

ARTHUR DAVID BAYNES-COPE

Einige Verwendungsmöglichkeiten von löslichen Nylonarten in der Dokumentenkonservierung

Die heutige Zeit hat man das Zeitalter der Kunststoffe genannt, und somit beginnt unsere Geschichte im Jahre 1848, dem Jahr der revolutionären Ereignisse, als ein deutscher Chemiker namens Schönbein die immer noch nützliche Nitrocellulose entdeckte.

Jedoch waren Nitrocellulose und auch Cellulose sehr geheimnisvolle Verbindungen, da niemand ihre Zusammensetzung kannte, und erst in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts zeigte Hermann Staudinger auf, daß solche Mischungen Polymere waren, geordnete Strukturen aus relativ kleinen, relativ einfachen Verbindungen, die durch eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung Ketten bilden konnten.

Dies veranlaßte einen der größten Chemiker dieses Jahrhunderts, Wallace Carothers, Methoden für die gesteuerte Synthese von klar definierten Polymeren zu untersuchen und zu entwickeln, und eine dieser Methoden war der Versuch, die bei Seide und Wolle vorkommende Art der Verknüpfung nachzuahmen.

Das Endergebnis dieser Arbeit war, soweit es den Laien betrifft, daß Nylon einen unglaublichen Einfluß auf den Alltag junger Damen erhielt. Doch, obwohl man in Verbindung mit Nylon an einen Begriff wie ‚tropfnaß aufhängen‘ denkt, vergißt man möglicherweise eine wichtige Eigenschaft des Nylons, nämlich seine Wasserdurchlässigkeit. Nylon lockert sich im Wasser erstaunlich gut, was Ihnen jeder Fischer bestätigen wird.

Wenn Sie eine kleine Schramme am Finger haben, stört ein Verband oder Heftpflaster sehr, und seit vielen Jahren wird ein Nitrocelluloseüberzug benutzt, um eine solche winzige Wunde zu schützen, doch dieses Material ist wegen seiner Undurchlässigkeit nicht sehr geeignet. Irgend jemand hatte die glänzende Idee, das neue Kunststoffnylon zu verwenden, und man versuchte, Nylonarten zu entwickeln, die man als eine Kunststoffhaut verwenden konnte; eine der erzeugten Verbindungen war N-Methoxymethylnylon, von ICI hergestellt durch Behandlung von Nylon mit Formaldehyd.

Aus irgend einem Grunde beschäftigte sich Du Pont nicht weiter damit und verkaufte seine Idee an ICI, aber ich habe noch nie eine aus diesem Material hergestellte „Kunststoffhaut“ im Handel zu Gesicht bekommen.

Nylon selbst ist nur in Phenol und Ameisensäure löslich, aber die neue Mischung war auch in den niederen primären Alkoholarten löslich. Wie Dr. Werner auf dieses Material stieß, ist mir nicht bekannt, aber er war, wie ich glaube, der erste Konservator, der es benutzte. Er nannte es stets „Lösliches Nylon“.

Die Grundeigenschaften von N-Methoxymethylnylon sind wie folgt:

Es wird als weiches granuliertes Pulver gekauft, das sich leicht in Methanol, Äthanol oder n-Propanol bei Erwärmen der Flüssigkeit auflöst. Die Lösung ist nicht ganz klar und wird bei Abkühlung zu einem Gel, aber auf welche Weise dies geschieht, ist von der Konzentration, dem verwendeten Alkohol und der Zeit abhängig. Eine Lösung, die 5% Gewicht/Volumen im Methanol enthält, ist ein weiches Gel, während die gleiche Konzentration in Äthanol schließlich ein festes Gel ergibt. Je häufiger eine solche Lösung zur Verflüssigung erhitzt wird, um so kürzer ist die Gelierzeit. Im Gegensatz zu den meisten anderen Kunststofflösungen sind diese nicht klebrig, und wenn sie mit den Fingern zerrieben werden, haften sie nicht und ziehen keine Fäden.

Die Lösungen vertragen volumenmäßig eine Verdünnung mit Wasser bis zu 30%, ohne daß eine Fällung einsetzt, und für einige Zwecke wird eine Lösungsmischung aus volumenmäßig 70 Teilen Äthanol oder n-Propanol und 30 Teilen Wasser empfohlen. Wenn die Lösung aus einer Mischung aus 70 Teilen Alkohol, 15 Teilen Wasser und 15 Teilen Chloroform besteht, ist die Viskosität etwas niedriger und die Gelierzeit länger. Eine ähnliche Wirkung kann erzielt werden, wenn das Chloroform durch Benzylalkohol ersetzt wird, und tatsächlich löst nur Benzylalkohol dieses Material auf, aber da der Siedepunkt von Benzylalkohol mit 193°C hoch ist, verdampft es nicht leicht, und in diesem Fall kann die Mischung ziemlich klebrig werden. Thymol ergibt durch Schmelzen oder Anfeuchten mit ein wenig Alkohol oder Aceton mit löslichem Nylon eine klebrige Mischung.

Die Lösungen in Alkoholen vertrocknen zu einem Film, aber da dieser nicht oder kaum klebrig ist, ergibt lösliches Nylon keinen guten Klebstoff. Wenn eine Lösung durch Verlust an Lösungsmittel trocknet, neigt der Rest dazu, zu schrumpfen und sich zu verzerren, außer, wenn das Gelöste bei der Trockentemperatur flüssig ist, und sogar dann kann eine starke Kontraktion durch Abkühlung einsetzen. (Wie Sie wissen, kann Tierleim bei Trocknung in Glasgefäßen diese zum Platzen bringen.) Bei N-Methoxymethylnylon ist dies nicht der Fall, er bildet anscheinend einen spannungsfreien Film. Der erzeugte Film ist zäh, flexibel und matt, und wenn eine Lösung aus etwa 5% Gewicht/Volumen Festkörper auf einem porösen Material wie z. B. Papier getrocknet wird, kann er fast unsichtbar sein, obwohl ein scheinbares

Nachdunkeln aufgrund der mit Festkörper gefüllten Poren des Grundmaterials möglich ist.

Die allgemeinen chemischen Eigenschaften von N-Methoxymethylnylon sind nur insofern teilweise die eines Polyamids, da es durch starke Säuren hydrolysiert und durch ultraviolettes Licht abgebaut wird. Durch Erhitzen mit einer schwachen Säure wie z.B. Zitronensäure verknüpft es sich und wird unlöslich. Beim Kauf ist das lösliche Nylon bei Suspension in Wasser sauer, wobei die Suspension den pH-Wert 4 hat, was durch längeres Waschen oder gar Kochen in Wasser nicht beeinflusst wird. Die Säure wird vermutlich durch eine ionische Reaktion festgehalten. Daraus ergibt sich, daß es nach vielen Jahren schwierig sein mag, lösliches Nylon, das benutzt wurde, um zwei Bogen Papier zusammenzuhalten, mit Äthanol zu lösen, aber es wird im allgemeinen auf Benzylalkohol oder andernfalls auf eine Lösung aus Thymol in Äthanol oder Aceton reagieren.

Versuche im Forschungslaboratorium des Britischen Museums zeigten, daß Verknüpfungen entstehen, wenn z.B. Filterpapier mit löslichem Nylon behandelt und bei 100°C 72 Stunden lang gealtert wird, aber daß dies nicht geschieht, wenn das frisch verstärkte, doch trockene Papier mit Magnesiumbicarbonat entsäuert wird. Für diejenigen, die es nützlich finden mögen, verläuft das empfohlene Verfahren zur Verknüpfung von löslichem Nylon wie folgt:

Man bereite eine Lösung aus 30 Gramm löslichem Nylon und 0,5 Gramm Zitronensäure in Äthanol oder in Äthanol und Wasser, 70 + 30. Man imprägniere das benötigte Material mit der Lösung, lasse es vollkommen trocknen und backe es 12–15 Minuten lang bei 130°C. Mit dieser Methode stellte ich einen Korb aus einem Terylennetzvorhang her, – er wurde ziemlich steif. Ich vermute, daß einige der gestärkten, vor 25 Jahren so beliebten Petticoats auf diese Weise hergestellt wurden; wahrscheinlich wurden die groben Netzradarreflektoren, die unter Wetterballons aufgehängt wurden, ebenfalls auf diese Weise hergestellt.

Für mich gibt es kaum Zweifel, daß das lösliche Nylon Eigenschaften eines schwachen Ionenaustauschers hat und über die Fähigkeit verfügt, das Chromation CrO_4^{--} sehr stark festzuhalten, was uns nicht sonderlich interessiert.

Für uns Konservatoren sind die wesentlichen Eigenschaften des N-Methoxymethylnylons diese:

Es ist in den niederen primären Alkoholarten löslich und bildet eine nichtdickflüssige, nichtklebrige Lösung, die trocken einen zähen, flexiblen Film bildet, der nicht sofort erkennbar ist und bemerkenswert durchlässig für Wasser und viele andere Lösungsmittel wie z.B. Aceton, Chloroform und Petroleum, Alkohol. Der Film kann wieder in normalerweise kaltem, aber vorzugsweise warmem Methanol oder Äthanol aufgelöst werden. Wenn der Film alt und

einigermaßen verknüpft ist, kann zur Auflösung Benzylalkohol oder Thymol verwendet werden. Wenn der Film nach Verwendung von Thymol auf verstärktem Material klebrig wird, kann Aceton oder Benzin zur Entfernung des Thymols ohne Auswirkung auf das Nylon verwendet werden.

Es ist immer ratsam, nach Benutzung von löslichem Nylon zu entsäuern.

Die Hauptrisiken bei der Verwendung von löslichem Nylon liegen darin, daß die Lösungsmittel brennbar sind und etwas toxisch, so daß solche Arbeiten, außer, wenn nur geringe Mengen verwendet werden, in einem Abzug verrichtet werden sollten. Auch ist darauf zu achten, daß das zu festigende Material keine alkohollöslichen Farben enthält. Hierfür gibt es ein ausgezeichnetes Beispiel, als ein in Wasserfarben gemaltes Bild gefestigt wurde. Es handelte sich um einen Baum in einem Farbstoff aus einer Mischung aus Preußischblau und Gummi-gutt; der Konservator mußte sich mit einem dunkelblauen Baum befassen.

Es gibt drei wichtige Verwendungsarten des löslichen Nylons:

(1) zur unsichtbaren Verstärkung eines abblätternden, unlöslichen Farbstoffs oder einer Oberfläche, mit der Möglichkeit der nachfolgenden Benutzung eines Lösungsmittels, um unerwünschte, lösliche Substanzen zu entfernen;

(2) zum Neuleimen von Papier oder zur Verstärkung von verfaultem Pergament, wenn zwar kein Wasser, aber Alkohol als Lösungsmittel verwendet werden kann, möglicherweise in Verbindung mit einem alkohollöslichen, entsäuernden Reagenz;

(3) zur Befestigung einer Gewebesicht auf Papierfragmenten, die auf eine Unterlage geklebt sind, so daß Papierfragmente zur Behandlung und zum Neukleben gelöst werden können.

Sie werden zugeben, daß dies alles eine beachtliche Erweiterung des Repertoires eines Konservators ist, und nun kann ich Ihnen einige Ergebnisse unserer Arbeit zeigen.

Das erste Beispiel befaßt sich mit einer besonderen Dokumentenart, Ostraka. Ein Ostrakon ist eine mit einer Tinte aus Rußleim beschriebene Scherbe, ein gewöhnliches ägyptisches Artefakt. Diese Scherben sind häufig stark mit Salzen imprägniert, die in einem Museum mit trockener Luft auf der Oberfläche Kristalle bilden, wobei die Schrift verdeckt und von der Oberfläche gelöst werden kann. Wenn das Ostrakon mit löslichem Nylon, etwa mit einer 5%igen Lösung, gefestigt wird, lassen sich die Salze mit Wasser, das sonst die Tinte entfernen würde, auswaschen. Die Salze werden wahrscheinlich erst nach mehrwöchigem Einweichen in Wasser vollständig beseitigt sein. Wenn sich Schimmel ansetzt, können Fungizide oder Algizide wie z. B. Orthophenylphenol (das lösliches Nylon nicht auflöst) oder ein quaternäres Ammoniumsalz dem Waschwasser zugesetzt werden.

Ein 6 m² großes Wandgemälde war mit Nitrocellulose viel zu stark gefestigt worden und begann abzublättern. Es wurde mit in einer Mischung aus 80 Teilen Alkohol und 20 Teilen Aceton aufgelöstem löslichen Nylon neu befestigt. Dies weichte die Nitrocellulose auf, der Film und der Farbstoff ließen sich an ihren Platz zurückdrücken, und das Nylon konnte es durchdringen. Die Nitrocellulose konnte dann durch den löslichen Nylonfilm entfernt werden.

Lösliches Nylon wurde auch zur Befestigung des abblätternen Farbstoffs an der bemalten hölzernen Kirchendecke des Universitätsmuseums in Oslo verwendet. Hier wurde der Farbstoff mittels eines mit einem Polyesterfilm überzogenen „Ballons“ auf seinen Platz gedrückt.

Das Suenhild Gospel ist eine Bibel aus dem 10. Jahrhundert aus der John Rylands Bibliothek in Manchester. Das Pergament war so verfault, daß es an manchen Stellen sehr stark abgenutztem Löschpapier glich. Dieses Material wurde mit Lösungen aus löslichem Nylon in verschiedenen Konzentrationsstärken von 2,5 % bis 4 % Gewicht/Volumen je nach hervorgerufener Veränderung des Aussehens durch auf ein Minimum beschränktes Zusetzen von Festiger sicher gefestigt.

Sir Isaac Newton verwendete für seine Notizen in den Durchschußseiten seines Exemplars der Principia Mathematica eine minderwertige Tinte, die sowohl sauer als auch wasserlöslich ist bzw. war, und zwar auf schlaffem, saurem Papier. Als Sidney Cockerell dieses Buch restaurierte und neu einband, wurde das Problem der Entsäuerung und des neuerlichen Klebens dieser Dokumente ziemlich einfach mit Hilfe einer einfachen Lösung aus 5 % Gewicht/Volumen löslichen Nylons und 2 % Bariumhydroxid in Methanol gelöst.

Wie einige von Ihnen wissen, interessiere ich mich für die Konservierung von Globen; den genormten Teil eines ordnungsgemäß aufgestellten Globus nennen wir in England den Horizontkreis. Dieser Teil wird durch einen schadhafte Rahmen und jahrhundertelangen Gebrauch sehr häufig stark beschädigt, so daß das Papier sauer, schmierig, schmutzig, stark abgenutzt und brüchig ist. Wahrscheinlich war es einmal lackiert und auf eine Gipsschicht aus Kreide/Leim geklebt worden. Mein Problem lag darin, daß ich als ungeübter Papierrestaurator das Papier reinigen, entfernen, bleichen, entsäuern, neu leimen und wieder genau an der richtigen Stelle einsetzen mußte, denn der Horizontkreis enthält bis zu sechs einzelne Skalen – Grade, Julianischer Kalender, Gregorianischer Kalender, Monate, Sternbilder, Winde usw.

Im wesentlichen läuft der Vorgang folgendermaßen ab: das Papier wird an Ort und Stelle mit pulverisiertem Radiergummi, Aceton, Alkohol, Seifenwasser gereinigt. Dann wird es mit einer heißen Lösung aus 5 % Gewicht/Volumen löslichem Nylon gefestigt und getrocknet. Dann wird es mit einem kalten,

weichen Gel aus löslichem Nylon, 5 % in Äthanol, überzogen; eine Schicht aus starkem Gewebe – es muß unbedingt ein Cellulosegewebe sein – wird über das Papier gestrichen und so geglättet, daß keine Spannung oder Falten entstehen; auf den Horizontkreis wird wiederum „Gel“ durch das Gewebe gebürstet, bis ein dünner, gleichmäßiger Überzug entsteht, der das Gewebe auf dem Papier des Horizontkreises hält, und dann einige Tage trocknet.

Der gefestigte Horizontkreis wird jetzt mit der Oberseite nach unten auf ein Blatt Gewebe gelegt, das auf sehr nassem Löschpapier gebettet, mit Bleigewicht beschwert über Nacht oder länger eingeweicht wird. Der Rahmen wird auf den Kopf gestellt, und dann müßte es möglich sein, die ganzen Papierteile in einem Arbeitsgang zu entfernen. Vielleicht brauchen Sie hier und dort ein sehr scharfes Skalpell. Ich lege den Kreis gewöhnlich mit der Oberseite nach unten auf eine Kunststoffplatte und spüle ihn mit einem Strahl heißen Wassers gut aus.

Der Konservator kann jetzt tun, was ihm beliebt. Der Horizontkreis kann jetzt nach Belieben gebleicht, gewaschen, entsäuert werden. In der Zwischenzeit wird der Rahmen gereinigt und mit frischem Gips oder noch besser, mit dickem Japangewebe bedeckt. Dieses Gewebe wird mit Leim überzogen, darauf wird der Horizontkreis gelegt, auf die richtige Stelle gesetzt und getrocknet. Das Gewebe wird mit Alkohol betupft und entfernt.

Dies sind Beispiele aus der Praxis. Sie haben Ihnen, wie ich hoffe, gezeigt, was man mit löslichem Nylon oder vielmehr mit N-Methoxymethylnylon machen kann. Sie haben hoffentlich bemerkt, daß ich beim Thema des Vortrags lösliche Nylonarten, die Mehrzahl, benutzt habe, nicht die Einzahl, denn es gibt andere lösliche Polyamide.

Diese waren anscheinend entweder gemischte Polymere oder Polymere aus Monomeren, die durchweg weniger als sechs Kohlenstoffatome haben. Viele von ihnen lassen sich in Alkohol, obwohl nicht immer leicht, auflösen und ergeben dann Lösungen, die viskos oder klebrig sind und in trockenem Zustand zu härteren, zäheren, bei der Trocknung sich stark zusammenziehenden Filmen werden. Ich habe solches Material benutzt, um eine Packung aus Cellulosefasern, die möglicherweise Spannungen ausgesetzt ist, zu festigen. Doch es gibt eine kurze und ausgezeichnete Abhandlung von D. M. Subbotina, Anhang II des Werks „Restauration und Konservierung von Werken, Dokumenten und Büchern in Bibliotheken“ der V. I. Lenin Bibliothek in Rußland, in der die Verwendungsmöglichkeiten eines löslichen Nylons dieser Art beschrieben wird.

Im letzten Jahrhundert wurden Konstruktionszeichnungen oft mit einer wasserlöslichen Kohlenstofftinte auf einer der früheren Sorten Pauspapier angefertigt. Dies war kein stark gehämmertes Papier, sondern ein weiches, poröses, mit Leinöl imprägniertes Papier, das im Laufe der Zeit dunkelbraun

und sehr brüchig wird. Die wesentlichen Merkmale dieser Methode sind die, daß das Papier mit der Tinte mittels löslichem Nylon (eine zähere Sorte als unseres) gefestigt wird, wonach das Leinöl sehr leicht mit einer verdünnten Ammoniaklösung entfernt werden kann. Ich habe dieses Verfahren auf kleinen Schnitzeln ausprobiert, und mein Versuch war erfolgreich. Die Entfernung des Öls, das das Papier nur schwach durchscheinend machte anstatt durchsichtig, erzeugte viel größere Geschmeidigkeit des Papiers. Sie werden feststellen, daß dies eine sehr nützliche Technik ist.

Ein neuer Nylonklebstoff wurde vor einigen Jahren eingeführt. Er wird jetzt unter dem Handelsnamen Promatco Web Adhesive von der Process Materials Corporation in Carlstadt, New Jersey, vertrieben. Den hier anwesenden Damen, die ihre Kleider selbst schneiden, ist es vielleicht auch bekannt, da es als klebendes Zwischenfutter verkauft wird. (In England wird es unter dem Namen „Stitch Witchery“ verkauft.) Es ist ein „Nylon-4“, Polybutyrolactam.

Die bedeutendsten Eigenschaften sind: Es ist in heißem Äthanol löslich, aber die Lösung bildet in trockenem Zustand keinen Kohäsionsfilm. Das Nylon schmilzt nicht bei 120°C, sondern bei etwa 93°C, die Fäden im Gewebe oder der pulverige, bei der Trocknung der alkoholischen Lösung übrig bleibende Rest fließt bei starkem Druck und verschmilzt zu einem außergewöhnlich zähen Film, der bemerkenswert wasserdurchlässig ist. Der heiße Film ist im Gegensatz zu N-Methoxymethylnylon in der Tat sehr klebrig, und wenn die Temperatur nicht sorgfältig überwacht wird, klebt das silikonbeschichtete Auslösepapier sehr fest auf dem Dokument.

Die Möglichkeit besteht, dieses Material als Lösung zu verwenden. Bei diesem Verfahren bereitet man eine Lösung vor, streicht sie auf das Papier, läßt sie trocknen und preßt das Papier bei 93°C in einer Trocken-Aufzieh-Pressen wie bei der Laminierung. Ich habe diese Methode benutzt, um Risse im Papier zu beseitigen und einmal sogar, um eine flexible Stoßverbindung in sprödem Holzschliffpapier anzufertigen.

Eine weitere mögliche Verwendung wäre das „Falzflicken“, d. h. den dünnen oder ausgefranzten Falz in dem beschädigten Teil eines Buches zu verstärken, wobei der Vorteil darin liegt, daß das Papier ohne Vergrößerung des Umfangs verstärkt wird, eine wichtige Überlegung für das Neubinden.