting machine, joining the paper sheets to be treated, and moving belt principles, the paper splitting process has been almost entirely mechanised, enabling large-scale application, treating thousands of sheets per day. The process is now

exploited commercially at the Zentrum für Bucherhaltung (ZFB) in Leipzig. The construction of a paper splitting machine is a fantastic technical accomplishment that deserves respect and admiration. In the 1998 June issue of the Preservation & Access International Newsletter, the machine was referred to as a ‘miracle machine’.

Although there are still many questions and different opinions on the applicability of paper splitting in the conservation practice, and the high costs of treatment does not seem to favour mass use, paper splitting has undeniably found a place within today’s library and archives preservation. It is an exceptional process that allows embrittled paper artefacts to be stabilised and thus accessible for use.

7. Concluding remarks

The overview presented in this paper rather stresses the limitations than the possibilities of mass strengthening of paper. Especially in the case of books or otherwise bound materials, there are not yet satisfactory options, unless the books are dismantled and rebound after treatment of the separate sheets. But also in the case of loose sheets of paper, there are several restrictions. Besides the high costs of some of the treatment processes, the questions about the ageing behaviour and possible long-term side effects have not yet been fully answered. In addition, the real benefit of strengthening paper that is already very seriously embrittled, will often remain doubtful.

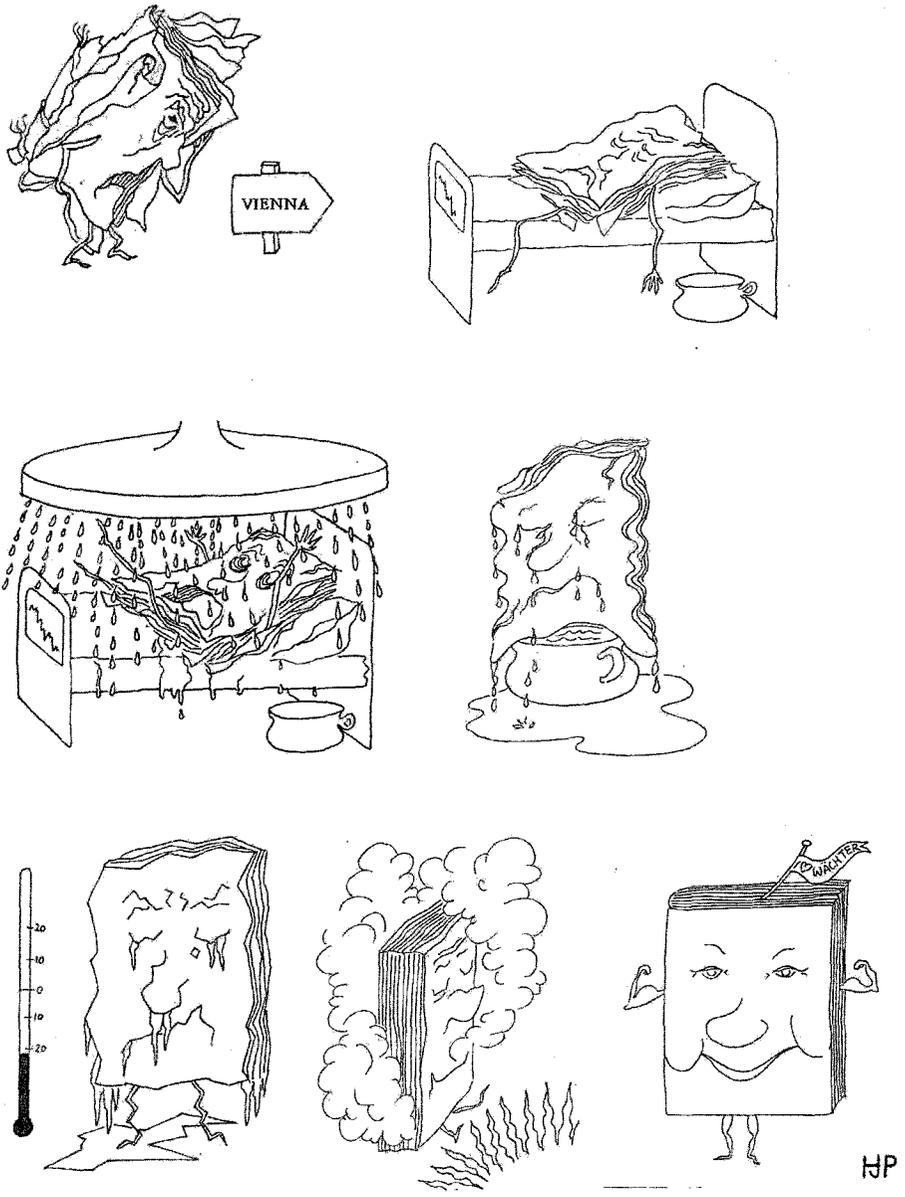
Besides confidence in the method of choice, the decision to apply one of the available strengthening methods for a certain collection, will depend on the nature and extent of the damage present, conservation ethical considerations, conservation priorities and the budget available for conservation in general. Mass strengthening is not the only solution to our conservation problem, but may offer a substantial contribution. Therefore, mass strengthening should be integrated within a broader mass conservation policy. That this line of reasoning may also lead to the exclusion of the use of paper strengthening, can be illustrated by the national program for conservation of library materials in the Netherlands. This program, called ‘Metamorfoze’, concentrates on reformatting methods, especially preservation microfilming, and — to a much lesser extent — on mass deacidification, whereas strengthening methods are not at all involved.

Although it might seem strange to close a paper about mass strengthening methods referring to a conservation program avoiding these methods, there is a Dutch saying, of which there is no doubt a Japanese version:

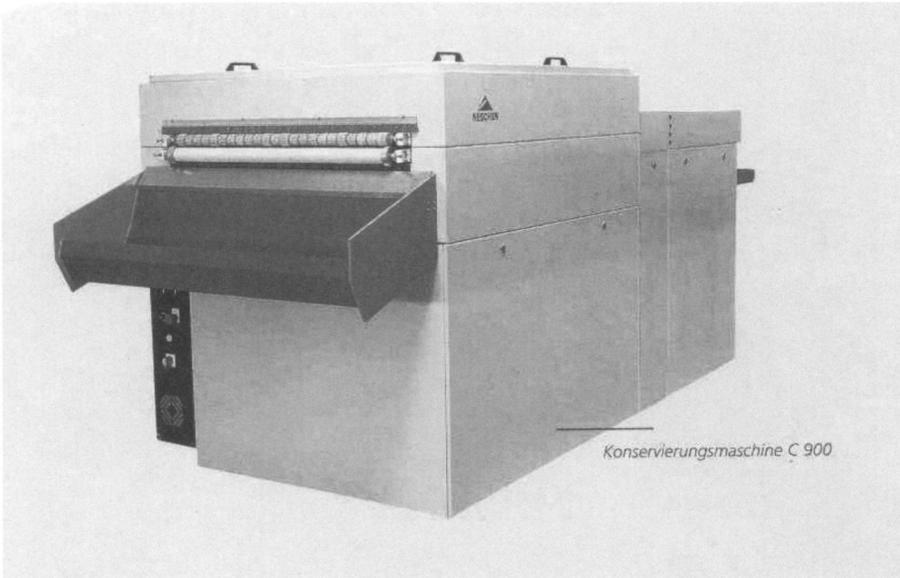
*the choice
to leave something
undone
may sometimes be
the right way
to handle*



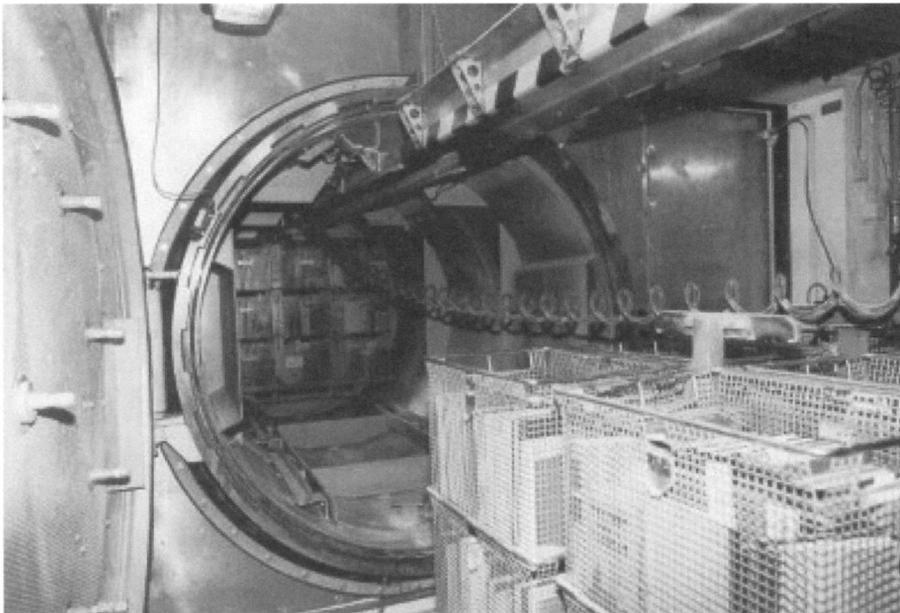
1. The result of paper degradation



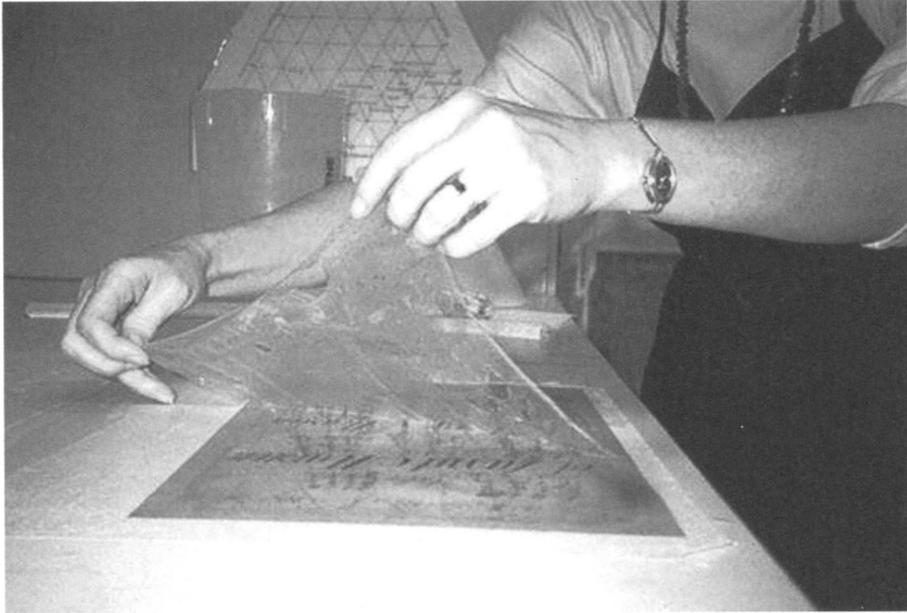
2. The cartoons illustrating the Vienna process



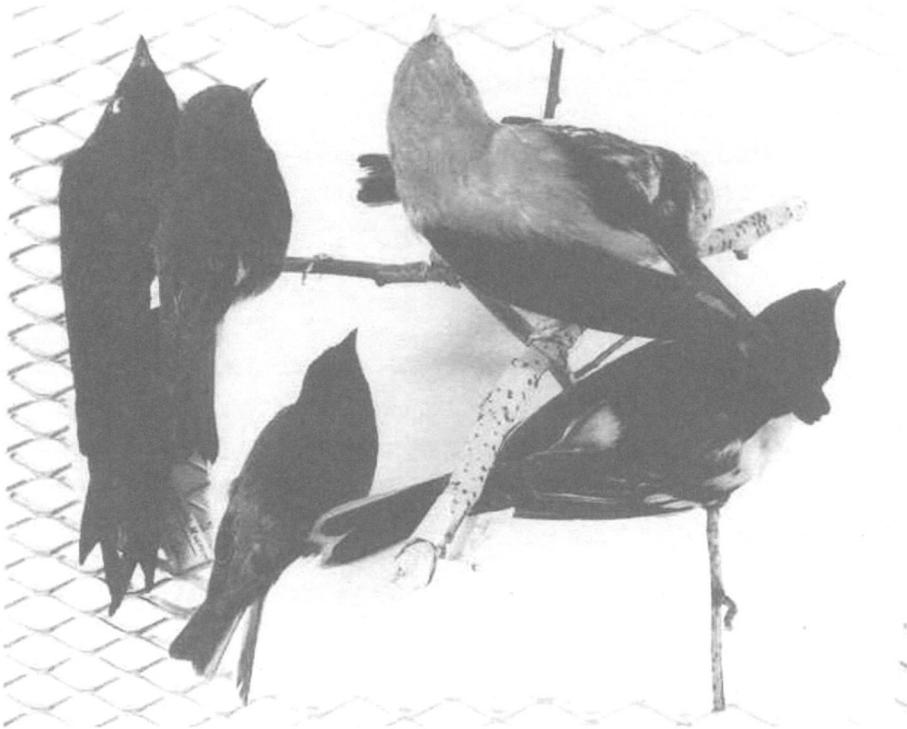
3. The Neschen machine, using the Bückeberg process



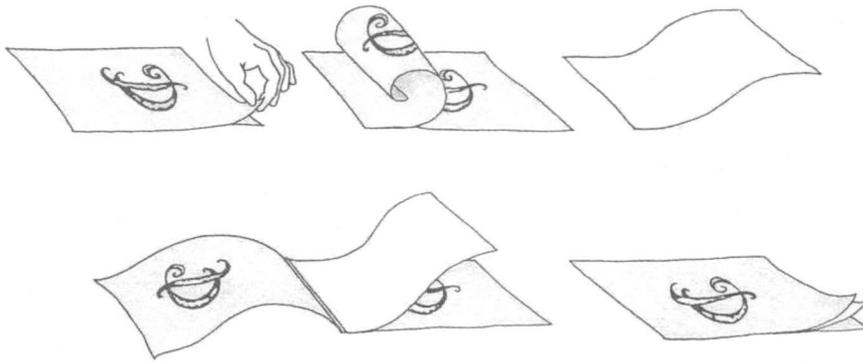
4. The treatment chamber of the Papersave® process



5. The removal of lamination foil from an artefact



6. The application of the parylene process to conserve birds



7. The principle of paper splitting of an ink-corroded document

劣化紙の大量強化処理

その可能性と限界

ヘンク・J・ポルク

1. はじめに

紙の劣化、とくに19世紀後半から20世紀初めの数十年間にかけての図書館、文書館の収蔵品としての紙資料の劣化は、世界的に大問題を呈しています。手書きおよび印刷された文化遺産の保護のために、大量保存の手法がいくつか開発されました。マイクロフィルムでの保存と大量脱酸性化処理は、各地方、地域、または国家プロジェクトの一部に組み込まれるようになりました。さらに、すでに劣化した紙資料を強化するために、大規模な手法がいくつか開発されました。ここでは、その中の主たる大量強化処理およびその技法を説明し、評価します。理論と実際の両面を考慮に入れ、種々の処理法の効果をあつかった研究結果を解釈し、毎葉紙と製本された紙の強化における違いを識別して、大量強化処理の可能性と限界を論じます。

2. 大量脱酸性化／強化処理

現在では大量脱酸性化処理によって、酸性紙を大量に処理することができます。脱酸性化は、劣化プロセスの抑制はできますが、すでに弱くなった紙や脆弱な紙の強化は不

可能です。そのために、大量脱酸性化処理と紙の強化処理を結合するための努力が続けられています。この「脱酸性化／強化処理」の数例を示すのは価値あることでしょう。

2.1 ウィーン法

この工程は、発明者オットー・ヴェヒター Otto Wächter の名前に因んで、ヴェヒター法とも呼ばれており、1980年代初頭にウィーンのオーストリア国立図書館で考案されました。これは冊子状に束ねた新聞紙の強化と脱酸性化を合わせる目的で、ウィーンのヘンケル・セントラル・イースタン・ユーロップ Henkel Central Eastern Europe 社の協力を得て、1980年代の終わりから工程にいくつかの改良を加えてきました。この処理は、以下の5工程で構成されています：(i)新聞紙の綴じをはずし、厚さ4cm程度の冊子状に束ねる、(ii)各冊子を、メチルセルロースとポリ酢酸ビニルを強化剤とし、水酸化カルシウムまたは炭酸マグネシウムを脱酸性化剤とする水溶性の液体に漬けます、(iii)真空状態で溶液の冊子への含浸が完了します、(iv)溶液の水気を切ってから、濡れた冊子をマイナス40℃で急激に凍結し、続いて凍結乾燥します（凍結乾燥によって、乾燥工程中に紙同士がくっつくのを防ぎます）、(v)通常の圧力、温度、湿度に馴らしてから、新聞紙を、もう一度綴じ直します。

この処理で、紙の強度を、もとの4倍まで上げることができます。さらに、水を使った処理のため、明らかに洗浄効果もあるようです。印刷インクのにじみはありません。

ウィーン法は、世界で最初に開発された大量脱酸性化処理法のひとつであり、現在もまだ使われています。ウィーン法の利点は、紙を冊子の状態で脱酸性化と強化を同時におこなえることです。主たる欠点は、現在のところ量が限られることですが、これはプラントの規模と、凍結乾燥に非常に時間がかかるためです。1996年に、オーストリア国立図書館は、当時10日間で40冊子であった新聞の処理量を増やすために、補足的な凍結乾燥機の利用を検討しました。

2.2 ビュッケバーク Bückeberg 法

ビュッケバーク法は、ドイツのビュッケバークにある州立文書館で、大規模に毎葉の文書資料の脱酸性化と強化を合わせておこなうために開発されました。この工程は、3段階よりなります：(i)印刷インクと染料を色どめし、(ii)重炭酸マグネシウムの溶液で水を使った脱酸性化をおこない、ついで(iii)メチルセルロースによるサイジングで強化します。1995年末以来、ビュッケバーク文書館でこのシステムを運用しており、民間企業のネッシェン Neschen 社との協力で最適化されました。

このシステムの改善は現在も続けられております。毎葉紙をさまざまな処理液の中に通すための紙送りの方法が注目され、最終的には製紙機械と同様に、細かく孔のあいたベルトコンベアー上で送るようになりました。もう一つ興味深いことと最近の飛躍的な

技術の進歩は、滲み止め、脱酸性化、およびサイジングの3段階工程を組み合わせ、一つのユニットの中で処理できる技法が発見されたことです。これらの最適化の努力のおかげで、ビュッケバーク法の生産高を大いに増強できるようになり、現在の機械では1時間に300枚以上処理できます。

これまで処理したもののほとんどは1850年以降の紙です。何種類かの紙、例えば特大サイズの毎葉紙、写真、酸化亜鉛のコピー紙、脆弱な紙などは除外されてきました。もちろんその他にもこのシステムの重要な制約としては、書籍や綴じた資料には適用できないことがあげられます。

その他のドイツの民間企業でも、例えばドイツ、ライプチヒにあるセンター・フォー・ブック・コンサーベーション社 Zentrum für Bucherhaltung GmbH (ZFB) なども、脱酸性化と紙の強化を組み合わせられる、水溶液による大規模な機械化処理法を考え出しました。これらの処理の場合も毎葉紙に限られており、もともと製本された本を対象とはしていません。

2.3 ペーパーセーブ Papersave®法

ドイツのバッテル研究所 Battelle Institute は、1987年に、水を使わない、液相の大量脱酸性化処理を開発し、最終的にはペーパーセーブ法として完成しました。フランクフルトに建設されたバッテルのパイロットプラントは、ライプチヒのドイツ国立図書館に移され、1994年に操業開始しました。これを改良した設備を有するプラントが、最初は年間12万冊の処理能力で、ドイツの図書館と文書館に対するサービスセンターとしてエッシュボルンに建設されました。ペーパーセーブ法は、現在、ライプチヒのZFBにより商業的に利用されています。さらに同様のシステムが、1990年代の終わりにスイスでも大規模に操業されています。

ペーパーセーブ法は、本そのままの処理を対象としています。脱酸性化の工程は、4段階で構成されています。(i)前乾燥、(ii)脱酸性化溶液に含浸、(iii)後乾燥、および(iv)馴染らして元の状態にする。当初、乾燥段階にはマイクロ波を使用しました。しかし、試験結果をみると、マイクロ波を使う工程でたくさんの技術的、実際的な問題が出てきました。例えば、金属のホッチキスや針金綴じのワイヤーが原因で紙の局部に熱損傷が起きたのですが、これらの綴じはごく通常の製本方式であり、特に19世紀から20世紀初頭にかけてのドイツの本に頻繁に使用されていたために、深刻な問題を呈しました。その結果、マイクロ波に替わって、減圧と熱の利用という従来からの乾燥技術を使うことに決めました。脱酸性化の溶液は、ヘキサジメチルジシロキサンという無色の有機シリコン化合物であり、脱酸性化剤はマグネシウムチタニウムエトキシドで、マグネシウムエトキシドとチタニウムエトキシドの化合物です。生産者によると、この脱酸性化剤は、紙の脱酸性化と強化の双方を同時におこなう能力をもつと言います。

ペーパーセーブ法の効果を検討するために、オランダ国立図書館にある我々の研究所は、デルフトにあるセンター・フォー・ペーパー・アンド・ボード・リサーチ Centre for Paper & Board Research (TNO) の協力を得て、紙の強度測定と劣化促進試験を用いて、一連の念入な調査をおこないました。この調査結果は、1990年代中頃に報告されましたが、生産者自身の試験結果に基づいた生産者側のいい分とには矛盾がありました。今回のテーマの文脈では、我々の調査結果で、この処理の直接的結果と称する紙の全般的強化の反証が得られたと思います。生産者は、その間に処理方法にさらなる改善が導入されたと強調してはいますが、第3機関による研究結果での確認はされていません。

2.4 FMC 法

FMC 大量脱酸性化処理法は、ノースキャロライナにある FMC コンツェルンの一つであるリチウム・コーポレーション・オブ・アメリカ Lithium Corporation of America によって開発されました。1988年以降の研究を基盤として、FMC 社は、書籍を処理する手法を編み出しました。それは書籍を、マグネシウムジブトキシトリエチレングリコラートの炭酸塩（略してMG-3）で処理するもので、フレオン113に溶かしています。1990年代初頭に、処理溶液にいくつかの変更がおこなわれました。MG-3はマグネシウムブチルグリコラートに、フレオンはヘプタンに、それぞれ代わりました。液相の工程であるために、この処理法は原則的には先に述べたペーパーセーブ法と同じです。

初期の実験に基づいて、FMC 社は、この処理法には強力で紙を強化する効果があると発表しました。耐折回数4回未満のもろい紙が、この処理の結果20回以上に上がったという数値を報告しました。この強化の効果を推察するに、グリコラートの化合物が紙に吸着されてセルロースと結合し、その結果として紙が強化されたのだと考えます。

FMC 法は、カナダ保存研究所 Canadian Conservation Institute (CCI) によってテストされ、他の大量脱酸性化の処理法と比較されました。この比較研究は1991年に開始したのですが、この処理の一般的に言われるような強化は確認できませんでした。強化の効果を示す兆候は、アトランタのペーパー・サイエンス・アンド・テクノロジー研究所 Intstitute for Paper Science and Technology の研究でも見出せませんでした。他のさまざまな調査でも、FMC 法はいくつかの欠点による損傷がおきるようだと述べています。処理されたすべての書籍にある程度の損傷があったこと、黄色や透明な染みができるなど紙に色の変化があったこと、処理溶液には不快な臭気があるなどです。

1990年以降、ノースキャロライナには、実際に年間30万冊の稼働容量で操業しているパイロットプラントがあります。これまでのところ、このプラントでの商業化についてさらに開発が進化したという報告はありません。

2.5 進行中の研究

大量脱酸性化と大量強化を結合させたいという願いはまだ大いなる挑戦であり、保存科学の領域での主たる研究トピックスであります。これまでの試みは常に成功したわけではありませんが、現在進行中の研究がいずれは新たな有効な手法に到達するかもしれません。

3. ラミネーション

保存の分野では、ラミネーションという用語は、脆弱な毎葉紙の片面もしくは両面に、ごくうすい紙か合成樹脂のフィルムを、通常はヒートシール接着剤を使って貼りあわせて強化することを意味します。ラミネーションは、従来は、個々の品を保存する技術として使われてきましたが、ヨーロッパではとくに1960年代に大規模に適用されるようになりました。その長期的安定性は往々にして満足できるものではありませんでしたし、ときには悲惨な結果をもたらしました。今後の研究と開発の努力で、ラミネーションに適した、より良い、もっと恒久的なフィルムが作れるようになるのが期待されます。例えばセルロース・アンド・ペーパー研究所 Institute for Cellulose and Paper およびスロベニアの国立文書館における研究は、ネッシェン社のフィルモプラスト Filmoplast R に将来有望という結果をだしました。

ラミネーションの主要な欠点の一つは、この工程が可逆的ではない点です。ゆえにオリジナルへのアクセスがもはや不可能になることです。以前に貼りつけたフィルムは、有機溶剤を用いてオリジナルから剥がせることもたまにはありますが、ほとんどの場合は不可能です。経験上、多くのラミネーションは予想できない劣化をおこします。これらの欠点のために、現在は、恒久的に保存する価値がある文献資料にはラミネーションを正式には薦めておりませんし、あくまで最後の手段としてのみ応用すべきであります。

4. パリレン強化法

1980年代の初めに、アメリカン・ノヴァ・トラン・コーポレーション American Nova Tran Corporation が、パリレンを用い、気相で紙を強化する実験をおこないました。もともとは、ユニオン・カーバイド社 Union Carbide Company が、電子部品のために開発したコーティングの膜をつくる方法です。まず、ジバラキシリレンを気化します。パリレンガスのダイマーを高温で分解することで、モノバラキシリレンに変えます。その結果、気体のモノマーが、常温に置かれたサンプル紙の表面にあたり、セルロース繊維の中に浸透します。モノマーが重合して、ポリバラキシリレンとなり、均一で薄い膜が表面に付着します。この膜は、破断した紙の繊維を結合させる働きをします。

パリレン強化法は、さらに、米国とロシアとの共同研究プロジェクトによって、製本された本のままの状態で、紙を強化する性能試験がおこなわれました。実験では、パリレン強化法で、高度に安定したポリマーの薄い膜が、一冊の本全体に均一に付着し、脆弱化したページを保護することが認められました。ワシントンの米国議会図書館は、1990年にパリレン強化法の初期的研究結果を発表し、図書館と文書館の分野に利用できる、潜在的可能性があることを示唆しました。当時未解決であったいくつかの問題に答えるべく、パリレン強化法のテストを継続するための研究計画が立てられました。

非可逆性であることと、高いコストが原因で、パリレン強化法は大量処理にはむかないのですが、その潜在的可能性は十分に認識されていました。1997年にロシア国立図書館は、パリレンを使った大量図書資料強化法を、国立図書館の保存政策の枠組みの中で、さらに開発続行すると発表しました。国立図書館におけるこれまでの研究によると、パリレンのコーティングは、紙の生物劣化に対する安定性を増加することを示していました。

ドイツ、ミュンヘンにあるババリア州立図書館での研究によると、パリレン法に関しては、逆の効果がでたことを示しています。ざら紙の書籍をパリレンで処理してから、劣化促進テストをおこないましたが、未処理の資料と比較すると、明らかに紙の強度が減少していました。他方、近代のコーテッドペーパーは、パリレン処理でかなり良い効果をあげたようです。

パリレン強化法は、カナダ保存研究所の研究者によって、大規模な調査をされてきました。CCIでは、1980年代末から、焼けた書籍、革装丁のレッド・ロット、劣化した繊維、植物、昆虫、鳥類の脆弱な標本を含む幅広い工芸品を対象として、パリレン法の有用性を研究しました。結果は全体としては成功を収め、将来の適用を促すものでありました。パリレンのコーティング耐性に対する劣化促進試験や熱と光を使った劣化試験も、初期結果としては有望であることを示しました。しかし、パリレンのコーティングの長期的効果のさらなる見通しを求めて実施した研究では、現行のコーティングは、長期的保存には適切な処理とはいえないことが判明しました。現在、酸化防止剤を使って、パリレンの耐性改善に努めているところです。

5. グラフト共重合 Graft copolymerisation

大英図書館 British Library が、1980年代後半に、グラフト共重合の手法を用いて、脆弱な、またはもろくなった紙資料の、強化実験を開始しました。パリレン法と同様に、グラフト共重合は、紙にモノマーの化合物をしみこませてから、モノマーを重合してポリマーをつくり、それによって強度をあげて効果を発揮する手法です。大英図書館が開発した方法は、モノマーとしてエチルアクリレートとメチルメタクリレートとを使い、紙

に弱いガンマ線を照射することで共重合させています。ポリマーは、セルロース繊維の上や間に沈殿して、紙を強化します。初期実験によると、脆弱な紙の強度が7倍に上がる結果がでて、しなやかさも改善されたといわれています。

紙の保存のために、ガンマ線を照射して、エチルアクリレートとメチルメタクリレートの混合物を共重合させてポリマーとする可能性は、相当以前に報告されていました。以来、大英図書館は、グラフト共重合の手法を適応させるために、研究に本腰を入れてきました。試験は、数枚の毎葉紙を使ったものから、製本された本まで対象としていました。1988年には、当時の研究段階での手法に関して、イギリスの特許を獲得しました。

この処理は、連続した一連の工程からなります。まず、処理する本を特別の容器の中に入れます。酸素は重合反応を抑制するので、酸素を除去するために、容器に窒素ガスを勢いよく流しこみます。液体状のアクリレートのモノマーを導入し、数時間かけてモノマー溶液を本に均一に含浸させます。つぎに、本の入った容器を、放射性コバルト線源によるガンマ線の照射に暴露し、モノマーの重合をひきおこし、セルロース分子に結合させます。余分なモノマーは、容器にエアールフラッシングをして、蒸発させて除去します。最後に、本を容器から取り出して、十分に換気された収蔵庫内で元の状態に馴らします。アルカリ性のモノマー、たとえばアミンで置換したメタクリレートを少量加えると、紙の脱酸性化をひきおこし、紙の強化と中和を一段階でおこなうことができます。この工程を最適化するためのさらなる努力として、液体状のモノマーの代わりに、ガス状のモノマーを使う、すなわち気相システムへ工程を変換する研究もあります。

いくつかの調査によると、この処理の結果、耐折力として測定される、紙の強度がかなり向上したということです。この処理法では、インクのにじみの原因とはならず、製本に使われる種々の材料にも損傷はありませんでした。ポリマーは、処理した本の各ページ全体に、かなり均一に分布されていました。放射性線源を利用するには、それ自体のリスクは別として、専門の訓練を受けた人材を雇用する必要があるのですが、健康上の重大なリスクは報告されていません。

大英図書館のグラフト共重合法は非常に有望と考えられ、このシステムの設計者は、大規模にグラフト共重合法を使う、商業的導入を計画したのですが、結局、実行段階には移せませんでした。大英図書館は、開発をさらに継続するために、新たな資金源を探す努力をいろいろと試みましたが、結局、計画停止を決定しました。現在、同図書館に新たに着任した保存科学者のバリー・ナイト Barry Knight 氏が、これまで実施されたすべての作業に関する報告書を作成中です。

今後、さらにこの研究を進めていこうとする人々にとって、これまでの研究のプラスとマイナス両面を、総合的に把握しておくことが不可欠です。その意味で、紙の大量強化処理のために、ポリマーを使うことは、現在の保存研究の焦点の一つとして留意されるべきです。たとえば、2000年にビュッケパークで開催されたシンポジウム「大量脱酸

性化処理の実際 Mass Deacidification in Practice」で発表された、新しいゾル・ゲル・ベースの強化システムがあります。このシステムは、ドイツ、ザールブルッケンにある新材料研究所 Institute for New Materials で研究され、毎葉紙および製本された本の強化方法の開発が進められています。この処理法は、浸漬工程（ディッピング方式）にもとづくもので、重合を進行させるためにメタクリロキシ基で調節したゾル・ゲルのシステムを使ったものです。現在、紙の強化と脱酸性化を結合させるために、酸化マグネシウムの添加について研究されています。エジプトのカイロ国立研究センター the National Research Centre では、もう一つ別の浸漬処理法が研究されています。これには、酢酸ビニルとパーザチック酸ビニルの共重合体のエマルジョンが使われています。

最近進展を見せたのは、イタリアのジェノバ大学の研究グループです。彼らの目的は、大英図書館が開発した手法を改良させることで、重合させるために、ガンマ線ではなく、低エネルギーの紫外線を照射しています。重合工程の誘発には、劣化紙の酸化した官能基をアクティブサイトとして使っています。最初の結果としては、この代替法で、グラフト共重合反応の効率性を相当改善できそうです。

6. ペーパー・スプリット法 Paper splitting

ペーパー・スプリット法に関しては、後で詳細に述べられことになっているので、ここでは簡潔に触れることにします。

ペーパー・スプリット法は、ライブチッヒのドイツ国立図書館で25年以上前から開発されてきました。基本的には、毎葉紙処理のシステムですが、初めにページを毎葉に分けておき、処理後に再び綴じれば、書籍にも応用できます。毎葉紙を強化する手法は、まず、オリジナルの紙を2枚に剥がし、その間に新しくごく薄い紙を挿入し、それからもう一度、剥がした両側の紙を貼り合わせると、新しい芯紙がしっかりと中心の層を形成するのです。このとき、脱酸性化も一緒におこなえます。

連続リーフ・キャストイング機を使用し、処理する毎葉紙をつなぎ合わせ、ベルトコンベアー方式で紙送りをすれば、ペーパー・スプリット法のほとんど全工程を機械化できることになり、大規模操業で1日当たり数千枚の処理ができます。このシステムは、現在、ライブチッヒのZFBで商業化されています。ペーパー・スプリット・マシンの製作は、すばらしい技術的偉業で、尊敬と賞賛に値するものです。プリザーベーション・アンド・アクセス・インターナショナル・ニューズレター Preservation & Access International Newsletter の1998年6月号では、この機械を「奇跡の機械」と評しました。

ペーパー・スプリット法の保存への適用に関しては、まだ多くの疑問や異論が寄せられていますし、処理コストが高いことは、大量使用の促進を難しくしていますが、この方法は、紛れもなく、今日の図書館・文書館の保存分野で、しかるべき地位を獲得しました。これは、脆弱になった紙資料を安定化させ、それによって利用に供せる稀な手法なのです。

7. 結論

ここで述べた概要では、どちらかといえば、紙の大量強化処理の可能性よりも、その限界を強調してきました。特に書籍などの製本された紙資料は、一度解体して、毎葉状態で処理を終えてから再製本しないかぎり、他には満足のいく選択肢がみつかっていません。しかし毎葉紙の処理の場合でも、いくつかの制約があります。一部の処理方法がコスト高であることに加えて、どのように劣化していくのか、あるいは、長期的にみて副作用がありうるのかどうかの問題については、まだ十分な回答が出されていません。また、ひどく脆弱になった紙を強化することが真の意味でどのような便益があるかについては、しばしば疑問が残されたままになるでしょう。

選択した手法に寄せる信頼感のほかに、ある収蔵品に対して、利用できる強化処理法の中からどれを選択するかを決定するのは、損傷の性質と劣化程度、保存上の倫理的考え、保存の優先順位、および保存に使える予算の額によります。大量強化処理は、私たちの抱えている保存問題に対する、唯一の解決策ではありませんが、実質的に寄与する可能性をもつものです。そのため、大量強化処理は、より広い大量保存政策の中で考えられるべきです。この論理を延長していくと、紙を強化するということを排除する方向に向かうかもしれないのですが、それは、オランダの図書資料の保存を目的とする国家プログラムで説明がつかず、メタモルフォーゼ Metamorfoze と呼ばれるこのプログラムは、紙資料のフォーマットを変更すること、特にマイクロフィルムでの保存に焦点を当てています。ごくごく小規模に、大量脱酸性化はおこなうものの、強化法はまったく実施していません。

劣化紙の大量強化処理に関する本日の講演を、あえてその手法を避けた保存プログラムの話で締めくくるのは不思議だと思われるかもしれませんが、次のようなオランダの格言をご紹介します。日本にも必ず同じような格言があるはずですよ。

何かをやり残したままにしておくという選択も、時には正しいやり方かもしれない