

Otto Wächter

DIE ERHALTUNG VON HOLZSCHLIFFPAPIEREN

Konservierungsmöglichkeiten von Einzelblättern und Zeitungskonvoluten.

Die Behandlung dieses Fragenkomplexes ist zwangsläufig vielschichtig und geht z.T. weit in die Holzchemie. Um dem Wunsch der Kollegenschaft entgegenzukommen, chemische Argumentationen und Terminologien in Grenzen zu halten, werden die naturwissenschaftlichen Überlegungen jeweils im Kleingedruckten zusammengefasst.

Die Erhaltung holzhältiger Papiere in Form von Handschriften, Büchern, Zeitungspapier und als Träger von Werken der manuellen Graphik sowie der Druckgraphik ist unser Problem. Von Seiten der Industrie als kurzlebige Produkte angeboten, soll ihnen der Restaurator Dauerhaftigkeit verleihen. Selbst Zeitungen, die verpackt (zusammengefaltet, in Packpapier eingeschlagen und verschnürt) und somit gegen Umwelteinflüsse weitgehend abgesichert waren, zerfallen nach einem Zeitraum von fünfzig Jahren oder mehr; beim Öffnen der Pakete zerbrechen die Blätter an den Faltstellen. Relativ gut haben sich Zeitungspapiere gehalten, wenn die Zeitungen möglichst bald nach dem Erscheinen gebunden werden konnten.

Holzschliffpapiere mit hohem Holzgehalt scheinen auch bei besten Umweltbedingungen, bei geringster Benützung und in ungefaltetem Zustand keine höhere "Lebenserwartung" aufzuweisen als etwa 200 Jahre. Halbzeit ist somit jetzt für viele Holzschliffpapiere aus der Frühzeit der Erzeugung. Man sollte sie bald einer Konservierung zuführen; wenn sie in das Zerfallstadium kommen, wird eine Konservierung umständlich und aufwendig sein.

Dass man bei zerschlissenem Holz "heisses Eisen" anpackt, wurde auch im Referat von Jan Lyall anlässlich des IIC-Kongresses in Washington 1982 klar. "Die Erhaltung von Holzschliffpapier ist eines der schwierigsten Anliegen. Bevor nicht der Mechanismus des Abbauprozesses geklärt ist, wird es schwierig sein, wertvol-

le Objekte mit gutem Gewissen zu behandeln" heisst es in den "Conclusions".¹⁾ Eines der Haupthindernisse bei der Erforschung des offenbar schadenverursachenden Lignins besteht darin, dass eine schonende Isolierung, d.h. eine Abtrennung aus dem Holzverband, ohne jede chemische oder mechanische Einwirkung bisher nicht möglich war.

Vielleicht sollte man zuerst versuchen, von der Erzeugung der Holzschliffpapiere her, Anhaltspunkte für eine Behandlung zu finden. Der Holzschliff im Papier bildet Fasern und Füllstoff zugleich (Faserfraktion + Füllstofffraktion). Die Faserfraktion enthält Langfasern, Kurzfasern und längere Zellwandbruchstücke. Sie bilden das Fasernetz des Papiers, in das die Feinstoffe (Füllstoffe) eingelagert sind. Die Blattfestigkeit hängt von der Faserfraktion ab. Die Anzahl der Fasern im Blatt ist wichtig für Reissfestigkeit, Dehnung, Arbeitsaufnahmevermögen und Opazität (Gegenteil von Transparenz). Der hohe Lichtstreuoeffizient von Holzschliff (600-700) bewirkt hohe Opazität und erlaubt deswegen die Herstellung dünner, opaker Papiere (z.B. Zeitungspapiere).

Unter den Bestandteilen des Holzes liegen Cellulose, Hemicellulose und Lignin in grösserer Menge vor, Harze, ätherische Öle, Gerbstoffe, Naturfarbstoffe, Kohlenwasserstoffe, Pektine, Schleime, Gummiarten, Stärke, Eiweiss, org. Säuren und Salze in geringerer. Die ungünstigen Eigenschaften sind wohl dem Lignin oder bestimmten Anteilen des Lignins zuzuschreiben; die Industrie versucht, das Lignin bei der Papierherstellung abzubauen:

Der Gehalt an Lignin beträgt in Nadelhölzern 25-30%, in Laubhölzern weniger, 17-15% etwa. Durch die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln kann nur ein geringer Anteil der Gesamtligninmenge in Lösung gebracht werden (etwa 10%). A.B. Björkmann schliesst Holz in Schwingmühlen mit Toluol mechanisch auf und extrahiert das Lignin mittels Dioxan mit einer Ausbeute von ca. 40%. Bei allen übrigen, unter drastischen Bedingungen ausgeführten Extraktionen (z.B. mit 66%iger Schwefelsäure) tritt das Lignin mit dem

Extraktionsmittel nachweisbar in Reaktion. Methoden dieser Art sind deshalb für den Restaurator unanwendbar.

Das Lignin ist ein Makromolekül und bildet ein dreidimensionales Netzwerk. Die Makromoleküle bestehen beim Nadelholz aus 5-500 und beim Laubholz aus 5-10 Monomeren. Der Ligninbaustein Coniferylalkohol hat die Möglichkeit, an mindestens 4 Stellen des Moleküls Bindungen einzugehen, dies ermöglicht eine grosse Zahl von Kombinationen. Lignin ist in Wasser unlöslich, kann jedoch durch Einführung hydrophiler Gruppen, z.B. durch Umsetzung in Ligninsulfonsäuren, wasserlöslich gemacht werden.

Die Veränderung der Holzbestandteile während der industriellen Sulfitkochung (saures Verfahren, seit 1880): Durch die Extraktion des Lignin (Delignifizierung) wird angestrebt, Cellulose in möglichst hoher Ausbeute und möglichst unverändert zu erhalten. Dieser Delignifizierungsprozess, insbesondere ob ein saurer oder ein alkalischer Aufschluss gewählt wurde, hat grossen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cellulose. Das Lignin wird beim Sulfitaufschluss in wasserlösliche Ligninsulfonsäuren übergeführt und zwar in 2 Stufen.²⁾

Beim Sulfatverfahren werden die Holzschnitzel mit einem Gemisch von Natronlauge und Natriumsulfid bei Temperaturen um 170°C gekocht.

Beim Aufschluss werden durch die Natronlauge die Alkyl-Aryl-Ätherbindungen des Lignin geöffnet. Die gebildeten Ligninabbauprodukte sind im alkalischen Medium löslich. Das Natriumsulfid beschleunigt das Lösen anderer Gruppen im Lignin.

Das Ziel beim Neutralsulfitverfahren ist eine selektive Delignifizierung bei möglichst vollständiger Erhaltung der Hemicellulosen (die nach neueren Erkenntnissen auch positive Eigenschaften für die Dauerhaftigkeit des Papiers mitbringen). Die Kochung wird abgebrochen, wenn ungefähr die Hälfte des Lignins gelöst ist. Der Stoffbrei wird dann mechanisch defibriert.

Thermo-mechanischer Holzstoff

Stoffmischungen aus 30-40 % thermo-mechanischem Schliff und 60-70% Steinschliff ergeben Zeitungsdruckpapiere der gleichen Qualität (Festigkeit, Opazität, Bedruckbarkeit) wie konventionelle Mischungen von 80% Steinschliff und 20% Sulfitzellstoff.

Chemisch-mechanischer Holzstoff

Chemisch-mechanische Holzstoffe werden hergestellt, indem man zuerst die Holzstruktur durch eine chemische Behandlung erweicht und dann die Fasern in einem Scheibenrefiner trennt. Das Hauptproblem ist es, Festigkeit, Opazität und Weissgrad miteinander zu optimieren. Während der Imprägnierungs- und Kochphase wird das Lignin des Holzes teilweise sulfoniert, wodurch sich ungelöste, feste Ligninsulfonsäure im Holz bildet. Da Ligninsulfonsäure eine starke Säure ist, die deshalb selbst im festen Zustand dissoziiert vorliegt, bewirkt die Sulfonierung die Bildung von ionogenen Gruppen, wodurch das native Lignin, das von hydrophober Natur ist, in eine hydrophile Substanz verwandelt wird, die Wasser absorbiert und quillt. Gleichzeitig gehen Hemicellulosen und Lignin teilweise in Lösung, was sich in verminderter Ausbeute äussert. Beide Reaktionen, Sulfonierung und Quellung des festen Lignins, und die Lösung eines Teiles der Holzsubstanz schwächen die Mittellamellen und erleichtern die Fasertrennung während des Refinerprozesses. Weiterhin werden die Fasern durch die Sulfonierung teilweise aufgeschlossen, wodurch diese im Anschluss an den Refiner-Mahlprozess flexibler und stärker gequollen werden, was zu einer besseren Zwischenfaserbindung und demzufolge zu höherer Blattdichte und -festigkeit führt.

Durch Licht induzierte Vergilbung

Es zeigt sich nun, dass nicht unbedingt das Lignin als Ganzes als Bräunungsfaktor im Papier anzusehen ist, verantwortlich dafür scheinen seine "Chromophoren Systeme" zu sein (Chromophore = Farbträger). Der ursprüngliche Weissgrad der Holzschliffzellstoffe ist für viele Anwendungen ausreichend. Es tritt jedoch sehr rasch eine Verfärbung ein, wenn sie der Einwirkung von Licht ausgesetzt werden. Lignin, das unter schonenden Bedingungen aus Holz isoliert wurde, zeigt einen bräunlichen Farbton. Ligninetragen 75-95% zur Lichtabsorption verschiedener Zellstoffe bei und können somit photochemische (ev. destruktive) Reaktionen im Papier auslösen. Unter den Grundelementen, welche die chromophoren Systeme im Lignin aufbauen, finden sich vor allem α -Carbonylgruppen; sie sind für das Bräunen und Gilben der Fasern vordringlich verantwortlich.

Um Lignin gegen Verfärbung (Vergilbung) stabilisieren zu können, ist es notwendig, die während dieses Prozesses vor sich gehenden photochemischen Reaktionen zu kennen. Das gelingt auch, und man kann zeigen, dass sowohl -Carbonylgruppen als auch phenolische Hydroxylgruppen im Lignin vorliegen müssen, damit eine deutliche Vergilbung stattfinden kann. Um Lignin gegen Licht beständig zu machen, müssen daher diese Gruppen blockiert werden: Die phenolischen

Hydroxylgruppen z.B. durch Verätherung oder Veresterung; die α -Carbonylgruppen z.B. durch chemische oder photochemische Reduktion.

Restauratorische Bleichen und Ligninentzug (Abb. 1)

Das Institut für Restaurierung der Österreichischen Nationalbibliothek verwendet seit rund 2 Dezennien bei Holzschliffpapieren eine 2-Stufen-Bleiche (Chlordioxid O_2 Peroxid). Da dabei die Blätter weiss wurden und vor allem ihre Helligkeit behielten, nahmen wir an, wir hätten gleichzeitig den Holzgehalt reduziert (Delignifizierung). Wir waren allerdings dann sehr erstaunt, als uns die Papierchemiker des österreichischen Holzforschungsinstitutes sagten (Diplomarbeit Dr. Heller²⁾), dass in den von uns so behandelten Papieren nach wie vor Lignin vorhanden wäre und offenbar nur in etwas modifizierter Form vorlag. Tatsächlich delignifizieren Chlordioxid und Peroxid in den bei uns Restauratoren üblichen Konzentrationen etwas (lediglich die Kaliumpermanganatbleiche ist ligninerhaltend), verändern aber darüber hinaus die chromophoren Gruppen im Lignin scheinbar so, dass sie nicht mehr bräunen können. Wir suchten Klärung des Phänomens im Vergleich mit den industriellen Bleichverfahren: Oxydierende Bleichen.

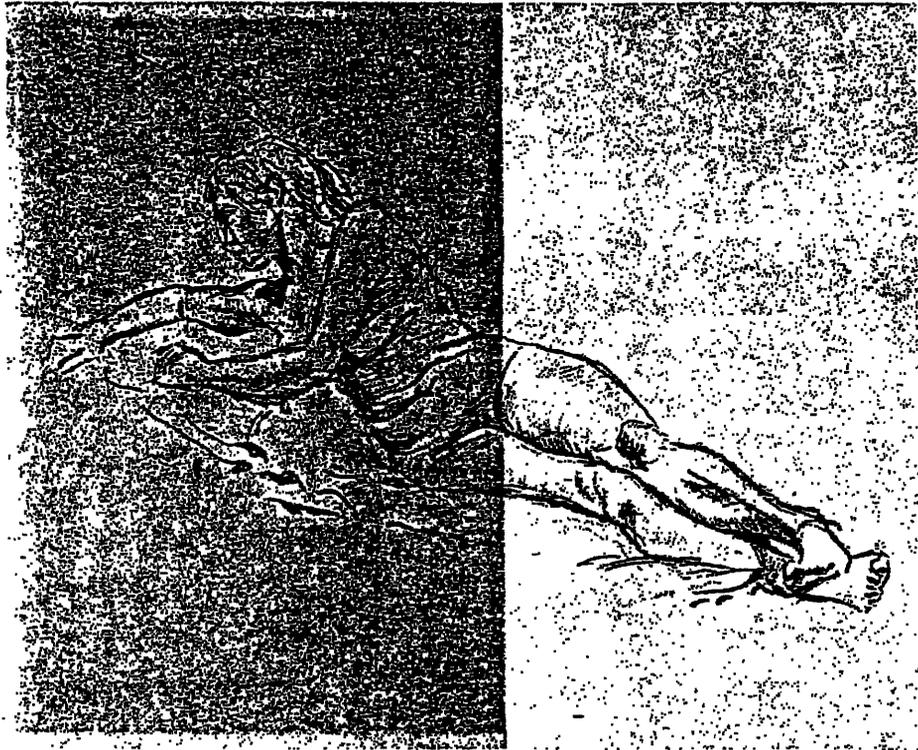
Bleichen mit chlorhaltigen Bleichmitteln

Chlor reagiert mit organischen Verbindungen auf 2 prinzipiell verschiedene Arten. Erstens reagiert molekulares Chlor direkt mit organischen Verbindungen, zweitens geht das Chlormolekül zuerst in Chlorradikale über, die dann sehr rasch mit organischen Verbindungen reagieren. Die Radikalreaktionen werden durch Lichteinstrahlung begünstigt, da Licht Chlormoleküle in Chlorradikale aufspalten kann. Der Radikalmechanismus der Chlorierung stellt darüber hinaus eine Kettenreaktion dar. Man hat an Hand von Untersuchungen festgestellt, dass, wenn man Cellulose im Licht chloriert, das Chlor viel schneller verbraucht wird als im Dunkeln.

In Gegenwart von Chlordioxid läuft die lichtinduzierte Chlorierung aber viel langsamer ab. Dies zeigt, dass Chlordioxid in den Radikal-

mechanismus eingreift und die Chlorierung bremst, also scho-
nungsvoll bleicht.

Abb. 1



Kohlezeichnung auf holzhältigem,
bereits gebräuntem Packpapier.
Gilbung (Bräunung) und Brüchigkeit
entwickeln sich im Holzschliffpa-
pier gleichzeitig, der chemische
Zusammenhang ist aber noch nicht
geklärt.

Nach der Restaurierung: Bleichung
des Celluloseanteils des Papiers.
Holzschliffanteil: Ursprüngliche
Annahme-Delignifizierung. Jetzige
Vorstellung - bloss Teildelignifi-
zierung und Bleichung der chromo-
phoren Gruppen (Farbträger) im Lignin. 4.) 5.)

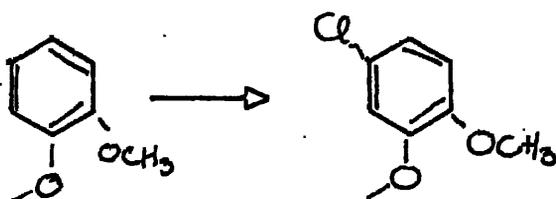
Behandlung:

Chlorierung mit ClO_2 ,
ammoniakalische Wäsche

H_2O_2 -Bleiche im alkalischen Milieu.
Die rechte Hälfte obigen Blattes
wurde 1968 behandelt, sie gilbt und
bräunt seither nicht mehr.

Aus verschiedenen Versuchen, die vor einigen Jahren am schwedischen Holzforschungsinstitut begonnen wurden, konnte geschlossen werden, dass der Celluloseabbau durch Chlor bei der Chlorbleiche nach einem Radikal- und einem Nichtradikalmechanismus verläuft, wobei Chlordioxid als "Radikalfänger" benützt werden kann. Bei der chlordioxidgehemmten Chlorierung von Cellulose im Licht wird viel Chlorat gebildet. Es scheint daher eine Oxydation des Chlordioxid durch die Chlorradikale zu Chloraten aufzutreten. Lignin ist aus Einheiten aufgebaut, die einen aromatischen und einen aliphatischen Teil besitzen. Das Chlor reagiert hauptsächlich mit dem aromatischen Teil. Es ist ferner von der organischen Chemie her bekannt, dass die Reaktionen zwischen Chlor und ligninähnlichen aromatischen Verbindungen keine Radikalreaktionen sind. Das erklärt, warum die Lignin-auslösung von Chlordioxid gefördert wird.

Substitutionsreaktion am Lignin durch Chlor



Ein Wasserstoffatom wird gegen ein Chloratom ausgetauscht.

Um das Restlignin aus dem Zellstoff herauszulösen, müssen die Ligninmoleküle in kleine Fragmente gespalten werden, wobei in diese noch zusätzlich hydrophile Gruppen eingeführt werden müssen, so dass sie wasser- oder laugenlöslich werden. In der Papierindustrie wird Chlordioxid vor der Bleiche mit Chlor eingesetzt. In der Schlussbleiche wird das Chlordioxid nicht vollständig ausgenützt, weil nicht unwesentliche Mengen von Chlorat bei der Chlordioxidbleiche gebildet werden. Grund dafür ist, dass das Chlordioxid in wässrigen Lösungen bei höherer Temperatur in Chlorat und Chlorit zerfällt. Es ist möglich, dass sich das Chlorat bei der Reaktion des Chlordioxid mit dem Lignin bildet. Lignin kann sicher nicht direkt Chlordioxid zu Chlorat oxidieren. Wahrscheinlich wird zuerst das Chlordioxid zu einer reaktiven Verbindung reduziert, die darauf das übrige Chlordioxid oxydiert.

Peroxidbleichung

Die Bleichung mit Wasserstoffperoxid wird im alkalischen Milieu ausgeführt. Unter diesen Bedingungen dissoziiert das Bleichmittel in Wasserstoff- und Hydroperoxy (-OOH)-ionen. Die bleichende Wirkung des Peroxid beruht auf der Reaktion der Hydroperoxyionen mit den Ligninchromophoren. Gleichzeitig mit diesen Bleichreaktionen zerfällt ein Teil des Peroxids zu H₂O und O. Dieser Zerfall nimmt mit zunehmendem pH der Bleichlösung zu und wird von

Metallionen (im Papier), besonders von Manganionen, katalysiert.

Reduzierte Bleichen bei Holzschliffpapieren

Es gibt 2 Arten von reduzierenden Bleichmitteln und zwar solche mit anionischen und kationischen Agenzien. Anionische Agenzien sind z.B. Dithionit, Natriumborhydrid und Kaliumborhydrid.

Dithionit wird in der Papierindustrie für das Bleichen von Holzschliff verwendet. Es bleicht aber nur die einfachsten Holzchromophore und entfernt deshalb nicht vollständig die Farbe des Holzschliffes. Der Weissgrad erhöht sich nur um wenige Grade, selbst wenn ein relativ grosser Überschuss an Dithionit verwendet wird. Daraus geht hervor, dass einige Holzchromophore gegenüber Dithionit resistent sind. Die bleichenden Eigenschaften des Dithionit werden ferner zur Reduktion von Fe^{3+} in farbigen metallorganischen Komplexen eingesetzt, die fast immer im Holz vorhanden sind.

Natriumborhydrid scheint ein sehr stark reduzierendes Mittel zu sein; die durch seine Bleichwirkung erreichte Helligkeit ist gegenüber Alterung stabiler als die durch Dithionit erreichte.

Wegen seines geringen Molekulargewichtes und der Fähigkeit seines Anions, 8 reduzierende Elektronen abzugeben, gilt $NaBH_4$ als stark reduzierendes Mittel. Es ist im wässrigen Medium relativ instabil, und seine reduzierende Wirkung beträgt nur etwa 1/10 der theoretisch möglichen Wirkung, wenn ein die Stabilität vergrösserndes alkalisches Medium benutzt wird. $NaBH_4$ ist inaktiv gegenüber Doppelbindungen, aber es reduziert alle Arten von Carbonylen (d.h. Chitone, Aldehyde und Ketone) mit Ausnahme einiger Flavone zu den entsprechenden Alkoholen.

Kaliumborhydrid, löslich in Wasser und flüssigem Ammoniak, wurde als Bleichmittel restauratorisch erstmalig in den USA eingesetzt,¹⁾ es ist ein spezifisches Reduktionsmittel für Carbonylgruppen. Mehr studienhalber soll ein kationisches Reduktionsmittel erwähnt werden: trivalentes Uran (U III). Auf Grund seines hohen Reduktionspotentials reduziert es leicht alle Arten von Carbonylen in einigen Minuten teilweise zu monomeren oder dimeren Alkoholen.

Nachweis und Anfärben von ligninhältigen Fasern im Papier bei mikroskopischer Papieruntersuchung.

Zum Holzschliffnachweis wurden Wiesners Phloroglucinprobe (Tappo T 401), Anilinsulfat, Mäule'sche Reaktion, angewendet; zur Unterscheidung von Holzschliff und Zellstoff wurden Chlorzinkjodfärbung, Ligninnachweis durch Dichroismus (bei der Mikroskopuntersuchung eine Variante der Doppelbrechung, die sich im halbpolarisierten Licht bemerkbar macht, nach Sievers 3.); eine Kombinationsanwendung der Herzberg-Lösung mit einer Lösung von Nitranilin (Bayer) in Salzsäure, Jod-Jodkaliumlösung, Brillantkongoblau-Baumwollbraun und Karminazurol (Fa. Merck-Anfärbemittel nach Kühnel) angewendet.

Colorimetrische Bestimmung des Holzschliffgehaltes

Die ungebleichten Proben von Zeitungspapier ergaben nach der Phloroglucinprobe einen sehr hohen Holzschliffanteil (60-80%). Bei den gebleichten Proben war die Rotfärbung bedeutend heller geworden (30-50%). Colorimetrisch schien damit der Ligninabbau bewiesen, ob aber der Abbau des Lignin proportional zur Bleichung und in welchem konkreten Ausmass er erfolgt war, war damit nicht festzustellen.

Quantitative Auszählung der Ligninfasern 2.)

(nach der Tappi-Standardmethode 401 m - 53) an einer ungebleichten und einer einstündig gebleichten Probe.

Aus den mit Karminazurol eingefärbten Untersuchungsproben wurden je eine 0,05%ige Fasersuspension hergestellt. Von dieser wurden je 0,5 ml mit einer Glaspipette auf präparierte Objektträger aufgetragen. Quer über die Objektträger wurden vorher im Abstand von 2,5 cm zwei Striche mit Aluminiumstearatlösung gezogen, um das Auslaufen der Fasersuspension zu verhindern. Die mit der Fasersuspension beschickten Objektträger wurden getrocknet, und ein grosses Deckglas aufgelegt.

Auszählmethode der angefärbten, ligninhältigen Fasern

Das Mikroskop sollte mit einem Kreuztisch und einem Okular mit Fadenkreuz ausgestattet sein. Das Präparat wird dann langsam, 5 Messlinien im Abstand von 4 bis 5 mm folgend, durch das Gesichts-

feld geführt, und jede das Fadenkreuz schneidende Faser nach ihrer Art notiert. Die Summen der Fasern werden mit einem dazugehörigen Gewichtungsfaktor multipliziert (Hadern 1,0, Nadelholzzellstoff 0,9, Laubholzzellstoff 0,6, Holzschliff 1,3). Aus den so gewonnenen Zahlen wird dann die prozentuale Zusammensetzung des Präparates errechnet.

Nun wurden die beiden Präparate (einstündig gebleichtes und nicht gebleichtes Zeitungspapier) miteinander verglichen: Es hätten sich nun, entsprechend dem Ligninabbau durch das Chlordioxid, in dem gebleichten Präparat wesentlich weniger ligninhältige Fasern befinden müssen als in dem ungebleichten Präparat. Aber schon auf den ersten Blick war zu erkennen, dass das nicht der Fall war; man konnte überhaupt keinen quantitativen Unterschied beider Faserarten feststellen.

Der einzige Unterschied bestand darin, dass in dem gebleichten Präparat die Fasern sehr stark aufgebrochen und zerfranst waren, und sich zwischen den einzelnen Fasern viele feine Teilchen der durch das Chlordioxid aufgeknackten Fasern befanden.

Resümee: Ist Ligninentzug nötig?

Lignin - Träger der Chromophore.

Chromophore - Atomgruppe, die als Bestandteil organischer Verbindungen diesen färbende Eigenschaften verleihen.

Aus verschiedenen Analysen der Spektraleigenschaften der Holzchromophore geht hervor, dass ein chemischer Abbau oder eine Veränderung des chromophoren Systems für die Entfärbung des Holzschliffes ausreichend ist, wobei eine Zerstörung oder Entfernung der Träger dieser Chromophore, des Lignin, durchaus unnötig ist.

Die Art der Entfärbung oder "Bleiche" kann theoretisch durchgeführt werden entweder durch Unterbrechung der Konjugation zwischen individuellen Chromophoren in einem chromogenen System, durch Veränderung der chemischen Struktur von Chromogenen oder einiger ihrer Chromophoren oder durch Elimination von auxochromen Gruppen (z.B. Guajacyl) bzw. durch Unwirksammachen ihres auxochromen Effekts. Die einfachsten Methoden dafür sind Oxydation und Reduktion. Da

sich jeder Eingriff in das chromophore System in einer spezifischen Veränderung seines Elektronenspektrums widerspiegelt, kann die Wirkung von Oxydation und Reduktion durch elektronische und IR-spektrometrische Messungen bewertet werden.

So brachte die für den Restaurator mühsame Durchforstung der chemischen Technologie der Erzeugung von Holzschliffpapieren doch Anhaltspunkte zur Klärung der vermeintlichen restauratorischen 'Delignifizierung'. Gleichzeitig wurde bestätigt, dass die durch Licht induzierte Gilbung und Bräunung der Chromophore durch Lichtschutzmittel aller Art (vorteilhaft dürften sich hier die neuen Polycarbonat-Gläser erweisen) stark gebremst werden kann. Interessant sind hier auch die Arbeiten von Lyall, in denen nachgewiesen wird, wie weit Plexigläser UV-Schutz bieten^{1.)}. Das amerikanische Plexiglas 201 (transparentes Polymethyl-Methacrylat-Glas mit UV-Stabilisator) absorbiert mehr als 99% der Strahlung zwischen 295 - 380 nm. Gleichzeitig weist Leary nach, dass Holzschliffpapier gilbt, wenn es Licht von einer Wellenlänge von 355 - 400 nm ausgesetzt wird, während es unter Licht einer Wellenlänge von 400-520 nm bleicht.

Vielleicht können mit fortschreitender "Biowelle" auch die vom IR vor etwa 20 Jahren begonnenen Arbeiten einer biologischen Delignifizierung von Einzelblättern wieder aufgenommen werden; das Lignin im Holzschliffpapier kann auch durch Mikroorganismen abgebaut werden, der Prozess dauert allerdings mehrere Wochen. Die Isolierung der für den Ligninabbau in Frage kommenden Bakterien (Schizomyceten-Kurzstäbchen) geschieht aus der Fichten- oder der Buchenwalderde.^{4.)}

Acetylierung 1.)

Lyall berichtet anlässlich des IIC-Kongresses 1982 über Versuchsarbeiten zur Stabilisierung des Lignin in Holzschliffpapieren und fand dabei eine günstige Kombination aus einem Bleichprozess mit Kaliumborhydrid und anschließender Behandlung mit Essigsäureanhydrid.

Bleiche: Lösung von Kaliumborhydrid (1% w/v in destill. Wasser), dann 3 mal in destill. Wasser waschen und lufttrocknen. Acetylierung: Das Papier kommt in eine NaOH Lösung (1 M) für 1 Stunde, herausnehmen und lufttrocknen, dann in eine Lösung von Essigsäureanhydrid für 2 Stunden. Unmittelbar danach wird das Papier zweimal in Aceton und dreimal in Wasser gewaschen. Anschliessend Lufttrocknung.

Es wird dann ferner noch eine Bleichung mit Wasserstoffperoxid und eine zweite Art einer Acetylierung in Gasphase beschrieben; Zuerst Begasung mit konz. Ammoniak und dann Begasung mit Essigsäureanhydrid. Es zeigte sich dann aber, dass diese Art der Acetylierung nicht sehr wirksam war.

Was ist Acetylierung, ein eher neuer Begriff für den Papierrestaurator. Acetum = lat. Essig. Acetylierung = ist die Einführung von Acetylgruppen in organische Verbindungen = in der Praxis die Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Genauer ausgedrückt ist es der Austausch von Hydroxyl (-OH)- oder Aminogruppen (-NH₂) durch Acetylgruppen (-Co-CH₃).

Es wurde weiter in dieser Abhandlung festgestellt, dass man nicht weiss, wie weit Gilbung und Degradation der Holzschliffaser Hand in Hand gehen; dass aber während der licht-induzierten Gilbung der sogenannten "Vergilbungsreaktion", freie Radikale und Peroxide entstehen, die wahrscheinlich die oxidative Degradation der Zellulose fördern. Ein Ansteigen der Degradationsrate der Cellulose steigert ihre Brüchigkeit durch Bruch der Inter- und Intra-Molekularbindungen. Es ist daher anzunehmen, dass eine Blockierung der "Vergilbungsreaktion" gleichzeitig das Brüchigwerden verlangsamt.

Massenkonservierung von Holzschliffpapieren

Neben den oben erwähnten Verfahren, die wohl nur am Einzelblatt Anwendung finden werden, steht der Restaurator hilflos vor den Mengen der Holzschliff-Massenprodukte wie etwa der Zeitungen. Der tägliche Anfall von Zeitungsblättern in der Osterreichischen Nationalbibliothek beträgt cirka 7000, die bisher gebundenen Zeitungs-

jahrgänge ergeben rund 20 km Laufmeter in den Regalen. Die Konferenz der Direktoren aller Nationalbibliotheken hat das Thema "Konservierung und Erhaltung", besonders der fragilen Schrift- und Druckträger, schon seit einiger Zeit in ihrem Programm. Es wird zunächst einer bibliothekarischen Entscheidung bedürfen, in wieweit z.B. Zeitungen in Form von anderen Medien erhalten werden sollen (Mikrofilm, Mikrofiche etc.) und welcher Teil des Zeitungsbestandes im Original erhalten werden muss. Die Konferenz der "Entscheidungsträger" wird hier gefordert. Wir Restauratoren sollten mittlerweile überlegen, welche Massenkonservierungsmassnahmen anwendbar wären, sobald man von uns die Erhaltung der Originale verlangt.

Alle Massenverfahren sind material- und personalaufwendig. Das zeigt sich schon bei allfälliger Verfilmung. Die Nationalbibliothek Budapest z.B. verfilmt derzeit ihren Zeitungsbestand und benötigt dafür ein 20-Mann-Team für Vorbereitungs- (Glätten der Blätter etc.), Aufnahme-, Entwicklungs- und Registrierarbeiten. Nicht minder personalintensiv wäre ein Vorhaben, welches beispielsweise die Lamination oder Imprägnierung der Zeitungsblätter zum Ziel hätte. Zusätzliche Schwierigkeiten gibt es hier beim Binden (Klebebinden) der laminierten Zeitungsblätter. Ausserdem ist die Lamination von Material- und Stromaufwand hier auch nicht gerade billig.

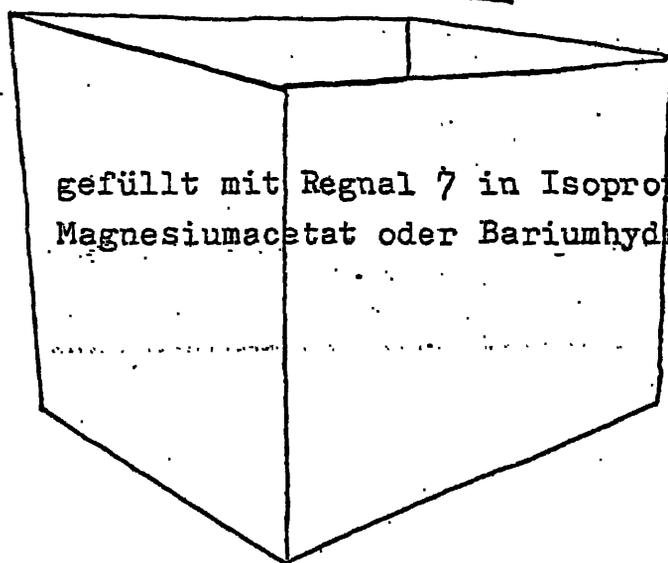
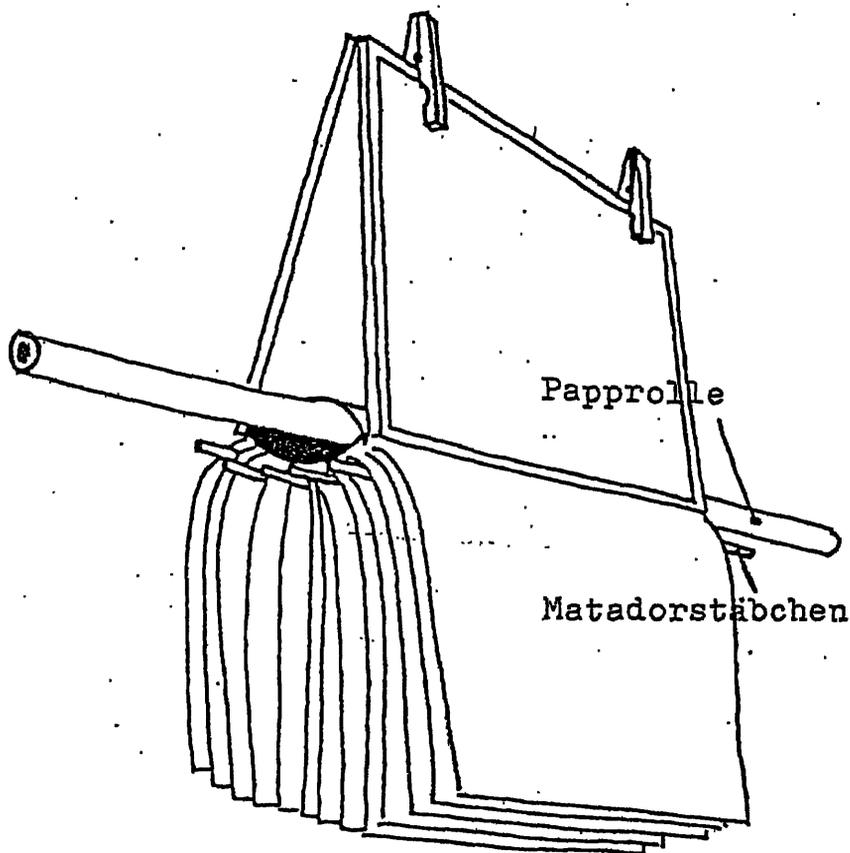
Andere Überlegungen gehen dahin, durch Imprägnierung und Pufferung die Dauerhaftigkeit der Zeitungspapiere zu erhöhen. Sicher wird jede Art von Oberflächenleimung und Pufferung erhöhte Haltbarkeit bewirken. Es ist erwiesen, dass das Einbringen von pflanzlichen und auch stark verdünnten tierischen Leimen das Gilben über Jahrzehnte unterdrückt; das Gilben wird offenbar durch Oxydation des Lignins (vor allem seiner phenolischen Gruppen) ausgelöst, ein Leimen des Zeitungspapiers verzögert wahrscheinlich diese Oxydation. Dass die Zeitungspapiere bei Pufferung mit Magnesium- und Calciumsalzen zunächst etwas gilben, sollte nicht stören, die nicht gepufferten gilben dann in der Folge noch viel mehr.

Imprägnierung durch Bestreichen

Im IR der ÖNB wurden probeweise die Blätter eines ganzen Zeitungsjahrganges bestrichen mit einem Gemisch MC-Planatol-Magnesiumcarbonat. 5 g Magnesiumcarbonat werden in 1 l destill. Wasser in einer Sodawasserflasche (à la Dr. Bansa) gelöst, dann werden darin 20 g MC zur Lösung gebracht; 5 Teile dieser Lösung werden mit 1 Teil Planatol, und zwar einem Planatoltyp ohne Weichmacher (Holzleim PV/H9), gemischt. Das Aufstreichen mit einem ca 15 cm breiten Flachpinsel auf die einzelnen Zeitungsblätter ist rasch und gleichmässig durchführbar. Wenn statt des erwähnten Planatoltyps Planatol BB verwendet wird, kann es sein, dass die Blätter beim Einpressen des Buchblocks oberflächlich etwas zusammenkleben. Auf den Weichmacher verzichtet man andererseits leichten Herzens, weil er à la longue der Unsicherheitsfaktor in diesem Kleber ist (wenn Planatol BB für die Klebebindung verwendet wird, ist der Weichmacher aus Elastizitätsgründen wohl nötig). Dieses Verfahren ist bereits sehr ökonomisch, ein Anfall von 7000 Zeitungsblättern pro Tag kann natürlich auch damit nicht bewältigt werden. Unter gleichen Aspekten wie den obigen werden Zeitungsblätter in der Nationalbibliothek Belgrad mit einem Gemisch Gelatine-Calziumcarbonat bestrichen.

Tauchverfahren

Um mit den grossen Zeitungskonvoluten (Zeitungsbinden oder -paketen) fertig zu werden, wurden Tränkungsversuche unternommen. Tränkungen mit Regnal (Polyvinylacetat), Abb. 2, sind gut anwendbar, sofern man sich dieses Mittel in entsprechender Menge beschaffen kann. Sowohl die amerikanische Version Regnal 7, löslich in Trichloräthylen, in Variationen auch mit Magnesiumacetat oder mit Bariumhydroxid gepuffert, als auch die Ostblockversion R 7, alkohollöslich, ist gut verwendbar. Vorteile: Die Blätter erhalten eine gute Festigung, sie kleben im Buchblock nicht zusammen (Durchblättern vor dem endgültigen Austrocknen). Nachteile: Regnal 7 ist derzeit in Westeuropa nicht erhältlich, das Austrocknen eines Bandes dauert etwa 3 Wochen; wegen der grossen Lösungsmittelverdunstung bedarf es eines eigenen, gut ventilierten Trockenraumes, die neueren Druck-



gefüllt mit Regnal 7 in Isopropanol +
Magnesiumacetat oder Bariumhydroxid

Abb. 2. Tauchtränkung in Regnal 7- Bei grossen Formaten ist es günstiger, die Einbanddecke abzunehmen ⁴⁾. Eine gute Klebebindung ist i.a. stabil genug und löst sich während des Tunk- und Trocknungsprozesses nicht. Die World Patent Development Corporation, New York, vertreibt dazu auch eine Apparatur, in der jedes Blatt im Einband berieselt und dann weitergeblättert wird.

farben des Zeitungsdruckes können auslaufen, für einen Massenbetrieb ist das Mittel teuer (dafür geringe Lohnkosten), Arbeitsvorgang: lagenweises Auffächern durch Einlegen von Matorststäbchen, Einhängen in die Tränkwanne, Zugiessen der R 7-Lösung, in der Tränkflüssigkeit belassen, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen (ca. 10 Min.). Während des Trocknungsprozesses öfter durchblättern.

Tränkung im Vakuum + Gefriertrocknung (Lyophilisation)

Wegen der bei Regnal erwähnten Schwierigkeiten und Nachteile wurde dann versucht, die vertrauten methylcellulosen im Tauchverfahren anzuwenden. Da gab es zunächst neuerliche Schwierigkeiten: die viskosen Cellulose-Lösungen durchdringen den Zeitungsblock nur schlecht. Das Zeitungspapier wirkt wie ein Filterpapier, d.h. es lässt eher das Wasser durch und hält die Cellulose zurück. Dieses Durchtränken wurde durch dreierlei Massnahmen verbessert:

1. Verwendung von niedrigviskosen (leichter durchdringenden) Cellulose Typen MC 25 oder MC 40; sie sind in ihrer Festigungswirkung kaum schwächer als die MC 400.
2. Aufspreizen des Buchblockes (Abb. 3) durch Aluminiumbleche (perforiert und dachartig gebogen). Zeitungspakete wurden gelockert durch Einlegen von dicken, s-förmig gebogenen Aluminiumdrähten (Abb. 4).
3. Tränkung im Vakuum (der Vakuumkessel soll möglichst ein Fenster besitzen, damit der Tränkungsprozess verfolgt werden kann). Der Buchblock wird aufgespreizt, in den Tränkbehälter gestellt, die Tränkflüssigkeit langsam zugegossen, das Ganze wird in den Vakuumkessel ^{6.)} eingeschoben. Der Buchblock bleibt so lange im Vakuum, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen.

Man nimmt dann den Buchblock heraus und lässt ihn abtropfen. Als Zusätze zu den Cellulosen wurden auch weichmacherfreie Polyvinylacetate getestet (Planatol PV/H9, Wallpol SA 500 und Wallpol VA 413), diese wässrigen Kunstharzdispersionen verbanden sich opti-

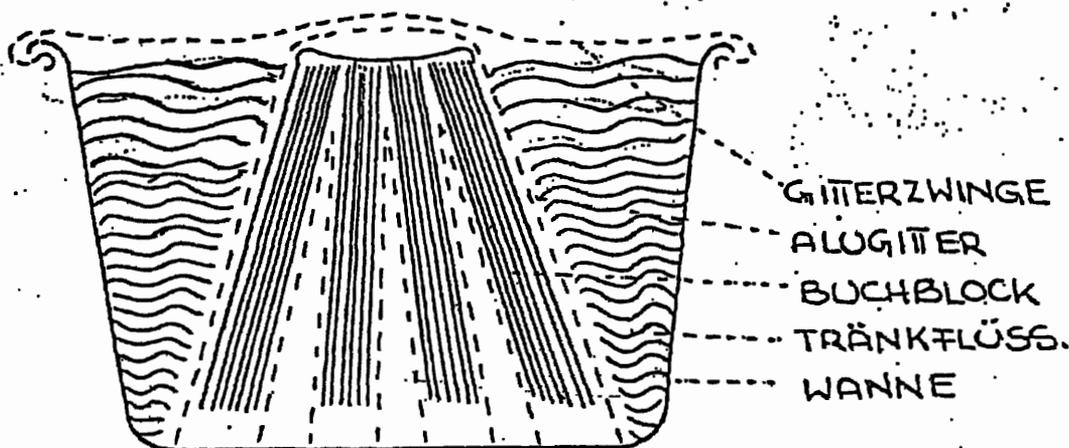


Abb.3. Der Buchblock wird durch perforierte Aluminiumbleche auseinander-gespreizt, von aussen zusammengehalten und oben (Gitterzwinge) niedergehalten, er würde sonst in die Höhe schwimmen. Die 1 mm Alubleche sind leicht mit der Hand zu biegen und zu formen. In dieser Position kommt der Buchblock in die Vakuumablage. Es wird so lange evakuiert, so lange noch Luftblasen aufsteigen.

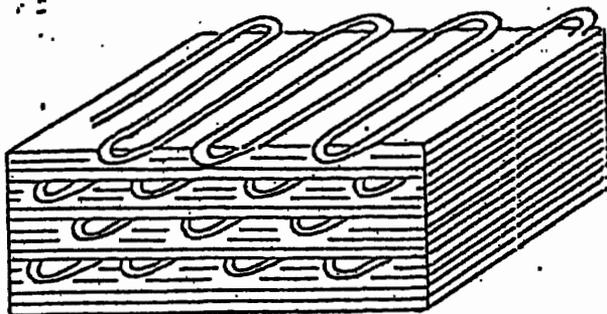


Abb. 4. Ungebundene Zeitungskonvolute werden durch Einlegen von 2 mm Aluminiumdrähten auseinandergespreizt, um ein besseres Eindringen der Tränkflüssigkeit zu gewährleisten. Dann wird oben und unten eine Aluplatte beigelegt und der ganze Stapel mit Gummibändern zusammengehalten (Gummibänder - der Stapel schwillt in der Tränkflüssigkeit, die Verschnürung muss nachgeben).

mal mit den Cellulosen. Auch der Zusatz von Magnesiumbicarbonat bildete letztlich bei der Lyophilisierung keine Schwierigkeiten.

Nach der geglückten Tränkung stellte sich das 2. Problem: Die Trocknung. Hätte man den getränkten Buchblock luftgetrocknet, so hätte dies einerseits endlos gedauert und andererseits hätten sich die Blätter untereinander verklebt. Wir wählten die Gefriertrocknung, wie sie ja bei Wasserschäden von Büchern schon längere Zeit angewandt wird. Am Buchblock ist sie deswegen schwieriger in Anwendung zu bringen, weil Kälte und Wärme durch den Buchblock geleitet werden müssen, und weil das Papier dabei wie Isolierungsmaterial wirkt, d.h. sich der Temperaturbewegung entgegenstellt.

In unserem Falle ist beabsichtigt, durch die Gefriertrocknung ein Zusammenkleben der Blätter durch Cellulosen und Polyvinylacetate zu verhindern. Beide erstarren, trocknen dann im Papier auf, ohne an Festigkeit zu verlieren. Die Blätter haften wohl nach dem Trocknen etwas untereinander, lassen sich aber bei kräftigem Durchblättern leicht trennen.

Die einfachste Art einer Gefriertrocknung für getränkte Buchblöcke wäre das Einfrieren in einem Kühlhaus bei -30 bis -40°C auf die Dauer von einigen Monaten, sofern man über eine solche Möglichkeit verfügt. Nach einem Wasserschaden im Tiroler Landesarchiv wurde so verfahren. Das Eis verdunstet, so wie auch gefrorene Wäsche auf der Leine trocknet. Natürlich wird man aber der schnelleren, maschinellen Gefriertrocknung den Vorzug geben.

Wir arbeiteten mit einer Gefriertrocknungsanlage der Firma Usifroid, Gerät SM.H.15 ⁷⁾ und verwendeten eine Einfriertemperatur von -35°C . Wir versuchten ein Schockfrieren, um die Bildung von grossen, faserschädigenden Eiskristallen zu vermeiden. Nach etwa 5 Stunden ist der Buchblock tiefgefroren, es wird auf Trocknung umgeschaltet. Der Druck wird entsprechend dem halben Wasserdampfdruck bei der Sublimationstemperatur eingestellt. In unserem Fall

da Wasser der Hauptbestandteil der Lösung ist, ergab sich ein Wert zwischen 1 und 4 mb. Es empfiehlt sich, die Endtemperatur der Stellfläche stufenweise zu erreichen. Anfänglich genügen $+35^{\circ}\text{C}$, die man dann schliesslich bis $+70^{\circ}\text{C}$ erhöht. Es muss die Sublimationswärme gefunden werden, die eine rasche Trocknung bewirkt, ohne dass das eingefrorene Produkt auftaut. Die unterschiedlichen Wärmeverhältnisse im Buchblock wurden durch eingelegte Sonden ständig kontrolliert.

Obige Versuche wurden sowohl in der Meisterschule für Konservierung und Technologie als auch in den Restaurierwerkstätten des naturhistorischen Museums in Wien durchgeführt. In zahlreichen Modellen wurden einerseits die Festigungsmittel und andererseits beim apparativen Versuch Druck, Wärme und Kälte so lange variiert, bis die Gefriertrocknungszeit an unseren Buchblöcken von 4 Wochen auf 4 Tage gesenkt werden konnte.

Zur Theorie der Gefriertrocknung

Wasserentzug (Dehydratisieren). Die Trennung einer gefrierzutrocknenden Substanz von dem in ihr enthaltenem Wasser erfolgt schon während des Einfrierens bei der Eisbildung. Beim Trocknungsprozess verlassen die Wassermoleküle nur mehr das Trockengut.

Beim Einfrieren soll man möglichst rasch zu tiefen Temperaturen gelangen, damit schwindet die Tendenz zur Kristallbildung. Beim Erstarren einer Flüssigkeit zu einem festen Körper kann das Kristallin erfolgen, d.h. die Moleküle werden in ein Kristallgitter eingebaut und ordnen dabei ihre vorher amorphe Lage. Ist die Temperatur aber sehr tief, so reicht während der Erstarrung die Bewegungsenergie der Moleküle nicht mehr aus, um an ihre Plätze im Kristallgitter zu kommen. Das Molekülgefüge erstarrt also in seiner amorphen Ordnung und behält diese auch nach dem Trocknen bei, genau wie seine ursprünglichen Eigenschaften. Dies gilt vor allem für biologische Lösungen.

Die Bildung kleiner Kristalle ist aber kaum zu verhindern. Luyet ⁸⁾ und Gehnio haben nachgewiesen, dass die Temperaturabnahme mindestens einige 100°C in der Sekunde betragen müsste, um ein Einfrieren in ausschliesslich amorphem Zustand zu gewährleisten. Kleine Kristalle schaden, aber nicht sehr. Bei langsamer Gefriereschwindigkeit hingegen kommt es zu grossen Kristallen, da die Kristallgrösse umgekehrt proportional zur Dichte der Kristallpopulation und zur Gefriereschwindigkeit ist. Das Entstehen von kleinen Kristallen ergibt sogar manchen Vorteil, sie hinterlassen nach dem Trocknen sogenannte "Vakuolen", kleine Hohlräume, durch welche die restlichen Wassermoleküle etwas müheloser an die Oberfläche des Gefrierergutes kommen können.

Die Einfriertemperatur soll für schnelles Tieffrieren bis zu -40°C betragen, um das Durchfrieren der Buchblöcke zu garantieren. Abhängig vom Eutektischen Punkt der verwendeten Lösung soll die Temperatur dann bis nahe unter den Gefrierbereich erhöht werden, wo der Dampfdruck des Eises am höchsten ist und deswegen auch die Trocknungsgeschwindigkeit am grössten. Der Eutektische Punkt ist bei wasserlöslicher MC bei -13°C , bei Zusatz eines polyvinylacetats (s.o.) bei -24°C beim Einfrieren.

Die Schichtdicke der Buchblöcke ergibt ein Problem, besonders wegen der isolierenden Wirkung des Papiers. Auch der grosse Wassergehalt spielt eine Rolle, bei der Tränkung kommt es zu einer Vervielfachung des Gewichts. Kondensatoren und Pumpen des Geräts müssen sehr leistungsstark sein, mit sinkendem Dampfdruck verzögert sich die Trocknung. Vor allem im Endstadium der Trocknung ergibt sich eine gewisse Schwierigkeit, wenn die äusseren, bereits getrockneten (isolierenden) Papierschichten immer mehr Sublimationswärme zugeführt werden muss.

Besonders umfangreiche Zeitungsbände könnte man zur Beschleunigung des Verfahrens nach Labortechnik mit Trockeneis gefriertrocknen.

Es darf hier noch erwähnt werden, dass durchnässtes Leder nach einer Gefriertrocknung völlig weich und elastisch bleibt, während es nach Lufttrocknung erhärtet. Den Collagenfasern des Leders wird ihre lockere Struktur erhalten. Auch für alte durchnässte Textilien gilt das gleiche.

Literatur

- 1.) Jan Lyall: A preliminary study of chemical methods for stabilizing lignin in groundwood paper. Preprints IIC-Congress, Washington 1982. "Science and Technology in the Conservation".
 - 2.) Friederike Helle: Analyse und Behandlung des Lignins als Bestandteil holzschliffhaltiger Papiere. Diplomarbeit Meisterschule für Konservierung und Technologie. Akademie der Bildenden Künste, Wien 1978.
 - 3.) Johannes Sievers: Möglichkeiten und Grenzen der mikroskopischen Faseruntersuchung durch den Restaurator. Maltechnik-Restaur, 1976/4.
 - 4.) Otto Wächter: Die Restaurierung von holzhaltigen Papieren und Zeitungsbänden. Biblos Jg. 28./1. Wien 1974.
 - 5.) Otto Wächter: Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken. 3.verb. Auflage, Wien, Böhlau 1982.
 - 6.) Otto Wächter: Vakuum-Mehrzweckanlage. Mitt. der IADA. 1975/2-3.
 - 7.) Patricia Widerna: Konservierung von Zeitungspapier im Gefriertrocknungsverfahren. Seminararbeit Meisterschule für Konservierung und Technologie. Wien 1982.
 - 8.) Raja Reichmann: Sanierung und Festigung von stark holzschliffhaltigen Papieren bzw. Zeitungspapieren in gebundener Form durch Vakuumtränkung und Gefriertrocknung. Diplomarbeit Meisterschule für Konservierung und Technologie, Wien 1981.
- C. Heitner, Bolker, Jones: Entstehen von Chromophoren bei der Alkalibehandlung von Holz. "Pulp Paper", Canada 1975.
- V. Loras: Bleichfähigkeit von Holzschliff. "Tappi" 1974.

J. Polcin: Der Mechanismus der reduktiven und oxydativen Entfärbung des Holzes. "Zellstoff und Papier", 1973.

Gerhard W. Strauss: Zur Kenntnis des Lignins. Diss. TH Wien 1972.

B.L. Browning: Analysis of Paper. New York 1969.