

# Zur chemischen Festigung von Papier in Zusammenhang mit der Papierentsäuerung

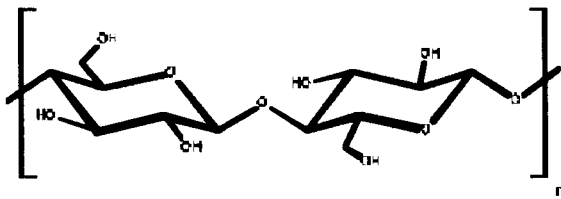
Manfred Anders, Peter Bartsch, Karl Bredereck, Anna Haberditzl

Obwohl Papier aus mehreren Materialien besteht, sind die Cellulosefasern entscheidend für seine Festigkeit [1,2]. Deshalb muß sich die Forschung konsequenterweise mit der Cellulose beschäftigen, um neue Möglichkeiten zur Festigung von Papier und zur Verbesserung seiner Alterungsbeständigkeit zu finden.

## Die Struktur der Cellulose

Ein Verständnis der chemischen Alterungsmechanismen und der mechanischen Eigenschaften der Cellulosefasern ist ohne eine genauere Betrachtung ihres strukturellen Aufbaus nicht möglich, den ich deshalb kurz beschreiben möchte.

Cellulose ist ein aus Zuckermolekülen aufgebautes Biopolymer und gehört zur Klasse der Polysaccharide. Grundbaustein ist die D-Glukose. Die Zuckereinheiten sind durch Beta-1,4-Bindungen zu einem linearen Polymer verknüpft, welches weder verzweigt noch vernetzt ist. Wie andere Polysaccharide hat auch Cellulose kein definiertes Molekulargewicht, sondern zeigt Polydispersität. Die Molekülgröße wird üblicherweise als "degree of polymerisation" (DP) angegeben.



Charakteristisch für die Struktur der Cellulose sind die vielen OH-Gruppen und damit die Fähigkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen). Diese sind die Ursache für die hohe Kristallisationstendenz der Cellulosemoleküle und für die weitere Ausbildung fibrillärer Strukturen, die wichtige übermolekulare Strukturelemente von Cellulosefasern darstellen.

Man kann auch sagen, daß die nativen Cellulosefasern aus vielen kleineren Fasern, den sogenannten Makrofibrillen aufgebaut sind. Diese wiederum sind Aggregate aus noch kleineren Fibrillen, den Elementarfibrillen, welche sich ihrerseits aus den Cellulose-Makromolekülen zusammensetzen. Die Makromoleküle besitzen eine Breite von ca. 2 - 3 nm und eine Länge von mehreren 100 nm.

Entscheidend für die Struktur ist, daß sich einzelne Makromoleküle über gewisse Segmentlängen zu sogenannten Elementarkristalliten zusammenlagern können. Jedes Cellulosemolekül durchläuft mehrere Kristallite. Es bildet sich ein Netzwerk aus kristallinen Bereichen, die sich mit amorphen Bereichen abwechseln - je nach Herkunft der Cellulose ergeben sich Kristallisationsgrade zwischen 40 und über 80%.

## Alterungsmechanismen

Ein tieferes Verständnis über die Alterungsmechanismen ist der Schlüssel zum Erfolg im Kampf gegen den weiteren Zerfall des Papiers. Die Verkürzung der

Cellulose-Moleküle (DP-Abbau) spielt eine wesentliche Rolle für die Festigkeit des Papiers, wie viele Untersuchungen gezeigt haben. Man kann sogar sagen, daß einer der wichtigsten Alterungsmechanismen der - leider irreversible - Kettenabbau ist, der damit zum Hauptverursacher für den Festigkeitsverlust im Papier wird.

Hydrolyse, Oxidation und Elimination sind die bedeutendsten chemischen Mechanismen, die zum DP-Abbau führen [3], wobei der Abbau durch Hydrolyse am häufigsten vorkommt. Bei der **Hydrolyse** wird unter Addition eines Wassermoleküls die Cellulosekette gespalten. Diese Reaktion wird durch Säuren katalysiert, weshalb eine der vordringlichsten Aufgaben zur Haltbarmachung von Papier dessen Entsäuerung ist. Der Abbau durch Hydrolyse findet hauptsächlich in den amorphen Bereichen der Cellulose statt, d.h. im fortgeschrittenen Stadium des Abbaus existieren nur noch die Elementarkristallite - der Kristallisationsgrad steigt, das Papier wird brüchig!

Die Mechanismen der **Cellulose-Oxidation** sind vielfältig. Durch UV-Strahlung bilden sich Radikale, die zu einer oxidativen Zerstörung der Cellulose-Ketten führen. Ozon oder andere starke Oxidationsmittel können Cellulose direkt abbauen. Ein hoher pH-Wert (stark alkalisch) oder Schwermetallionen (Eisen, Kupfer) katalysieren den oxidativen Abbau durch Luftsauerstoff. Problematisch ist, daß auch eine zu starke Entsäuerung zu einem hohen pH-Wert führen kann, was dann wiederum eine Alterung durch Luftsauerstoffoxidation bedingt.

Oxidative Prozesse bilden neue reaktive Gruppen (Carbonyl-, Carboxyl-Gruppen), die die Celluloseketten untereinander über Salzbindung (mit Erdalkalitionen) und kovalente Bindungen (Acetal-, Ester-Bindungen) vernetzen. Die Folge: Die amorphen und zwischenfibrillären Bereiche des Fasern werden unflexibler, das Papier spröde.

Die **basenkatalysierte Elimination** findet in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe statt, die sich in der Regel nur am reduktiven Ende des Cellulose-Moleküls befindet, weshalb diesem Abbaumechanismus im Normalfall wenig Bedeutung zukommt.

Komplex sind die synergistischen Wirkungen der Mechanismen untereinander. Beispielsweise werden durch Oxidation Carbonsäuren gebildet, die die saure Hydrolyse beschleunigen. Außerdem können mit Hilfe der Oxidation die für die Elimination wichtigen Carbonylgruppen auch im Verlauf des Moleküls gebildet werden, an denen dann wiederum ein eliminativer Abbau möglich ist.

Was kann getan werden, um die Festigkeit und Alterungsbeständigkeit von (alten) Papieren zu verbessern?

## Entsäuerung

Zu allererst muß entsäuert werden, um einen weiteren Zerfall zu stoppen, da unbestritten die saure katalysierte Hydrolyse die Hauptursache für die Alterung ist. Hier gibt es bekanntlich schon viele verschiedene Me-

thoden, angefangen von der klassischen wässrigen Entsäuerung bis hin zu Massensäureverfahren in unpolaren Lösungsmitteln. Die einzelnen Verfahren sind in der Literatur schon vielfältig beschrieben worden [4,5,6].

Die Entsäuerungsmittel sollten Calcium oder Magnesium als Erdalkalimetall-Ionen enthalten, da diese Ionen bekanntlich eine stabilisierende Wirkung auf Cellulose haben, besonders auf oxidierte Cellulose.

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Polarität</u>	<u>Entsäuerungsmittel</u>
Wasser	sehr polar	Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat etc..
Ethanol	polar	Ethylnmagnesiumcarbonat (EMC)
Ethanol/Pentan	wenig polar	Ethylnmagnesiumcarbonat (EMC)
Pentan	unpolar	Magnesiumn-Butyltriglykolat (PMC; Lohco)
Pentan/Hexamethyldisiloxan	unpolar	Titan-/Magnesiummethylat (Battelle-Verfahren)

Problematisch ist bei den polaren Lösungsmitteln ihre Fähigkeit, einige Farben und Tinten zu lösen, sodass diese ausbluten können. Außerdem wirken die Lösungsmittel mit steigender Polarität quellend auf das Papier. Dies kann Spannungen innerhalb der Fasern lösen, die sich im Zuge der Alterung aufgebaut haben, und damit einen positiven Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften haben. Andererseits können sich die Blattdimensionen verändern oder sich das Blatt wellen. Möchte man sicher sein, daß das Papier nicht beeinflußt wird, müssen unpolare Lösungsmittel wie Pentan oder Hexamethyldisiloxan verwendet werden. Deswegen wurden in dieser Arbeit große Anstrengungen unternommen, ein System zu finden, das neben dem Entsäuerungsmittel auch ein Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beinhaltet. Es soll also eine Behandlungslösung hergestellt werden, mit der beide Ziele erreicht werden können, und das möglichst auch noch unpolar ist.

### Die Festigkeit von Papier

Papier ist gemäß Definition des "Deutschen Normausschusses Papier" ein flächiger, im wesentlichen aus Fasern meist pflanzlicher Herkunft bestehender Werkstoff, der durch Entwässerung einer Faseraufschwemmung auf einem Sieb gebildet wird. Dabei entsteht ein Faserfilz, der anschließend verdichtet und getrocknet wird.

Eine gute Papierfestigkeit entsteht durch möglichst maximal desorientierte, d.h. unregelmäßige Anlagerung und Überkreuzung der einzelnen Fasern. An den Kreuzungsstellen der Fasern kommt es über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer festen Haftung. Hemicellulose als Teil des Zellstoffes wirkt hier als zusätzlicher Klebstoff.

Für die Festigkeit des Papiers sind so bei der Herstellung folgende Faktoren ausschlaggebend [7]:

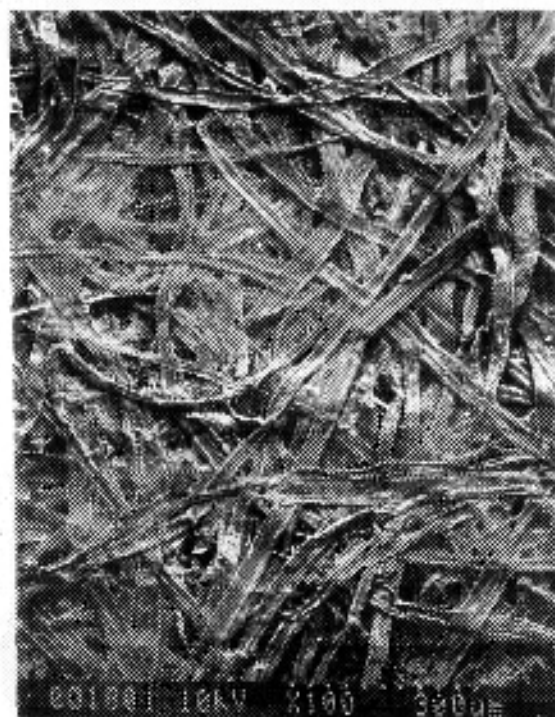
1. Festigkeit der einzelnen Fasern (Einzelfaserfestigkeit)
2. Festigkeit der Bindungen zwischen den Fasern
3. Anzahl der Bindungen pro Fläche
4. Verteilung der Fasern oder Faserformation

Die mechanischen Eigenschaften des Papiers werden also nicht nur von der chemischen und morphologischen

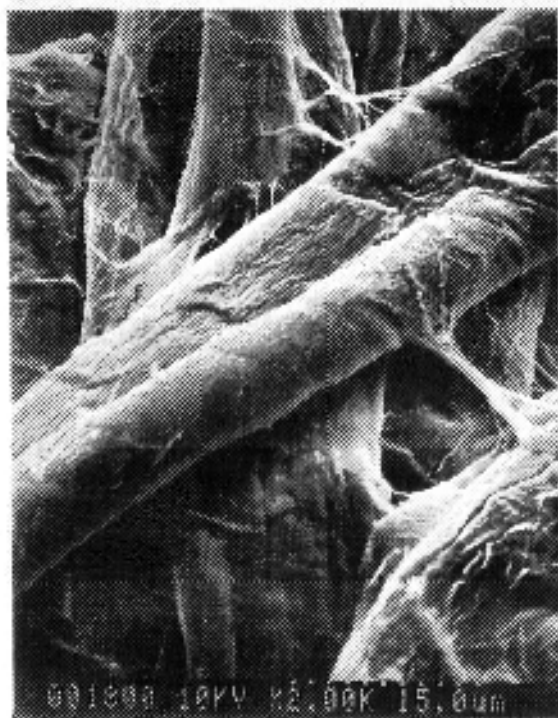
Das Entsäuerungsmittel sollte sich zu dem entsprechenden Erdalkalicarbonat umsetzen, sobald es im Papier deponiert ist. Durch die Entsäuerung soll eine möglichst hohe alkalische Reserve deponiert werden, um eine dauerhafte Entsäuerung zu gewährleisten. Je nach verwendetem Lösungsmittel wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Mittel eingesetzt:

Struktur der einzelnen Fasern (Einzelfaserfestigkeit), sondern auch von der Struktur des Fasergefüges, insbesondere von den Bindungen zwischen den Einzelfasern bestimmt [8].

Die Faserbindung wird bei der Papierherstellung besonders durch eine Mahlung und Quellung in Wasser verbessert, bei der die einzelnen Fasern stark aufgefibrilliert werden. Durch diese Fibrillierung werden enge Kontakte zwischen den Fasern hergestellt. Eine starke Mahlung/Fibrillierung kann zwar zu hoher Festigkeit führen, macht das Papier aber auch sehr alterungsempfindlich. Die freien Endfibrillen sind für chemische Abbaureaktionen leicht zugänglich. Die Kunst des Papiermachens besteht darin, einen guten Kompromiß zwischen Festigkeit und Stärke der Mahlung zu finden. Dies ist vor allem abhängig von der Art des Faserrohstoffes: Beispielsweise hat Holz- oder ligninreicher, langfaseriger Zellstoff eine hydrophile, hohe



100 fache Vergrößerung einer Papieroberfläche



2000 fache Vergrößerung einer Papier-Einzelfaser

faseroberfläche, und die langen Fasern können sich vielfach überkreuzen. Daher erhält man schon bei geringer Mahlung ein Papier mit akzeptabler Festigkeit. Bei hölz- oder ligninhaltigem Zellstoff hingegen ist eine starke Mahlung notwendig, um die Zellstofffasern aus dem hydrophoben Ligninverband herauszulösen. Diese können sich dann gut überlagern und damit das Papier festigen. Die starke Fibrillierung des Zellstoffs im Holzschliffpapier ist neben der sauren Leimung ein wesentlicher Grund für die geringe Alterungsbeständigkeit dieser Papiere.

### Die Festigkeit von gealtertem Papier

Ist das Papier hergestellt, so kann auf die Faserformation wie auch die Anzahl der Bindungen pro Fläche kein Einfluß mehr genommen werden. Die Einzelfaserfestigkeit und die Festigkeit zwischen den Fasern könnten jedoch noch beeinflußt werden, um die Stabilität wieder zu verbessern.

Alterungsbedingt hat die Einzelfaserfestigkeit besonders durch den irreversiblen DP-Abbau abgenommen. Außerdem ist die Faser spröde durch die bereits beschriebenen Mechanismen (Erhöhung der Kristallinität, Vernetzung). Alle diese Vorgänge, die das relativ zähe und flexible Material Papier in eine spröde und brüchige Form umwandeln, bezeichnet man als Alterung. Die Festigkeit der Bindungen zwischen den Fasern hat zwar durch die Zersetzung der Hemicellulose abgenommen, andererseits haben sich während der Alterung neue Bindungen und starke Wechselwirkungen zwischen den Fasern ergeben. So hat insgesamt die Einzelfaserfestigkeit stärker abgenommen als die Festigkeit der Bindungen zwischen den Fasern. Dies kann gut gezeigt werden an rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Abrisskanten von gealtertem und nicht gealtertem Papier. Während man an der Abrissstelle beim neuen Papier sieht, daß die Fasern

nur auseinandergeglitten sind, sind diese beim gealterten Papier regelrecht zerbrochen. Also ist beim neuen Papier die Faser-Faser-Bindung die mechanisch schwächere Stelle, beim gealterten die Einzelfaser.

Um ein gealtertes Papier wieder gebrauchsfähig zu machen, muß also die Faser-Faser-Bindung etwas geschwächt und die Einzelfaser in der Elastizität erhöht werden. Mittel und Möglichkeiten, dies zu erreichen, sollen im nächsten Kapitel beschrieben werden. Klar ist allerdings, daß die Einzelfaserfestigkeit nicht wieder so hergestellt werden kann wie bei einem neuen Papier.

Die Molekülgröße der Hilfsmittel spielt eine entscheidende Rolle für die Art und den Ort der Wirkung.

Die makroskopische Struktur des Papiers kann als Fasernetzwerk mit Hohlräumen (Aerogel) beschrieben werden. Das Netzwerk der Fasern umschließt oder bildet ein Netzwerk aus makroskopischen Poren. So ist Papier ein 2-Phasen-System, in dem die Poren und Lücken zwischen den Fasern ein wichtiger Teil der Papierstruktur sind. Die Fasern selbst sind ebenfalls porös und bilden ein System von Mikroporen. Je kleiner ein Molekül ist, umso tiefer kann es in die Poren eindiffundieren. Makromolekulare Stoffe können jedoch nur in die Hohlräume des Fasernetzwerks gelangen.

Die makroskopische Porosität prägt das kapillare Lösungsmittel-Saugvermögen. Die durchschnittliche Porengröße liegt im Mikrometerbereich [9]. Die Mikroporen in den Fasern sind um ca. 3 Zehnerpotenzen kleiner und prägen das Quellvermögen der Fasern [10].

Die Größenverteilung der Faserporen kann mittels inverser Gel-Permeations-Chromatographie untersucht werden [11].

Untersuchungen an verschiedenen Papieren zeigen, daß die ungefähre Anschlußgrenze für Zellstofffasern je nach Papiersorte bei Molekülen mit einer Molmasse von größer als 5.000-10.000 Dalton liegt [10,12].

Aus diesen Erkenntnissen wurde das folgende Konzept zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von geschädigtem Papier ausgearbeitet:

### Verbesserung der Einzelfaserfestigkeit

Wie oben schon beschrieben ist der Kettenabbau der Cellulose irreversibel. Eine Erneuerung der Faser ist unmöglich. Aber der Verhornung kann entgegengewirkt werden.

Koura und Krause konnten zeigen, daß eine Quellung des Papiers in flüssigem Ammoniak die Fasern wieder biegsam macht und damit die Biegefestigkeit teilweise mehr als verdoppelt [13]. Diese Ammoniakbehandlung hat jedoch den großen Nachteil, daß die Papierseiten bis zu 15% schrumpfen und auch einige Tinten und Farben verändert werden.

Eine Flexibilisierung d.h. Bekämpfung der Sprödigkeit ist aber auch durch kleine Moleküle möglich, die in die Poren der Fasern eindiffundieren können, in der Faser als Weichmacher wirken und ein weiteres Verhornen verhindern. Beispielsweise werden bei der Herstellung von Recycling-Papier Glycerin oder Sorbit als Antverhornungsmittel eingesetzt [14].

In dieser Untersuchung werden zahlreiche unterschiedliche Substanzen eingesetzt und ihre Wirkung auf das Papier untersucht:

1. Alkylglucoside
2. Ethylenglycolether
3. Sorbit
4. Oligosaccharide (z.B. Cyclodextrin..)
5. Polyethylenoxid-Derivate

Einer der besten und zugleich natürlichen Weichmacher für die Fasern ist Wasser. Deshalb sind alle ausgewählten Substanzen hygroskopisch, d.h. sie ziehen Wasser an und binden es. Damit verbunden ist die Fähigkeit dieser Moleküle, über zwischenmolekulare Kräfte mit der Cellulose in Wechselwirkung zu treten. Die Diffusion der Substanzen verläuft nur langsam.

Diese Methoden der Weichmachung greifen weniger extrem als die ammoniakalische Behandlung in die Faserstruktur ein. Sie sind dabei nicht ganz so effektiv, aber der Vorteil ist, daß das Blattformat unverändert bleibt.

### Veränderung der Faser-Faser-Bindung

Da die Faser-Faser-Bindungen an den Faserflächen sich ausbilden, ist die Zusammensetzung dieser Oberflächen entscheidend. Sind in Folge der Alterung feste starre Zwischenfaserbindungen entstanden, so können im Falle einer mechanischen Beanspruchung die angreifenden Kräfte nicht auf benachbarte Fasern verteilt werden. Die Kraft wirkt auf die ohnehin schon geschwächte Einzelfaser, die dann als schwächste Stelle zerbricht. Hier können die oben genannten Substanzen die Zwischenfaserbindungen etwas abschwächen und biegsamer machen.

Zusätzlich können mit einer makromolekularen Substanz die Fasern elastisch verklebt werden. Für diese "Nachleimung", die nur in die Makroporen eindringen kann und deshalb nur die Zwischenfaserbindungen beeinflusst, haben sich in der Restaurierung Stärke- und Cellulose-Ether bewährt [15,16].

Durch eine gezielte Mischung aus nieder- und hochmolekularen Mitteln soll sich so eine schonende Methode ergeben, geschädigte Papiere in ihren mechanischen Eigenschaften zu verbessern und damit wieder gebrauchsfähig zu machen.

Aus diesen Betrachtungen heraus kommen zur Papierbehandlung ausschließlich Substanzen in Frage, die über polare Gruppen Wasser binden und mit den Fasern in Wechselwirkung treten können. Solche Stoffe sind nur in polaren Lösungsmitteln löslich. Ziel ist es aber, die Mittel mit unpolaren Lösungsmitteln auf das Papier zu bringen.

Über Möglichkeiten und Grenzen einer solchen Vorgehensweise wird berichtet.

### Arbeitsmethoden

Die Papiere werden als Einzelblätter behandelt. Nach der Behandlung werden die Papiere einer bis zu fünfwöchigen künstlichen Alterung bei 80°C und 65%iger relativer Feuchtigkeit unterzogen.

Die mechanischen Festigkeiten werden über Reiß-Dehnungs-Messungen mit und ohne vorheriger Faltung nach Bansa [17] erfaßt.

Zusätzlich werden pH-Wert des Papiers, Vergilbung und alkalische Reserve durch die Entsäuerung ermittelt.

### Literatur

[1] Page, D. H., "The Structure and Strength of Paper", Workshop on the Effects of Aging On Printing and Writing Papers, Philadelphia, PA, pp 41-49 (1994).

[2] Gurnagul, N., Page, D. H., Paice, M. G., "The Effect of Cellulose Degradation on the Strength of Wood Pulp Fibres", Nordic Pulp & Paper Research Journal 3, pp. 152-154 (1992).

[3] Whitmore, P. M., "The Mechanisms of Chemical Deterioration of Paper", Workshop on the Effects of Aging On Printing and Writing Papers, Philadelphia, PA, pp 31-40 (1994).

[4] Mihram, D., "Paper Deacidification: A Bibliographic Survey- Part 1&2", Restaurator 7, pp. 81-118 (1986).

[5] Liénardy, A., "Evaluation of Seven Mass Deacidification Treatments", Restaurator 15, pp. 1-25 (1994).

[6] Brandis, L., "Summary and Evaluation of the Testing Sponsored by the Library of Congress of Books Deacidified by FMC, Akzo and Wei T'o Mass Deacidification Processes", Restaurator 15, pp. 109-127 (1994).

[7] Leech, H. J., "An Investigation of the Reasons for Increase in Paper Strength when Locust Bean Gum Is Used as a Beater Adhesive", Tappi 37, pp. 343-349 (1954).

[8] Jayme, G., "Neue Beiträge zur Theorie der Entstehung der Blattfestigkeit", Das Papier 15, pp. 581-600 (1961).

[9] Bristow, J.A., "The Pore Structure and the Sorption of Liquids", pp. 183-201, Paper-Structure and Properties, edited by Bristow, J.A.; Kolseth, P., International Fiber Science and Technology Series/8, Marcel Dekker, Inc. (1986).

[10] Lindström, T., "The Concept and Measurement of Fiber Swelling", pp. 75-97, Paper-Structure and Properties, edited by Bristow, J.A.; Kolseth, P., International Fiber Science and Technology Series/8, Marcel Dekker, Inc. (1986).

[11] Bredereck, K., Meister, W., Blüher, A., „Die Hydrogelstruktur von Viskosefasern im Vergleich zu Baumwolle - Strukturcharakterisierung durch Größenausschluß-Chromatographie“, Melliand Textilberichte, pp. 1271-1276 (1993).

[12] Stone, J.E., "Accessibility of Regenerated Cellulose to Solute Molecules of a Molecular Weight of 180 to 2  $\times 10^6$ ", Tappi 52, pp.108-112 (1969).

[13] Koura, A., Krause, Th., "Der Einfluß einer Ammoniakbehandlung auf Struktur und Eigenschaften von Papier", Das Papier 34, pp. 555-561 (1980).

[14] Howard, R.C., "The effects of recycling on pulp quality", pp. 180-203, Technology of Paper Recycling, edited by McKinney, R.W.J., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK (1995).

[15] Strnadová, J., Ďurovič, M., "The Cellulose Ethers in Paper Conservation", Restaurator 15, pp. 220-241 (1994).

[16] Feller, R.L., Wilt, M., " Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation", Research in Conservation 3,(1990)

[17] Bansa, H., Hofer,H.H., "Die Beschreibung der Benutzbarkeitsqualität gealterter Papiere in Bibliotheken und Archiven", Das Papier 34, pp. 348-355 (1980).

**Abstract:**

Die wichtigsten Alterungsmechanismen werden in einem kurzen Überblick beschrieben. Mit Hilfe raster-elektronenmikroskopischer Untersuchungen, chemischer- und mechanischer-Messungen werden Konzepte entwickelt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen Festigung und Entsäuerung werden aufgezeigt.

**Keywords:**

Alterungsmechanismen, Festigung, Entsäuerung, mechanische Eigenschaften, Rasterelektronen-Mikroskop