

Alterung von Papier

Autor(en): **Fischer, René**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **71 (1993)**

Heft 6

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-875510>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Alterung von Papier

René FISCHER, Bern

1 Einleitung

11 Geschichte

Die Papierherstellung hatte sich seit der Erfindung in China – rund 300 Jahre v. Chr. – bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts nur wenig verändert. Die traditionell handgeschöpften Papiere bestanden damals aus sogenannten Hadern, d.h. Fasern von Reis, Hanf, Flachs, Leinen und Baumwolle. Hadernpapier war ein handwerklich aufwendig hergestelltes, teures Produkt und wurde in erster Linie für die Abschrift der Bibel, für Verwaltungsangelegenheiten, für den offiziellen Schriftverkehr, archivarische Aufzeichnungen und später für den Buchdruck eingesetzt. Die verfahrenstechnisch bedingten geringen Produktionskapazitäten entsprachen dem niedrigen Bedarf der früheren Zeit. Die geringe Nachfrage verzögerte die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren und alternativer Faserquellen bis in die späte Renaissance.

Im 19. Jahrhundert beschleunigte sich der wissenschaftliche, technische und kulturelle Fortschritt. Damit verbunden war auch ein Aufblühen des Handels. Papiere wurden in immer grösserer Menge für Zeitungen, Tapeten, Zigaretten, als Verpackungsmaterial, Isolation, aber auch als Hygieneartikel (Toilettenpapier) benötigt. Die bekannten Faserrohstoffe und Verfahren reichten bei weitem nicht mehr aus.

Die Erfindung des Chlorbleichverfahrens zur Aufhellung farbiger Pflanzenfasern durch *MacIntosh* 1799 erhöhte die Verfügbarkeit von geeigneten Fasern für die Papierherstellung beträchtlich.

Moritz F. Illig ermöglichte mit seiner 1806 beschriebenen Erfindung zur Harz-Alaun-Leimung von Papier in der Masse die Abkehr vom traditionellen Verfahren der nachträglichen Leimung. Diese Entwicklung legte den Grundstein zur maschinellen Papierherstellung.

Den Durchbruch brachte die Erfindung der Holzschliffherzeugung durch *F. C. Keller* im Jahr 1844. Seitdem kann Holz als preiswerter, frei verfügbarer Faserrohstoff in der Papierherstellung eingesetzt werden. Ebenfalls ausgehend von Holz als Faserlieferant folgte von 1854 an die Entwicklung der chemischen Zellstoffproduktion nach dem *Soda-*, dem *Sulfit-* und dem *Sulfatverfahren*.

Bis zum Ende des 2. Weltkrieges herrschte die Ansicht, nur Nadelholz sei für die Papierherstellung geeignet [1]. Seit etwa 1945 sind auch Laubhölzer, insbesondere für die Herstellung von Papieren aus Halbzellstoff, verwendet worden. Halbzellstoffe ermöglichen hohe Faserausbeuten (60 bis 90 %) und sind damit von grossem wirtschaftlichem Interesse.

Aus drucktechnischen Gründen tauchten von etwa 1870 an erstmals gestrichene Papiere auf dem Markt auf. Darunter versteht man Papiere, deren Oberflächen durch eine «Spachtelmasse» ausgeebnet wurden. Dies

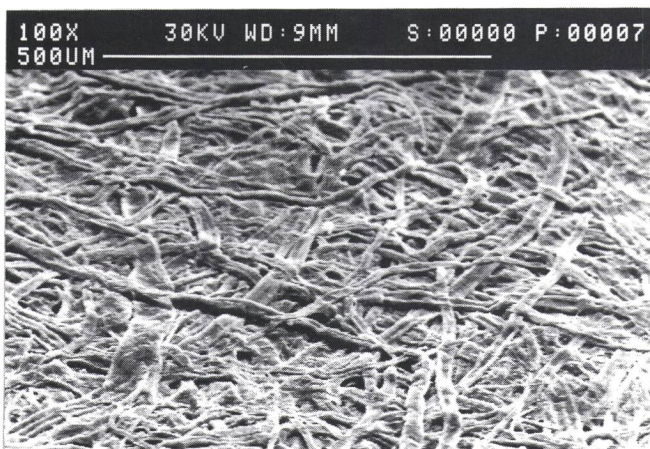


Fig. 1 Oberfläche eines ungestrichenen Papiers (Briefpapier) unter dem Rasterelektronen-Mikroskop (REM)



Fig. 2 Oberfläche eines gestrichenen Papiers (Zeitschriftenpapier) unter dem Rasterelektronen-Mikroskop

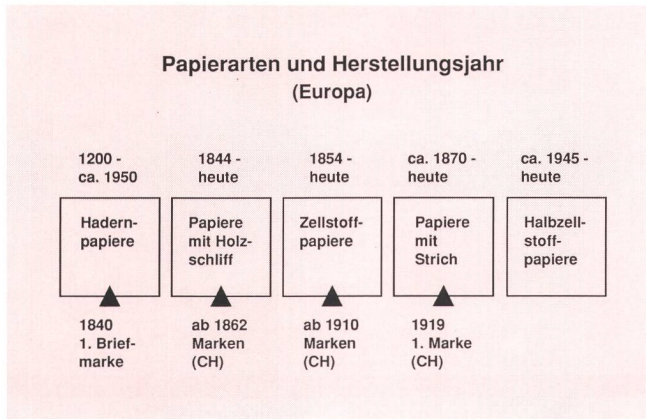


Fig. 3 Art und Herstellungsjahr verschiedener Papiere

ermöglicht eine bessere Wiedergabe von Bildern und Fotos. Die Figuren 1 und 2 zeigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von zwei unterschiedlichen Papieren. Während die Oberfläche eines ungestrichenen Papiers (Zeitungspapier, Briefpapier usw.) aus einem unebenen Geflecht von Papierfasern besteht, sind die Fasern der gestrichenen Papiere (für Zeitschriften, Bildbände, Kataloge usw.) unter dem Papierstrich kaum mehr erkennbar.

In den Figuren 3 und 4 sind verschiedene Papierarten sowie deren Aufbau im Querschnitt aufgeführt.

12 Benützbarkeit älterer Bücher und Schriften

In den Bibliotheken und Archiven sind die jüngeren Sammelbestände von einem stetigen Zerfall bedroht. Teile der Sammlungen an Büchern, Zeitschriften, Manuskripten, Zeichnungen, Karten und anderen Dokumenten aus der Zeit nach Mitte des 19. Jahrhunderts sind bereits verloren oder so stark geschädigt, dass sie nicht mehr benützt werden können.

Der Grund ist vor allem in der geringen Alterungsbeständigkeit der Papiere des Industriezeitalters zu finden. Daneben spielen aber auch Faktoren wie Verschleiss durch Benützung, unsachgemässe Behandlung sowie ungünstige Aufbewahrungsbedingungen eine mitentscheidende Rolle.

Die nach Mitte des 19. Jahrhunderts eingeführte maschinelle Papierherstellung hinterlässt Spuren von Säure und säurebildenden Substanzen im Papier, die mit der Zeit zu einem Abbau des Fasergerüsts und damit zu einem Festigkeitsverlust des Papiers führen.

Im Rahmen einer 1988 erstmals durchgeführten Erhebung des Deutschen Bibliotheksinstitutes konnte ein repräsentatives Bild der Schadenhäufigkeit von den grossen Bibliotheken der Bundesrepublik Deutschland erhalten werden [2]. Nach den vorliegenden Umfrageergebnissen müssen im Mittel etwa 12 % der Sammlungen in die Kategorie «nicht mehr benützbar» eingeordnet werden. Der Umfang der Schäden variiert je nach Art und Alter der Sammlungen. Von den verhältnismässig jungen Beständen der Deutschen Bibliothek (seit 1945) sind «erst» 3 % in einem bedenklichen Zustand. Bei der

Bayerischen Staatsbibliothek, die umfangreiche Sammlungen aus der Zeit ab 1850 besitzt, zeigte sich das ganze Ausmass der Schäden erst im Zuge der Bestandsaufnahme: Bereits über 30 % der Werke gelten heute als unbenützbar.

Zur Beurteilung des Zustands eines Buches gibt es allerdings noch keine einheitlichen Normen oder Vorschriften. Die Bücher wurden im Rahmen der Bestandsaufnahme nach folgender Regel beurteilt: Ein Buch muss dann als gefährdet eingestuft werden, wenn die Ecke eines Blattes nach dreimaligem Falzen bricht. Ein weiteres Ausleihen derart brüchiger Bücher wird für sehr bedenklich gehalten, da selbst bei normaler Handhabung eine Zerstörung des Werkes zu befürchten ist.

Die Verluste und Schäden sind heute schon recht hoch, und ein Ende des Zerfallsprozesses ist nicht in Sicht. Im Gegenteil, Bibliothekare und Restauratoren sehen sich ständig zunehmenden Schäden gegenüber (Beispiele siehe Fig. 5 und 6).

13 Ursachen der beschleunigten Alterung

Während jahrhundert- und sogar jahrtausendealte Schriftstücke noch heute im Originalzustand erhalten und benützbar sind, sind es gerade die «modernen» Papiere, die beschleunigt altern. Hierfür verantwortlich sind in erster Linie zwei Faktoren:

- Die Harz-Alaun-Leimung sowie die überwiegend im sauren Bereich ablaufenden Produktionsverfahren [3]. Die hydrolytische Zersetzung des Alaun (Aluminiumsulfat) mit Wasser bzw. Feuchte ist ein langsam ablaufender Prozess, der durch Freisetzung von Sulfationen zur Bildung von Schwefelsäure und freien Wasserstoffionen im Papier führt. Der Säuregehalt des Papiers kann je nach Zusammensetzung und Alter durchaus Werte von pH 4 bis 6 erreichen (pH 0 = stark sauer, pH 7 = neutral, pH 14 = basisch).
- Der Ersatz der hochwertigen Papierrohstoffe Baumwolle, Leinen usw. (Hadern-Papiere) durch Holzschliff, Halbzellstoff und Zellstoff. Die verschiedenen Fasern unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Kettenlänge (Cellulosepolymerisationsgrad). Beim Holzschliff, Zell-

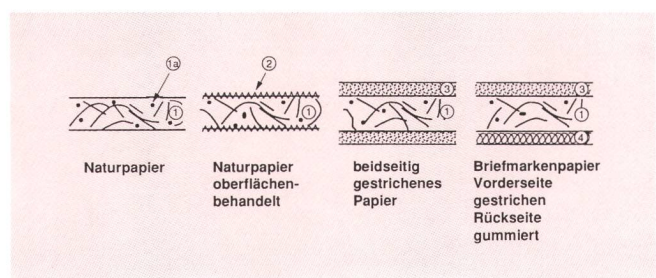
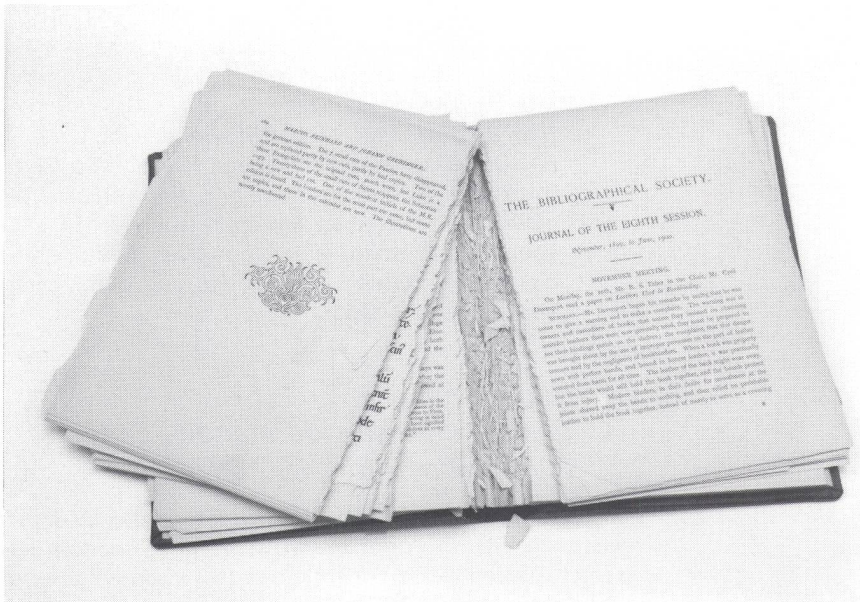


Fig. 4 Vereinfachter Querschnitt durch verschiedene unbedruckte Papiere (Papierdicke = etwa 0,1 mm)

- 1 Papierfasern (Hadern, Zellstoff, Halbzellstoff, Holzschliff)
- 1a Füllstoffe (Kaolin, Gips, neuerdings auch Kalk)
- 2 Imprägnierung (Stärke usw.)
- 3 Strich (früher natürliche, heute synthetische Bindemittel mit hohem Füllstoffgehalt)
- 4 Klebstoffe (früher natürliche wie Gummi arabicum und Stärke, heute vermehrt synthetische Polymere)

Fig. 5 Buch aus dem Schweizerischen Bundesarchiv (Jahrgang 1900)



stoff und Halbzellstoff sind die Fasern kürzer als bei den Hadern, was zu geringeren Papierfestigkeiten führt. Da Holzschliff zudem beträchtliche Mengen Lignin enthält, altern derartige Papiere besonders schnell.

Beschleunigt wird die Säurebildung und gleichzeitig auch die Alterung des Papiers durch ungünstige Aufbewahrungsbedingungen, wie zu hohe Lufttemperatur und -feuchte, Schwankungen des Raumklimas sowie Luftverunreinigungen.

Im Papier selbst spielen sich während der Alterung folgende Reaktionen ab:

- Abbau der Cellulose- und Hemicelluloseketten (= Zerfall)
- Bildung neuer Strukturen durch Vernetzung (= Versprödung)

Die Kombination beider Vorgänge führt dazu, dass das Papier seine Festigkeit verliert, brüchig wird und schliesslich bei der geringsten Belastung reisst.

2 Methoden zur Bestimmung des Alterungsverhaltens

Zurzeit gibt es keine einheitlichen Normen oder Vorschriften zur Beurteilung des Alterungsverhaltens von Papier. In einer Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Bundespost und den Schweizerischen PTT ging es unter anderem darum festzustellen, welche Prüfmethode zur Abschätzung des Alterungsverhaltens von Briefmarkenpapieren aussagekräftig sind. Aufgrund dieser Arbeit stehen zwei mechanische und eine chemische Prüfung zur Diskussion. Bei den Festigkeitsmessungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich bei der Papierherstellung in der Laufrichtung der Papiermaschine andere Festigkeiten ergeben als quer dazu. Messungen müssen demzufolge in beiden Papierrichtungen durchgeführt werden. Es wird über zehn Messungen gemittelt, um zum Messwert zu gelangen.

21 Bestimmung der Bruchdehnung nach Bansa/Hofer (B/H)

Unter der Bruchlast versteht man die im Zugversuch im Augenblick des Papierbruchs gemessene Kraft. Die Bruchdehnung gibt das Verhältnis aus der Länge der Probe beim Bruch und der ursprünglichen freien Einspannlänge wieder. Bei der Bestimmung der Bruchdehnung B/H [4, 5] handelt es sich ebenfalls um die Messung der Bruchdehnung, jedoch nach vorgängiger, einmaliger Falzung. Die Idee für diese Prüfung dürfte von Beobachtungen abgeleitet worden sein, wie sie in Figur 6 zu sehen sind. Die Risse im Faltbrief befinden sich vorwiegend an Falzstellen. Derartige «Sollbruchstellen» sind für Festigkeitsuntersuchungen besonders gut geeignet. Für die exakt reproduzierbare Falzung wird ein spezielles Falzgerät benötigt. Es besteht aus einer schiefen Ebene, die mit der Horizontalen einen Winkel von 20° bildet. Über sie rollt die Falzwalze mit einer Masse von 500 g ab und falzt nach einer Rollstrecke von genau 30 cm das Papier durch Überrollen. Die Papierspannung ist dabei so ausgebildet, dass keinerlei Vorknicken der

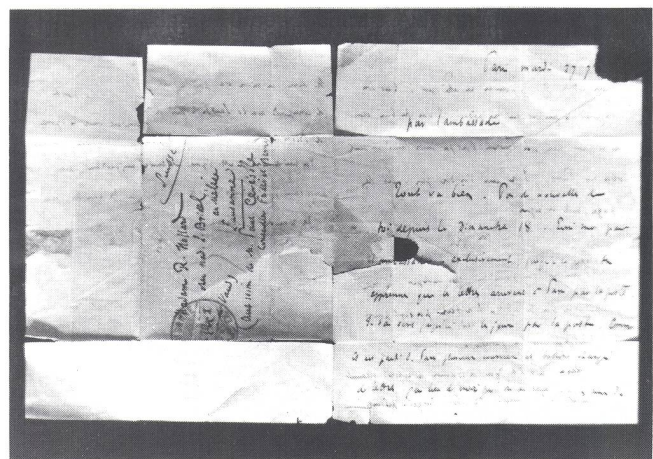


Fig. 6 Teilweise restaurierter Faltbrief aus dünnem Papier (Ballonpost, Paris 1870/71)

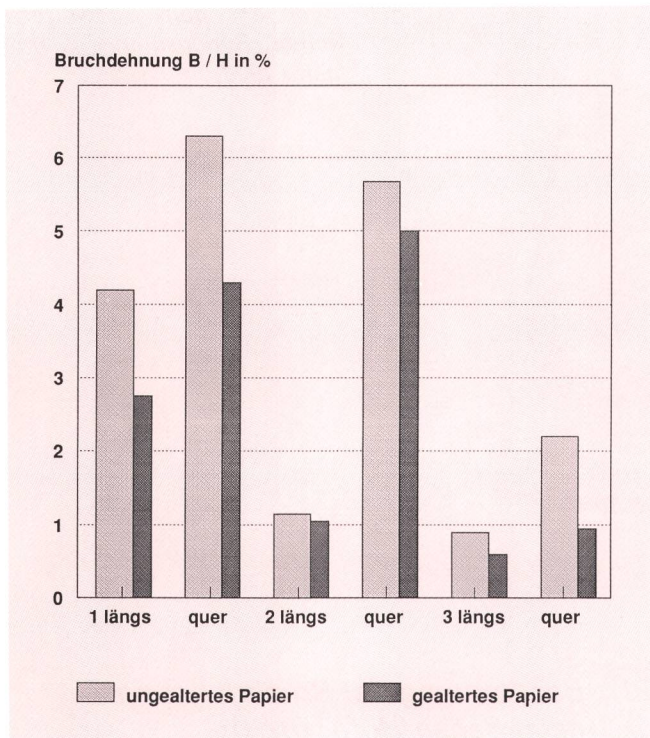


Fig. 7 Ungestrichene Papiere vor und nach 24 Tagen beschleunigter Alterung bei 80 °C und 65 % relativer Feuchtigkeit

- 1 Hadernpapier, Stoffklasse 1, 90g/m²
- 2 Zellstoffpapier, Stoffklasse 3, 80g/m²
- 3 Holzschliffpapier, Stoffklasse 5, 80g/m²

Papierstreifen erfolgt. Die Belastung beim Falzen beträgt 434 g.

Die Methode wurde bis heute in keiner Norm berücksichtigt, erlaubt aber differenzierte Aussagen bezüglich des Zersprödungsgrades von Papieren und ist besonders für gestrichene und/oder gummierte Papiere aufschlussreich.

211 Messbeispiele

a) Ungestrichene Papiere

In Fig. 7 sind drei verschiedene Papiere aufgeführt. Das Hadernpapier zeigt den geringsten Unterschied zwischen der Bruchdehnung B/H in der Längs- und Querrichtung zum Papierlauf. Im Neuzustand sind in beiden Richtungen sehr hohe Werte (> 4) messbar. Nach 24 Tagen beschleunigter Alterung (80 °C und 65 % F_{rel}) sind diese immer noch hoch. Das Zellstoffpapier enthält 2 % Kalk. Dieser vermag Säuren, die sich im Verlaufe der Zeit im Papier bilden, zu neutralisieren. Kalk wirkt dadurch als Alterungsbremse. Die geringe Abnahme der Bruchdehnung B/H während der Alterung (7 bzw. 12 %) bestätigt diese Bremswirkung. Das dritte Papier weist einen sauren pH-Wert auf und enthält 33 % Holzschliff. Die schon im Neuzustand geringen Bruchdehnungswerte sinken während der beschleunigten Alterung in einen kritischen Bereich ab.

b) Briefmarkenpapiere

Interessant ist ein Vergleich der Bruchdehnungswerte ungummierter, gummierter sowie gummierter und anschliessend gewässertes Papier (Fig. 8). Durch den Klebstoff wird das Papier steifer. Gewässerte und zwischen Fließblättern getrocknete Briefmarkenpapiere sind elastischer geworden. Offenbar hat das Trocknen in entspanntem Zustand einen positiven Einfluss auf die Verformbarkeit des Papiers und damit auch auf die Lebensdauer.

22 Bestimmung des Durchreisswiderstandes Elmendorf (DRW Elmendorf, ISO 1974)

Zur Bestimmung des Durchreisswiderstandes (Weiterreissfestigkeit) wird der *Durchreissprüfer Elmendorf* eingesetzt. Dieses Gerät besitzt einen festen und einen beweglichen Teil (Pendelplatte). Vor der Messung wird das Papier mit einem Einschnitt versehen. Eine der entstehenden Laschen befestigt man am statischen, die andere am beweglichen Geräteteil. Das Papier wird anschliessend durch den Schwung des Pendels zerrissen.

221 Messbeispiele einseitig gestrichene Papiere

Die in Fig. 9 aufgeführten Papiere unterscheiden sich bezüglich der Strichmenge und Zusammensetzung

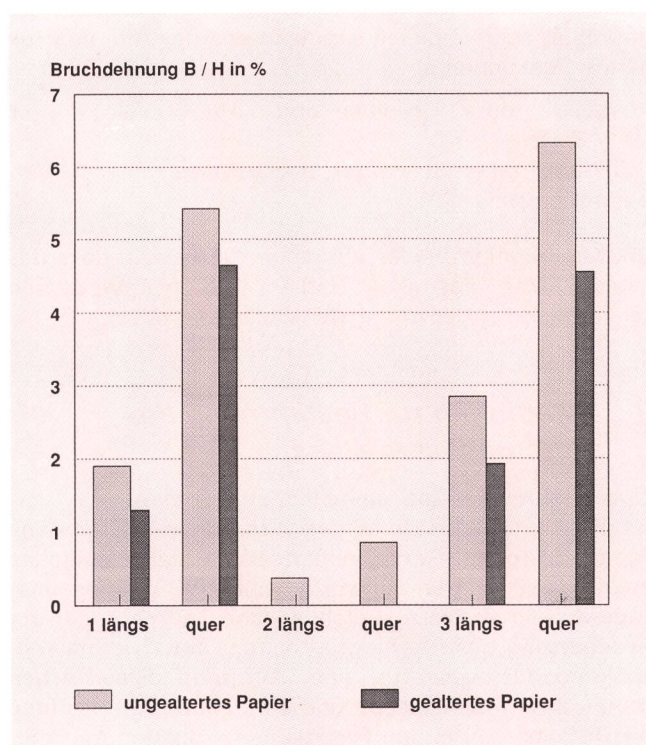


Fig. 8 Ungestrichenes Briefmarkenpapier vor und nach 24 Tagen beschleunigter Alterung bei 80 °C und 65 % relativer Feuchtigkeit

- 1 Ungummiertes Papier
- 2 Gummiertes Papier
- 3 Gewässertes Papier

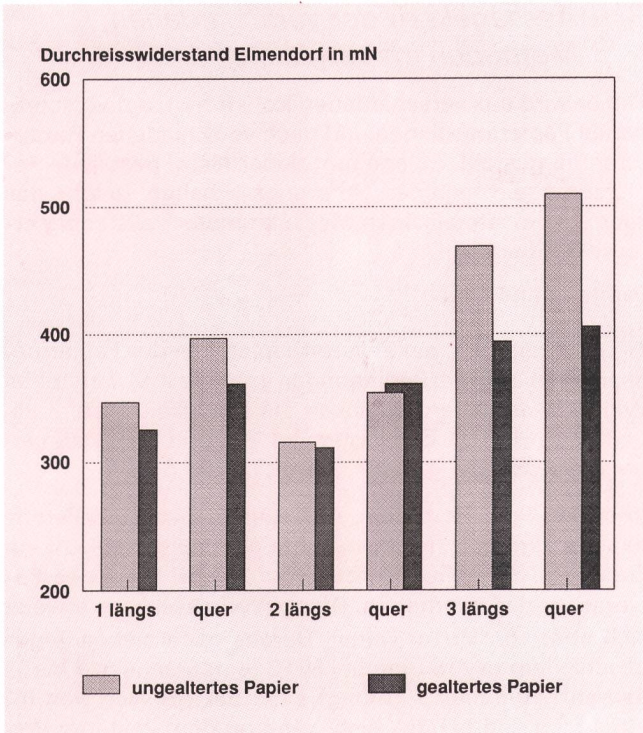


Fig. 9 Einseitig gestrichene Papiere vor und nach 24 Tagen beschleunigter Alterung bei 80 °C und 65 % relativer Feuchtigkeit

- 1 Einseitig einfach gestrichenes Papier
- 2 Einseitig doppelt gestrichenes Papier
- 3 Einseitig einfach gestrichenes Papier anderer Rezeptur

deutlich. Dies kommt auch in den Festigkeiten (312 bis $512 \cdot 10^{-3} \text{N}$) und den Festigkeitsverlusten nach der Alterung (0 bis 19 %) zum Ausdruck.

23 Bestimmung des pH-Profiles

Die Bestimmung des pH-Wertes nach DIN 53124 dient der Feststellung der Wasserstoffionen-Konzentration (Säurestärke) des wässrigen Auszugs von Papieren. Da der Papierstrich, der Klebstoff von Briefmarkenpapieren oder andere Papierzusätze den interessierenden Faser-pH-Wert stark verfälschen können, darf man den DIN-Messwert nur mit Vorsicht interpretieren. Die hier vorgestellte pH-Profilmethode erlaubt differenziertere Aussagen.

Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung der Oberflächen-pH-Werte von ungespaltenen und gespaltenen Papieren. Als Elektrode eignet sich eine kombinierte pH-Elektrode mit flacher Membran (z. B. Philips, C 520-8) am besten. Dank der Membranfläche von nur $0,01 \text{ cm}^2$ sind Messungen an kleinsten Papierflächen möglich. Die Proben werden direkt oder auf doppelseitigem Klebband im Format von etwa $5 \times 5 \text{ mm}$ aufgeklebt und in einem Glasgefäß unter Schutzgas (N_2 nach Entfernung von CO_2 mit Natronkalk) gehalten. Nach Zugabe von $0,02 \text{ ml}$ CO_2 -freiem, doppelt destilliertem Wasser aus einer Einwegspritze wird das Wasser mit der Elektrode auf der Papieroberfläche verstrichen. Der Messwert ist nach 30 bis 60 Sekunden stabil. Zur Spaltung des Papiers wird ein Selbstklebeband um den zu prüfenden Papierfetzen gelegt und stark angepresst. Nach dem Auseinander-

reißen der beiden Enden des Klebebandes liegt das Papier mit den Innenseiten nach aussen da.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist im unteren Bereich (pH kleiner als 5,5) besser und liegt bei 0,1 bis 0,2 pH-Einheiten. Bei höheren pH-Werten sind Differenzen bis zu 0,4 pH-Einheiten möglich.

Vorteile der Methode:

Es lassen sich pH-Werte auf der Oberfläche, aber auch im Innern von Papieren bestimmen. Der pH-Wert kann somit sehr lokal im Papierstrich, in den Papierfasern oder im Klebstoff eines Briefmarkenpapiers erfasst werden. Überlagerungen des wahren pH-Wertes durch Fremdeinflüsse sind auf ein Minimum reduziert.

Nachteile der Methode:

Wie die beiden andern vorgestellten Verfahren, ist auch diese Prüfung nicht zerstörungsfrei. Zudem erfordert die Bestimmung Erfahrung bei der pH-Messung in ungepufferten Systemen.

231 Messbeispiele

a)

Papiere mit und ohne Strich

Figur 10 zeigt vier verschiedene, 1989 hergestellte Papiere. Besonders deutlich unterscheiden sich gestrichene und ungestrichene Papiere im pH-Wert der Vorderseite. Die ungestrichenen Papiere sind leicht sauer, die gestrichenen Papiere deutlich basisch. Die Papiere ohne Strich weisen im Papierinnern praktisch dieselben pH-Werte auf wie auf ihren Oberflächen.

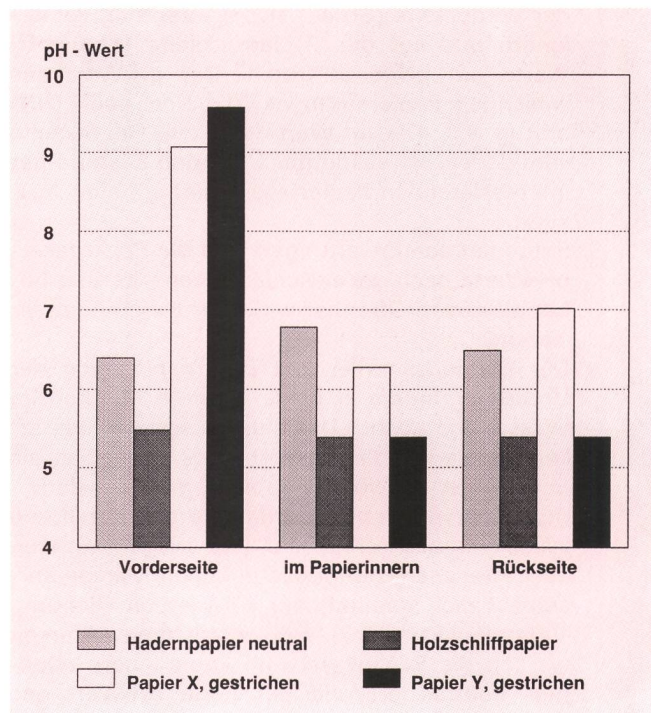


Fig. 10 pH-Profil von zwei ungestrichenen und zwei einseitig gestrichenen Papieren (Herstellungsjahr 1989)

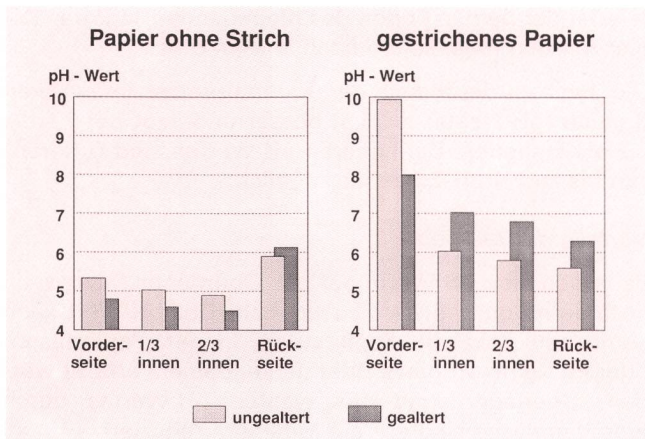


Fig. 11 pH-Profil eines ungestrichenen und eines gestrichenen Briefmarkenpapiers, vor und nach 24 Tagen beschleunigter Alterung bei 80 °C und 65 % relativer Feuchtigkeit

b) Briefmarkenpapiere

Figur 11 zeigt das pH-Profil eines ungestrichenen und eines gestrichenen Papiers. Das ungestrichene, 1984 hergestellte Briefmarkenpapier weist im Innern den tiefsten pH-Wert auf (4,9). Auf der Papieroberfläche (Vorderseite) ist der pH-Wert leicht erhöht. Da es sich um ein rückseitig gummiertes Briefmarkenpapier handelt, sind die pH-Werte der Vorder- und Rückseite nicht identisch. Wird dieses Papier beschleunigt gealtert, so sinken die Papierfaser-pH-Werte, während der Wert im rückseitig vorhandenen Klebstoff leicht ansteigt. Ganz anders sieht die Situation beim gestrichenen Briefmarkenpapier (Kreidepapier) aus. Hier fällt der hohe pH-Wert der Vorderseite (Strich) auf, während im Papierinnern und auf der Papierrückseite (Klebstoff) Werte um pH 6 auftreten. Der pH-Wert des wässrigen Papierausgusses (pH-Wert nach DIN) betrug 8,8. Dieser Wert wird zur Hauptsache vom Strich-pH bestimmt. Über den Zustand der interessierenden Papierfasern gibt er keine Auskunft.

Entgegen den Erwartungen sind die Papierfaser-pH-Werte nach der beschleunigten Alterung höher als zuvor. Offenbar wirkt der Strich neutralisierend.

Der Markensammler löst Briefmarken von der Unterlage, indem er diese mehrere Minuten im Wasser eintaucht. Dass gewässerte Briefmarkenpapiere ein anderes pH-Profil aufweisen als gummierte, neuwertige Papiere, geht aus der Figur 12 hervor. Unbeabsichtigt werden durch den Waschvorgang schädliche, papiereigene Säuren ausgewaschen. Bei ungestrichenen Marken verschiebt sich dadurch der pH-Wert in Richtung Neutralpunkt (pH 7). Bei gestrichenen Marken werden die Papierfasern im Papierinnern ebenfalls neutralisiert und der hohe pH-Wert des Strichs sinkt. Durch den im Leitungswasser vorhandenen Kalk bringt man zudem eine minimale alkalische Reserve in die Papiere ein, die den Alterungsprozess verzögert.

3 Aussagekraft der verschiedenen Methoden im Vergleich

Papier wird aus verschiedenen Rohstoffen, auf verschiedenen Papiermaschinen und nach verschiedenen Rezepturen hergestellt. Es erstaunt daher nicht, dass jede Papiersorte ein eigenes Alterungsverhalten zeigt, das kaum mit einem einzigen Messparameter vollständig erfasst werden kann.

Papiere ohne Strich:

Figur 13 zeigt u.a. ein Zellstoffpapier, das der Papiermacher unter sauren Bedingungen (pH etwa 5) herstellte. Während der Alterung sinken die Festigkeiten stark ab, und der pH-Wert der Fasern im Papierinnern stagniert bei etwa pH 4,2.

In dieser Figur ist zudem ein pseudoneutrales Zellstoffpapier aufgeführt. Hier versuchte der Papierfabrikant am Ende des Herstellungsprozesses den pH-Wert des Papiers wieder zu erhöhen. Diese «Verbesserung» erweist sich aber von kurzer Dauer. Bereits nach sieben Tagen beschleunigter Alterung bei 80 °C (entsprechend 1 bis 15 Jahren natürlicher Alterung) sinkt der pH-Wert von 6,2 auf 4,5 ab und pendelt sich während dem weiteren Verlauf der Alterung zwischen 4,5 und 4 ein. Der starke Rückgang der Bruchdehnung und des Durchreißwiderstandes Elmendorf verläuft ungebremst.

Figur 13 zeigt ferner ein neutral, d.h. ohne Einsatz von Harz-Alaun hergestelltes Hadernpapier. Der hohe Ausgangs-pH-Wert (6,8) verringert sich nur langsam. Der Rückgang der Festigkeiten verläuft parallel zum pH-Wert.

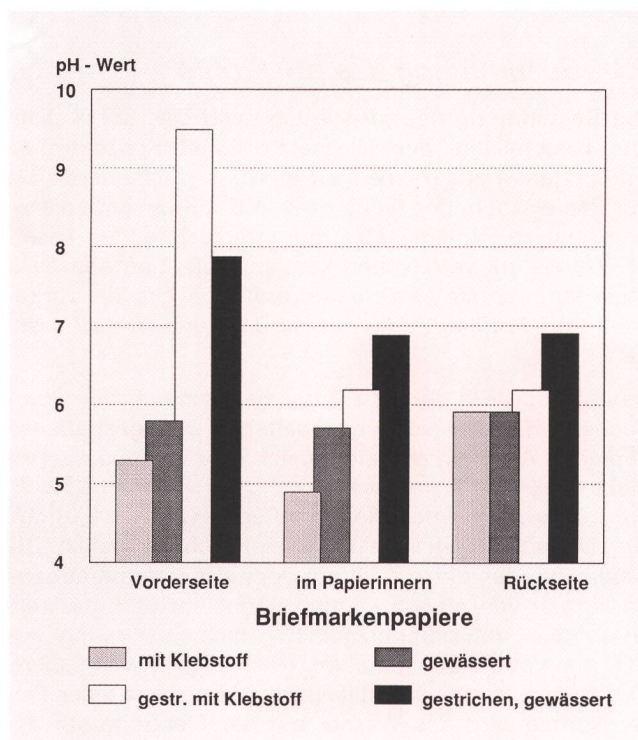


Fig. 12 pH-Profil eines ungestrichenen und eines gestrichenen Briefmarkenpapiers, vor und nach dem Wässern, d.h. mit und ohne Gummierung

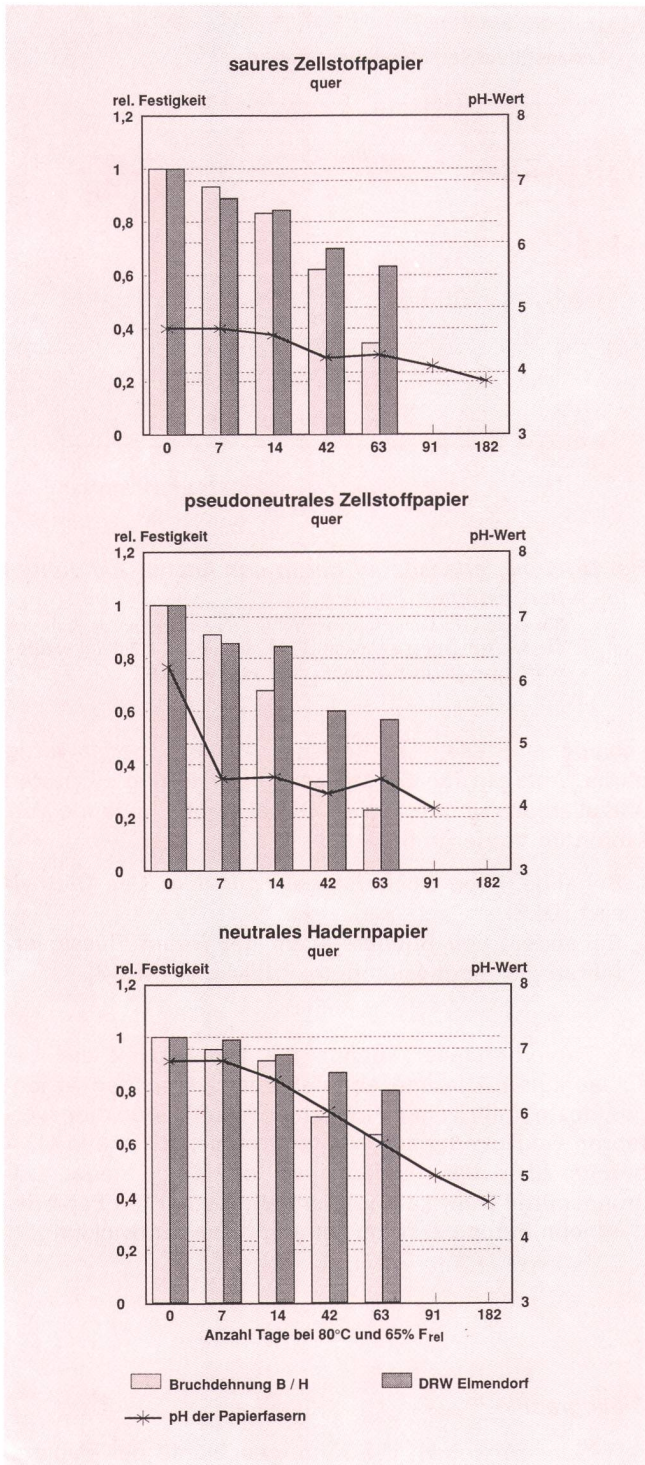


Fig. 13 Alterungsverlauf eines sauren, ungestrichenen Zellstoffpapiers, eines pseudoneutralen, ungestrichenen Zellstoffpapiers und eines neutralen, ungestrichenen Hadernpapiers/Vergleich von drei verschiedenen Messmethoden Festigkeiten vor der Alterung = 1

Trotz den drei unterschiedlichen Papieren lassen sich folgende Gemeinsamkeiten festhalten:

- Jedes Absinken des pH-Wertes ist mit einem Festigkeitsverlust des Papiers verbunden.
- Bei pH-Werten kleiner als 5 ist ein deutlicher Festigkeitsverlust feststellbar.

Die Bestimmung des pH-Wertes nach Kapitel 23 liefert somit einen wichtigen Anhaltspunkt bezüglich des Alterungsverhaltens eines ungestrichenen Papiers. Festigkeitswerte können daraus jedoch nicht abgeleitet werden. Hierzu wären Festigkeitsprüfungen nach Kapitel 21, 22 usw. erforderlich. Diese Prüfungen sind aber nicht zerstörungsfrei und benötigen mehr Papier als bei Briefmarken normalerweise zur Verfügung steht.

Gestrichene Papiere:

Der Aufbau gestrichener Papiere ist sehr unterschiedlich. Es gibt unter anderem einseitig, einseitig doppelt und beidseitig gestrichene Papiere. Die Strichzusammensetzung, d.h. die Art und Menge des Füllstoffes, des Bindemittels usw. unterscheiden sich ebenfalls stark voneinander. Aus dieser Vielzahl von Möglichkeiten sind ein einseitig gestrichenes und ein einseitig doppelt gestrichenes Papier herausgegriffen worden (Fig. 14). Beide Papierstriche haben pH-Werte grösser als 9, un-

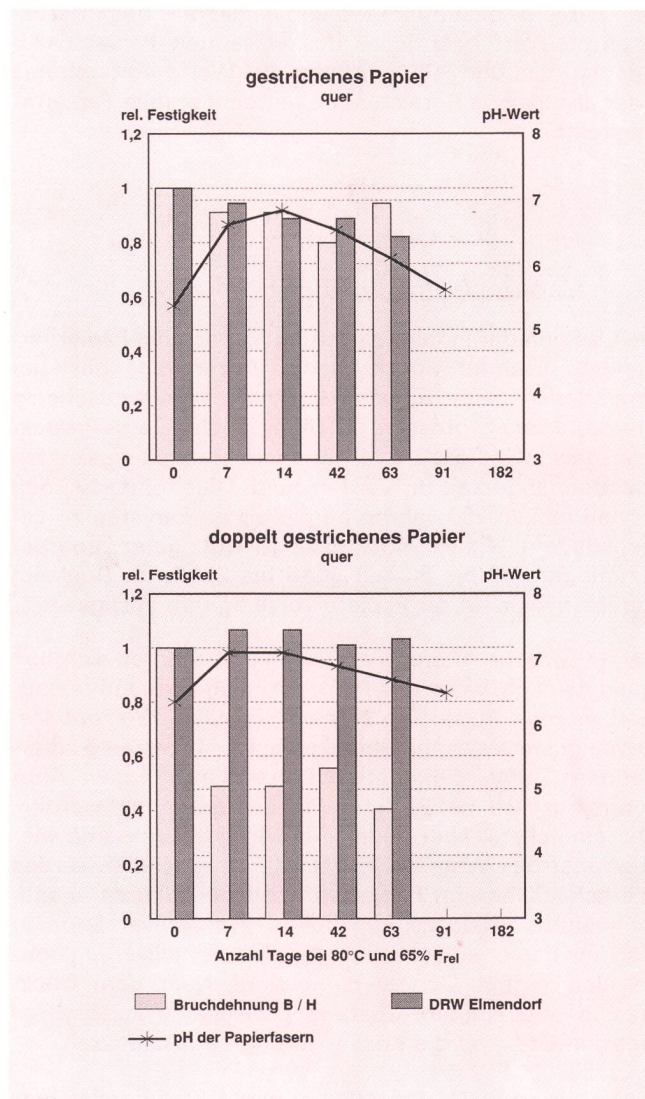


Fig. 14 Alterungsverlauf eines einseitig und eines einseitig doppelt gestrichenen Papiers/Vergleich von drei verschiedenen Messmethoden Festigkeiten vor der Alterung = 1
pH-Werte der Fasern im Papierinnern

terscheiden sich aber sowohl in der Dicke als auch in der Zusammensetzung.

Im Gegensatz zu den ungestrichenen Papieren steigt der pH-Wert dieser Papiere während der Alterung vorerst an. Ursache hierfür ist der heute übliche, stark alkalische Papierstrich (Fig. 12), der in der Anfangsphase im Papier vorhandene Säuren (Harz/Alaun wird zu Schwefelsäure) neutralisiert. Diese Wirkung erschöpft sich, und der pH-Wert sinkt. Von dieser Verzögerung im pH-Abfall sind auch die Papierfestigkeiten, insbesondere der Durchreisswiderstand Elmendorf, betroffen. Bei der Bruchdehnung nach einer Falzung zeigt sich beim einseitig doppelt gestrichenen Papier in der Querrichtung ein starker Rückgang der Dehnung. Die dicke Strichschicht führt hier zu einer Versteifung.

Bei gestrichenen Papieren sind die Messwerte wesentlich schwerer interpretierbar. Will man den pH-Wert als Massstab für die Alterung herbeiziehen, so ist dies nur erlaubt, wenn dieser nach Kapitel 23 bestimmt wurde, d. h. der Wert der Papierfasern im Innern des gestrichenen Papieres bestimmt wird und keinesfalls der Oberflächen-pH-Wert oder jener des wässrigen Papierauszuges. Ist dies der Fall, so deuten pH-Werte im neutralen oder alkalischen Bereich auf eine recht stabile Papierfestigkeit hin.

4 Schlussbetrachtungen

Seit Beginn der Industrialisierung hat sich die Papierherstellung rasch entwickelt. Dies hatte zur Folge, dass der Papierlebensdauer zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Immer grössere Mengen, schnellere Produktionsgeschwindigkeit und geringere Herstellungskosten standen lange Zeit im Vordergrund. Dies führte bei den in den letzten 200 Jahren hergestellten Papieren zu Lebensdauern, wie sie Fig. 15 zeigt. Trotz guter Lagerbedingungen (30 bis 60 % F_{rel} , 15 bis 25 °C, im Dunkeln) verlieren viele dieser Papiere vorzeitig ihre Festigkeit.

Leider wird die Alterung erst nach Jahrzehnten sichtbar, dann nämlich, wenn das Papier brüchig wird und restauriert werden muss. Die hier vorgestellte *pH-Profil-Methode* gestattet es, gefährdete Papiere rechtzeitig zu erkennen. Durch die richtige Behandlung können Alterungsprozesse gefährdeter Papiere gebremst werden. Die einfachste, aber leider nur begrenzt wirksame Methode ist das Wässern einzelner Blätter. Dabei werden die schädlichen im Papier vorhandenen Säuren ausgeschwemmt. Gleichzeitig wird im Wasser vorhandener Kalk ins Papier eingebracht, der als Neutralisierungsmittel eine geringe Depotwirkung zeigt. Nach dem Trocknen in entspanntem Zustand (zwischen Fliessblättern oder im Ofen) ist die Konservierung abgeschlossen.

Restaurierungsateliers zerlegen ganze Bücher, bleichen, neutralisieren und puffern Blatt für Blatt und binden die einzeln getrockneten Blätter wieder zum Buch. Diese Methode ist sehr zeitaufwendig und dementsprechend teuer. Um dem zu erwartenden Ansturm zur Konservierung gelangender Bücher gerecht zu werden, sind ver-

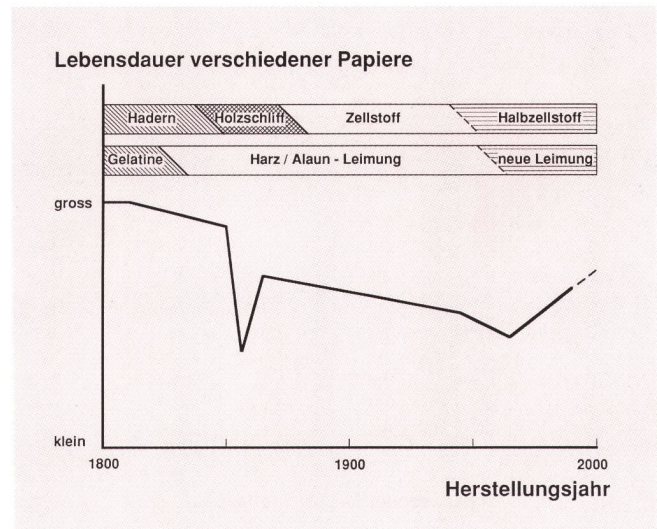


Fig. 15 Papierlebensdauer der in den letzten 200 Jahren hergestellten Papiere

Die ersten Holzschliffpapiere zeigen einen markanten Einbruch der Alterungsbeständigkeit. Dank der neuen Leimung werden künftig wieder beständigere Papiere produziert

schiedene Stellen im In- und Ausland gegenwärtig daran, Anlagen für die Massenkonservierung zu prüfen und allenfalls zu beschaffen. Dabei stehen folgende Verfahren im Vordergrund:

- Behandeln von Bücherstapeln mit dem Gas Diethylzink (DEZ)
- Behandeln von Bücherstapeln nach dem Flüssigverfahren mit Magnesiumbutoxitriglykolat (MG-3).

Die Papierhersteller kennen die Problematik der beschleunigten Alterung ebenfalls und versuchen je länger, desto mehr vom sauren Harz/Alaun-Produktionsverfahren wegzukommen. Während man 1988 in den USA bereits 20 % des Papieres auf der Basis neuer Leimungsmittel (Alkylketene) herstellte, steht die Papierindustrie in Europa erst am Anfang dieser Entwicklung.

Bibliographie

- [1] Sandermann W. Die Kulturgeschichte des Papiers, 1988, Springer-Verlag.
- [2] Nowak K. Deutsche Bibliothek, Frankfurt. Entwicklung eines Modells der Massenkonservierung für die Archive und Bibliotheken des Bundes, Förderkennzeichen NT2047, 1989.
- [3] Koura A. und Krause TH. Die Alterung von Papier, Teil IV, Einfluss von Aluminiumsulfat und Harzleim auf die Alterung ligninfreier Faserstoffe. Das Papier 33 (1979) Nr. 1, S. 9–13.
- [4] Bansa H. und Hofer H.H. Die Beschreibung der Benutzbarkeit gealterter Papiere in Bibliotheken und Archiven. Das Papier 34 (1980) Nr. 8, S. 348–355.
- [5] Bansa H. Messmethoden zur Bestimmung der Alterungsbeständigkeit von Papier. Das Papier 44 (1990) Nr. 9, S. 481–492.

Zusammenfassung

Alterung von Papier

Leider ist seit dem Beginn der Industrialisierung eine deutliche Abnahme der Alterungsbeständigkeit vieler Papiere festzustellen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, warum dem so ist. Die PTT-Betriebe und mit ihr Bibliotheken, Archive, Museen und Sammler sind daran interessiert, ältere Dokumente und Briefmarken einwandfrei zu erhalten. Die beschriebene pH-Profil-Methode stellt eine Möglichkeit dar, den gegenwärtigen Zustand eines Papiers zu erfassen. Darüber hinaus liefert diese Methode Anhaltspunkte über das Alterungsverhalten heute hergestellter Papiere.

Résumé

Vieillessement du papier

Depuis le début de l'ère industrielle, on constate malheureusement une diminution notable de la résistance au vieillissement de nombreux types de papier. L'auteur en explique ci-après les raisons. Tant les PTT, les bibliothèques, les archives, les musées et les collectionneurs souhaitent conserver en une qualité optimale d'anciens documents ou des timbres-poste. La méthode décrite du profil pH permet de déceler l'état actuel d'un type de papier. Cette méthode fournit en outre des points de repère sur le processus de vieillissement des types de papier actuellement fabriqués.

Riassunto

Resistenza della carta all'usura del tempo

Dall'inizio dell'industrializzazione ad oggi la resistenza di molte qualità di carta all'usura del tempo è purtroppo diminuita notevolmente. In questo articolo l'autore ne spiega il motivo. L'azienda delle PTT, le biblioteche, gli archivi, i musei e i collezionisti desiderano conservare documenti e francobolli vecchi in perfetto stato. Il profilo pH è un metodo che consente di rilevare lo stato della carta e che fornisce informazioni sul processo di invecchiamento della carta fabbricata attualmente.

Summary

Ageing of Paper

Unfortunately since the beginning of the industrialization a distinct decrease of the ageing resistance of a great deal of paper is noticed. In this article the author shows why this is the case. The PTT and also libraries, archives, museums and collectors are interested in being able to flawlessly preserve older documents and postage stamps. The described pH-Profile method represents a possibility to determine the present condition of paper. In addition this method provides clues about the ageing behaviour of paper produced today.