

## DER GEBRAUCH VON MODERNEN BINDEMITTELN UND FIXATIVEN

Eddy de Witte.

---

Heutzutage gibt es eine grosse Zahl von Produkten, die zum Fixieren und Leimen des Papiers oder zur Fixation von Pigmentschichten gebraucht werden können. Eines der wichtigsten Probleme, mit dem der Restaurator zu tun hat, ist, aus der reichen Auswahl von kommerziellen Produkten eine verantwortliche Wahl zu treffen. In diesem Artikel möchten wir einen Überblick über die meist gebrauchten Produkte geben, die Vor- und Nachteile dieser Produkte aufzählen und ihre besonderen Kennzeichen beschreiben.

Für die Produkte, die bei der Papierrestauration angewendet werden können, kann man von einer Aufgliederung ausgehen, die sich auf ein Lösungsmittel bezieht: es gibt Produkte, die in wässrigen Verhältnissen gebraucht werden und Produkte, die in organischen Lösungsmitteln verarbeitet sind (Tabelle 1).

### 1. Produkte in wässrigen Verhältnissen

#### 1.1. Cellulosenäther

Eine Gruppe von Produkten, die mehr und mehr gebraucht werden, sind die Cellulosenäther. Im Moment sind etwa 6 chemisch verschiedene Produkte auf dem Markt. In jeder Familie besteht noch eine ganze Reihe von homologen Produkten mit leicht verschiedenen physischen Kennzeichen. Dabei spielen Substitutionsgrad und Molekulargewicht eine wichtige Rolle.

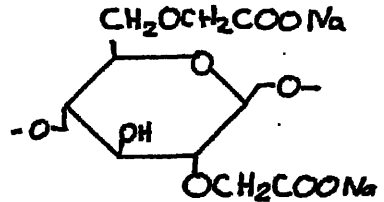
Obwohl Cellulosenäther manchmal stark unterschiedliche Kennzeichen haben, gebraucht man für die Synthese immer dasselbe Ausgangsprodukt: Cellulose (Baumwolle oder Holzpapierzeug).

Dies wird in alkalischen Verhältnissen geschwollen, wonach durch Hinzufügung der ausgemessenen Reagenz ein bestimmter Äther entsteht. Einige Möglichkeiten sind im Schema 1 angedeutet.

Die physischen Merkmale und die Löslichkeit des Endproduktes werden beeinflusst von:

- der Art des Substituten
- dem Substitutionsgrad
- der Kettenlänge

1.1.1. Natriumcarboxymethylcellulose (SCMC):



Eines der ältestens Cellulosederivate ist SCMC. Wegen der grossen Zahl von Molekulargewichten und Substitutionsgrade, die erreicht werden können, ist es sehr wichtig, dass man den richtigen Typ wählt; auf jeden Fall muss man wenigstens in der Lage sein, anhand des Etikettes zu stimmen, mit welchem Typ man zu tun hat. So bedeutet ein Etikettieren mit CMC-7H3SCF:

7: Substitutionsgrad 0,7 (7 auf 10 OG-Gruppen substituier

H: hohe Viscosität

3: Viscosität von 3000 cps

S: leicht löslich

C: grosse Kerngrösse

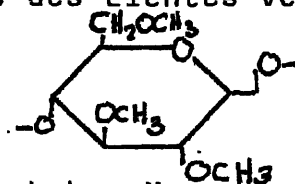
F: geeignet für Lebensmittel.

SCMC ist in Wasser gut löslich, man muss jedoch damit rechnen, dass die vorhandenen Ionen die Löslichkeit stark beeinflussen. Ganz allgemein kann behauptet werden, dass die Anwesenheit von:

- monovalenten Kationen die Löslichkeit nicht beeinfluss
- bivalente Kationen die Löslichkeit beeinflussen kann
- trivalente Kationen SCMC die Löslichkeit verhindert.

Aus Lichtechtheitstesten hat sich herausgestellt, dass SCMC unter dem Einfluss des Lichtes vergilbt.

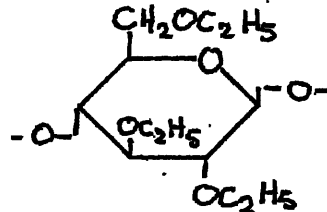
1.1.2. Methylcellulose (MC):



Die Löslichkeit wird im hohen Masse vom pH und von der Temperatur beeinflusst. So wird es bei einem pH 5-6

1,5 bis 2,5 Stunden dauern, um ein MC löslich zu machen. Bei einem pH 8 dauert dies nur 5 Minuten. Ein zweites Kennzeichen von MC ist, dass es in kaltem Wasser gut löslich ist, unlöslich jedoch in warmem Wasser. Die Temperatur, bei der MC löslich wird, ist vom Substitutionsgrad abhängig. Genau wie bei SCMC wird das Vorhandensein von Salzen die Löslichkeit beeinflussen.

1.1.3. Aethylcellulose (EC):

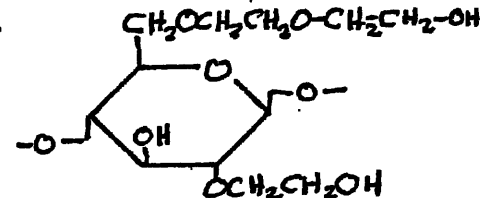


Nur Derivate mit einem Substitutionsgrad zwischen 2,15 und 2,6 werden kommerzialisiert. EC ist nicht in Wasser löslich, doch in manchen organischen Lösungsmitteln. Dabei sei erwähnt, dass die physischen Kennzeichen der gebildeten Filme von den gebrauchten Lösungsmitteln abhängen:

- wenig polare Lösungsmittel (Tolueen, Xylen, Butyl Acetat) ergeben starke und biegsame Filme;
- stark polare Lösungsmittel ergeben leicht zerbrechliche Filme mit wenig Ziehstärke.

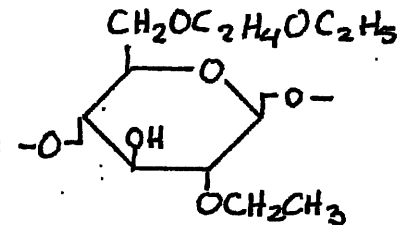
EC ist bei Licht und Säure in hohem Masse der Oxydationsdegradation ausgesetzt. Normalerweise muss es mit Antioxidantien, UV Absorbern und Säure Absorbern stabilisiert werden. Es ist deutlich, dass hierdurch EC weniger als Restaurationsprodukt geeignet ist.

1.1.4. Hydroxyaethylcellulose (HEC):



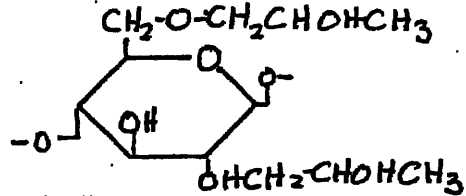
Wird in zwei Substitutionsgraden kommerzialisiert: 1,8 und 2,5. Es ist in kaltem und warmem Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Salze beeinflussen die Löslichkeit wenig.

1.1.5. Aethylhydroxyaethylcellulose (EHEC):



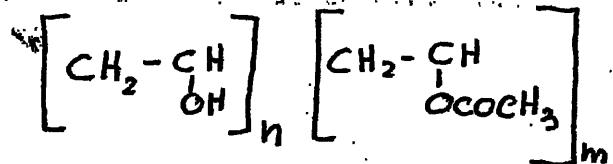
Nicht in Wasser löslich, sondern in aromatischen und halogenierten Kohlwasserstoffen. Die Stabilität kann mit EC verglichen werden: unter Einfluss des Lichtes wird es zerbrechlich, in Säure entsteht Kettenabbruch.

1.1.6. Hydroxypropylcellulose (HPC)



HPC wird mit einem hohen Substitutionsgrad und mit manchen Viskositätsgraden verkauft. Eines der wichtigsten Kennzeichen von HPC ist seine gute Löslichkeit in kaltem Wasser (< 38°C), seine totale Unlöslichkeit in warmen Wasser (>45°C). Dies ermöglicht es u.a., in wässrigen Verhältnissen Fixierungen durchzuführen und nachher den betreffenden Gegenstand in warmem Wasser zu waschen. Man muss aber darauf achten, dass das Produkt nicht UV-Strahlen oder starken Säuren ausgesetzt wird. Unter diesen Umständen kann HPC nämlich unlöslich werden.

1.2. Polyvinylalcohol (PVOH):



PVCH ist eine Familie der wasserlöslichen Harze, deren physische Kennzeichen vom Molekulargewicht und Hydrolysegrad stark beeinflusst werden. Das Harz wird durch Hydrolyse von PVA synthetisiert, was bedeutet, dass noch immer eine Zahl von PVA in der Polymerkette anwesend sind. Je niedriger der Hydrolysegrad (je mehr PVA übrigbleibt), desto mehr das Harz PVA-ähnlich wird. Die Tabelle 2 gibt den Zusammenhang zwischen Löslichkeit in Wasser und Hydrolysegrad an.

Obwohl PVCH an sich ein sehr stabiles Harz ist, sollte

man damit rechnen, dass anorganische Salze wie Sulfate, Carbonate und Gerbsäuren, ebenso wie Asofarbstoffe in sauren Verhältnissen PVCH unlöslich machen. Ein zweites Problem mit PVCH ist, dass die Hydroxylgruppen mit den Hydroxylgruppen in Papier reagieren können und auf diese Weise können chemische Bindungen zwischen Harz und dem Substrat entstehen.

Weil sehr viele Typen von PVCH bestehen, ist es notwendig, den Identifikationskode zu verstehen: ein Harz wird immer durch zwei Zahlen gekennzeichnet: die Viskosität und den Esterindex (oder Hydrolysegrad). Rhodoviol 5/270 bedeutet z.B. dass das Harz eine niedrige Viskosität hat (eine 4%ige Lösung in Wasser hat eine Viskosität von 5 cps) und dass 75% der Acetatgruppen hydrolysiert sind (Esterindex 270).

### 1.3. Dispersionen:

Beim Gebrauch von Dispersionen für die Restauration des Papiers ergeben sich verschiedene Probleme die man berücksichtigen sollte:

- die Art des Harzes
- pH
- das Vorhandensein von Hilfstoffen

#### 1.3.1. Harze:

Obwohl die am meisten verwendeten Dispersionen PVA oder Acrylate enthalten, hat man schon Anwendungen von Terpolymere wie PVA-PVC-Acrylsäureester gefunden. Der Grund dafür ist, wahrscheinlich, dass es nicht so leicht ist zu erfahren, welche Art von Polymer gebraucht wurde, um eine bestimmte Dispersion zu machen. Der Handelsname sagt meistens nichts über die Natur des Harzes (Keimfix, Primal ...) und die technische Dokumentation steht dem Restaurator nicht immer zur Verfügung. In vielen Fällen benötigt man spezialisierte Techniken, um ein Produkt identifizieren zu können.

Allgemein kann behauptet werden, dass PVA Dispersionen besser leimen, Acryldispersionen besser fixieren.

### 1.3.2. pH:

Das pH einer Dispersion ist ganz einfach zu bestimmen und äusserst wichtig für den Restaurator. Man darf nicht vergessen, dass es sowohl Säure als auch alkalische Dispersionen gibt. Weil die gebrauchten Puffer meistens nicht flüchtig sind, bleiben sie im Harz, auch noch nach dem Trocknen. Acryldispersionen werden immer alkalisch gemacht, weil die Harze in sauren Verhältnissen nicht stabil sind. PVA's dagegen sind in Säuren wie in alkalischen Dispersionen enthalten.

Obwohl nach dem Trocknen das Harz einer Dispersion in Wasser nicht mehr löslich ist, darf man nicht vergessen, dass es wasserempfindlich bleibt. Das bedeutet einerseits, dass ein Leimen mit einer Dispersion immer aufgehoben werden kann, dass ein Fixativ beim Waschen in Wasser seine Bindekraft verlieren wird.

### 1.3.3. Hilfstoffe:

Eines der grössten Probleme, die beim Gebrauch von Dispersionen entstehen, ist das Vorhandensein von Hilfsstoffen: Weichmacher, Schutzcolloiden, Dispersionsstabilisatoren .... sind Produkte, die auch nach dem Trocknen im Harz bleiben. Obwohl nur kleine Konzentrationen gebraucht werden, beeinflussen sie doch die physischen Kennzeichen und die Veralterung des Filmes:

- Weichmacher können migrieren und einen biegsamen Film zerbrechlich machen.
- Schutzcolloiden können den Film wasserempfindlich machen oder vergilben.
- Puffer können das Substrat (z.B. Papier) negativ beeinflussen.

2. Nicht wässrige Verhältnisse:

Obwohl die Neigung besteht, Papier mit Harzen in wässrigen Verhältnissen zu restaurieren, sollte man den Gebrauch von organischen Lösungsmitteln nicht völlig vergessen. Man denke hier vor allem an den Gebrauch von Akrylharzen, um pulvrige, pikturale Schichten zu fixieren. Wenn man verdünnte Lösungen in wenig flüchtigen Lösungsmitteln (z.B. 3% paraloid B72 in cumol) und einen kalten Tisch (cfr. Tisch von Mehra) gebraucht, können ausgezeichnete Resultate erzielt werden. Weil auf einem solchen Tisch das Lösungsmittel nach unten verdampft, entsteht keine Zunahme des Bindemittels an der Oberfläche der picturalen Schicht. Dies hat zur Folge, dass keine Verfärbung (meistens Verdunklung) stattfindet. Man muss natürlich dafür sorgen, dass nur stabile Harze gebraucht werden. Der Gebrauch von PVA Lösungen als Leime (Alleskleber) muss auf jeden Fall abgeraten werden. Die Harze, die darin verarbeitet werden, haben einen viel zu niedrigen Tg, wodurch sie nach einiger Zeit flüssig werden und Staub anziehen.

3. Schlussfolgerung:

Beim Gebrauch von modernen Bindemitteln und Fixativen kommt es für den Restaurator an erster Stelle darauf an, eine verantwortete Wahl aus dem grossen Angebot von handelsüblichen Produkten zu treffen. Ein wichtiger Hinweis ist, dass nur Produkte gebraucht werden, die in der technischen Dokumentation als sehr stabil beschrieben werden. Man sollte misstrauisch werden, wenn einige Möglichkeiten, das Produkt zu vernetzen, beschrieben werden. Obwohl diese Vernetzungsreaktionen oft bei einer erhöhten Temperatur oder bei extremen pH's stattfinden, gibt es doch eine reale Chance, dass sie auch bei Zimmertemperatur vernetzen können. Alle zu gebrauchende Produkte müssen immer eingehend identifiziert werden. Eine gute chemische Analyse

kann natürlich nur in einem dafür spezialisierten Labor durchgeführt werden, aber eine feste Regel in der Konservierung sollte sein, dass von jedem Produkt der richtige Handelsname im Bericht erwähnt wird. Nur wenn dies geschieht, wird man in der Zukunft aus den heutigen Fehlern etwas lernen können.



Tabelle 1

Wasser	Organische Lösungsmitteln
Celluloseäther Acrylate Dispersionen PVA Polyvinylalkohol	Acrylate PVA

Schema 1

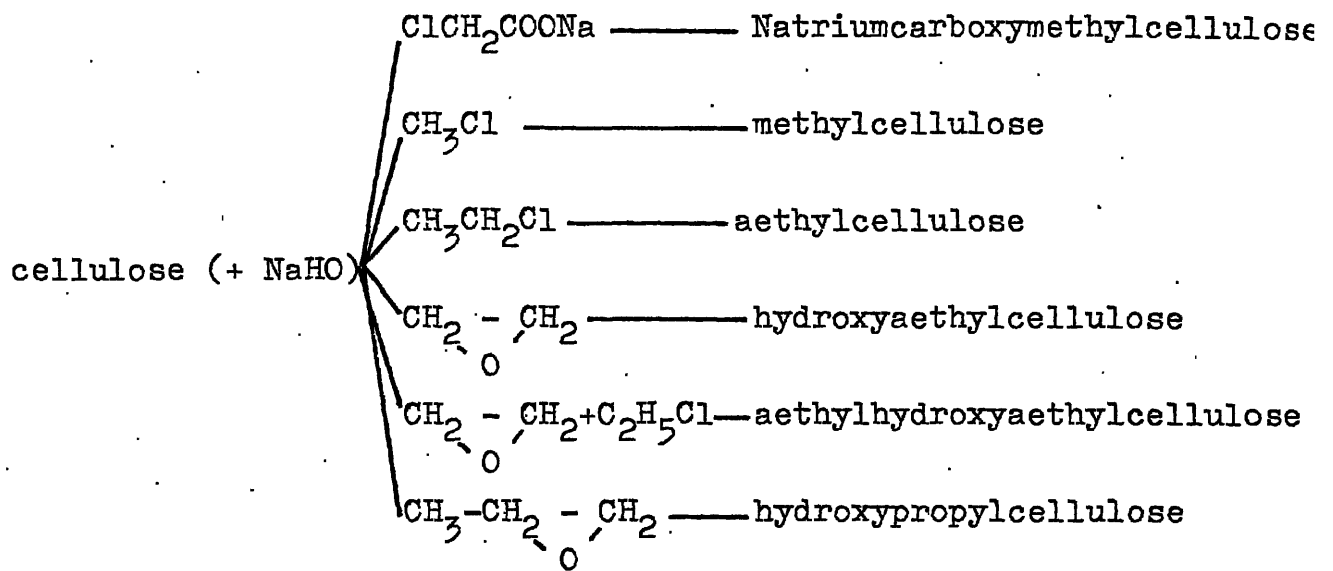


Tabelle 2

Hydrolysegrad	Löslichkeit
92%	sehr gut in Wasser von 90°C, bleibt beim Abkühlen gelöst
86 - 92%	am besten löslich in Wasser von 60°C.
70 - 80%	besser löslich in kaltem als in warmen Wasser; manchmal muss 3 - 5 % Alkohol hinzugefügt werden