

WOLFGANG HEIN und WILHELM WILLEMER

Neutral geleimte Papiere für wertvolle Objekte

Vor nahezu 400 Jahren wurde bei Dassel am Solling eine Papiermühle gegründet, die heute den Namen Hahnemühle trägt. Sie überstand als einzige von vielen Betrieben dieser Art zwischen Weser und Leine die Wechselläufe der Jahrhunderte.

In den Archiven von Dassel, Göttingen und Wolfenbüttel gibt es eine ganze Reihe von Dokumenten, die durch ihre Wasserzeichen eindeutig dieser Mühle zuzuordnen sind. Die meisten dieser Archivalien zeichnen sich durch einen sauberen Papierstoff, eine gute Blattbildung und eine noch erstaunlich hohe Festigkeit aus.

Zu der Zeit, als der Bedarf an Schreib- und Druckpapieren immer größer wurde und die kleinen handwerklich betriebenen Papiermühlen durch Industriebetriebe mit schnellaufenden Papiermaschinen zur Aufgabe gezwungen wurden, hat sich die Hahnemühle auf die Herstellung von Papieren für den künstlerischen Sektor, wie z. B. Aquarellpapiere, Kupferdruckkartons und Ingrespapiere spezialisiert.

Es sei hier nur am Rande vermerkt, daß im gleichen Werk auch Filtrierpapiere für chemisch-analytische, medizinisch-diagnostische und technische Zwecke produziert werden.

Da die Büttenpapiere und -kartons meist als Träger von Kunstwerken dienen, ist die Frage ihrer Haltbarkeit und Vergilbung von großer Bedeutung. Deshalb wurden schon Anfang dieses Jahrhunderts Leimungsversuche durchgeführt, die das Ziel hatten, die Vergilbung zu verhindern. Die einzelnen Papier- und Kartonsorten werden speziell für bestimmte Verwendungszwecke hergestellt und nach diesen richten sich dann

- die Auswahl der Faserstoffe nach Herkunft, Bleichverfahren, Mahlverhalten, Festigkeit, Weißgrad;
- die Art der Mahlung und Mischung dieser Rohstoffe in Holländern und Kegelstoffmühlen;
- die Auswahl der Zusatzstoffe wie Harzleim, Alaun, Farben und Füllstoffe, Stärke, Quellmittel o. ä.;
- die Betriebsbedingungen der Maschine, wie Wasserführung, pH-Wert, Flächengewichteinstellung und Dicke.

Einen sehr großen Einfluß auf die Papierqualität hat außerdem die Beschaf-

fenheit des Produktionswassers, welche je nach Lage der Fabrik außerordentlich unterschiedlich sein kann und häufig jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. Die Hahnemühle hat den unübertrefflichen Vorteil, daß sie mit einem durch den Sandstein des Sollings gefilterten Quellwasser arbeitet. Mit einem Wasser also, das an Weichheit und Reinheit noch besser ist als irgendein Flußwasser.

Die vorgenannten Parameter beeinflussen aber nicht nur die Eigenschaften des frisch hergestellten Papiers, sondern auch sein Langzeitverhalten nach dem Bemalen, Bedrucken oder einer anderen Verarbeitung. Wohl ist dem Papiermacher die Produktion der Papiere unter genau definierten Konditionen möglich. Unmöglich ist es ihm jedoch vorauszusehen, welchen Einflüssen die fertigen Papiere während der Lagerung vor und nach der Nutzung ausgesetzt werden.

Die Alterungsbeständigkeit von Papieren hängt stark von der Art der Leimung und der Qualität der Zellstoffasern ab. Hier soll nun vorwiegend über Leimungsfragen und besonders über die „Neutralleimung“ der für künstlerische Zwecke geeigneten Papiere und Kartons berichtet werden.

Ein Papierblatt ohne Leimung verhält sich wie ein Lösch- oder Filtrierpapier, saugt also wäßrige Lösungen sofort auf und läßt sich darum nicht mit Flüssigkeiten beschreiben. Eine Leimung des Papiers hat die Aufgabe, die sehr hydrophilen Cellulosefasern teilweise zu hydrophobieren, die Kreuzungspunkte der Fasern zu umhüllen und dadurch dem Papier eine gewisse Naßfestigkeit zu verleihen. Die Fasern werden deshalb nicht vollständig hydrophobiert, weil dann z. B. eine Tinte abperlen würde oder Aquarellfarben nicht aufgenommen werden könnten.

Die alten handgeschöpften Papiere wurden durch Eintauchen in tierischen Leim aus Knochen und Häuten, anschließendes Abpressen des überschüssigen Leimes und nachfolgender Lufttrocknung geleimt und so beschreibbar gemacht.

Dieser Prozeß war für die immer größer werdende Papierproduktion viel zu umständlich, und so entwickelte Illig 1806 als Ersatz für die tierische Leimung die wesentlich leichter anzuwendende Harzleimung. Bei diesem Verfahren wird alkalisch verseifter Harzleim dem Faserstoff im Holländer zugesetzt.

Dieser Leim fällt dann nach Zusatz von saurem Alaun auf den Fasern aus. Bei der Trocknung des Papiers auf der Papiermaschine frittet das Harz und verleiht dem Papier die für ein Bemalen oder Beschreiben nötige Festigkeit. Der Leimungsgrad läßt sich in weiten Grenzen variieren und auf die spätere Verwendung der Papiere einstellen. Die Fällung des Harzleimes wird im allgemeinen im pH-Bereich von 4,5 bis 6,5 durchgeführt.

Harzgeleimte Papiere enthalten also einen mehr oder weniger großen Überschuß an Alaun, der langfristig zu einem Abbau der Cellulose und damit zur Vergilbung und zu einem Festigkeitsverlust führt. Diese unangenehmen

Veränderungen treten besonders drastisch bei Papieren auf, in denen nicht so hochwertige Zellstoffe verarbeitet wurden oder in denen katalytisch wirkende Verunreinigungen – wie z. B. Eisen – enthalten sind. Der Festigkeitsverlust derartiger Papiere läßt sich relativ einfach schon durch Kurzzeittests bei hohen Temperaturen nachweisen.

Ein Ersatz des Alauns durch Aluminiumtriformiat bei den kostbareren Hahnemühle-Papieren brachte in den 50er Jahren eine starke Reduzierung des Festigkeitsverlustes im Kurzzeittest.

Das Ziel, die Harzleimung, die immer im sauren Bereich durchgeführt wird, völlig durch eine Leimung im Neutralbereich zu ersetzen, konnte mit Hilfe dimerer Alkylketene erreicht werden. Die so geleimten Papiere sind leicht alkalisch und zeigen bei Alterungstests ein Festigkeitsverhalten wie Cellulosefaserblätter ohne jeden Zusatz, d. h. ihre mechanische Stabilität bleibt völlig erhalten. Es ist zu erwarten, daß durch diese Leimung das Langzeitverhalten der Cellulosefasern nicht negativ verändert wird.

In Versuchen, die über einige Jahre liefen, konnten bei den neuen neutralgeleimten Sorten auch die festgelegten künstlerischen Qualitätsmerkmale der alten harzgeleimten Aquarellpapiere und Kupferdruckkartons reproduziert werden. Die Verwender stellten keinen Unterschied z. B. in der Bemalbarkeit mit verschiedenen Aquarelltechniken oder der Farbbrillanz zwischen den alten und neuen Papieren fest.

Eine neutrale Leimung allein gibt jedoch noch nicht die Gewähr für eine hohe Alterungsbeständigkeit der Papiere.

Ein trockener Zellstoff adsorbiert aus der Luft äußerst begierig Feuchtigkeit. Da die Papiere aus einem regellos gelagerten Geflecht von Zellstoffasern bestehen, mithin eine große innere Oberfläche haben, können auch bei geleimten Papieren doch erhebliche Wassermengen aufgenommen werden. Unsere Luft ist nun nicht nur durch alle möglichen Teilchen verschmutzt, sie ist auch sauer.

Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und durch die Verarbeitung schwefelhaltiger Erze, vor allem auf der stark industrialisierten und urbanisierten Nordhalbkugel der Erde, gelangen heute große Mengen an Schwefel- und Stickstoffoxiden in die Atmosphäre. Diese Oxide bilden mit Wasser Schwefelsäure und Salpetersäure. Man schätzt, daß die Schwefeldioxidmenge, die 1973 in Europa an die Atmosphäre abgegeben wurde, ungefähr 25 Millionen Tonnen Schwefel entsprach. Die Hauptquellen lagen in Zentralengland, im Ruhrgebiet, im Süden der DDR, im Süden Polens und in der Tschechoslowakei.

Im gleichen Jahre in Europa an die Atmosphäre abgegebene Stickstoffoxide dürften über 2 Millionen Tonnen Stickstoff entsprochen haben. Das war doppelt so viel wie 1959.

In weiten Teilen Westeuropas, des Ostens der Vereinigten Staaten und des Südostens von Kanada liegt der pH-Wert der Niederschläge im Jahresdurchschnitt zwischen 4 und 4,5.

An die Atmosphäre abgegebenes Schwefeldioxid kommt nicht nur mit Regen und Schnee, sondern auch als solches wieder zur Erdoberfläche zurück. Diese „trockenen Niederschläge“ erreichen in Mitteleuropa pro Jahr bis zu zehn Gramm Schwefel pro Quadratmeter. Die mit Regen und Schnee auf die Erdoberfläche zurückkehrende Schwefelmenge ist mit drei Gramm pro Jahr und Quadratmeter in der Nähe der großen Emissionsquellen sogar noch kleiner als die Menge des trockenen Niederschlages. Diese bestürzenden Zahlen entstammen einer Arbeit, die im Oktober 1979 in der Zeitschrift „Scientific American“ veröffentlicht worden ist.

Die eben genannten Fakten machen klar, warum nicht nur Baudenkmäler, sondern auch Papiere im Laufe der Zeit durch den Dauerangriff der Säuren zerstört werden.

Um die Acidität der Feuchtigkeit zu neutralisieren und so die Alterungsbeständigkeit der Papiere zu verbessern, enthalten die neutralgeleimten Hahnenmühle-Papiere und -Kartons Calciumcarbonat.

Auch bei Passepartout-, Museums- und Montagekartons hat die Hahnenmühle die Neutralleimung angewendet.

An diese Kartons werden eine Reihe von Anforderungen gestellt:

- sie sollen die Objekte schützen,
- ihnen einen ästhetischen Rahmen geben,
- sich gut schneiden und feucht reinigen lassen,
- sich bei wechselnden Luftfeuchtigkeiten nicht verwerfen,
- einen neutralen pH-Wert haben und
- Säuren neutralisieren können.

Bei den schützenden Objekten handelt es sich meistens um Papiere – häufig um alte handgeschöpfte – und gerade sie zeigen bei wechselnden Luftfeuchtigkeiten eine recht schnelle Adsorption und Desorption von Wasser aus der dampfförmigen Phase. Wechselnde Luftfeuchtigkeiten lassen sich auch in klimatisierten Räumen nicht immer vermeiden. Wird doch die Klimatisierung selbst eines großen Raumes oft nur von einer Stelle aus geregelt.

Im Bereich der üblicherweise eingestellten 50–60 % relativen Feuchtigkeit wirken sich Temperaturschwankungen sehr stark aus.

Zum Beispiel enthält ein Kubikmeter Luft von 20 °C und 55 % relativer Feuchtigkeit 10 Gramm Wasser. Wird diese Luft auf 15 °C abgekühlt, steigt die relative Feuchte auf 74 %. Erwärmt man diese Luft auf 25 °C, beträgt die relative Feuchte nur noch 40 %. Eine Temperaturdifferenz von ± 5 °C entspricht also einer Änderung der relativen Feuchte von etwa 25 %, wobei Luftfeuchtigkeits-

werte über 70 % für viele Papiere bereits eine Gefährdung durch Pilzwachstum hervorrufen können.

Wechselnde Luftfeuchtigkeit führt dazu, daß sich die Papiere in ihren Dimensionen ändern. Bei älteren handgeschöpften Papieren ist die Quellung oder Schrumpfung in beiden Dimensionen der Bogen ähnlich. So ergaben sich z. B. nach der Klimatisierung eines vorgetrockneten Papieres bei 20°C und 60 % relativer Feuchte Quellungswerte im Bereich von 0,4 % längs und quer. Dagegen wiesen verschiedene Museums-, Passepartout- und Montagekartons mit sehr dichter Struktur unter den gleichen Bedingungen bis zu 1,3 % Quellung in der Querrichtung auf.

Außerdem unterschieden sich alte handgeschöpfte Papiere zu den oft recht dichten Kartons außerordentlich stark in der Zeit, in der eine Äquilibration stattfindet. Die Papiere nehmen unter den gewählten Versuchsbedingungen 90 % des durch die Trocknung entfernten Wassers in rund einer Stunde auf.

Bei den meisten Museumskartons wird dieser Wert erst nach 24 Stunden erreicht. Es kann somit zu erheblichen Spannungen zwischen Objekten und Kartons und auf Grund der durch die verdichteten Kartons behinderten Dampfdiffusion zu Spannungen zwischen Vorder- und Rückseite kommen, die zu erheblichen Verwerfungen führen.

Die poröseren Hahnemühle-Kartons aus langfaserigen Rohstoffen behindern die Dampfdiffusion wesentlich weniger. Sie sind in ihrem Quellungsverhalten den Aquarellpapieren und den alten handgeschöpften Papieren sehr ähnlich.

Nur bei einem verhältnismäßig porösen Aufbau der Kartons ist es auch möglich, Säureionen aus der Umgebung und aus den zu schützenden Objekten im Inneren der Kartons durch Carbonate zu neutralisieren. Die Neutralisationskapazität der Kartons kann durch die ohnehin sehr kritisch zu bewertenden Angaben über den pH-Wert nicht erfaßt werden. Die pH-Werte werden nämlich im wäßrigen Extrakt von 5 g Papier mit 250 ml Wasser ermittelt. Die Messung ist nur unter genau eingehaltenen Bedingungen reproduzierbar. Das so bestimmte Verhältnis der aus dem Papier gelösten Ionen zur Wassermenge ist aber für eine Charakterisierung von Papieren für den hier in Rede stehenden Zweck denkbar ungeeignet. Für neutralgeleimte und calciumcarbonathaltige Papiere und Kartons gilt das besonders, denn es werden zur Leimung keine ionenabgebende Substanzen eingesetzt.

Zur Kennzeichnung der neutralgeleimten Hahnemühle-Papiere und anderer Erzeugnisse eignet sich besser eine titrimetrische Bestimmung des Säurebindungsvermögens. Hierzu werden 5 g Papier in 250 ml ausgekochtem, destilliertem Wasser mit einem hochtourigen Zerkleinerungsgerät aufgeschlagen. Diesem Papierbrei werden 25 ml 0,1 n HCl-Lösung zugesetzt. Die Probe wird dann eine Stunde lang unter gelegentlichem Schütteln im Wasserbad am

Steigrohr erhitzt. Nach Abkühlen wird die Säure mit 0,01 n NaOH-Lösung zurücktitriert. Je nach Papierqualität werden bis zu 50 ml der NaOH-Lösung zur Erreichung des Neutralpunktes (Indikator: 0,5 g Neutralrot und 0,5 g Methylenblau in 80 ml Ethanol ad 100 ml mit Wasser; alkalisch grün, sauer lila) benötigt. Das heißt, daß bei diesen Hahnemühle-Sorten etwa 20 ml der ursprünglich zugegebenen Salzsäure abgepuffert worden sind.

Eine Vielzahl anderer Papiere und Kartons, die im künstlerischen Sektor eingesetzt werden, verbrauchen hingegen deutlich mehr als 250 ml der NaOH-Lösung. Das läßt darauf schließen, daß diese Papiere und Kartons bereits von vornherein einen wesentlichen Säuregehalt haben.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die von der Hahnemühle entwickelten neutralgeleimten Papiere und Kartons wegen ihrer guten Wasserdampfdiffusionseigenschaften, ihrer geringeren Quellung und ihres Gehaltes an abpufferndem Calciumcarbonat ein wichtiges Hilfsmittel zur Erhaltung wertvoller Kulturgüter darstellen.