

THOMAS KRAUSE

Warum altert Papier?

Begriffsdefinition, Untersuchungsmethoden

Ehe wir uns mit der Frage nach den Ursachen für die Alterung des Papiers befassen, sollte eindeutig definiert werden, was unter dem Begriff Alterung zu verstehen ist. In den hier beschriebenen Untersuchungen werden unter dem Begriff Alterung alle die Vorgänge zusammengefaßt, die bewirken, daß sich das relativ zähe und flexible Material Papier in eine brüchige und spröde Form umwandelt. Für den Naturwissenschaftler und Techniker sind Vorgänge, die nicht in Zahlen ausdrückbar und damit meßbar sind, frustrierend. Es erhebt sich also sofort die Frage nach einem geeigneten Meßverfahren. Eine Prüfmethode, die diese Umwandlung quantitativ erfaßbar macht, sollte einmal so weit wie möglich den tatsächlichen Gebrauchsbeanspruchungen nahe kommen, und sie sollte zum anderen noch deutliche Differenzierungen auch bei fortgeschrittener Alterung erlauben. Die von uns bei den früheren Untersuchungen gemessene Falzzahl, wie sie in der Papierprüfung üblich ist, entspricht wohl keiner dieser beiden Kriterien optimal; wenn wir sie dennoch zur quantitativen Beschreibung der Alterung benutzt haben, so deshalb, weil wir zunächst nichts Besseres zur Verfügung hatten. Später sind wir dann zur Messung der Dauerbiegezahl übergegangen, die eine viel bessere Differenzierung in den niedrigen Festigkeitsbereichen gestattet, und wir werden in Zukunft eine von Hofer und Bansa entwickelte Methode benutzen, mit deren Einführung gleichzeitig eine Vereinheitlichung der Prüfmethoden erreicht werden soll.

Über die Methoden zur beschleunigten Alterung ist so viel gesagt und geschrieben worden, daß ich mich tiefergehender Erörterungen enthalten möchte. Fest steht, daß es wohl kaum jemals möglich sein wird nachzuweisen, ob und wie weit diese Methoden in jedem detaillierten Reaktionsschritt den natürlichen Alterungsvorgängen entsprechen. Sicher ist aber andererseits, daß die meisten dieser Methoden die pauschale Wirkung der natürlichen Alterung zumindest in den Endstufen befriedigend wiedergeben. Wir haben uns aus Gründen, die nicht zuletzt auf der unkomplizierten Durchführung unter diesen Bedingungen beruhen, für eine beschleunigte Alterung bei 90 °C und 70% RF entschieden.

Die Änderung der optischen Eigenschaften des Papiers, allgemein unter dem

Sammelbegriff Vergilbung zusammengefaßt, soll nur am Rande Erwähnung finden, soweit sie auf Vorgängen beruht, die auch die Änderung der mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Die relative Vernachlässigung der Vergilbung in unseren Arbeiten ist darauf zurückzuführen, daß wir Papier in erster Linie in seiner Eigenschaft als Informationsträger betrachtet haben, und für diese Eigenschaft spielt normalerweise die Vergilbung, wenn man von ästhetischen Gesichtspunkten absieht, keine Rolle.

Die in unseren Arbeiten angewendeten Prüfmethode sind z. T. normiert und in jedem Fall in der Literatur eingehend beschrieben. Es wurden also keine eigens für diesen speziellen Anwendungszweck entwickelten Verfahren benutzt.

Vorgänge bei der Alterung

Wenn wir uns einmal danach umschaue, wo wir ähnliche Abläufe und ähnliche Erscheinungen an anderen Materialien entdecken können, wie sie bei der Alterung des Papiers auftreten, dann stoßen wir unweigerlich auf die Veränderungen von Kunststoffen, die Witterungseinflüssen ausgesetzt sind. Auch hier können wir feststellen, daß der Kunststoff, der ja wie auch das Papier aus Polymeren, aus Makromolekülen besteht, versprödet und brüchig wird. Ein weiteres Beispiel ist die Verarbeitung von Kautschuk. Der ursprünglich plastische Naturkautschuk kann durch Vulkanisieren in einen hochelastischen, zähen, im Falle des Hartgummis sogar spröden, Zustand überführt werden. Worauf beruht nun diese Verwandlung? Die Makromoleküle des Naturkautschuks können fast ungehindert aneinander vorbeigleiten, da nur äußerst schwache Bindungskräfte zwischen ihnen bestehen. Um aus diesem plastischen ein elastisches Material herzustellen, müssen Bindungen zwischen den Einzelmolekülen künstlich geschaffen werden, die bewirken, daß die Moleküle nach einer mechanischen Beanspruchung, also einer Verschiebung, wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückschnellen. Bei diesem Effekt spielt selbstverständlich auch die Verknäuelung der Moleküle eine Rolle. Diese intramolekularen Querverbindungen werden beim Vulkanisieren durch die Bildung von Schwefelbrücken bewirkt. Je mehr solcher Vernetzungsstellen eingeführt werden, um so unbeweglicher werden die Makromoleküle. Schließlich können sie eine Krafteinwirkung von außen nicht mehr durch Verschiebungen oder Änderung ihrer Form kompensieren. Es werden nun bei mechanischer Beanspruchung starke Bindungen innerhalb der Moleküle gebrochen, das Material ist spröde geworden. Nachgewiesenermaßen spielen ganz ähnliche Vorgänge auch bei der Alterung von synthetischen Polymeren eine ausschlaggebende Rolle.

Ein weiterer Vorgang, der bei einer Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften von Polymeren, insbesondere von Fasern, zu beobachten ist, ist die Verminderung des Polymerisationsgrades, also eine Verkürzung der Polymerketten, wobei allerdings dieser Vorgang schon sehr weit fortgeschritten sein muß, damit alleine dadurch ohne zusätzliche Vernetzungsreaktionen ein deutlicher Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften feststellbar ist.

An Hand dieser vergleichenden Betrachtungen sind wir nun in der Lage, eine Hypothese für die bei der Alterung von Papier ablaufenden Vorgänge zu postulieren, die einmal auf der Vernetzung von Strukturelementen und zum anderen auf dem Abbau der Polymerketten beruht.

Erschwerend für solche Betrachtungen wirkt sich die Tatsache aus, daß Papier nicht wie andere synthetische oder natürliche Polymere eine einigermaßen einheitliche Struktur besitzt, deren Grundbausteine einzelne Makromoleküle sind, sondern daß es, und das auch nur im einfachsten Fall, aus Fasern besteht, die ihrerseits wiederum einen recht komplizierten topochemischen Aufbau haben. Die mechanischen Eigenschaften des Papiers werden also nicht nur von der chemischen und morphologischen Struktur der einzelnen Faser, sondern zumindest ebenso stark, wenn nicht noch stärker, von der Struktur des Fasergefüges, insbesondere von den Bindungen zwischen den Einzelfasern bestimmt.

Die Faserwand besteht, wenn wir Fasern aus gebleichtem Zellstoff betrachten, aus Celluloseketten, die ihrerseits durch die Ausbildung von lateralen Bindungen, sog. Wasserstoffbrückenbindungen, in mehr oder weniger gut geordnete übermolekulare Strukturen eingebunden sind. In sehr gut geordneten Bereichen zeigen diese Strukturen kristallinen Charakter, d. h. die Celluloseketten sind hier nach einem räumlich genau fixierten, aus sich wiederholenden Einheitszellen aufgebauten Schema geordnet. Zwischen dieser kristallinen Ordnung und völlig ungeordneten, also amorphen Bereichen gibt es vielfältige Übergangszustände. Wichtig ist, daß die Flexibilität der Einzelfaser nur durch das Vorhandensein weniger gut geordneter Bereiche ermöglicht wird. Würde die ganze Faser durchgehend kristallinen Aufbau zeigen, so wäre sie spröde und brüchig und für die Papierherstellung nicht verwendbar. In den amorphen Bereichen befinden sich auch die Hemicellulosen, die auf Grund ihres hohen Anteils an ungebundenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen sehr hydrophil sind und gewissermaßen als nativer Weichmacher wirksam sind. Auch an den Faser-Faser-Bindungen sind die Hemicellulosen maßgeblich beteiligt.

Wie können nun die beiden, zunächst hypothetischen Ursachen der Alterung: Vernetzung und Kettenabbau, in einem solchen doch recht komplexen System experimentell nachgewiesen werden? Die Bestimmung der Kettenlänge, also des Polymerisationsgrades an Hand der Messung der Viskosität, der

Zähflüssigkeit einer Lösung des betreffenden Polymeren, ist eine in der Makromolekularchemie gängige Meßmethode. Die Abbildung 1 zeigt die sog. Grenzviskositätszahl von Lösungen, die aus im Labor hergestellten Prüflättern nach verschieden langer Alterungsdauer gewonnen wurden.

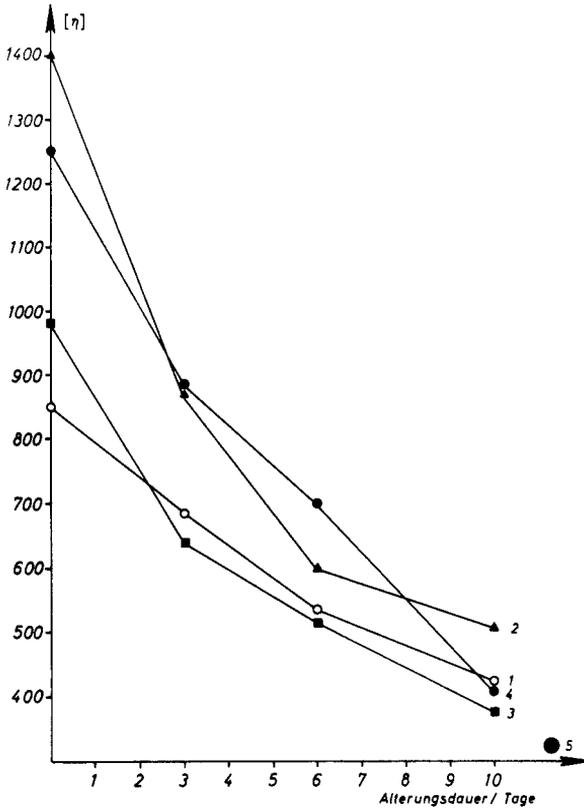


Abbildung 1: Grenzviskositätszahl $[\eta]$ in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

- 1) Sulfitzellstoff PZ;
- 2) Sulfitzellstoff veredelt;
- 3) Sulfatzellstoff PZ;
- 4) Baumwollinters;
- 5) Hadernpapier, ca. 200 Jahre alt

In allen Fällen ist ein rapider Abfall der Viskosität und damit des Polymerisationsgrades festzustellen. Interessant ist, daß unabhängig von der sehr unterschiedlichen Höhe des Ausgangspolymerisationsgrades im Endeffekt nach zehntägiger Alterung Endpolymerisationsgrade erreicht werden, die für alle untersuchten Faserstoffe innerhalb eines sehr engen Bereichs liegen. Dieser Befund kann so interpretiert werden, daß im Endzustand nur die innerhalb der kristallinen Strukturbereiche liegenden Abschnitte der Celluloseketten vom Abbau verschont werden. Da die kristallinen Bereiche, die sog. Kristallite, in allen natürlichen Cellulosefasern in etwa gleiche Dimensionen haben, wird

ein relativ einheitlicher Polymerisationsgrad, auch „level-off“-Polymerisationsgrad genannt, erreicht. Dieses Ergebnis bringt deutlich zum Ausdruck, daß der alterungsbedingte Abbau nur in den nichtkristallinen Bereichen stattfindet. Wie die Messung an einem 200 Jahre alten Hadernpapier bestätigt, gilt diese Regel auch für den Ablauf einer natürlichen Alterung.

Sehr kurzkettige Polysaccharide sind alkalilöslich. Das trifft in den von uns untersuchten Fasermaterialien vor allem für die Hemicellulosen der Zellstofffasern zu. Im Laufe einer Alterung werden zusätzlich jedoch auch Celluloseketten bis zur Alkalilöslichkeit abgebaut. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2 aufgezeichnet.

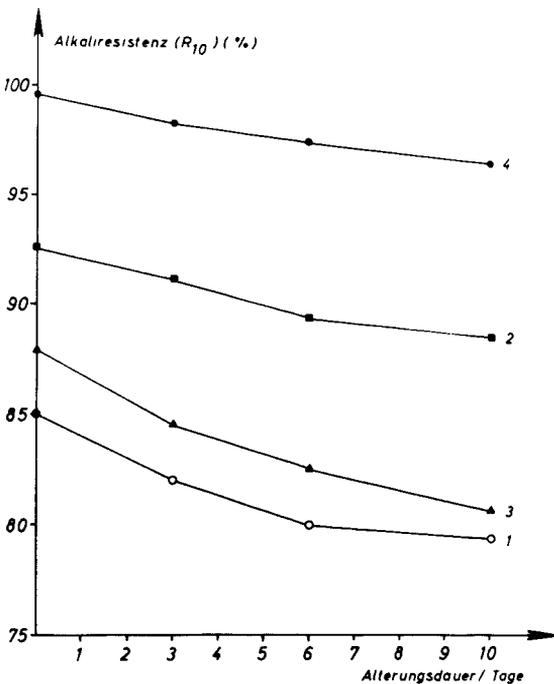


Abbildung 2: Alkaliresistenz in Abhängigkeit von der Alterungsdauer
 1) Sulfitzellstoff PZ;
 2) Sulfitzellstoff veredelt;
 3) Sulfatzellstoff;
 4) Baumwollinters

Während Baumwollfasern, die ja keine Hemicellulosen enthalten, praktisch völlig alkaliresistent, d. h. unlöslich in 10%iger Natronlauge, sind, liegen in den Zellstofffasern in Abhängigkeit von Aufschluß- und Bleichbedingungen mehr oder weniger große Hemicelluloseanteile vor, die in 10%iger Natronlauge löslich sind. Im Zuge der Alterung werden zusätzlich kurzkettige lösliche Celluloseanteile gebildet, die Alkaliresistenz verringert sich demzufolge. Die Cellulose der Baumwollfaser erweist sich dabei offensichtlich stabiler gegen

einen solch weitgehenden Abbau als die durch Aufschluß und Bleiche bereits geschädigte Cellulose der Zellstoffasern.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Bestandteile, die eine Vergilbung bewirken, praktisch vollständig alkalilöslich sind. Der Weißgrad der nach der Alterung stark vergilbten Fasern erreicht nach der Alkaliextraktion wieder den Ausgangswert. Die löslichen Bestandteile sind demzufolge nicht nur weitgehend abgebaut, sondern auch chemisch stark verändert. Selbstverständlich ist eine Behandlung mit 10%iger Natronlauge als praktische Restauriermaßnahme völlig unbrauchbar, da Substanzverluste bis zu 40% des Papiers eintreten können, und das Blattgefüge weitgehend zerstört wird.

Wenden wir uns nun der Frage zu, wie man den Grad der Quervernetzung zwischen den Celluloseketten innerhalb der Faserwand und an den Bindungsstellen zwischen zwei Fasern messen kann. Es gibt bislang keine befriedigende Methode zur direkten Bestimmung einer Änderung der Anzahl von Wasser-

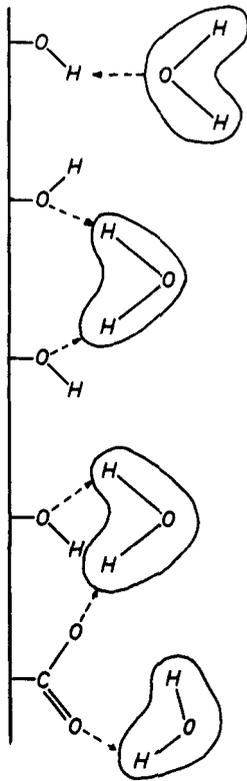


Abbildung 3: Bindung von Wassermolekülen an die Hydroxylgruppen der Cellulose

stoffbrückenbindungen außerhalb der kristallinen Bereiche. Auch der direkte Nachweis anderer im Laufe der Alterung evtl. entstandener Bindungen, z.B. kovalente Halbacetalbindungen, ist praktisch nicht realisierbar. Es bleiben also nur indirekte Meßmethoden, die darauf beruhen, daß Strukturbestandteile mit hohem Vernetzungsgrad schlechter zugänglich für niedermolekulare Reagenzien sind als solche mit niedrigem Vernetzungsgrad und niedrigem Ordnungszustand. Als niedermolekulares Testreagens wird im Falle von Cellulosefasern Wasser benutzt, das auf Grund des Dipolcharakters der Wassermoleküle leicht Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose eingeht.

In die kristallinen Bereiche, in denen alle Hydroxylgruppen der Celluloseketten untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen besetzt sind, können Wassermoleküle nicht eindringen. In Abhängigkeit von Anzahl und Dichte der Bindungen in weniger geordneten Bereichen werden hier mehr oder weniger große Mengen an Wasser gebunden sein können. Ein Maß für die Menge des in

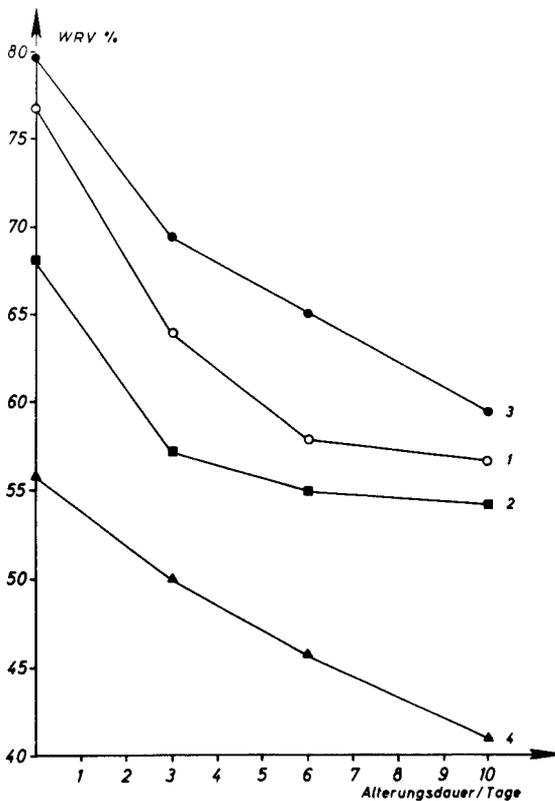


Abbildung 4: Wasserrückhaltevermögen (WRV) in Abhängigkeit von der Alterungsdauer
 1) Sulfitzellstoff PZ;
 2) Sulfitzellstoff veredelt;
 3) Sulfatzellstoff PZ;
 4) Baumwollinters

der Faserwand gebundenen Wassers ist das Wasserrückhaltevermögen. Zu dessen Bestimmung wird das an den Faseroberflächen haftende Wasser gequollener Cellulosefasern unter einer Beschleunigung von 3000 g abgeschleudert und das danach noch in der Faserwand absorbierte Wasser quantitativ bestimmt.

Die Abbildung 4 zeigt, daß das Wasserrückhaltevermögen aller untersuchten Faserstoffe als Folge der Alterung ganz erheblich absinkt, daß also eine Verdichtung der Faserwandstruktur in den nicht kristallinen Bereichen auf Grund neugebildeter Vernetzungen eintritt.

Eine Maßzahl für den Vernetzungsgrad im Bereich der Faser-Faser-Bindungen läßt sich über die Bestimmung der Naßfestigkeit eines Papierblattes gewinnen. Sie alle wissen, daß man ein nicht naßfest behandeltes Papier, wie z. B. normales Zeitungs-, Schreib- oder Buchdruckpapier, durch Eintauchen in Wasser und leichte mechanische Nachhilfe schließlich in Einzelfasern zerlegen kann. Dieser Vorgang beruht darauf, daß die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Faseroberflächen durch Dazwischentreten von Wassermolekülen gesprengt werden. Je dichter die Vernetzungen sind, um so schwieriger wird dieser Vorgang ablaufen und um so höher ist die Naßfestigkeit des Papiers.

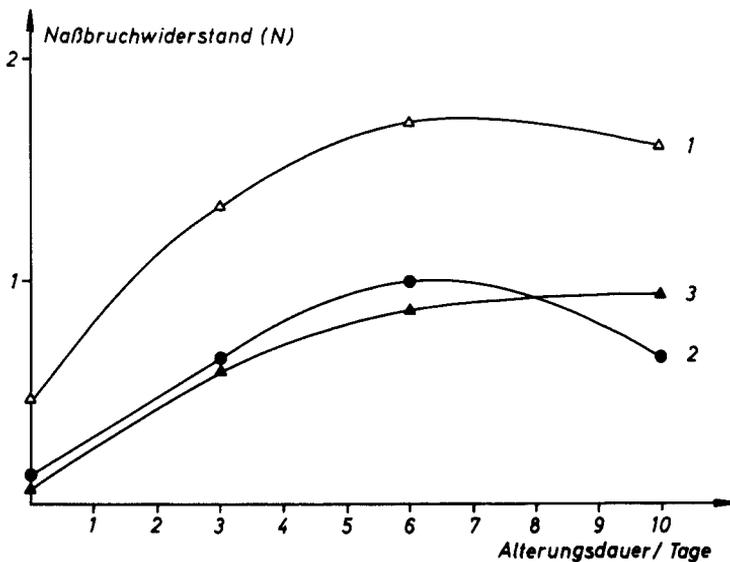


Abbildung 5: Naßfestigkeit in Abhängigkeit von der Alterungsdauer
 1) Sulfitzellstoff PZ; 2) Sulfitzellstoff veredelt; 3) Sulfatzellstoff PZ

Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, steigt die Naßfestigkeit der Prüfblätter, gemessen nach einstündigem Einhängen in Wasser, mit der Alterungsdauer an.

Aus den bisherigen Ergebnissen kann man folgern, daß Versprödung und Brüchigwerden des Papiers bei der Alterung sich grundsätzlich auf folgende Mechanismen zurückführen lassen:

1. Abbau der Cellulose- und Hemicelluloseketten. Dieser Kettenabbau, der teilweise bis zu alkalilöslichen Bruchstücken führt, findet ganz überwiegend in den nichtkristallinen Bereichen statt.
2. Verdichtung morphologischer Strukturen durch Vernetzung über Bildung neuer Bindungen. Auch dieser Vorgang wird nur die amorphen Bereiche betreffen, da in den kristallinen Bereichen bereits die größtmögliche Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden ist.

Die Kombination beider Vorgänge führt dazu, daß die amorphen Bereiche, die in der intakten Faser gewissermaßen als elastische und flexible Verbindungsglieder zwischen den spröden Kristalliten bzw. zwischen zwei Fasern fungieren, so geschwächt werden, daß sie diese Funktion nicht mehr erfüllen. Sie werden bei mechanischer Beanspruchung zerbrechen, was wiederum eine erhöhte Zahl von Faserbrüchen und Brüchen der Faser-Faser-Bindungen zur Folge hat.

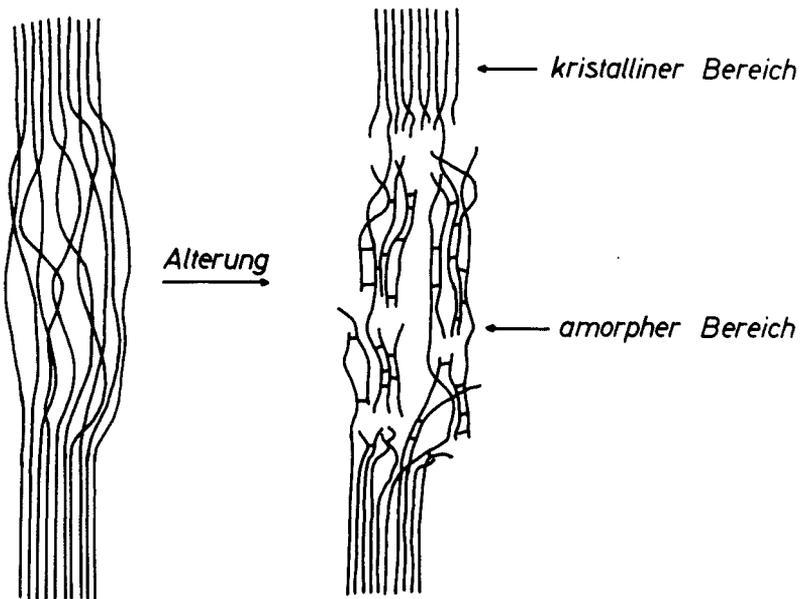


Abbildung 6: Wirkung der Alterung auf die übermolekulare Struktur der Cellulose (Schematische Darstellung)

Einfluß von Bedingungen und Hilfsstoffen der Papierfabrikation

Alle Maßnahmen und Zusatzstoffe bei der Papierherstellung, die diese Vorgänge beschleunigen, werden folglich zu einer Beeinträchtigung der Alterungsbeständigkeit führen. Es soll im folgenden der Einfluß einiger wichtiger Parameter, und zwar Mahlung der Faserstoffe, pH-Wert in der Fasersuspension, Zusatz von Aluminiumsulfat und Harzleim sowie Wirkung einiger Kationen, untersucht werden.

a) Mahlung

Die unter der Bezeichnung Mahlung verstandene mechanische Naßbehandlung von Papierfaserstoffen dient dazu, die Faseroberfläche zu fibrillieren und die Faserwand zu delaminieren. Diese Vorgänge bewirken, daß eine größere spezifische innere und äußere Oberfläche erzeugt wird, was wiederum zur Folge hat, daß die Faser plastischer und flexibler wird und eine größere bindungsfähige

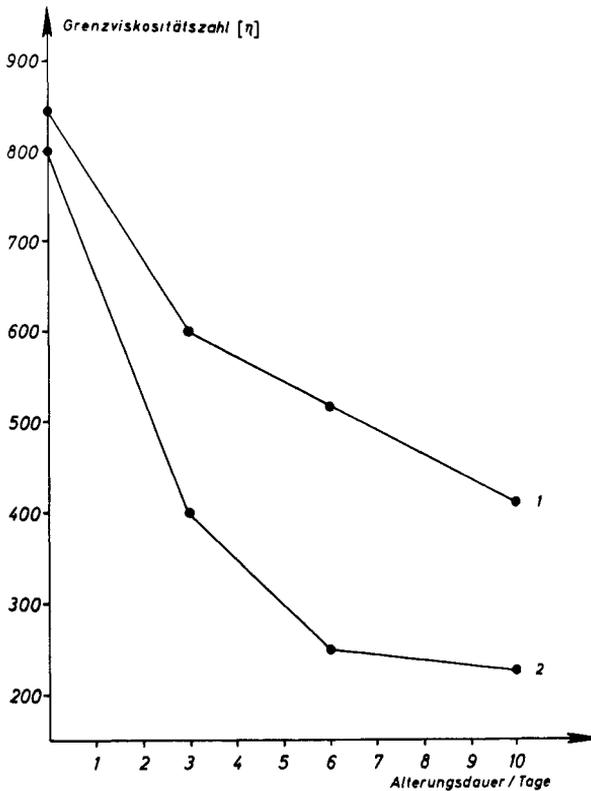


Abbildung 7: Grenzviskositätszahl $[\eta]$ in Abhängigkeit von Alterungsdauer und Mahlgrad
 1) Sulfitzellstoff ungemahlen;
 2) Sulfitzellstoff 35° SR

Oberfläche für die Faser-Faser-Bindung erhält. Eine Mahlung ist in den allermeisten Fällen unumgänglich zur Erzielung der nötigen Blattfestigkeit. Auf die Faktoren, die die Alterungsbeständigkeit beeinflussen, wirkt sie sich jedoch selbst bei schonender Anwendung negativ aus, wie die nächsten Abbildungen zeigen.

Der Polymerisationsgrad gemahlener Fasern sinkt im Laufe der Alterung erheblich stärker ab als derjenige ungemahlener Fasern. Dieser Effekt ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Mahlung Randbezirke der kristallinen Bereiche gestört werden und dadurch weitere Celluloseketten einem Abbau zugänglich sind.

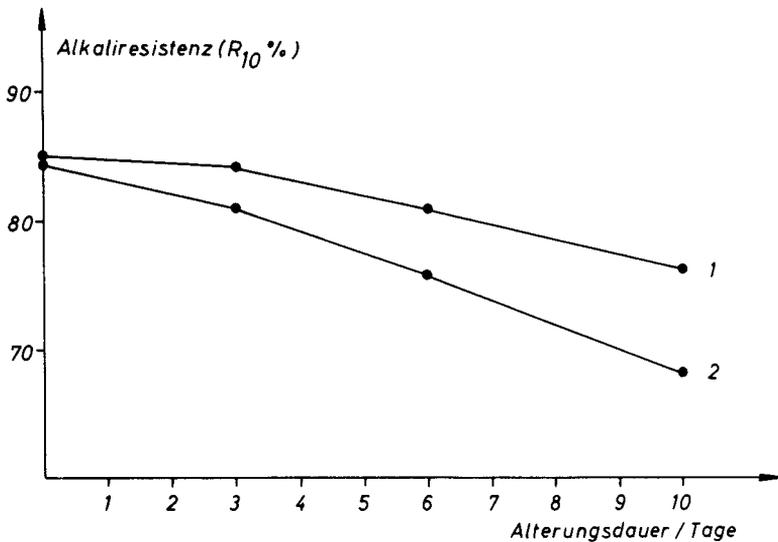


Abbildung 8: Alkaliresistenz in Abhängigkeit von Alterungsdauer und Mahlgrad
1) Sulfitezellstoff ungemahlen; 2) Sulfitezellstoff 35° SR

Wie die verminderte Alkaliresistenz beweist, steigt der Anteil sehr kurzketziger Bruchstücke an. Auf Grund der Reaktionsfähigkeit dieser kurzketzigen Bestandteile insbesondere gegenüber oxidativen Einflüssen nimmt die Vergilbungsneigung zu.

Die Naßfestigkeit steigt extrem an, was auf die starke Vergrößerung der bindungsfähigen Oberfläche und den dadurch bedingten hohen Vernetzungsgrad zurückzuführen ist.

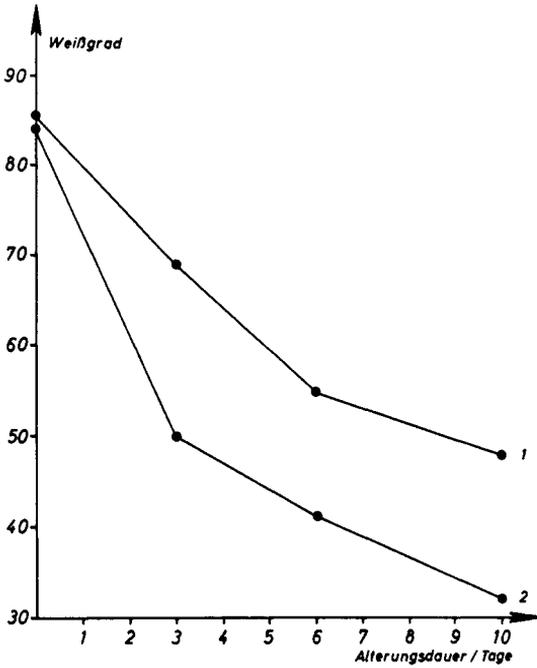


Abbildung 9: Weißgrad in Abhängigkeit von Alterungsdauer und Mahlgrad
 1) Sulfitzellstoff ungemahlen;
 2) Sulfatzellstoff 35° SR

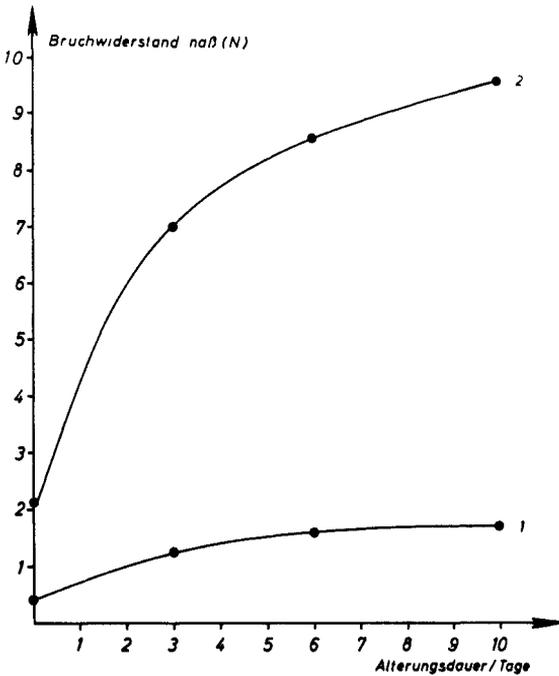


Abbildung 10: Naßfestigkeit in Abhängigkeit von Alterungsdauer und Mahlgrad
 1) Sulfitzellstoff ungemahlen;
 2) Sulfitzellstoff 35° SR

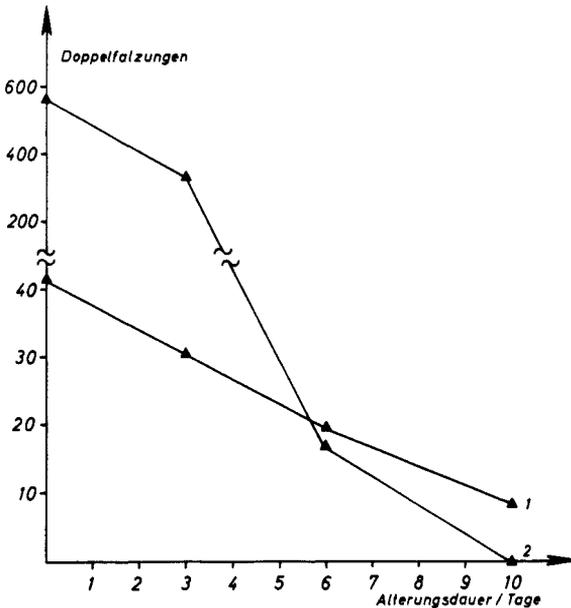


Abbildung 11: Falzfestigkeit in Abhängigkeit von Alterungsdauer und Mahlgrad
 1) Sulfatzellstoff ungemahlen;
 2) Sulfatzellstoff 45° SR

Schließlich zeigt die Falzfestigkeit, daß die ca. 15mal höhere Ausgangsfestigkeit des Blattes aus gemahlenem Faserstoff durchaus keine Gewähr für eine dauerhafte Beständigkeit der Gebrauchseigenschaften gegenüber Alterungseinflüssen bietet.

b) pH-Wert in der Fasersuspension, Aluminiumsulfat und Harzleimung

Der pH-Wert ist die im Zusammenhang mit der Alterungsbeständigkeit wohl am häufigsten zitierte, in letzter Zeit jedoch auch umstrittenste Größe. Fest steht, daß Wasserstoffionen, deren Konzentration der pH-Wert ja angibt, die Spaltung von Bindungen in den Celluloseketten katalysieren, also die Depolymerisation beschleunigen. Wo und unter welchen Bedingungen wird jedoch der pH-Wert nun gemessen? Einmal kann man ihn messen in der wäßrigen Fasersuspension, wie sie auf das Sieb der Papiermaschine gelangt. In dieser Suspension wird der pH-Wert in den weitaus meisten Fällen durch Zusatz von Aluminiumsulfat eingestellt, d.h. es wird eine Substanz hinzugefügt, die in wäßriger Lösung äußerst komplexe Reaktionen zeigt. Ganz gewiß sind es in diesem Fall nicht nur die hierbei auch entstehenden Wasserstoffionen, die von Einfluß sind. Zusätzlich wird dann oft noch Harzleim eingesetzt. Auch wenn Papier aus neutraler oder schwach alkalischer Suspension hergestellt wird, wird nicht nur die Wasserstoffionenkonzentration verändert, sondern es wird

zumindest ein Leimungsmittel (meist ein Alkylketen) zugesetzt, und es wird in diesen Fällen als Füllstoff Calciumcarbonat verwendet, zwei Faktoren, die neben dem pH-Wert die Alterungsbeständigkeit gewiß beeinflussen. Sodann durchläuft die Papierbahn die Trockenpartie, d. h. sie wird Temperaturen bis zu 150° C ausgesetzt. In gewissem Sinne kann man die Trockenpartie einer Papiermaschine als Gerät zur beschleunigten Hitzealterung auffassen, was sicher nicht zur Abschaffung der Trockenpartie führen wird. Die Vorgänge, die hier in bezug auf die Änderung der Ionenkonzentrationen in örtlich begrenzten Bereichen ablaufen, sind praktisch unbekannt. Nach der Trockenpartie nimmt das Papier wieder Feuchtigkeit auf, es treten also wiederum Veränderungen der wasserlöslichen Komponenten ein. Am fertigen, gealterten und ungealterten Papier wird der pH-Wert dann so gemessen, daß eine kleine Menge Papier (meist 1 g) mit einer großen Menge Wasser (100 ml) extrahiert wird. Jedem Chemiker ist bekannt, daß die Dissoziation einer Säure, d. h. die Abgabe von Wasserstoffionen, von der Verdünnung abhängig ist. Was ich letzten Endes messe, ist also keinesfalls die Wasserstoffionenkonzentration am Ort ihrer Wirksamkeit im Papier. Ich erhalte einen Meßwert, dem allenfalls in Extremfällen eine gewisse Aussagekraft zuzusprechen ist. Wenn dann noch dieser Wert an 10 bis 20 Papiersorten mit unterschiedlicher Rohstoff- und Hilfsmittelzusammensetzung gemessen wird, so ist wirklich nicht mehr ersichtlich, welcher Grad von Signifikanz hierbei noch zu erwarten ist.

Die von uns durchgeführten Versuche beschränken sich darauf, die Auswirkungen einer Änderung des pH-Wertes in der Fasersuspension bei der Blattbildung zu untersuchen. Selbst hierzu muß gesagt werden, daß zur Senkung des pH-Wertes, also Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, eine Säure und zur Erhöhung des pH-Wertes eine Base zugesetzt werden muß. Somit ändere ich nicht nur die Wasserstoffionenkonzentration, sondern ich setze unabwendbar auch Säureanionen bzw. Basenkationen zu, verändere also zumindest zwei Parameter und muß mit diesen Unsicherheitsfaktoren leben. Im vorliegenden Fall wurde der pH-Wert durch Zusatz von Schwefelsäure bzw. Natronlauge eingestellt.

Der Abbildung 12 ist zunächst deutlich zu entnehmen, daß der pH-Wert in der Fasersuspension weder mit dem im wäßrigen Extrakt der ungealterten noch der gealterten Probe identisch ist, was nach dem vorher Gesagten auch nicht zu erwarten war. Weiterhin ist ersichtlich, daß eine hohe Alkalinität (pH 10) in der Suspension eine starke Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration im Papier während der Alterung bewirkt. Der Zusatz von Alkali hat hier offensichtlich zur Folge, daß Reaktionen ablaufen, die die Bildung saurer Gruppierungen in den chemischen Komponenten der Papierfaser bewirken und damit die Alterungsvorgänge gewissermaßen autokatalytisch gefördert werden. Als Konsequenz ist

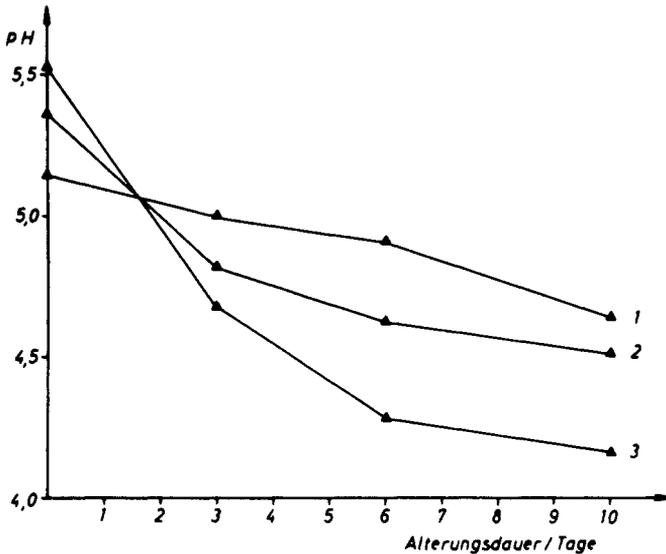


Abbildung 12: pH-Wert im wässrigen Extrakt in Abhängigkeit von Alterungsdauer und pH-Wert der Fasersuspension bei der Blattbildung

1) 4,0; 2) 5,5; 3) 10,0

festzustellen, daß mit steigendem pH-Wert in der Fasersuspension Polymerisationsgrad, Alkaliresistenz, Weißgrad und Wasseraufnahmevermögen der Prüfblätter während der Alterung stärker abnehmen. Um falsche Interpretationen der hier vorgestellten Befunde von vornherein auszuschließen, müssen sie in zwei Punkten kommentiert werden:

1. Ein pH-Wert von 10 in der Fasersuspension, wie er hier als Extrem angewandt wurde, wird normalerweise in der Papierfabrikation wohl nicht auftreten, d. h. daß auch die Werte für die alterungsbedingten Eigenschaftsänderungen für die üblichen pH-Grenzen von etwa 4,5 bis etwa 8,0 nicht sonderlich differieren werden. Der pH-Wert der Fasersuspension in diesen Grenzen ist als einziges Indiz für Rückschlüsse auf die Alterungsbeständigkeit nicht brauchbar.

2. Ganz eindeutig muß darauf hingewiesen werden, daß aus diesem Teil unserer Untersuchungen nichts über die Alterungsbeständigkeit von im alkalischen bzw. neutralen Bereich gefertigten Papieren aussagbar ist. Ausschlaggebende Faktoren für die Eigenschaften dieser Papiere in bezug auf ihre Alterungsbeständigkeit sind neben dem pH-Wert der Suspension ganz gewiß die Umstände, daß sie ohne Zusatz von Aluminiumsulfat und Harzleim und unter Verwendung von Calciumcarbonat als Füllstoff hergestellt wurden.

Im folgenden soll in Form tabellarischer Übersichten und an Hand der Dauerbiegezahl als Kriterium für die Gebrauchseigenschaften der Einfluß einiger Parameter dargestellt werden. Es wurde hierzu die Dauerbiegezahl nach dreitägiger Alterungsdauer bei 300 g Belastung gewählt, da dieser Wert in allen Fällen noch signifikante Differenzierungen gestattet.

Tabelle 1. Dauerbiegezahl von Prüfblättern aus gebleichtem Sulfitzellstoff nach 3 Tagen Alterungsdauer in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Fasersuspension

| pH-Wert | Dauerbiegezahl |
|--|----------------|
| 4,0 (dest. Wasser + H ₂ SO ₄) | 70 |
| 5,5 (dest. Wasser) | 90 |
| 7,5 (Leitungswasser, 15° dH) | > 200 |
| 8,0 (dest. Wasser + NaOH) | 60 |
| 10,0 (dest. Wasser + NaOH) | 20 |

Die bei pH-Werten von 4,0 sowie 5,5 und 8,0 in der Fasersuspension gefertigten Prüfblätter unterscheiden sich nur unwesentlich in bezug auf ihre Dauerbiegezahl. Größere Abweichungen sind bei den aus Leitungswasser und bei einem pH-Wert von 10 hergestellten Blättern festzustellen. Der negative Einfluß hoher pH-Werte wurde bereits oben erwähnt. Der deutlich positive Einfluß des Leitungswassers ist, wie noch gezeigt wird, auf die Anwesenheit von Härtebildnern, insbesondere Calciumionen, zurückzuführen.

Durch Ionenaustausch an den sauren Gruppierungen der Faserstoffe (hauptsächlich Carboxylgruppen der Hemicellulosen, daneben durch Oxidationsreaktionen erzeugte Carboxylgruppen der Cellulose) wurden nun unterschiedliche Gegenionen eingeführt.

Tabelle 2. Dauerbiegezahl von Prüfblättern aus gebleichtem Sulfitzellstoff nach 3 Tagen Alterungsdauer in Abhängigkeit vom Gegenion der Carboxylgruppen

| Gegenion | Dauerbiegezahl |
|------------------|----------------|
| H ⁺ | 30 |
| Ca ⁺⁺ | > 200 |
| Na ⁺ | > 200 |

Zweifelsfrei wird hier der schädliche Einfluß von Wasserstoffionen bestätigt. Im weiteren Verlauf der Alterung über drei Tage hinaus zeigte sich ein deutlich positiver Einfluß der Calciumionen im Vergleich mit Natriumionen (Dauerbiegezahl nach sechstägiger Alterung bei Ca^{++} als Gegenion: 180, bei Na^+ als Gegenion: 50).

Tabelle 3. Dauerbiegezahl von Prüfblättern aus gebleichtem Sulfitzellstoff nach 3 Tagen Alterungsdauer in Abhängigkeit vom Zusatz an Aluminiumsulfat bei pH 4,5

| Aluminiumsulfat % vom Fasergewicht | Dauerbiegezahl |
|---------------------------------------|----------------|
| 0 | 83 |
| 2 | 62 |
| 3 | 5 |
| 5 | 5 |
| 2 + 2% Harzleim | 7 |

Eine Zugabe von Aluminiumsulfat von mehr als 2% bezogen auf die Fasermasse erweist sich als deutlich schädlich für die Alterungsbeständigkeit, desgleichen ein Zusatz von 2% Aluminiumsulfat und Harzleim, Bedingungen also, wie sie in der Papierfabrikation durchaus üblich sind. Polymerisationsgrad, Alkali-resistenz und Wasseraufnahme werden durch Aluminiumsulfat herabgesetzt. Eine Ausnahme bildet die Vergilbung, die durch Aluminiumsulfat vermindert wird. Allerdings wird dieser Effekt bei Zusatz von Harzleim wieder rückgängig gemacht. Bei Auswertung aller Untersuchungsergebnisse, die an dieser Stelle nicht im einzelnen aufgeführt werden können, kann geschlossen werden, daß der Einfluß eines Aluminiumsulfatzusatzes sich vorwiegend in einem verstärkten Abbau und einer verstärkten Vernetzung der Hemicellulosen und anderer kurz-kettiger Bestandteile bemerkbar macht.

Zur Alterung holzschliffhaltiger Papiere

Mit Forschungsarbeiten zu diesem Thema wurde in unserer Arbeitsgruppe erst vor kurzem begonnen, daher sind mir z.Z. nur recht oberflächliche und pauschale Aussagen möglich. Festzustellen ist, daß Holzschliff sowohl von

seinen morphologischen Bestandteilen als auch von seiner chemischen Zusammensetzung her deutlich von Zellstoff unterschieden werden muß. Während letzterer zum weitaus überwiegenden Teil aus isolierten flexiblen Einzelfasern besteht, liegt im Holzschliff ein Gemisch aus wegen ihres hohen Ligningehalts starren Fasern, kleinen Faserbruchstücken (Mehlstoff) und aus der Faserwand herausgerissenen fibrillären Bestandteilen (Schleimstoff) vor. Ausschlaggebenden Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften holzschliffhaltiger Papiere hat einmal der sehr hydrophile und wegen seiner großen spez. Oberfläche äußerst bindungsfähige Schleimstoff und zum anderen der jedem holzschliffhaltigen Papier in mehr oder weniger großen Anteilen beigemischte Zellstoff.

Der Schleimstoff wird nun infolge seiner großen spez. Oberfläche sehr bald und sehr hart von den Vernetzungs- und Abbaureaktionen betroffen. Die Alterung des Zellstoffanteils wird, unseren bisherigen Untersuchungsergebnissen nach, durch die Anwesenheit des Holzschliffs nicht beeinflusst. Es sind halt nur über das Gesamtvolumen des Papiers verteilt sehr viel weniger festigkeitsgebende Fasern vorhanden als in einem reinen Zellstoffpapier und sobald diese Fasern geschädigt werden, sinken Dauerbiegezahl und Gebrauchseigenschaften rapide ab.

Schlußbetrachtung

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die zur Alterung eines Papiers führenden Abläufe von einer Unzahl Faktoren beeinflusst werden. Untersucht wurden von uns nur die gewissermaßen internen, ins Papier hineingearbeiteten Einflußfaktoren und davon auch nur die allerwichtigsten. Völlig unerwähnt blieben die zumindest genauso wichtigen externen Faktoren wie Luftverschmutzung, biologischer Abbau, Raumklima und anderes mehr.

Abschließend, gewissermaßen als Hoffnungsstrahl in der Düsternis des Alterns, gestatten Sie mir noch einige Worte zu unseren Arbeiten, die dem Zerfall Einhalt gebieten sollen.

Ausgehend von der Überlegung, daß die Alterung ja neben chemischen Reaktionen eine Verdichtung der übermolekularen Faserwandstruktur beinhaltet, suchten wir nach Mitteln, diese Strukturänderung, soweit sie reversibel ist, wieder aufzulockern oder aber Strukturen zu erzeugen, die nicht so sehr zu diesen Verdichtungsreaktionen neigen. Die gängigen Quellmittel wie z.B. Natronlauge entsprechender Konzentration waren von vornherein auszuschließen, da sie zugleich lösend für kurzkettige Bestandteile wirken. Schließlich stießen wir auf reines flüssiges Ammoniak als Reagens, das zwar tiefe Eingriffe

in die übermolekulare Struktur, ja sogar eine Änderung des Kristallgitters bewirkt, jedoch praktisch keine lösende Wirkung hat.

Ohne mich hier tiefer in theoretische Erörterungen einzulassen, möchte ich nur einige Ergebnisse vorstellen, die wir durch die Behandlung von Papierproben mit flüssigem Ammoniak bei -50°C erzielen konnten.

Tabelle 4. Dauerbiegezahl von Prüfblättern aus gebleichtem Sulfitzellstoff nach 3 Tagen Alterungsdauer in Abhängigkeit von einer Ammoniakbehandlung

| Behandlung | Dauerbiegezahl |
|--|----------------|
| unbehandelt | 60 |
| vorbehandelt mit flüss. NH_3 | 800 |
| nachbehandelt mit flüss. NH_3 | 310 |

Es ist ohne Zweifel zu erkennen, daß insbesondere eine Vorbehandlung mit flüssigem Ammoniak die Alterungsbeständigkeit drastisch verbessert, daß jedoch auch die Behandlung bereits alterungsgeschädigter Papiere zu deutlichem Erfolg führt. Es wurde uns inzwischen von anderer Seite bestätigt, daß, bis auf ganz hoffnungslose Fälle, erhebliche Verbesserungen der Gebrauchseigenschaften archivierter Materialien mit dieser Methode erreichbar sind.

In neuester Zeit ist es uns gelungen, durch eine zusätzliche Blockierung der reaktivsten freien Hydroxylgruppen mittels Cyanoäthylierung die Alterungsbeständigkeit weiter zu erhöhen. Nach einer zweistufigen Behandlung mit flüssigem Ammoniak in der ersten und Cyanoäthylierung in der zweiten Stufe konnten so Prüfblätter gewonnen werden, deren Dauerbiegezahl selbst nach zehntägiger Hitzealterung um nur 20% abnahm, die also praktisch noch voll gebrauchsfähig waren.

Selbstverständlich sind wir uns dessen bewußt, daß diese Methode derzeit noch nicht in die Restaurierungswerkstatt übertragbar ist. Es wird noch einiger Entwicklungsarbeit bedürfen, um insbesondere technologische Probleme auszuräumen. Wir glauben jedoch, daß hier ein erfolgversprechender Ansatz zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit gerade von Massenarchivalien evtl. mit Hilfe halbautomatischer Einrichtungen liegen könnte.

Ich habe Herrn Dr. Koura zu danken, der nicht nur für die experimentelle Durchführung unserer Untersuchungen verantwortlich war, sondern auch durch vielfältige Anregungen zu ihrem Gelingen maßgeblich beitrug. Weiterhin danke ich der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen

sowie der Stiftung Volkswagenwerk, durch deren finanzielle Unterstützung diese Arbeiten ermöglicht wurden.

Literatur

- Aalto, E. O.: On the Discolouring of Bleached Sulphite Pulp. In: *Paperi ja Puu* 36 (1954) 71–76
- Albek, M., A. Ben-Bassat, J. A. Epstein und M. Lewin: The Yellowing of Cotton Cellulose. Part I. A New Method for the Determination of Yellowing. In: *Text. Res. J.* 35 (1965) 836–843
- Albek, M., A. Ben-Bassat und M. Lewin: The Yellowing of Cotton Cellulose. Part II. The Influence of Functional Groups and the Nature of the Yellowing. In: *Text. Res. J.* 35 (1965) 935–942
- Alekseeva, T. V.: Functional Groups of Cellulose and their Effect on Paper Aging. II. Effect of Sizing Agents and Fillers on the Copper Number in the Process of Accelerated Aging. In: *Akad. Nauk. SSSR, Lab. Konserv. Restavratsii Dok.* (1967) S. 33–35 (in russischer Sprache, engl. Zusammenf.: *ABIPC* 38 (1967/68) 4410)
- Back, E. L.: Thermal Auto-Crosslinking in Cellulose Material. In: *Pulp Paper Mag. Can.* 68 (1967) T 165–171
- Back, E. L., M. Thoung Htuu, M. Jackson und F. Johnson: Ultrasonic Measurements of the Thermal Softening of Paper Products and the Influence of Thermal Auto-Cross-Linking Reactions. In: *Tappi* 50 (1967) 542–547
- Bansa, H.: Die Alterungsbeständigkeit von Papier. Mineralspektrum und Lagerklima als entscheidende Faktoren. *Bibliotheksforum Bayern* 4 (1976) 40–51
- Barker, R. G. u. H. M. Deutsch: The Effect on Brightness Stability of Pulp Constitution and Water Quality. In: *Tappi* 57 (1974) Nr. 4, 94–97
- Barrow, W. J.: *Deterioration of Book Stock, Causes and Remedies.* The Virginia State Library, Richmond, Va. 1959
- Browning, B. L. und W. A. Wink: Studies on the Permanence and Durability of Paper. 1 – Prediction of Paper Permanence. In: *Tappi* 51 (1968) Nr. 4, 156–163
- Dixson, H. P. u. J. C. Nelson: An Accelerated Aging Study of Several Writing Papers. In: *Tappi* 45 (1962) Nr. 10, 753–760
- Gailey, R. M.: Die Behandlung von Baumwolle mit flüssigem Ammoniak. In: *Textilveredlung* 7 (1972) 789–793
- Giertz, H. W.: Die Vergilbung von Zellstoffen. In: *Svensk Papperstidn.* 48 (1945) Nr. 13, 317–323
- Giertz, H. W. u. McPherson, J.: Brightness Reversion of Bleached Pulps. II. Alkali Extraction of Yellowed Material. In: *Svensk Papperstidn.* 59 (1956) Nr. 3, 93–97
- Hernadi, S.: Thermal Aging in Oxygen of Paper Made from Cellulose at Different Degree of Beating. In: *Svensk Papperstidn.* 79 (1976) 418–423
- Herzberg, W.: Ausdauerfähigkeit von Feinpapier. In: *Papierfabrik.* 12 (1914) April, 478–479

- Kleinert, Th. N. und L. M. Marracini: Aging and Colour Reversion of Bleached Pulps. 4. The Role of the Aldehyde End Groups. In: Svensk Papperstidn. 69 (1966) 69–71
- Koura, A. u. Th. Krause: Die Alterung von Papier. Teil I. Untersuchungen über die Alterung ligninfreier Faserstoffe. In: Das Papier 31 (1977) Nr. 10 A, V9–V16
- Koura, A. u. Th. Krause: Die Alterung von Papier. Teil II. Der Einfluß der Mahlung auf die Alterung ligninfreier Faserstoffe. In: Das Papier 32 (1978) Nr. 5, 189–194
- Koura, A. u. Th. Krause: Die Alterung von Papier. Teil III. Einfluß des pH-Wertes der Stoff suspension und des Gegenions der Carboxylgruppen. In: Das Papier 32 (1978) Nr. 12, 558–563
- Koura, A. u. Th. Krause: Die Alterung von Papier. Teil IV. Einfluß von Aluminiumsulfat und Harzleim auf die Alterung ligninfreier Faserstoffe. In: Das Papier 33 (1979) Nr. 1, 9–13
- Koura, A. u. Th. Krause: Die Alterung von Papier. Teil V. Beeinflussung der Alterungsbeständigkeit und Reaktivierung gealterter Papiere mit flüssigem Ammoniak und Ammoniaklösungen. In: Das Papier 33 (1979) Nr. 4, 142–147
- Koura, A. u. A. Ibrahim: Acetylierung der Cellulose. I. Acetylierung von mit Ammoniaklösungen behandelter Baumwolle. In: Faserforsch. u. Textiltechn. 25 (1974) 57–60
- Koura, A. u. H. Schleicher: Untersuchungen zur Quellung und Lösung von Cellulose in aminhaltigen Flüssigkeitsgemischen. 5. Mitt. Zur Strukturveränderung von Cellulose durch Ammoniaklösungen. In: Faserforsch. u. Textiltechn. 24 (1973) 82–86
- Koura, A., H. Schleicher u. B. Philipp: Untersuchungen zur Quellung und Lösung von Cellulose in aminhaltigen Flüssigkeitsgemischen. 6. Mitt. Zur Strukturveränderung von Cellulose durch Amine und Aminlösungen. In: Faserforsch. u. Textiltechn. 24 (1973) 187–194
- Lewin, M. u. Roldan, L. G.: The Effect of Liquid Anhydrous Ammonia in the Structure and Morphology of Cotton Cellulose. In: J. Polym. Sci. Part C (1971) Nr. 36, 213–229
- Luner, Ph.: Paper Permanence. In: Tappi 52 (1969) Nr. 5, 796–805
- Luner, P.: Thermomechanical Stability of Pulp and Paper. In: „The Fundamental Properties of Paper Related to its Uses“. Symposium, Cambridge, Sept. 1973, Bd. 2, S. 724–754
- Nederveen van, G. u. A. H. H. van Royen: Künstliche Alterung von Zellstoffen als Kriterium für die Haltbarkeit von daraus angefertigten Papieren, mit besonderer Berücksichtigung der Verhornung. In: Das Papier 9 (1955) 463–468
- Parks, E. J. u. L. H. Raymond: Accelerated Aging of Laboratory Handsheets. I. Changes in Acidity, Fiber Strength, and Wet Strength. NBS Report 10627, 27.12.1971
- II. Retention of Folding Endurance, Internal Tear, Bursting Strength, and Tensile Strength. NBS Report 10628, 1.12.1971
- III. Reflectance, Moisture Regain, Sonie Modulus, and Differential Thermal Analysis. NBS Report 10687, 22.2.1972
(= National Bureau of Standards Report)
- Perl'shtein, E. Ya.: Stepwise Solubility of Paper in Sodium Hydroxide Solutions.

- Starenic Bumagi, Akad. Nauk. SSR, Lab. Konserv. Restavratsii Dok. (1965) S. 30 (in russ. Sprache, engl. Zusammenfassung: ABIPC 38 (1967/68) 1921)
- Rasch, R. H., M. B. Shaw und G. W. Bicking: Highly Purified Wood Fibers as Paper Making Material. In: J. Res. Nat. Bur. Stds. 7 (1931) Report 372, 765
- Roos of Hjelmstater, J. O.: Examination of the Durability of Paper with Special Reference to the Swedish State Normal Paper. In: Svensk Kemisk Tid. 24 (1941) 110–115
- Roberson, D. D.: The Evaluation of Paper Permanence and Durability. In: Tappi 59 (1976) Nr. 12, 63–69
- Rollinson, S. M.: The Colored Water-Soluble Materials of Heated Bleached Kraft Pulps. In: Tappi 38 (1955) Nr. 3, 186–192
- Schurz, J., D. Kaempgen, M. Schlor und K. Windisch: Beiträge zum Problem der Cellulose-Vergilbung. In: Das Papier 17 (1963) 556–568
- Shaw, M. B. u. M. J. O'Leary: Effect of Filling and Sizing Materials on Stability of Book-Papers. In: J. Res. Nat. Bur. Stds. 21 (1938) 671–695
- Sihtola, H.: On the Brightness Reversion and the Measurement of Yellowing of Bleached Pulps. In: Paperi ja Puu 45 (1963) Nr. 3, 71–80
- Sjöström, E., E. Erisson: The Influence of Carboxyl and Carbonyl Groups on the Brightness Stability of Bleached Pulps. In: Tappi 51 (1968) Nr. 1, 16–19
- Spadaro, J. J., H. T. Janssen, H. L. E. Vix und F. L. Simons: Chemical Modification of Cotton Linters for Papermaking. In: Tappi 41 (1958) 674–679
- Spinner, I. H., W. H. Rapson und C. B. Anderson: Brightness Reversion. A Critical Review with Suggestions for Further Research. In: Tappi 45 (1962) Nr. 6, 495–514
- Wilson, W. K., Harvey, J. L., J. Mandel und T. Worksman: Accelerated Aging of Record Papers Compared with Normal Aging. In: Tappi 38 (1955) Nr. 9, 543–548
- Wilson, W. K. und R. L. Hebert: Evaluation of the Stability of Record Papers. In: Tappi 53 (1969) Nr. 8, 1523–1529
- Wurster, C.: Papierprüfung. In: Papier-Ztg. 13 (1888) Nr. 13, 411