

OTTO WÄCHTER

Die Hilfsmittel der modernen Papiererzeugung

Ihre Vor- und Nachteile aus konservatorischer Sicht

Die Hilfsmittel der modernen Papiererzeugung waren bisher noch wenig Thema unserer Überlegungen. Manche Kollegen mögen sich bei Ankündigung dieses Referates die Frage gestellt haben, wie weit wir Restauratoren über solche Mittel überhaupt Bescheid wissen müssen. Sicher aber hat schon mancher von uns, wenn sich z. B. bei wässerigen oder Bleichprozeduren an neueren Papieren unerwartet rote oder blaue Punkte zeigten, wenn manche Stellen im Papier Wasser oder wässrige Lösungen nicht annehmen und kalkig aussehen, oder wenn beim Befeuchten diverse Stellen im Papier glasig werden, die Frage gestellt, welche Ingredienzien dafür verantwortlich sein könnten.

Die anwesenden Papiertechniker mögen andererseits erstaunt sein, daß sich die Papierrestauratoren mit diesen Dingen noch so wenig befaßt haben. Hier darf gesagt werden, daß sich unsere junge Zunft primär mit der Restaurierung handgeschöpfter Hadernpapiere befaßt hat, dabei gibt es chemisch-technologisch weniger Probleme; solche beginnen mit der Herstellung maschineller Papiere. Wenn es auch noch über die ersten hundert Jahre maschineller Papierproduktion genügend offene Fragen gibt, so kann der Restaurator doch durch die Messungen von Säure-, Holz- und Alaungehalt störende Faktoren aufspüren. Neben den bekannten Meßmethoden ist der vom Barrow-Research-Laboratory herausgebrachte „Tritest“ (A spot testing kit for unstable paper) leicht zu handhaben und weist Holzschliff, Alaun, Alaun-Harz-Leimung und pH-Wert nach (TRITEST, United Manufacture Supplies Inc. P. O. Box 731 Hicksville N. Y. 11802. Cat. Nr. 3239. \$ 26.-).

Verwirrend wird der Einsatz der Hilfsmittel der Papierindustrie erst in den letzten Dezennien; es soll in folgenden Ausführungen versucht werden, über diese eine gewisse Übersicht zu geben oder zumindest an Hand herausgegriffener Produkte den Trend der Anwendung zu erläutern. Der Grazer Papierfachmann Prof. Wultsch, dessen Arbeiten auch der Leitfaden dieser Ausführungen sein werden, meint einleitend zu seinem Buch (1): „Während man sich früher darauf beschränkte, dem Papier die gewünschten Eigenschaften durch die Wahl geeigneter Faser- und Füllstoffe sowie durch das Maß der Leimung zu verleihen und das Schwergewicht des Einflusses auf den Papiercharakter der Mahlung und

den Papiermaschinen zufiel, kann mit den hergebrachten technologischen Mitteln allein das Auslangen nicht mehr gefunden werden ... In der Folge wurden dann chemische Produkte zur Verbesserung der verschiedenen Papiereigenschaften in großer Zahl entwickelt, die aber mittlerweile in ihrer Vielzahl und der Vielseitigkeit ihrer Anwendungsmöglichkeiten nahezu nicht mehr zu überblicken sind.“

An den Papierhersteller werden aber auch Anforderungen gestellt, die nicht immer leicht zu erfüllen sind und die sich in folgenden Qualitätsbegriffen für Papier zusammenfassen lassen; einige davon sind uns Restauratoren geläufig, nämlich die gängigen Testmethoden für die Festigkeit des Faservlieses:

Reißlänge und *Berstdruck*. Die „Reißlänge“ ist die Länge eines an einem Ende aufgehängten Papierbandes, bei der es unter seinem Eigengewicht abreißen würde. Im Gegensatz zur einachsigen Spannungsverteilung beim Reißversuch sind bei der „Berstbeanspruchung“ Kräfte in und senkrecht zur Papierebene wirksam.

Weiterreißfestigkeit. Gibt der „Einreißwiderstand“ Auskunft über die Randfestigkeit des Papiers, so wird der Weiterreißwiderstand bei einem schon vorhandenen Einriß erfaßt.

Falzfestigkeit. Die Falzzahl (Zahl der Doppelfaltungen, die ein Papierstreifen beim Falzen bis zum Bruch aushält) ist uns Restauratoren als Kriterium der Papierfestigkeit geläufig, besonders beim Vergleich vor und nach Einsatz konservatorischer Mittel. Weitere Kriterien sind:

Naßfestigkeit. Eine gute Aussage über die Naßfestigkeit ergibt die Prüfung der Zugfestigkeit und Dehnung im trockenen und nassen Zustand, sie ist aber weitgehend von den Einweichbedingungen abhängig.

Die *Abriebfestigkeit* oder *Radierfestigkeit* ist die Widerstandsfähigkeit der Papieroberfläche gegen reibende Beanspruchung, besonders empfindlich gegen Abrieb sind stark füllstoffhaltige und gestrichene Papiere. Man kann selbst ein Papier auf Abriebfestigkeit prüfen, indem man die Oberfläche mit einem sauberen, schwarzen Samttuch abreibt, auf dem danach Spuren abgeriebener Teilchen deutlich sichtbar werden.

Rupffestigkeit. „Rupfen“ ist eine unangenehme Begleiterscheinung beim Bedrucken der Papiere, wenn nämlich beim Abziehen des Papiers von der Druckform Fasern, Füllstoff- oder Streichpigmentteilchen durch die Klebrigkeit der Druckfarben aus der Papieroberfläche herausgerissen werden.

Stauben ist ebenfalls ein Handicap beim Druckvorgang, schwach gebundene Fasern oder Füllstoffpartikel lösen sich aus der Papieroberfläche und verunreinigen Druckform, Farbe und auch Klebstoffe.

Dehnung. Man unterscheidet zwischen vorübergehender (elastischer) und

bleibender (plastischer) Dehnung. Die „Bruchdehnung“ ist die Dehnung des Streifens bis zum Zerreißen.

Klang unterliegt mehr einer subjektiven Beurteilung, ein heller Ton bedeutet Härte und Steifheit des Papiers, weiches Papier klingt dumpf. Der traditionelle Hilfsstoff zur Verbesserung des Klanges ist die Stärke, neuerdings auch die Carboxymethylcellulose (in den weiteren Ausführungen einfach CMC genannt). In ähnlicher Weise härtet das Aluminiumsulfat das Papier, allerdings versprödet es auch im unerwünschten Sinn.

Härte des Papiers bedeutet den Widerstand gegen einen senkrecht zur Fläche ausgeübten Druck. Die Härte ist wesentlich bei Druckpapieren, Stanzpapieren, Preßspan und ähnlichen. Dagegen verlangen hygienische Papiere geringe Härte.

Kompressibilität und *Geschmeidigkeit*. Der Druck, der auf eine Papieroberfläche ausgeübt wird, kann durch Dickenabnahme und Rückschwellung gemessen werden. Baumwoll-Linters z. B. haben eine vorzügliche Kompressibilität; vor allem in der Druckerei benötigt man elastische Papiere, wenn es um die Wiedergabe von Halbtönen geht.

Opazität und *Transparenz* sind entgegengesetzte Begriffe. Die beste Opazität besitzen gestrichene Papiere, das deckendste von den Streichpigmenten ist das Titandioxid; es gilt auch unter den Weißpigmenten der Künstler als das deckendste. Durch Satinage geht die Opazität verloren, die Papiere werden dann eher transparent.

Maßhaltigkeit (Feuchtdehnung). Das hygroskopische Papier erfährt durch Aufnahme oder Abgabe von Feuchtigkeit Dimensionsveränderungen. Sie wissen ja, was passieren kann, wenn man beim Kaschieren nicht die Laufrichtung beachtet. Im allgemeinen ist die Veränderung in der Querrichtung stärker als in der Längsrichtung.

Das *Flachliegen* ist vordringlich ein Kriterium für Druckpapiere.

Die *Glätte* gibt Auskunft über die Oberflächenbeschaffenheit, sie wird durch Druck und Reibung in den Walzwerken erzeugt; durch den Preßvorgang während des Glättens wird der Faserfilz verdichtet. Zusätzliche Glätte und Glanz ergeben sich während des *Satinierens*, der Satinageeffekt wird durch Druck, Reibung, Wärme und Feuchtigkeit erreicht, je nach verlangtem Effekt kann der Druck variiert werden. Der Druck zwischen den zwei untersten Walzen des Superkalenders beträgt z. B. beim Pressen des stark gefeuchteten Pergaminpapiers 300–600 kp/cm (Liniendruck).

Durchsicht (Wolkigkeit). Gute Einheitlichkeit in der Durchsicht wird am besten mit einem kurzen, schmierigen Stoff erzielt. Röscher Stoff ergibt meist wolkige Durchsicht, mit steigender Faserlänge nimmt die Wolkigkeit im Papier zu. Dieses Phänomen ist uns von den Japanpapieren her geläufig.

Bleichen, Oxidationsbleiche (2). Die wichtigsten Bleichmittel für die Oxida-

tionsbleiche sind elementares Chlor, flüssig oder gasförmig; Hypochlorit als Natrium- oder Calciumhypochlorit (Chlorkalk); Natriumperoxid; Wasserstoff-superoxid; Chlordioxid. Bleichmittel für die *reduzierende Bleiche* sind die Bisulfite als Calciumbisulfid, Natriumbisulfid; die Hydrosulfite als Natriumhydrosulfid und als Zinkhydrosulfid. Verunreinigungen im Fabrikationswasser durch Calcium-, Magnesium-, Mangan- und Eisenverbindungen sowie durch gelöste organische Säuren wie Humin- oder Gerbsäure können sowohl katalytisch auf die Zersetzungsreaktion einwirken, zum anderen aber auch zur Bildung mißfarbener Niederschläge führen und damit Störungen im Bleichergebnis verursachen. Vorsicht also auch bei der restauratorischen Bleiche, wenn die zu bleichenden Blätter bereits vorher schon mit Calcium- oder Magnesiumsalzen gepuffert wurden.

Leimung und Saugfähigkeit (2). Die Leimung hat die Aufgabe, die Widerstandsfähigkeit des Papiererzeugnisses gegen Eindringen von Flüssigkeiten zu heben und ihm die Saugfähigkeit zu nehmen. Da die feinen Zwischenräume des Papierblattes wie Kapillaren wirken, steigt Flüssigkeit leicht in diese Kanäle hinein. Durch den Zusatz eines Leimstoffes werden jedoch diese Zwischenräume ausgefüllt und verklebt; dadurch wird allerdings die Saugfähigkeit stark herabgemindert. Die Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen von Flüssigkeiten wird auf zwei verschiedenen Wegen erreicht: durch Stoff- und Oberflächenleimung.

Stoff- und Oberflächenleimung sind in ihrer Anwendung grundverschieden; jedoch ergänzen sich beide Methoden, wobei die Oberflächenleimung meist eine Stoffleimung voraussetzt. Es werden eingesetzt für die *Stoffleimung*: Harzleime, Harzemulsionen, Trocken-, Misch- und Verstärkerleime, Wachs- und Paraffinemulsionen, Naßfest- und Bitumenleime; für die *Oberflächenleimung*: Auflösungen von Stärke, CMC, Proteinen (Tierleim etc.), Wachsemulsionen und Kunststoffdispersionen.

Ferner finden sich hier unter den Postulaten an den Papiererzeuger noch die Begriffe „*Öldichtigkeit*“, Verhinderung der *Entflammbarkeit*.

Einsatz von *Konservierungsmitteln* und *Weichmachern*. Zu letzteren ist zu sagen, daß sie die Festigkeit des Fasergefüges herabsetzen können, weil sie das Papier manchmal zu feucht halten und damit die Faserbindung beeinträchtigen. Papierhilfsmittel, die während des Produktionsvorganges wirksam werden, beeinflussen die *Mahlbarkeit*, den *Mahlgrad*, die *Pergamentierung* (das ist der Einsatz von Stoffen, die ein so dichtes Blatt bilden, daß alle Poren verschlossen sind), *Füllstoff-* und *Farbstoffretention* (Zurückhaltung von Füllstoff und Pigment im Verband des Fasergefüges während der Blattbildung), *Faserrückgewinnung* (Rückgewinnung der im Abwasser vorhandenen Fasern), *Fixier-, Netz- und Dispergiemittel*; andere bekämpfen während der Fabrikation die

Harzschwierigkeiten, Schaumbildung, Schleimbildung und elektrostatische Aufladungen.

Um all diesen Anforderungen gerecht zu werden, gibt es nun eine Unzahl von Papierhilfsmitteln, die entweder eine oder mehrere der gewünschten Eigenschaften mitbringen; dann gibt es aber auch solche, die sich für eine angestrebte Papiereigenschaft als nützlich, für eine andere aber gleichzeitig als schädlich erweisen. Wir wollen zunächst versuchen, an Hand von einigen Papierhilfsmitteln, die uns bekannt sind, solche konträren, nämlich positive und gleichzeitig negative Eigenschaften zu erkennen: Solche Hilfsmittel sind z. B. Stärke, CMC und das Aluminiumsulfat, als Nachfolgeprodukt des Alauns.

Entsprechend den vorherigen Begriffsdefinitionen läßt sich feststellen, daß die Stärke und die CMC Reißlänge, Berstdruck, Weiterreiß-, Falz-, Radier-, Abrieb-, Rupffestigkeit, Stauben, Härte, Klang, Glätte, Leimung und Füllstoffretention positiv beeinflussen, daß auch noch die Dehnung von der Stärke positiv, von der CMC aber nicht beeinflusst wird. Von beiden beeinträchtigt wird die Geschmeidigkeit des fertigen Papiers. Die Opazität des Papiers wird durch die CMC positiv beeinflusst, zwangsläufig leidet dann die Transparenz. Die Stärke hat auf Opazität und Transparenz keinerlei Einfluß. Die Maßhaltigkeit (Feuchtdehnung) wird durch die Stärke günstig beeinflusst, die CMC tut hier nichts. Die CMC wieder fördert das „Flachliegen“ der Papierbogen, die Stärke bleibt in diesem Falle ohne Wirkung. Auf Durchsicht, Wolkigkeit und Weiße haben beide keinen Einfluß. Die Saugfähigkeit des Papiers wird von der Stärke negativ und von der CMC nicht beeinflusst. (Letztere Erkenntnis des Papiermachers deckt sich mit der Beobachtung des Restaurators. Wenn z. B. ein kolorierter Stich einer Naßbehandlung unterzogen worden war und dann nur mit CMC verstärkt wurde, bleibt das Blatt sehr saugfähig, zu saugfähig beim Nachkolorieren, die Aquarellfarbe sackt ab.) Mahlarbeit und Mahlgrad sowie die Pergamentierschwelle werden von der CMC positiv, von der Stärke aber nicht beeinflusst.

Das andere Beispiel: Das *Aluminiumsulfat* als Surrogat des teureren Alauns zeigt dagegen mehr nachteilige als positive Eigenschaften schon während der Papierproduktion, bevor man überhaupt an den Faktor Dauerhaftigkeit denkt: Auf Reißlänge, Berstdruck, Weiterreißfestigkeit, Falz-, Radier- und Abriebfestigkeit, Geschmeidigkeit, Transparenz, Durchsicht, Weiße, Saugfähigkeit, Mahlarbeit, Pergamentierschwelle und Maschinengeschwindigkeit hat es negative Wirkung. Vor allem reichlich angewendet macht es das Papier hart, spröde und brüchig. Lediglich bei Härte, Opazität, Leimung, Mahlgrad, Farb- und Füllstoffretention wirkt es bei der Papierherstellung positiv. Es wird dort ferner vielfach benötigt, um andere Hilfsmittel auf der Papierfaser niederzuschlagen.

Nun zu den uns neuen Hilfsstoffen der Papiertechnologie; zunächst Stoffe,

welche die *Festigkeit des Papiergefüges* beeinflussen. Wichtig für die Vorstellung der Festigkeit ist die Erkenntnis, daß nicht bloß die Länge der Fasern, sondern vor allem die Beschaffenheit der Faseroberfläche wirksam ist, deren Fibrillierung engste Kontakte der Fasern untereinander herstellt. Mit dieser Fibrillierung werden Bedingungen geschaffen, unter denen die molekularen Anziehungskräfte zur Geltung kommen und sich Wasserstoffbrücken zwischen den bloßgelegten Mizellen bilden, womit erst die Voraussetzung zur Papierblattbildung entsteht. Für die Festigkeit des ganzen Blattes sind nach Leeh (3) folgende Faktoren ausschlaggebend:

1. Festigkeit der einzelnen Fasern,
2. Festigkeit der Bindungen zwischen den Fasern,
3. Anzahl der Bindungen pro Fläche,
4. Verteilung der Fasern oder Faserformationen.

Der normale Weg zur Verbesserung der Faserbindung bei der Papierherstellung ist die Mahlung und Quellung in Wasser. Wulsch (1), S. 20: „Diese Quellung ist technologisch von großer Bedeutung, denn während die trockenen Fasern spröde und brüchig sind und daher bei der Mahlung sofort zerstört werden, sind die gequollenen Fasern weich und biegsam. Sie werden bei der Mahlung nicht sofort gekürzt, sondern an der Oberfläche aufgeraut und fibrilliert, was zu größerer Geschmeidigkeit und damit zu vermehrten Verknüpfungsstellen im Papierblatt führt.“

Da aber mit fortschreitender Mahlung andere Papiereigenschaften (Opazität, Feuchtigkeitsempfindlichkeit, Saugfähigkeit) verschlechtert werden, sucht man schon seit langem nach dem Weg, *die mechanische Mahlung durch eine ‚chemische‘ zu ersetzen*. Dies kann durch chemische Hilfsmittel erreicht werden, die Wasserstoffbrücken bilden und so die Anzahl der Bindungen erhöhen können.“

Solche Wasserstoffbrückenerzeuger sind z.B. die *Alginate*, Salze der Alginsäure, aus den Braunalgen des Meeres gewonnen; eine Ähnlichkeit zur Cellulose besteht in der Länge der unverzweigten Molekülketten und ihrem Aufbau aus einem einzigen Baustein. Alginate zeigen selbst in verdünnten Lösungen hohe Viskosität und bilden viele zusätzliche Faserbindungspunkte. Von der chemischen Industrie her werden ein gutes Dutzend solcher Alginate den Papiererzeugern angeboten.

Diese Alginate sind nicht zu verwechseln mit dem uns geläufigen Agar, jenem gelbildenden Extrakt aus Seetangen, das zeitweise für die Leimung der Papiere herangezogen wurde, das sich aber in der Folge oftmals als Nährboden für Mikroorganismen im Papier entwickelt. Sie kennen diese Papiere mit dem typischen „Maggigeruch“.

Ein weiterer Stoff, der dem ungemahlten Faserstoff Eigenschaften verleiht,

als ob er schon gemahlen wäre, sind die *Mannogalaktane*, Pflanzenschleime aus dem Samen südländischer Pflanzen, wie z. B. aus den Kernen des Johannisbrotbaumes. Durch solche *Schleimbildner* steigt die Möglichkeit zur Bildung von H-Brücken erheblich. Daß ferner im Vergleich der Hemicellulosen der Mannogalaktane mit den Hemicellulosen der Nadelhölzer ein beträchtliches Maß an Übereinstimmung festgestellt werden konnte, macht den gelernten Papierrestaurator hellhörig. Beim Studium dieser Materie kommt man darauf, daß wir unsere landläufige Meinung über die *Hemicellulosen* im Papier etwas ändern müssen. Wir dachten, sie wären nur minderwertig, so wie sie etwa im Holzschliff zu 25 % vorliegen. Wulsch:

„Durch eine Mahlung mit vorwiegend quetschender Wirkung wird die Quellung der Fasern gefördert; durch das Zusammenwirken beider Vorgänge kommt es schließlich zur Ausbildung von *Faserschleimen*. Das Verhalten der Cellulosefasern gegenüber der mechanischen Bearbeitung durch die Mahlaggregate wird maßgeblich auch von der in der Faser vorhandenen bzw. verbliebenen Menge an Hemicellulosen bestimmt, die sowohl die Quellungsgeschwindigkeit der Faser im Wasser als auch die Fibrillenbildung während der Mahlung beschleunigen.“

Übrigens wird bereits zur Verbesserung des restauratorischen Papierangiebens von der Firma Promatco ein Mannogalaktan unter der Bezeichnung „*Meyproid 840*“ offeriert: „Wasserlöslicher Mannogalaktan-Pflanzenschleim zur Verbesserung der Faser-Faser-Bindung, Gefügefestigkeit und des hydrophilen Verhaltens der Fasern“. A 5306.

Ein anderes Mittel zur Hebung der Festigkeit ist von den hydrophilen Kolloiden die *Stärke*, ihren Einfluß als Hilfsstoff bei der Papiererzeugung haben wir ja schon erwähnt. Weitere Erkenntnisse des Papiertechnikers sind für uns von Interesse, besonders, was die Dauerhaftigkeit der verschiedenen Stärkesorten betrifft, z. B., daß die Kartoffelstärke stabilere Lösungen liefert als die Maisstärke, die Ursache:

Die Stärke besteht aus 2 Komponenten, *Amylose* und *Amylopektin*. Die Amylose ist linear, d. h. kettenförmig aufgebaut, dadurch ist sie weniger stabil und altert rascher. Die Amylopektinmoleküle hingegen sind verzweigt und knäuelartig, stabiler und langlebiger. Die Maisstärke mit einem gegenüber der Kartoffelstärke höheren Amylose- und kleineren Amylopektinanteil ist dementsprechend kurzlebiger.

Weitere Stoffe, welche die Festigkeit und besonders Reißlänge und Berstdruck günstig beeinflussen, sind die *CMC*, *Harnstoffharze*, *Melaminharze* (Duroplaste), *Polyacrylsäureamide* (zu ihrer Wirksamkeit benötigt man das Aluminiumion; auch der Anwendungsablauf Polyacrylsäureamid-Aluminiumsulfat oder umgekehrt ist entscheidend für die Wirkung). Ferner *Polyphosphate*,

sie sind auch Komplexbildner gegenüber Erdalkalien und mehrwertigen Metallen, auch wird das Wasser während der Papiererzeugung durch sie enthärtet. Auch ihren restauratorischen Einsatz sollte man wegen dieser Eigenschaften ins Auge fassen (siehe unten).

Die Weiterreißfestigkeit wird verbessert durch CMC. Durch Stärke, Harnstoff- und Melaminharze, Netz- und Dispergiermittel, Aluminiumsulfat, Weichmacher und synthetische Füllstoffe wird sie beeinträchtigt.

Die Falzfestigkeit hängt von Faserlänge, Faserbindung, Geschmeidigkeit und Härte des Papiers ab. Die Falzfestigkeit verbessern: Mannogalaktane, CMC, Harnstoff- und Melaminharze, Stärke, Weichmacher und Polyphosphate. Verschlechtert wird sie durch Netz- und Dispergiermittel (verringern die Faserbindung), Aluminiumsulfat (Erhärtung), Antischaummittel und synthetische Füllstoffe.

Die Naßfestigkeit. Sehr trockenes Papier ist brüchig; mit zunehmender Feuchtigkeit verbessern sich Geschmeidigkeit und Festigkeit, aber auch nur bis zu einem gewissen Kulminationspunkt, dann nimmt die Festigkeit wieder ab. Die Erklärung: Die Wasserstoffbrücken der Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Fasern sorgen für den Zusammenhalt des Faservlieses. Sie sind selbst polare Bindungen (Ionenbindungen im Unterschied zu Atombindungen) und können von Wasser, einem ebenfalls polaren Lösungsmittel, wieder gelöst werden. Zur Verminderung der Saugfähigkeit setzte man schon früher dem tierischen Leim und dem Casein Formalin zu, setzte das Formaldehyd auch als solches ein oder versuchte diesen Effekt durch Pergamentierung mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid zu erreichen. Heute ist man eher bestrebt, die Naßfestigkeit durch Zusätze von Kunstharzen (z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Polyäthyleniminharze), Dialdehydstärke u. a. m. zu korrigieren. Interessant für uns Restauratoren mag es hier noch sein, daß bei der Wiederaufbereitung naßfester Papierabfälle diese u. a. in Aluminiumsulfatlösungen gekocht werden. Daß es bei solchen Verfahren zu Faserschädigungen kommen kann, liegt wohl auf der Hand. Auch radikale Behandlungen mit chlorhaltigen Bleichlaugen mögen dann nicht von Vorteil sein.

Rupffestigkeit. Sie ist für Druckpapiere von Wichtigkeit, vor allem wegen des Fließverhaltens der Druckfarben (rheologisches Verhalten) nach dem Abheben des Druckelementes vom Papier. Bei fließfesten oder plastischen Massen tritt der Fließvorgang erst ab einer ganz bestimmten Schubspannung ein und zwar, wenn die Fließgrenze überschritten wird. Solches Verhalten zeigen Pigment-Bindemittel-Suspensionen sowie Buchdruckfarben. Negativ wird die Rupffestigkeit von Weichmachern, Netz- und Dispergiermitteln beeinflusst; vor allem die Füllstoffe sind hier hinderlich, weil sie als eingelagerte Fremdkörper die Faserbindungen stören.

Weichmacher. Der einfachste Weichmacher für Papier ist Wasser. Damit es im Papier bleibt, werden hygroskopische Mittel anorganischer Natur (Calcium-, Magnesium- oder Kaliumchlorid – unter konservatorischen Aspekten weniger günstig) und Natriumnitrat oder auch organische wie Polyalkohole und Glycerin eingesetzt. Wie schon oben erwähnt, können aber solche Weichmacher die Wasserstoffbrücken sprengen und damit das Fasergefüge des Papiervlieses schwächen. Auch Rizinusölverbindungen, Polyäther sowie Polymere von Alkoholen, Phenolen und Säuren werden als Weichmacher verwendet. Sie beeinträchtigen schon bei der Produktion Reißlänge, Weiterreißfestigkeit, Ruffestigkeit, Härte und Leimung.

Füllstoffe. Die traditionelle Technologie zur Unterdrückung der Transparenz sowie die Unebenheiten maschinengefertigter Papiere auszugleichen, ist die Anwendung von Füllstoffen. Füllstoffe sind mineralischer Herkunft oder chemisch gefällte Produkte, ihre Anzahl variiert vom billigsten Kaolin bis zum teuersten Titandioxid; sie müssen einen hohen Brechungsindex und ein starkes Reflexionsvermögen besitzen. Derzeit hält man Weißpigmente in der Größe der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (0,2–0,3 μ) für die günstigsten. Von den klassischen Füllstoffen waren vor allem die *Carbonate* wegen ihrer neutralisierenden Eigenschaften konservatorisch die günstigeren (Calcium-, Barium- und Magnesiumcarbonat), jetzt gibt man synthetisch hergestellten den Vorzug (Kieselsäure-, Calciumsilikat-, Aluminiumsilikatfüller, Titandioxid u. a. m.). Die Füllstoffe verschlechtern die Festigkeitswerte, Härte, Transparenz und die Leimung des Papiers schon bei der Produktion. Im Hinblick auf die mechanische Dauerhaftigkeit des Papiers könnte man wegen des inneren Scheuereffekts auf Füllstoffe verzichten und wenn etliche davon bei restauratorischen, wässrigen Prozessen verloren gehen sollten, so brauchen wir ihnen nicht nachzuweinen.

Maßhaltigkeit. Die Feuchtdehnung ist vor allem für die Offsetdruckpapiere ein wichtiges Kriterium. Das Wesen des Offsetdruckes ist das gegenseitige Abstoßen von Fett und Wasser, die Oberfläche der Druckwalze ist zum Teil „lipophil“ (fettliebend) und zum anderen Teil „hydrophil“ (wasserliebend) präpariert. Die Maßhaltigkeit der Papiere kann durch die Art der Mahlung (je schmieriger gemahlen, um so feuchtigkeitsempfindlicher), durch Harzleimung und Zugabe von hydrophobierenden Wachsen und Paraffinen beeinflusst werden. Abgesehen von der Maßhaltigkeit begünstigen die Wachsemulsionen Falzfestigkeit, Geschmeidigkeit, Transparenz, Glätte, Satinierbarkeit und Leimung und fördern das „Flachliegen“. Verschlechtert werden Saugfähigkeit, Opazität und bei höherem Paraffingehalt auch die Festigkeitskriterien.

Weiß. Die Weißheit ist nach ihrer Wertigkeit schwer festzulegen. Sie bedeutet Farbfreiheit und Helligkeit und wird gemessen unter Bezug auf Magnesiumoxid

(Rückstrahlung in % bei 457 Millimikron). Diese Wellenlänge ist eigentlich ein Blauton; man wählt ihn, weil das menschliche Auge ihn als weißer empfindet und Gelbstichigkeit im Papier unterdrückt. Es ist der gleiche Trick wie beim Bläuen der Wäsche.

Um diese Weiße zu erzielen, werden nun mehr und mehr „optische Aufheller“ eingesetzt (auch „optische Bleichmittel“ genannt). Diese blau fluoreszierenden Stoffe sind konservatorisch eher problematisch, sie haben meist nur begrenzte Dauerhaftigkeit. Außerdem sind sie nur im Sonnenlicht und unter Leuchtstoffröhren mit UV-Gehalt wirksam, unter der Glühbirne zeigen sie keinen Effekt. Im allgemeinen liegen sie als Kalium- und Natriumsalze vor, à la longue werden sie uns als wirkungslose, eher faserschädigende Relikte bleiben, zumindest in der Form, in der sie jetzt erzeugt werden.

Leimung. Die Harzleimung und vor allem das gleichzeitig verwendete Aluminiumsulfat haben uns die Säurebildung und damit die Reduzierung der Lebensdauer der Papiere gebracht. Nachdem diese Art der Massenleimung durch 170 Jahre bis in die jüngste Zeit üblich ist, zeichnet sich allmählich ein Wandel ab, Wulsch umreißt diesen im Kapitel „Aluminate“: „Um die nachteiligen Wirkungen des Aluminiumsulfats, d.h. das Arbeiten an der Papiermaschine im sauren Bereich zu vermeiden, ging man in letzter Zeit dazu über, einen Teil des Aluminiumsulfates durch Natriumaluminat zu ersetzen. Daraus ergeben sich gegenüber der ausschließlichen Anwendung von Aluminiumsulfat wesentliche Vorteile wie: Erhöhung des pH-Wertes ohne Leimverschlechterung, denn zur Erreichung des Leimungsmaximums benötigt man vor allem Aluminiumionen, Erhöhung des Mahlgrades, erhöhte Füllstoff- und Feinstoffretention u. a. m.“

Gleichzeitig interessiert uns der Hinweis, daß auch fallweise die Oberflächenleimung der Papiere wieder im Kommen ist, so wie sie in der Frühzeit der Papiermacherei üblich war. Darüber aber unten mehr.

Konservatorisch ist weiter wichtig, daß zur Harzleimung, die auf Kolophonium basiert, neue neutralere Stoffe hinzugekommen sind: Kunststoffpolymerisate wie Acrylsäureverbindungen, Polyvinylacetate, Wachse, Paraffine und CMC. Als Vorteile bei den Polyvinylacetaten z. B. werden angegeben (wer die Eigenschaften des artverwandten Planatol BB kennt, kann sich dies leicht vorstellen): Verbesserung von Berst-, Falz- und Fortreißfestigkeit, ferner gute Tinten- und Naßfestigkeiten. Daß die CMC die Leimung verbessert, ist uns ebenso klar; daß die CMC-Lösungen Linearkolloide sind und daß mit zunehmender Konzentration ihre Viskosität steigt, war uns vielleicht bisher noch nicht so plausibel.

Während die bisher erwähnten Hilfsstoffe die Aufgabe hatten, die Eigenschaften der fertigen Papiere zu beeinflussen, schließt jetzt die weitere große

Gruppe von *Papierhilfsmitteln* an, welche *Einfluß auf den Produktionsvorgang* habe. Sie sollten ebenfalls unter dem konservatorischen Aspekt gesehen werden, da sie ja zum Großteil im Papier verbleiben. Eine komplette Zusammenstellung dieser Stoffe würde aber den Rahmen dieses Referats sprengen, es dürfen vielleicht einige der wichtigeren Begriffe und Materialien herausgegriffen werden:

Im Kapitel „*Farbstoffretention*“ erfährt man, daß zur Papierfärbung 4 Farbstoffgruppen verwendet werden: „Basische“ und „saure“ Farbstoffe (sauer und basisch haben hier nicht die ursprüngliche chemische Bedeutung), die *basischen Farbstoffe* haben kationischen Charakter und besitzen gutes Anfärbevermögen für Holzschliff und ungebleichten Zellstoff. Als Beizmittel benötigt man Tannin oder andere gerbstoffähnliche Verbindungen. *Saure Farbstoffe* sind anionischer Art und ziehen auf pflanzliche Fasern nicht auf. Sie müssen durch Fällungsmittel wie Aluminiumsulfat oder Aluminiumresinat fixiert werden. *Substantive Farbstoffe*, welche direkt auf die Faser aufziehen, verwenden wir ja auch zum Anfärben unserer Fasermasse beim Anfasern. Die *Pigmentfarbstoffe* hingegen verhalten sich wie Füllstoffe und müssen durch Volleimung oder Aluminiumsulfat fixiert werden.

Die *Schleimbekämpfungsmittel* (Fungicide, Baktericide, Biocide), die bei Fabrikationsschwierigkeiten eingesetzt werden, können organische Quecksilber-, Schwefel-, Zinn- oder Halogenverbindungen sein, ferner Derivate des Phenols und Salze des Chinolins.

In den Ausführungen über „*Oberflächenleimung*“ erfährt man mit geheimer Freude, daß neuerdings durch die Entwicklung sogenannter „Leimpresen“ die Oberflächenleimung statt der Massenleimung (wie zu Beginn der Papiererzeugung) wieder im Kommen ist. Der Vorteil liegt darin, daß dabei im Inneren des Blattes nur wenige Hilfsstoffe angereichert werden. Oberflächlich gebundene können dann eher entfernt werden, wenn sie sich im Zeitablauf als untauglich erweisen sollten. Zur Oberflächenleimung werden verwendet: Tierleim, Stärke, CMC, Alginate, Harnstoffharze, Paraffindispersionen, Mischpolymerisate von Acrylsäureestern, Vinylchlorid. Gleichzeitig können leichte Pigmentstriche mit der Leimung aufgebracht werden.

Im Kapitel „*Streichen der Papiere*“ sind für uns vor allem die Eigenschaften der Bindemittel, welche die Pigmente der Streichfarben fixieren müssen, von Interesse: Man erfährt dabei, daß Filme aus einer *Caseinlösung*, die mit Natronlauge hergestellt wurden, resistent sind gegen Bakterienbefall und gleichzeitig hohe Festigkeit sowie Naßabriebfestigkeit zeigen. Dagegen sind mit Ammoniak hergestellte Caseinlösungen anfällig gegen Bakterienbefall, brüchig, aber sehr naßabriebfest. In beiden Fällen sind die Lösungen niedrigviskos.

Bei der Verwendung von *Stärkeprodukten* ist zu lesen, daß beim Abbau der Stärke mit Enzymen es konstanter Arbeitsbedingungen bedarf und daß Schwermetall- und Aluminiumionen ausgeschaltet bleiben müssen. So einer von uns den enzymatischen Stärkeabbau durchführen wollte, sollte er dies bedenken. Die der Stärkelösung anhaftenden Nachteile der ungenügenden Stabilität hängen mit der Neigung zur Kristallisation zusammen. Diese Neigung kann durch Veränderungen im Molekülbau aufgehoben werden, entweder durch Verätherung oder durch Veresterung. Hauptmerkmal der *Stärkeäther* ist ihre gute Kaltwasserlöslichkeit, die Stabilität der Lösungen sowie die Fähigkeit, elastische Filme auszubilden.

Weiter wird anstatt des Casein *Sojaprotein* eingesetzt, welches durch alkalische Extraktion mit Ammoniak, Natronlauge oder Borax gewonnen wurde. Der aufgetrocknete Film ist weicher und flexibler als der des Casein. Bei etwa pH 8 hat Sojaprotein die beste Bindekraft.

Bei der Verwendung des *Tierleims* interessiert uns, daß die Lösungen mit Säuren, Laugen oder Salzen versetzt werden, um das Gelieren zu verhindern und die Lösungen auch kalt verwenden zu können. Ferner setzt man Chromsalze zu, um die hydrophobierende Wirkung des Leimfilmes zu steigern. Von den *Cellulosen* gelangen Methylcellulose, CMC und die Hydroxyäthylcellulose zur Verwendung. Auch hier müssen wir zur Kenntnis nehmen, daß diesen Bindemitteln Chemikalien verschiedenster Art zugesetzt werden: Alkalien erhöhen die Viskosität der MC; Nitrate, Sulfate und Chloride koagulieren sie (lassen sie gerinnen oder ausflocken, Rhodanide und Jodide peptisieren sie (bilden sie vom Gel zur Lösung zurück). Die MC wird durch Weichmacher geschmeidig gemacht.

Von der größeren Anzahl von *Plastikbindern* sind uns nach ihrer Natur das Polyvinylacetat (hier in 20 verschiedenen Fabrikaten genannt), der Polyvinylalkohol und die Polyacrylsäuremischpolymerisate (ebenso rund 20 verschiedene Fabrikate in Gebrauch, darunter Plexigum und Plexisol) einigermaßen geläufig.

Auch aus dem Kapitel: Hilfsmittel zum *Enthärten* und „*Maskieren*“ läßt sich für den Restaurator einiges herauslesen. Was bedeutet eigentlich „Maskieren“? Dazu Wulsch: „Bei vielen Reaktionen und Erzeugungsvorgängen erweist sich das Vorhandensein von *Schwermetallionen* und Härtebildnern als hinderlich und störend. Kolloide und aktive Stoffe werden koaguliert oder ausgefällt; konkurrenzierende, d.h. nicht erwünschte Reaktionen, können katalytisch beschleunigt werden, wie dies bei Lösungen und Gallerten, aber auch bei Bleich- und Naßvorgängen der Fall ist. Aus der analytischen Chemie sind Verbindungen bekannt, welche die Fähigkeit besitzen, solche Schwermetallionen komplex zu binden bzw. zu ‚maskieren‘. Die Wirkung dieser *Komplexbildner* ist abhängig vom pH-Wert und von der Temperatur.“

Unter diversen Mitteln, die hier zum Enthärten und als Komplexbildner empfohlen werden, erscheinen die *Polyphosphate* für die Industrie interessant und auch für uns Restauratoren irgendwie bestechend. Man sollte ihren Einsatz bei der Naßreinigung von Papieren erproben: Alkaliphosphate enthärten schon in geringer Menge das Waschwasser, wirken als Komplexbildner für Schwermetallionen (Spuren von Eisen im Wasser und Papier z.B.), ferner wirken sie fettemulgierend, dies würde die Waschkraft zugesetzter Waschmittel erhöhen. Sie wären das Lösungsmittel für Calcium- und Magnesiumbicarbonat, wenn solche konservatorische Pufferungen wieder rückgängig gemacht werden sollten. Mit ihrer Hilfe könnten sich die Kollegen des Leitungswassers bei wässrigen Prozeduren bedienen, vor allem dort, wo Wässerungssysteme mit Ionenaustauschern nicht zur Verfügung stehen.

Mit diesen Polyphosphaten möchte ich meinen Streifzug durch das Gebiet der Hilfsstoffe der Papierindustrie beschließen; es wurden nur einige Gruppen solcher Stoffe besprochen, vor allem solche, deren Natur wir doch irgendwie verstehen können. Daneben gibt es aber noch eine große Anzahl weiterer. Wenn man nur bedenkt, daß bei Fabrikationsschwierigkeiten z.B. allein gegen *Harzschwierigkeiten* 20, gegen *Schaumbildung* 40, zur *Satinageverbesserung* 20 oder für den sogenannten „*De-Inking-Flotationsprozeß*“ (der Wiederaufbereitung von Altpapier unter gleichzeitigem Herauslösen der alten Druckfarbe) 15 verschiedene chemische Produkte angeboten werden; wenn man ferner bedenkt, daß für die hier kurz erwähnten Produktionsvorgänge der sogenannten „*Papierveredelung*“ derzeit ein Katalog von rund 700 chemischen Produkten offeriert wird, wenn man weiter folgert, daß die meisten dieser Produkte der „Augenblicksveredelung“ dienen und man der Dauerhaftigkeit nur geringes Augenmerk schenkt, so kann man einigermaßen abschätzen, welche Probleme auf die nächste Generation der Papierrestauratoren zukommen können. Die Versicherung der Papiertechniker, daß die oben erwähnten Hilfsstoffe vornehmlich im vergangenen Dezennium zur Anwendung kamen und der Trend derzeit dahin geht, mit weniger Hilfsmitteln das Auslangen zu finden, bedeutet uns Konservierenden zumindest etwas Trost. Denn um „Veredelungen“ im eigentlichen Sinne des Wortes handelt es sich bei vielen dieser Verfahren wahrhaft nicht, zumindest nicht von der Warte der Dauerhaftigkeit aus gesehen.

Literatur

- (1) Wulsch, F.: Hilfsmittel und ihre Anwendung in der Papiererzeugung. Biberach, Güntter-Staib-Vlg. 1966
- (2) Handbuch der Papier- und Pappenfabrikation (Papierlexikon). Wiesbaden, Dr. Sändig Vlg., 2. Aufl. 1971

- (3) Leeh, H. J. In: TAPPI 37 (1954) S. 343 ff.
- (4) Papiertechnische Bibliothek. Wiesbaden, Dr. Sändig Vgl. 1960
K. Engel: Naßfeste Papiere. Gestrichene Papiere.
J. Kaltenbach: Leimungsprobleme nach neueren Erkenntnissen.
- (5) Placzek, L.: Chemische Produkte für die Papierfabrikation. Frankfurt, Keppler Vlg.
- (6) Wincor, W.: Die optischen Aufhellungsverfahren. In: Textilrundschau. 14 (1959)
S. 316 ff.