



Internationale Arbeitsgemeinschaft  
der Archiv-, Bibliotheks- und Graphikrestauratoren

Dr. DAVID CLEMENTS

AUFTRETENDE TECHNOLOGIEN IN PAPIERVERSTÄRKUNG:  
ENTWICKLUNG UND ZUWACHS DER GEWEBECOPOLYMERISATION-  
TECHNIK

The British Library  
The Preservation Service  
Great Russell Street  
London WC 1 3 DG

England

Auftretende Technologien in Papierverstärkung : Entwicklung und  
Zuwachs der Gewebecopolymerisationstechnik

von D.W.G. Clements, C.E. Butler and C.A. Millington.

Einführung

Die Entwicklung eines Massenbehandlungsprozesses für versprödetes Papier hergestellt in den letzten hundert Jahren war eines der Ziele, die viele Forscher im letzten Jahrzehnt verfolgt haben. Papierverstärkung ist von besonderem Interesse, weil, wenn erfolgreich, das Leben der Dokumente erheblich verlängert würde im Vergleich zu den Entsäuerungsprozessen, die die mechanischen Eigenschaften der behandelten Papier kaum verändern.

Die British Library vergab einen Forschungsauftrag für Arbeiten auf dem Gebiet der Papierverstärkung mit der Deponierung von Polymeren in das Substrat (1). Zusammenfassungen der neuesten Forschungsergebnisse wurden vor einer Konferenz über die Preservation von Bibliotheksmaterialien in Wien 1986, die im Restaurator veröffentlicht werden sollen, und vor einer Konferenz über neue Richtungen in Papierkonservierung veranstaltet von der IPC in Oxford im April 1986, die im Paper Conservator veröffentlicht werden, vorgelegt. Die Behandlung von Papierproben unter Laborbedingungen zeigte viel versprechende Ergebnisse. Die jetztige Arbeit beschäftigt sich mit der technischen Bestätigung der Verwendung der Gewebe(Pfropf)copolymerisationprozesse für die Behandlung von Büchern in großem Maßstab.

Das Verfahren umfaßt vereinfacht die folgenden Schritte:

- a) Unterbringung der Bücher usw. in einem geeigneten Behälter
- b) Einführung von Acrylat-Monomer-Mischungen in die Behälter und die Sicherstellung, daß diese gleichmäßig innerhalb und zwischen den Büchern verteilt werden
- c) Bestrahlung mit Gammastrahlen niedriger Intensität unter zirkulierenden Bedingungen um Polymerisation und Pfropfen zu induzieren
- d) Entfernung der Monomer-Rückstände und Rückkehr der Bücher ins Regal

Die jetztige Arbeit konzentriert sich besonders auf vier Gebiete:

- i) Der Entwurf und Bau eines Prototypbehälters
- ii) Untersuchung und quantitative Bestimmung der Verteilung der Monomere innerhalb und außerhalb der Bücher
- iii) Bewertung (Auswertung) der Effekte des Polymerisationsprozesses an Büchern
- iv) Bewertung der Effekte verschiedener Konservierungsverfahren, die möglicherweise für Bücher im Frage kommen, die auch mit dem Polymerisationsverfahren behandelt wurden.

Behandlung sbehälter

Die erste Arbeit wurde unter Laborbedingungen durchgeführt - kleine Papierstreifen wurden einer Vielzahl von Monomergemischen in einer Teströhre ausgesetzt und dann der Gammabestrahlung unterzogen,

um Polymerisation zu induzieren. Als erster Schritt wurden Gefäße aus rostfreien Stahl verwendet, die groß genug waren, mehrere Taschenbücher aufzunehmen. Diese Behälter wurden benutzt, die Durchführbarkeit der Behandlung ganzer Bücher zu demonstrieren. An Hand dieser vielversprechenden Resultate war der Entwurf eines Prototypbehandlungsbehälters der nächste logische Schritt.

Der Entwicklungsplan für die Behandlung von Büchern in großen Mengen sah vor, mit einem Behälter groß genug für fünf Bücher anzufangen, und mit wachsenden Wissen und Vertrauen sollte ein größerer Behälter entworfen werden. Jeder weitere Schritt in höhere Stufen des Verfahrens wird zusätzliche Probleme erzeugen, die erkannt, verstanden und überwunden werden müssen, um die endgültigen Kosten auf einem Minimum zu halten.

Jeder Behälter sollte groß genug sein, um die erforderliche Zahl und Größe von Büchern in jeder gewünschten Lagerung zu fassen. Der Entwurf des Prototypbehälters sah eine Größe vor, die fünf bis zehn Bücher im Taschenbuchformat fassen konnte. An Hand zufälliger Stichproben wurden die Durchschnittswerte und Standardabweichungen von Umfang und Größe der Monographien und Zeitschriften in der Geisteswissenschaft- und Sozialwissenschaftsammlungen der Bloomsbury Abteilung der British Library ermittelt.

Die Prototypbehälter müssen robust genug sein, um den maximalen und minimalen Drücken zu widerstehen, die bei dem Verfahren und durch chemische Reaktionen entstehen können, und auch einem gewissen Grad

von Mißbrauch oder rauher Behandlung widerstehen zu können. Die Monomere werden unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen eingeführt. Die chemischen Reaktionen erzeugen Energie, die zu einer Steigerung sowohl der Temperatur, als auch des Druckes in dem geschlossenen Behälter führen.

Eine Reihe möglicher Materialien müssen geprüft werden, um zu erfahren, welche am geeignetsten für die Herstellung von Dichtungsscheiben sind. Die Einführung der Monomere in den Behandlungsbehälter wird durch ein Isolierungsventil erleichtert. Es muß untersucht werden, welche Marke und Typ zu bevorzugen ist. Da es nicht zu vermeiden ist, daß die "angehefteten" Polymere an der Innenseite des Behälters und auch in den Büchern selber abgelagert werden, muß eine Methode zur Reinigung der Behälterinnenwände erstellt werden, um zu erreichen, daß die Behälter mehrmals genutzt werden können.

Eine Methode der Überwachung von Temperatur und Druck im Behälter und das Temperaturprofil in den Büchern im Behälter während der Behandlung ist entwickelt worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden zu einer neuen Definition der Entwurfskriterien (Betriebs-temperatur und Druckskala) für zukünftige Behälter führen.

Der ursprüngliche Behälter war deshalb so entworfen worden, daß mindestens fünf Taschenbücher in jeder der drei Grundanordnungen erfasst werden können, d.h. mit dem Rücken des Buches senkrecht, mit dem Rücken waagerecht und das Buch flachliegend, mit dem Rücken waagerecht und das Buch senkrecht. Um den Freiraum im Behälter, welcher

erwiesenermaßen ein wichtiger Parameter für eine erfolgreiche Behandlung ist, auf einem Minimum zu halten - hat der Behälter eine rechteckige Form. Um verschiedene Methoden zum Einführen der Monomere in den Behälter und danach in die Bücher benutzen zu können, war der Entwurf so konzipiert, daß ein Tablett von Monomeren entweder über oder unter den Büchern untergebracht werden konnte. Geeignete Verbindungsstücke wurden im Deckel angebracht, um den Behälter mit Stickstoff zu füllen, Monomere in die Verteilungstabletts zu führen und nach der Behandlung mit Stickstoff oder Luft spülen zu können.

Monomerverteilung

#### Hintergrund

Bei dem Gewebecopolymerisationsprozess muß jede Seite eines Buches und jedes Buch im Behälter jeweils eine gleichmäßige Verteilung der korrekten Menge der vorgesehenen Monomermischung erhalten. Die Bewegung der Monomere von einer bestimmten Quelle zu ihrer endgültigen Stelle in den Seiten und Büchern ist der kritischste Schritt im ganzen Verfahren und war das Thema vieler Versuche der Forschungsmannschaft.

Es ist klar, daß die Bewegung der Monomere innerhalb der Seiten und innerhalb der Bücher durch eine Verbindung von Kapillartransport und Flüssigkeit- und Dampfphasendiffusion ermöglicht wird, die alle von der während des Verfahrens erzeugten Temperatursteigerung beeinflusst werden. Die zur Zeit bevorzugte Monomermischung besteht aus bis zu vier Komponenten, jeder mit einem anderen Siedepunkt: zwei haben 100°C, einer ca 185°C. und der andere 200°C. Anfängliche

Untersuchungen deuteten an, daß es günstig wäre, sich auf den Flüssigkeitstransport der Monomere statt auf den Dunstphasetransport zu konzentrieren, weil der Letztere wesentlich größere Komplikationen besaß, besonders mit einer Monomermischung mit weit unterschiedlichen Siedepunkten. Die ersten Studien schlugen verschiedene Methoden vor, die Monomere in Bücher zu transportieren; die offensichtlicheren waren Tropffuttern, die Einführung von Flüssigkeit durch Versprühen mit oder ohne elektrostatische Anreicherung, das Dichten der Bücher entweder von unten oder oben und ein mögliches Dampfdurchlässigkeitssystem. Diese Monomertransportmethoden werden nun weiter diskutiert.

### Tropfinfusion

Es war vorstellbar, daß Monomere in Form von einzelnen Tröpfchen zu einem Buch gebracht werden konnten. Das Vorschubsystem konnte aus einem Monomerbehälter mit einer Zahl von Tropfpunkten, die über den Büchern gelagert sind bestehen. Jeder Punkt hatte eine Einrichtung, zur Regulierung der Tropfengeschwindigkeit. Diese muß der Aufsauggeschwindigkeit der Bücher angepaßt werden. Große Bücher mußten eine Vielzahl von Tropfpunkten haben, statt einen großen Punkt, bei denen die Ausflußmenge der Aufsauggeschwindigkeit zugeschnitten ist. Die Tropfregulierungsvorrichtung könnte zum Beispiel eine feine Öffnung sein, oder ein Stück Sintermetall und/oder Plastik oder eine Art von porösem Wegwerfstöpsel. Um reproduzierbare Tropfgeschwindigkeiten zu sichern, mußten die Tropfpunkte entweder nach jedem Prozesszyklus erneuert werden, um Probleme mit Polymerreste um die Mündung zu eliminieren, oder sie mußten gereinigt werden. Die ersten Arbeiten

mit einer solchen Vorrichtung zeigen, daß die Anpassungsprobleme zwischen Tropfgeschwindigkeit und Aufsauggeschwindigkeit des Buches beträchtlich sind.

### Spruhen

Eine alternativ, postulierte Infusionsmethode war das Einspritzen der korrekten Menge Monomergemisches in den Behälter mit einem feinen Spray- oder Zerstäubergerät. Die Hauptprobleme bei dieser Methode sind: Anpassung der Einsprühgeschwindigkeit der Monomergemische an die Aufsauggeschwindigkeit der Bücher; Anreicherung von flüssigen Monomeren auf den Buchdeckeln, so daß sie nicht in dem Textblock aufgesaugt werden; und das Problem eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Ein direkter Zusammenhang wurde festgestellt zwischen dem Grad unverwandelter Monomere nach der Polymerisation und dem freien Raum in den Behältern. Das größte praktische Problem verbunden mit dieser Technik ist die verhältnismäßig große Menge an Monomeren, die gegen die Wände des Behälters aufprallen, wodurch es zu einer Verminderung der Effektivität des Verfahrens kommt. Um diesen Effekt abzuschwächen müßte sichergestellt werden, daß das durch das Zerstäubungsgerät erzeugte Aerosol der Monomere, elektrostatisch geladen ist, und daß die Bücher in dem alternativen Sinne vorgeladen sind. Es ist unmöglich, ohne diese optimale Bedingungen innerhalb des Behälters zu arbeiten.

### Elektrostatische Sedimentbildung

Die Methode der Anlagerung von Materialien durch unterschiedliche Ladung der Materialien und des Zielobjekts, ist eine lang erprobte Technik und findet z.B. bei der Autolackierung Anwendung. Eine vorläufige Studie zur Durchführbarkeit dieser Methode ist ausgeführt worden. Eine Zahl von verschiedener Möglichkeiten der Durchführung muß geklärt werden. Unter anderem die Tatsache, daß dieses Verfahren am Besten durchgeführt werden könnte, indem die Bücher auf einem Förderband durch eine Behandlungskammer geleitet, Monomere zugeführt werden, und dann zur Bestrahlung in eine Behandlungskammer gegeben wird. Abgesehen davon, daß vermieden werden muß, daß Monomere durch Lecks in die Umgebung austreten (Brennbarkeit und Toxizität), kann es passieren, daß bei dem elektrostatischen Vorgang die Seiten der Bücher aufgefächert werden und lose Blätter auftreten.

#### Dochten

Eine der einfachsten Alternative Monomere von einer Quelle zu den Büchern zu bringen ist das Dochten. Die interessanten Punkte sind deshalb der Transport von Monomeren mittels Dochten sowohl aufwärts als auch abwärts, und die Verlegung des Dochtes in das Buch. Die Fließgeschwindigkeit ist abhängig von Typ des Dochtmaterials, der Dochtlänge und der Dicke und Richtung der Faserlaufrichtung; außerdem muß überprüft werden welcher Effekt durch mehrere Dochte, die aus einer Quelle gespeist werden, entsteht. Der ausgewählte Stoff sollte in naßen Zustand fest sein und nach der Polymerisation leicht trennbar von den Seiten der Bücher sein. Das Fassungsvermögen des Dochtes sollte so sein, daß das Buch, dem die Flüssigkeit zugegeben wird,

relativ schnell mit der vorgeschriebenen Menge geladen werden kann, ohne daß das Fassungsvermögen des Buches überstiegen wird.

Der Prototypbehälter ist so entworfen worden, daß Bücher in drei Grundpositionen gelagert werden können; wobei jede den Verteilungsmechanismus und Effektivität des Dochtens beeinflußt. Es muß geklärt werden, nach welcher Zeit das Gleichgewicht in der Verteilung der Monomere erreicht ist und ob dies von Temperaturänderungen der Umgebung abhängig ist.

Ein Vielzahl potentieller Dochtstoffe sind in Bezug auf ihre Transportkapazität, Kapillarkraft, Fertigkeit im naßen Zustand, Restmonomerladung, leichte Handhabung und Verteilungsleistung überprüft worden. Die anfängliche Arbeit mit Whatmans Filterpapier - ein reiner Zellulosekunststoff - hat gezeigt, daß signifikante Anteile der Monomere, in den Dochten zurückgehalten werden konnten, wo sie schon polymerisierten, bevor sie in die Bücher gelangen konnten. Laufende Forschungen haben aber eine kleine Zahl Dochtstoffe identifiziert, die alle Verfahrenskriterien befriedigen.

Dam f hases stem

Das Phänomen des Dampftransports einer Monomermischung ist zweifellos komplexer, als das für Flüssigkeiten und ist weiter durch die weit auseinanderliegenden Siedepunkte der einzelnen Komponenten des verwendeten Gemisches erschwert. Die Treibkraft für den Dampfphasen-

transport ist der Unterschied zwischen dem Partialdruck des Monomers in der Gasphase und dem Dampfdruck des absorbierten Monomers innerhalb der Seite. Wenn Dampf auf oder in einer Seite kondensiert, findet eine Energieumwandlung statt, die eine Temperaturänderung auf der kondensierten Oberfläche erzeugt. Diese Energiefreisetzung kann die Treibkraft des Monomerampfes in die Seiten ändern.

Die Probleme, die mit diesem Vorgang verbunden sind, die "Bulkflow"-Eigenschaften der Dämpfe in Verbindung mit der Anordnung der Bücher im Behälter und die Form der Behälter müssen genauer untersucht werden.

Die Grundlage für ein Dampftransportsystem ist die Erzeugung einer Mischung von Monomerdämpfen durch Kochen der Flüssigkeit. Durch die unterschiedlichen Siedepunkte der Monomere treten wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Flüssigkeits- und Dampfphasen unvermeidlich ein. Diese Änderungen werden während des Transportvorgangs unterschiedlich sein, da die tiefsiedenden Stoffe zuerst transportiert werden und dadurch die restliche Flüssigkeit hinsichtlich der hochsiedenden Stoffe konzentriert wird. Daher ist es wahrscheinlich, daß bei diesem Vorgang immer ein Flüssigkeitsrückstand größerer Menge entsteht, der entweder Destillation in seine Grundbestandteile vor Recycling oder direkte Beseitigung erfordern würde; beide Alternativen sind in einem voll laufenden Arbeitsgang unattraktiv.

Angesichts der Zahl der vielen großen Themen, die beträchtliche weitere Untersuchungen benötigen und die zweifellos ohne größere Komplexität,

die sich für jeden gründlichen Vorgang andeutet, ist die Arbeit über Dampftransportsysteme aufgeschoben worden, bis weitere Untersuchungen über die Flüssigkeitstransportmethode stattgefunden haben.

### Die Ergebnisse der Experimente bis heute

Bei den meisten der bis heute durchgeführten Versuche wurden Serien von identischen Büchern benutzt, um eine größere Vergleichbarkeit in den erhaltenen Ergebnissen zu sichern und um die Ursachen der Abweichungen herauszufinden. Andere Arbeiten haben sich auf die Benutzung einer Vielzahl von Taschenbüchern verschiedenen Alters konzentriert, um mögliche Probleme bei Büchern unterschiedlichen Alters in den gleichen Reaktionsbehältern festzustellen. Eine getrennte Serie von Versuchen beschäftigt sich mit den Temperatur- und Druckänderungen während des Vorgangs. Die Bücher, die hierbei benutzt wurden, waren mit denen in den anfänglichen Versuchsstudien identisch.

Die Hauptziele der ersten Versuchsreihen waren folgenden:

- 1) Reproduzierbarkeit von Ergebnissen, wenn identische Bücher in getrennten Probeläufen benutzt werden.
- 2) Die Bestimmung der bevorzugten Monomergemische. Um die Handhabung und die Aufbereitung in großem Maßstab so einfach wie möglich zu machen, sollten die Monomere nur ein Minimum an Reinigung benötigen, wobei der wichtigste Aspekt ist die Entfernung der gelöster Gase und der Sauerstoff aus der Monomergemische.

Das Entgasen des Monomers ist

leicht durch Reinigen mit Stickstoff zu erreichen, statt umständliche Vacuumverfahren zu benutzen. Es wurde daher eine Serie von Probeläufen gemacht, um die Wirkung verschiedener Reinigungsmethoden auf Monomergemische zu prüfen.

- 3) Die Spanne annehmbarer Gleichgewichtszeiten vor der Bestrahlung. Es gibt Anzeichen dafür, daß eine zu kurze Zeit zu ungleichmäßiger Verteilung des Monomers/Polymers führt, während sehr lange Gleichgewichtsperioden das Auslaugen von inhibierenden Stoffen von den Textblock zum Monomer begünstigen könnten; dieses kann den endgültigen Gehalt an Polymeren innerhalb der Bücher beeinflussen.
- 4) Einige Probeläufe mit Büchern verschiedenen Alters sind unternommen worden. Manche von diesen Büchern wurden später für nachfolgende Konservierungsbehandlungen benutzt, die in einem späteren Abschnitt besprochen werden.
- 5) Die während der Bestrahlung erreichte Temperatur war unter der errechneten adiabatischen Buchtemperatur für die Polymerisationreaktion. Die gemessenen Druckänderungen waren auch viel niedriger als ursprünglich angenommen, und die Endergebnisse deuten an, daß nachfolgende Reaktionsbehälter viel leichter und weniger robust sein können, als der letzte Prototyp.

#### Die Gesamtzusammenfassung der Versuchsarbeit

Bis heute sind mehr als 150 Bücher in Prototypbehälter behandelt

worden; die allgemeinen Schlußfolgerungen sind unten zusammengefasst:

- 1) Excellente Polymergewinne in den Büchern, aber weniger im Behälter.
- 2) Die Verteilung von Monomeren und sonstigen Polymeren zwischen den Büchern ist gleichmäßig.
- 3) Innerhalb der einzelnen Bücher (von Seite zu Seite) scheint die Verteilung sehr gut, ebenso die Verteilung auf den einzelnen Seiten.
- 4) Es sind nur sehr geringe Mengen restlicher Monomere beobachtet worden. Versuche, sie unter Vacuum zu beseitigen hatten den Erfolg, daß überwiegend freies Wasser abgezogen wurde.
- 5) Verstärkung sind gut und ähnlich denen der Laborskala.
- 6) Die Verwendung der Prototypbehälter geben zufriedenstellende Ergebnisse, und es liegen keine unvorhersehbaren Probleme in der Handhabung vor.
- 7) Das Wandern von Rhodaminfarben, von denen schon bekannt ist, daß sie bei Anwesenheit von Lösungsmittel und Monomeren teilweise mobil sind, ist durch die Verwendung besonderer Trennstoffe kontrolliert worden.
- 8) Drucktoner, insbesondere Reflex- und Viktoriablauf, die für Textdruck benutzt werden, zeigten keine Anzeichen einer Wanderung.
- 9) Schwarzweißbilder in den Bänden zeigten auch keine Beschädigungseffekte.
- 10) Genähte Bindungen scheinen unbeschädigt.

## Behandelte Papier und Konservierungstechniken

Es wurde für unbedingt notwendig gehalten, damit zu beginnen, daß Verhalten von behandeltem Papier bei den grundlegenden Konservierungsbereichen zu bewerten, um zu erfahren ob wesentliche Unterschiede sichtbar waren. Hierzu nahm man zwei Taschenbücher, von denen das eine mit dem Tropfcopolymerisationsvorgang schon behandelt worden war, das andere blieb als Kontrolle unbehandelt. Die folgenden vielsprechenden Ergebnisse sind erreicht worden, weitere Proben werden später folgen.

1. Behandelte und unbehandelte Blätter wurden gewaschen und wässrig mit Magnesiumbikarbonat entsäuert. Mit pH-Werten von jeweils 8.6 und 8.7 wurde zufriedenstellend gearbeitet.
2. Behandelte und unbehandelte Blätter wurden mit Methylmagnesiumkarbonat erfolgreich bei pH-Werten von 8.2 und 8.4 durch Sprühen entsäuert.
3. Behandelte und unbehandelte Proben konnten erfolgreich mit traditionellen Methoden mit Gewebe-, Weizen- und Stärkekleister repariert werden, wobei die Reparaturen fest an beiden Papierarten klebten.
4. Behandelte und unbehandelte Blätter konnten mit 10 gsm Gewebe, beschichtet mit Paraloid- und Texicrylklebstoffen, erfolgreich laminiert werden, ohne daß das Aussehen der zwei Papiersorten geändert wurde.
5. Behandelte und unbehandelte Blätter wurden mit wasserhaltigen und

nicht wasserhaltigen Methoden entsäuert (wie oben) und dann einem Schnellalterungstest in einem Feuchtigkeitsofen bei 65°C 59 RH (relative Feuchtigkeit) für 840 Stunden ausgesetzt. Obwohl eine geringe Verminderung in den pH-Werten nach dieser Zeit stattfand, war die Verminderung wesentlich weniger in den behandelten Blättern, als in den Unbehandelten.

6. Behandelte und unbehandelte Blätter wurden einem Schnellalterungstest in einem Feuchtigkeitsofen bei 65°C und 59 RH für 840 Stunden ausgesetzt und die Falzfestigkeit vorher und nachher geprüft. In den unbehandelten Blättern fiel die Falzfestigkeit bei 40% der Blätter, die mit dem Copolymerisationsverfahren behandelt waren, fanden nach 840 Stunden jedoch keine Verminderungen in der Falzfestigkeit statt.

The British Library

June 1987

#### Fußnoten

- (1) Burstall, M.L., C.C. Mollett & C.E. Butler 1984 "Graft polymerisation as a method of preserving: Problems and potentials" IIC Conference, Paris, September, pp 60-63.