

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Papierverfestigung – neue Lösungswege

Christian Ludwig Maier

aus

Burghausen

2019

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Karlheinz Sünkel betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

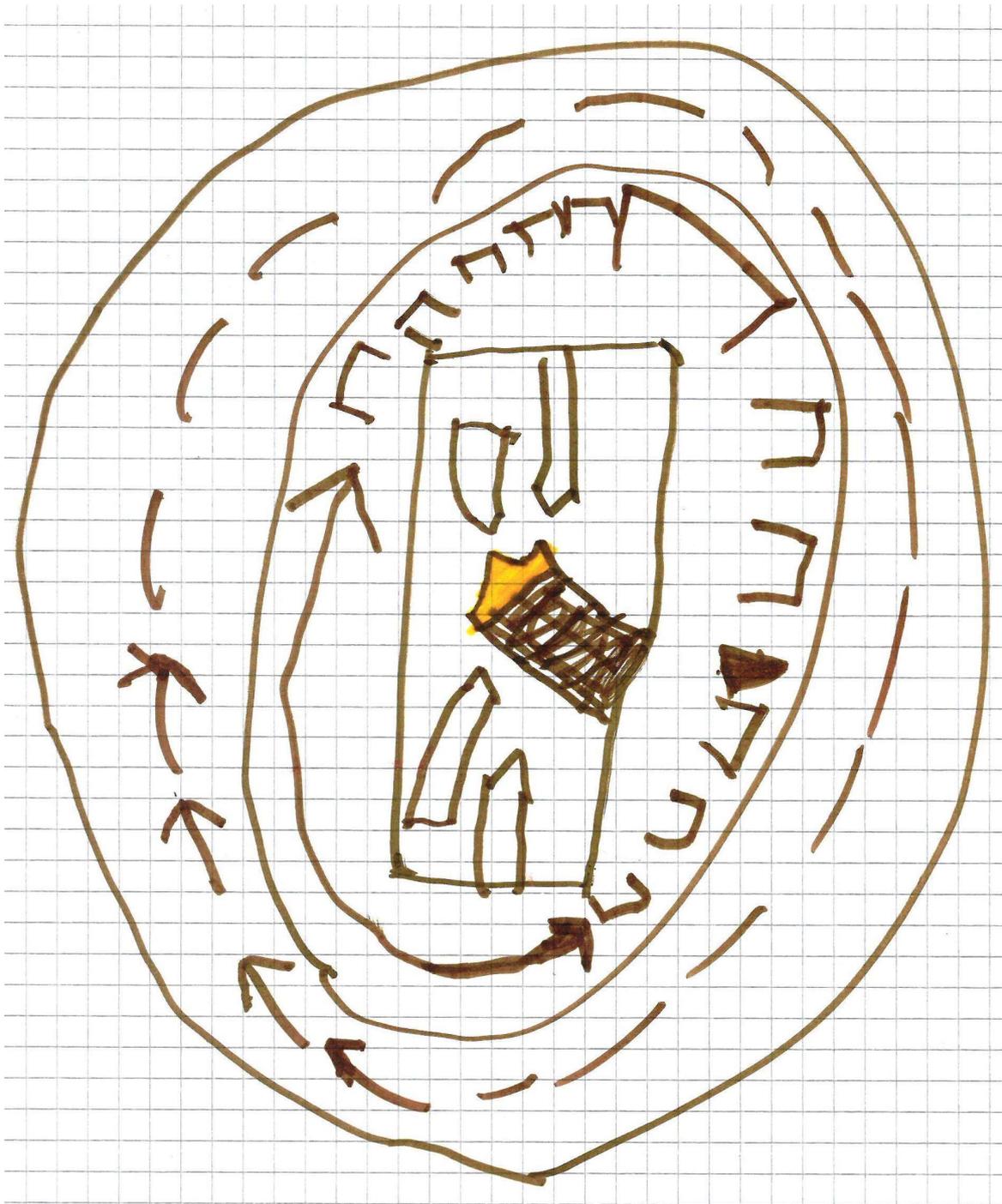
München, den 19.12.2018 Christian Maier

Dissertation eingereicht am: 17.01.2019

1. Gutachter: Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

2. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am: 26.02.2019



Charlotte Emmersberger, Entwurfszeichnung eines Kreislaufprozesses zur Buchverfestigung

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	
Tabellenverzeichnis.....	
Zusammenfassung.....	
1 Einleitung.....	1
1.1 Geschichte der Papierherstellung	1
1.2 Massenentsäuerung	3
2 Aufgabenstellung	6
2.1 Stand der Technik.....	6
2.2 Anforderungen an ein Verfestigungsverfahren.....	10
2.3 Zielsetzung der Arbeiten	11
3 Ergebnisdarstellung und -einordnung.....	12
3.1 Biopolymere in Lösung	12
3.1.1 Grundlagen.....	12
3.1.2 Prinzip der Regeneration und Funktionsweise der Behandlung.....	14
3.1.3 Definition geeigneter Analytik	20
3.2 Regenerationslösemittel	22
3.3 Metallchloridlösungen.....	25
3.3.1 Einfluss des Metallkations in verschiedenen Regenerationslösemitteln	25
3.3.2 Einfluss verschiedener Konzentrationen mikrokristalliner Cellulose im Lösemittelsystem Lithiumchlorid-Dimethylacetamid	26
3.4 Ionische Flüssigkeiten	34
3.4.1 Allgemeines	34
3.4.1.1 Toxikologie Ionischer Flüssigkeiten	36
3.4.1.2 Spezielle IL - Polysiloxane.....	36

3.4.1.3	Derivatisierung mittels Ionenaustausch	39
3.4.2	Recycling der Behandlungslösung.....	40
3.4.3	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in verschiedenen Hilfslösemitteln	41
3.4.3.1	Toxikologie von DMA und DMSO.....	41
3.4.3.2	Einfluss von Hilfslösemitteln auf die Behandlung.....	43
3.4.3.3	Einfluss der Zwischenspülung	44
3.4.4	Einfluss verschiedener Konzentrationen mikrokristalliner Cellulose in Lösemittelsystemen mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	45
3.4.5	Einfluss verschiedener Cellulosen im Lösemittelsystem 1-Butyl-3- methylimidazoliumchlorid-Dimethylacetamid	49
3.4.5.1	Einfluss der Zusammensetzung der Cellulosen	49
3.4.5.2	Einfluss der Einwirkzeit	51
3.4.6	Einfluss verschiedener Polymere in Lösemittelsystemen mit 1-Butyl-3- methylimidazoliumchlorid	52
3.4.7	Einfluss verschiedener Polymere in Lösemittelsystemen mit 1-Butyl-3- methylimidazoliumacetat	59
3.4.7.1	Heftbehandlungen	61
3.4.7.2	Behandlung eines Buches durch Tränken.....	69
3.4.7.3	Behandlung durch mehrfaches Fluten/Phasenwechsel	73
3.4.7.4	Technisch verbesserte Phasenwechselbehandlung	76
3.4.7.5	Behandlung von Holz	79
3.5	Spezielle Analytik.....	81
3.5.1	Aufnahme eines Fluoreszenzprofils	81
3.5.2	Ramanmikroskopische Analyse.....	85
3.6	Zusätzliche Ausrüstung der Behandlungslösung.....	87
3.6.1	Antioxidative Ausrüstung	87
3.6.1.1	Grundlagen und Möglichkeiten	87

3.6.1.2	Variation des Anions in Ionischen Flüssigkeiten.....	87
3.6.1.3	Eigenschaften von DMSO.....	89
3.6.2	Antimikrobielle Ausrüstung.....	89
3.6.2.1	Grundlagen und Möglichkeiten	89
3.6.2.2	Syntheseversuche POSS.....	90
3.6.2.3	Variation des Kations und strukturelle Eigenschaften von IL.....	91
3.6.2.4	Versuche mit Schimmelpilzen.....	92
3.6.3	Entsäuerungswirkung der Behandlung	96
3.6.3.1	Verschiedene Anionen in IL	96
3.6.3.2	Behandlung und Alterung.....	98
3.7	Vernetzung mittels kovalenter Vernetzungsreaktionen.....	99
3.7.1	Grundlagen.....	99
3.7.2	Isocyanate	101
4	Hinweis auf ein Patentverfahren	104
5	Diskussion und Ausblick	105
6	Experimenteller Teil	110
6.1	Allgemeines	110
6.1.1	Chemikalien.....	110
6.1.2	Allgemeine Arbeitsschritte.....	110
6.1.3	Verzeichnis der Testpapiere.....	111
6.2	Analytische Methoden	112
6.2.1	Zugprüfung	112
6.2.2	Feuchtebestimmung/Wassergehalt.....	112
6.2.3	Farbmessung	112
6.2.4	Kaltextrakt-pH-Wertmessung	112
6.2.5	IR-Spektroskopie	113

6.2.6	Gaschromatographie.....	113
6.2.7	UV-Vis-Spektrometrie	113
6.2.8	Mikroskopie.....	113
6.2.9	Viskositätsmessung	113
6.2.10	Bestimmung des Chloridgehaltes.....	113
6.2.11	Bestimmung des Wasserstoffgehalts.....	114
6.3	Versuchsbeschreibungen	115
6.3.1	Synthesen	115
6.3.1.1	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumascorbat.....	115
6.3.1.2	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbenzoat.....	115
6.3.1.3	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid.....	115
6.3.1.4	Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat.....	116
6.3.1.5	Darstellung von TCC.....	116
6.3.1.6	Darstellung von Polydimethyl-H-siloxan.....	116
6.3.1.7	Darstellung von Polymethyl-(1-ethyl-1-imidazolyl)-siloxan	117
6.3.1.8	Versuch der Darstellung von Polymethyl-(1-ethyl-1-imidazol)-siloxan....	117
6.3.1.9	Versuch der Darstellung von	
	Polymethyl-(1-ethyl-1-(2-butylimidazolyl)-siloxanchlorid	118
6.3.2	Behandlungen	119
6.3.2.1	Behandlung 1	119
6.3.2.2	Behandlung 2	119
6.3.2.3	Behandlung 3	120
6.3.2.4	Behandlung 4	120
6.3.2.5	Behandlung 5	121
6.3.2.6	Behandlung 6	121
6.3.2.7	Behandlung 7	121
6.3.2.8	Behandlung 8	122

6.3.2.9	Behandlung 9	122
6.3.2.10	Behandlung 10	123
6.3.2.11	Behandlung 11	123
6.3.2.12	Behandlung 12	124
6.3.2.13	Behandlung 13	124
6.3.2.14	Behandlung 14	124
6.3.2.15	Behandlung 15	125
6.3.2.16	Behandlung 16	125
6.3.2.17	Behandlung 17	126
6.3.2.18	Behandlung 18	126
6.3.2.19	Behandlung 19	127
6.3.2.20	Behandlung 20	128
6.3.2.21	Behandlung 21	129
6.3.2.22	Behandlung 22	129
6.3.2.23	Behandlung 23	130
6.3.2.24	Behandlung 24	131
6.3.2.25	Behandlung 25	132
6.3.2.26	Behandlung 26	132
6.3.2.27	Behandlung 27	132
6.3.2.28	Behandlung 28	133
6.3.2.29	Behandlung 29	134
6.3.2.30	Behandlung 30	134
6.3.2.31	Behandlung 31	134
6.3.2.32	Behandlung 32	135
6.3.2.33	Behandlung 33	135
6.3.2.34	Behandlung 34	135

6.3.2.35	Behandlung 35	136
6.3.2.36	Behandlung 36	137
6.3.2.37	Behandlung 37	137
6.3.2.38	Behandlung 38	138
6.3.2.39	Behandlung 39	139
6.3.2.40	Behandlung 40	139
6.3.2.41	Behandlung 41	140
6.3.2.42	Behandlung 42	140
6.3.2.43	Behandlung 43	141
6.3.2.44	Behandlung 44	142
6.3.2.45	Behandlung 45	142
6.3.2.46	Behandlung 46	143
6.3.2.47	Behandlung 47	144
7	Anhang	146
7.1	Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen	146
7.2	Abkürzungsverzeichnis	152
7.3	Literaturverzeichnis	153

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Mechanistische Vorstellung des Lösungsvorgangs von Cellulose in LiCl/DMA.....	13
Abb. 2: Regeneratfilm aus gesättigter Celluloselösung in 9 % LiCl/DMA	17
Abb. 3: Regeneratfilm aus übersättigter Celluloselösung in 9 % LiCl/DMA	17
Abb. 4: Regeneratfilm aus gelöstem Testpapier in 9% LiCl/DMA.....	18
Abb. 5: Regeneratfilm aus 5 % Cellulose in 9 % LiCl/DMA.....	18
Abb. 6: Regeneratfilm aus 2 % Cellulose in 5 % LiCl/DMA.....	18
Abb. 7: Testpapier von 1942	22
Abb. 8: Celluloseregenerat aus Wasser	29
Abb. 9: TP aus 5% - Lösung, getrocknet	30
Abb. 10: TP aus 5% - Lösung, reg. unter H ₂ O, getr.....	30
Abb. 11: TP aus 5% - Lösung, reg. unter HMDO, getr.	30
Abb. 12: TP aus 2% - Lösung, reg. unter HMDO, getr.	30
Abb. 13: unbehandeltes TP	30
Abb. 14: TP aus 2% - Lösung	30
Abb. 15: TP aus 5% - Lösung	30
Abb. 16: verklebtes TP aus 5% - Lösung.....	31
Abb. 17: 5 % LiCl/DMA aus Blindprobe.....	31
Abb. 18: Räumliche Vorstellung einer lösungsvermittelnden Hülle um ein Cellulosemakromolekül	37
Abb. 19: mögliche Substitutionsmuster am Imidazoliumgerüst	37
Abb. 20: Ausschnitt aus einem Poly(alkylimidazolium)methylsiloxan-Polykation	38
Abb. 21: Strukturen von BmimCl und EmimOAc	39
Abb. 22: unter EtOH regeneriertes TP	48
Abb. 23: unter 5% EtOH/HMDO regeneriertes TP.....	48
Abb. 24: unter HMDO regeneriertes TP.....	48
Abb. 25: Farbvergleich verbrauchter Behandlungslösungen	54
Abb. 26: Vergleich behandelter (l.) und unbehandelter (r.) Seiten aus einer Stärkelösung	54
Abb. 27: Vergleich behandelter (l.) und unbehandelter (r.) Seiten aus einer PVA-Lösung.....	55
Abb. 28: Struktur von Alginsäure	56

Abb. 29: Grad der Auswaschung bei verschieden lang behandelten Papieren (v. l. 1 min, 2 min, 3 min, 4 min).....	58
Abb. 30: Bruchkraft und –dehnung an verschieden behandeltem Testpapier	60
Abb. 31: Falzgerät nach BANSA-HOFER	60
Abb. 32: Bruchkraft und –dehnung nach Falzung an verschieden behandeltem Testpapier	61
Abb. 33: Mechanische Eigenschaften bei Behandlung mit verschiedenen Lösemitteln.....	63
Abb. 34: Einband behandelt, unten unbehandelt	64
Abb. 35: Seiten behandelt, unten unbehandelt	64
Abb. 36: Draufsicht auf behandelte Schnittkante, oben unbehandelt.....	65
Abb. 37: v. l. Testheft unbehandelt, behandelt mit 1 % Cellulose, behandelt mit 2 % Cellulose	65
Abb. 38. Ansicht der Außenkanten v. l. Testheft unbehandelt, behandelt mit 1 % Cellulose, behandelt mit 2 % Cellulose	66
Abb. 39: v. l. vereinzelt: Testheft unbehandelt, behandelt mit 1 % Cellulose, behandelt mit 2 % Cellulose	66
Abb. 40: Mechanische Eigenschaften eines behandelten Heftes	67
Abb. 41: Messwertübersicht eines durch Tränken behandelten Buches.....	70
Abb. 42: Stirn- und Rückenansicht des behandelten (o.) und unbehandelten Buches (u.)	70
Abb. 43: Volumenzuwachs an einem behandelten (r.) im Vergleich zum unbehandelten (l.) Buch	71
Abb. 44: Vergleich der Verbräunung an Buchoberflächen, rechts unbehandelt	71
Abb. 45: Beschreibbarkeit eines behandelten (l.) und unbehandelten (r.) Buches	72
Abb. 46: Umschlag eines durch Phasenwechsel behandelten Buches.....	75
Abb. 47: Stirn- und Rückseite eines durch Phasenwechsel behandelten Buches	75
Abb. 48: Detail an der Kante eines durch Phasenwechsel behandelten Buches	75
Abb. 49: Messwertübersicht an einem durch Phasenwechsel behandelten Buch	75
Abb. 50: Erste Seite und Innenseite eines durch Phasenwechsel behandelten Buches	76
Abb. 51: Volumenveränderung eines durch Phasenwechsel behandelten Buches	76
Abb. 52: Messwertübersicht an einem durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buch	77
Abb. 53: Volumenänderung an einem durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buch .	78
Abb. 54: Stirn- und Rückseite eines durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buches..	78
Abb. 55: Umschlag eines durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buches.....	78

Abb. 56: Erste Seite und Innenseiten eines durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buches	79
Abb. 57: Mit Celluloselösung behandeltes und lackiertes Holz.....	80
Abb. 58: Struktur von 5-([4,6-Dichlortriazin-2-yl]amino)fluorescein	81
Abb. 59: DTAF-markierte Cellulose.....	83
Abb. 60: DTAF-markiertes Regenerat auf unbehandeltem Testpapier	83
Abb. 61: Schicht 1 und 2 von Referenz (I).....	83
Abb. 62: Schicht 1 und 2 von Referenz (II).....	83
Abb. 63: (I)(a) Schicht 8.....	84
Abb. 64: (I)(b) Schicht 8.....	84
Abb. 65: (II)(a) Schicht 8.....	84
Abb. 66: (II)(b) Schicht 8.....	84
Abb. 67: Berichtauszug 1	85
Abb. 68: Berichtauszug 2	86
Abb. 69: Strukturen verschiedener Antioxidantien	88
Abb. 70: Strukturen verschiedener Azol-Antimykotika	91
Abb. 71: Belegung der Proben (l.) und Legeschema für Fotografien (r.).....	94
Abb. 72: Testreihe nach zwei Tagen Bebrütung	94
Abb. 73: Testreihe nach vier Tagen Bebrütung	94
Abb. 74: Testreihe nach zehn Tagen Bebrütung.....	95
Abb. 75: Behandlung mit fluoreszenzmarkierter Cellulose	107

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Messergebnisse an verschieden lang unter HMDO gelagerten Papieren	22
Tab. 2: Messergebnisse an mit polaren Lösemitteln behandelten Papieren	23
Tab. 3: Messergebnisse an mit METE-Lösungen behandelten Papieren	24
Tab. 4: Messergebnisse an mit verschiedenen Metallsalzlösungen behandelten Papieren.....	25
Tab. 5: Messergebnisse an mit Metallsalz- und METE-Lösungen behandelten Papieren.....	26
Tab. 6: Messwerte an mit verschiedenen Celluloselösungen	
behandelten Papieren ohne Spülschritt	27
Tab. 7: Messwerteübersicht an unter verschiedenen Lösemitteln regenerierten	
Testpapieren mit Spülschritt	27
Tab. 8: Vergleich der Salzkonzentrationen in Behandlungslösung und Behandlungsgut	28
Tab. 9: Wasseraufnahme behandelter Papiere	29
Tab. 10: Vergleich der Bruchkraft für verschiedene Behandlungsbedingungen.....	32
Tab. 11: Steigerung der Bruchkraft an behandelten Testpapieren	33
Tab. 13: kinematische Viskositäten verschiedener Arbeitslösungen	40
Tab. 14: Messwerte an mit BmimCl in verschiedenen Lösemitteln behandelten Papieren	44
Tab. 15: Messwerte an mit und ohne Zwischenspülung behandelten Papieren	45
Tab. 16: Messwerte an mit BmimCl-Acetonitril behandelten und verschieden	
lang gelagerten Papieren.....	46
Tab. 17: Messwerte an mit BmimCl-DMA-Lösungen behandelten und unter METE	
gelagerten Papieren	46
Tab. 18: Regenerationszeiten unter verschiedenen Lösungsmitteln	47
Tab. 19: Messwertvergleich an gelagertem behandeltem und unbehandeltem Papier.....	48
Tab. 20: Messwerte an mit verschiedenen Cellulose-MCC-Lösungen behandelten Papieren	49
Tab. 21: Bruchkraft und –dehnung an behandelten Papieren	50
Tab. 22: Bruchkraft und –dehnung an verschieden behandelten Papieren.....	51
Tab. 23: Messwerte an verschieden lange behandelten Papieren	51
Tab. 24: Vergleich von Behandlungen mit verschiedenen Biopolymeren	53
Tab. 25: Vergleich von Messgrößen an gealterten Papieren	55
Tab. 26: Messwerte an behandelten und zum Teil gespülten Papieren	57
Tab. 27: Vergleich der Kenngrößen nach einer abgewandelten Behandlungssequenz.....	57

Tab. 28: Messwerte an mit verschiedenen Viskosekonzentrationen behandelten Papieren.....	58
Tab. 29: Messwerte an mit verschiedenen Polymerlösungen behandelten Testpapieren.....	59
Tab. 30: pH-Werte an verschieden behandelten Testpapieren	62
Tab. 31. Vergleich der Messgrößen an behandeltem und unbehandeltem Papier	64
Tab. 31. pH-Werte an verschiedenen Positionen in einem behandelten Heft	68
Tab. 32: Beschreibbarkeit eines behandelten (l.) und unbehandelten (r.) Buches.....	72
Tab. 33: Messwerte eines aus HMDO behandelten Papiers	73
Tab. 34: Einzelmesswerte an durch Fluten behandeltem Testpapier	74
Tab. 36: Einzelaufstellung der Messwerte an einem durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buch	77
Tab. 37: Auswahl verbreiteter Schimmelpilzstämmen	93
Tab. 38: pH-Werte an verschieden behandelten und gealterten Testpapieren	97
Tab. 39: mechanische Eigenschaften und pH-Werte verschieden behandelte Papiere.....	98
Tab. 40: tabellarische Übersicht über gebundenes Reagenz bezogen auf das Papiergewicht ..	103

Zusammenfassung

Zusammenfassung

Papier, das zwischen ca. 1850 und ca. 1970 hergestellt wurde, ist bedingt durch die zu dieser Zeit vorherrschende Prozessführung und die beigefügten Hilfsstoffe sauer. Die im Papier enthaltene Säure führt zum Abbau der Celluloseketten und so zu einem erheblichen Festigkeitsverlust, der bis zur Unbenutzbarkeit des Papiers führen kann. Um den Erhalt und die weitere Benutzbarkeit solcher Materialien zu gewährleisten, müssen sie einerseits entsäuert, andererseits verfestigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundzüge eines Verfahrens entwickelt, das es erlaubt, biopolymerbasierte Fasermaterialien (u. a. ganze Bücher) mit identischen und/oder strukturell verschiedenen Polymeren in einem lösemittelbasierten, kreislauffähigen Prozess zu verfestigen. Das Polymer, welches zur Verfestigung eingesetzt werden soll, wird mithilfe einer geeigneten ionischen Flüssigkeit (z. B. *1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat*) in einem Hilfslösungsmittel (z. B. *DMSO*) gelöst. Das Behandlungsgut wird kurzzeitig in dieser Lösung getränkt, wobei die gelöste Cellulose zu den Fasern vordringt. Nach einer Spülung mit unbeladenem Hilfslösemittel wird ein Lösungsmitteltausch hin zu Hexamethyldisiloxan vorgenommen. Der Wechsel von der polaren zur unpolaren Umgebung führt dazu, dass sich die vorher gelöste Cellulose langsam auf den Fasern abscheidet, diese umhüllt und zum Teil untereinander vernetzt. Die Verfestigungswirkung beruht also auf dem Aufbau eines Polymernetzwerkes (*interpenetrating polymer network - IPN*) direkt auf dem geschädigten Fasermaterial. Ein Teil der ionischen Flüssigkeit und des Hilfslösemittels verbleibt zusätzlich im Papier. Neben verschiedenen Cellulosen wurde zur Verfestigung unter anderem Chitin, Chitosan und Polyvinylalkohol eingesetzt.

Anhand von Messungen der Bruchkraft nach Falzung, auch nach Alterung, wurde in dieser Hinsicht ein Zugewinn von 50 % - 100 % erreicht. Eine wachstumshemmende Wirkung der ionischen Flüssigkeit auf ausgewählte Schimmelpilze konnte gezeigt werden. Der Nachweis der Netzbildung erfolgte über ein Schichtverteilungsprofil einer fluoreszenzmarkierten Cellulose als Verfestigungssagens und über Ramanmikroskopie an einem behandelten Papier.

Zusammenfassung

*„Das Wissen ruht eben auf keinem Fundamente;
das Getriebe der Ideen und Wahrheiten erhält sich
nur durch fortwährende Bewegung und Wechselwirkung.“^[1]*

1 Einleitung

1.1 Geschichte der Papierherstellung

„Die Geschichte der Zivilisation ist auch die Geschichte von Papier, die auf Papier festgehalten wurde.“^[2] Diese treffende Aussage hält den Punkt fest, an dem wir uns gegenwärtig befinden. Trotz fortschreitender Digitalisierung steigt der weltweite Papierverbrauch kontinuierlich an, der Bestand an gedrucktem Kulturgut in Form von Büchern und Zeitungen, Zeitschriften und Akten wächst. Der Großteil unseres Wissens ist auf einem Naturstoff festgehalten, dessen Bewahrung alles andere als einfach ist und die einen dauerhaften und umfangreichen technischen und personellen Einsatz fordert. Ein bloßer Austausch des Datenträgermaterials in Form von Fotografie oder Festplatte ist dabei keine Alternative zur Erhaltung des Originals. Es ist im besten Falle eine beigeordnete Technik, die Zugriff und Handhabung erleichtert, um das Material einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Dabei muss entschieden werden, wie mit dem vorhandenen Bibliotheks- und Archivmaterial umgegangen werden soll. Bedingt ist diese Notwendigkeit durch das jeweils verwendete Material, aus dem die Schriftstücke hergestellt wurden, genauer gesagt durch das Rohmaterial und den Herstellungsprozess.

Eine grobe Einteilung der Werkstoffe kann in vier Kategorien erfolgen: Pergament, Papyrus, Hadern- und Holzpapier.

Pergament wird seit etwa 5000 Jahren verwendet, als Trägermaterial tierischen Ursprungs mit hervorragender Haltbarkeit. Bis heute findet es Anwendung in herausgehobenen Bereichen, etwa bei der Niederschrift des Weltpostvertrages oder des Friedensvertrages von Versailles.

Einleitung

Trotz des hohen kulturellen Wertes, den es bisweilen transportiert, ist Pergament gegenüber dem aus pflanzlichen Materialien gewonnenen Papieren ungleich weniger bedeutungsvoll. Papier in seiner heutigen Form existiert dennoch bereits seit etwa 2000 Jahren, und an den Grundlagen und Grundstoffen seiner Herstellung hat sich seitdem kaum etwas verändert.^{[3],[4]}

Man unterscheidet beim Ausgangsmaterial zwischen Primär- und Sekundärfaserstoffen. Primärfaserstoffe werden direkt aus Holz o. ä. durch Zerkleinerung oder Aufschluss gewonnen, wohingegen Sekundärfaserstoffe aus Altpapier oder Hadern erhalten werden. Hadernpapiere sind sehr belastbar, aufgrund des Herstellungsprozesses basisch und somit gegen Versäuerung verhältnismäßig gut geschützt. Hadern, also Textilreste in Form von Lumpen, sind jedoch nur begrenzt zur Verfügung stehender Rohstoff und die Papiere zur Verwendung als Einwegmaterial (z. B. Zeitungen) zu hochwertig und damit zu teuer.^[5]

Um dieses Segment zu bedienen, wurden Mitte des 19. Jahrhunderts im Abstand von etwa 20 Jahren einerseits der Holzschleifer, andererseits das saure Sulfidverfahren entwickelt. Durch die Verwendung von Holzschliff, also mittels Mahlsteinen fein vermahlenem Holz, konnte die Ausnutzung des Rohmaterials maximiert werden, da so das Volumen des Papiers vergrößert wurde. Allerdings sank bedingt durch die Größe des Schliffes die Faserfestigkeit, auch die Beschreibbarkeit durch erhöhte Saugwirkung des Materials wurde beeinträchtigt.^[6] Durch Zugabe von Leimungsmitteln, zunächst hauptsächlich Aluminiumsulfat und Kolophoniumseifen, konnten diese Nachteile ausgeglichen werden. Der genaue Wirkmechanismus der Aluminiumkationen im Zusammenspiel mit den restlichen Inhaltsstoffen ist grundsätzlich schwer nachzuvollziehen. Das Wirkoptimum polykationischer Aluminiumkomplexe wie z. B. $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ liegt jedoch bei pH 4,8, wohingegen im Bereich von pH 5,2 – pH 8 das Aluminium als Hydroxid ausgefällt wird.^{[2],[7]}

Wie bereits erwähnt wurde nahezu zeitgleich das Sulfidverfahren etabliert. Dabei wird Holz in Form von Schnitzeln zusammen mit Hydrogensulfid gekocht und aus der Kochlauge als Sulfidzellstoff entnommen.^[8] Dieser Zellstoff übernimmt aus dem Herstellungsprozess das saure Milieu. Zwar kann das Verfahren prinzipiell auch basisch oder neutral durchgeführt werden, dafür müssen lediglich andere Zuschläge eingesetzt werden, doch aus wirtschaftlichen Gründen dominierte das sogenannte „saure Sulfidverfahren“.

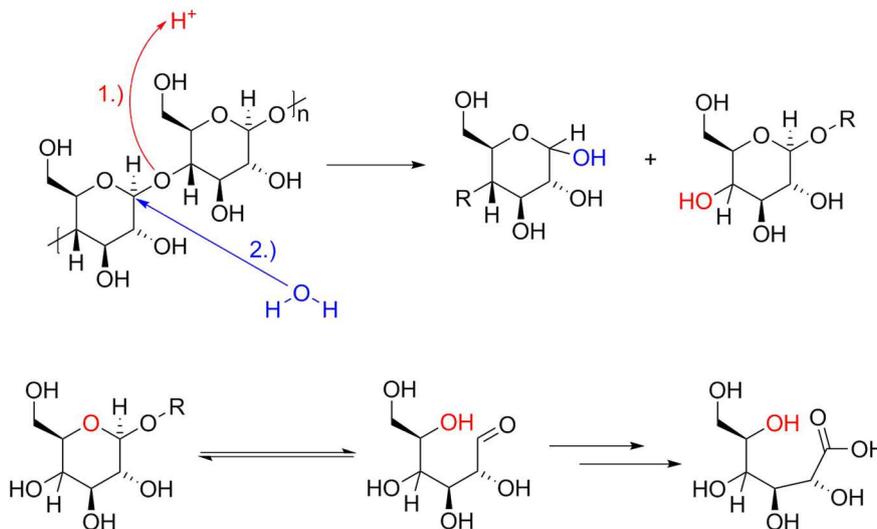
Einleitung

1.2 Massenentsäuerung

Worin liegt nun das Fatale an diesen beiden großtechnischen Verfahren, die seit Mitte des 19. Jahrhunderts weltweite Verbreitung gefunden haben?

Ihr Ziel, Papier billig und massentauglich zur Verfügung zu stellen, haben sie sicherlich erfüllt. Da die herstellungsbedingt enthaltene Säure das Grundgerüst der Papiere – die Celluloseketten - angreift, wurde, aus heutiger Sicht, mit einer entsprechend kurzen Lebensdauer des Materials allerdings ein hoher Preis bezahlt.

Wasserstoffionen initiieren eine Spaltung der glycosidischen Bindung zwischen den Glucosemonomeren des Cellulosemakromoleküls. Da die freiwerdenden Enden der Kette einer Cyclo-Oxo-Tautomerie unterliegen, sind sie auf vielfältige Weise anfällig für exogene und intrinsische Einflüsse, die eine Oxidation bis hin zur Glucuronsäure bewirken können (Schema 1).

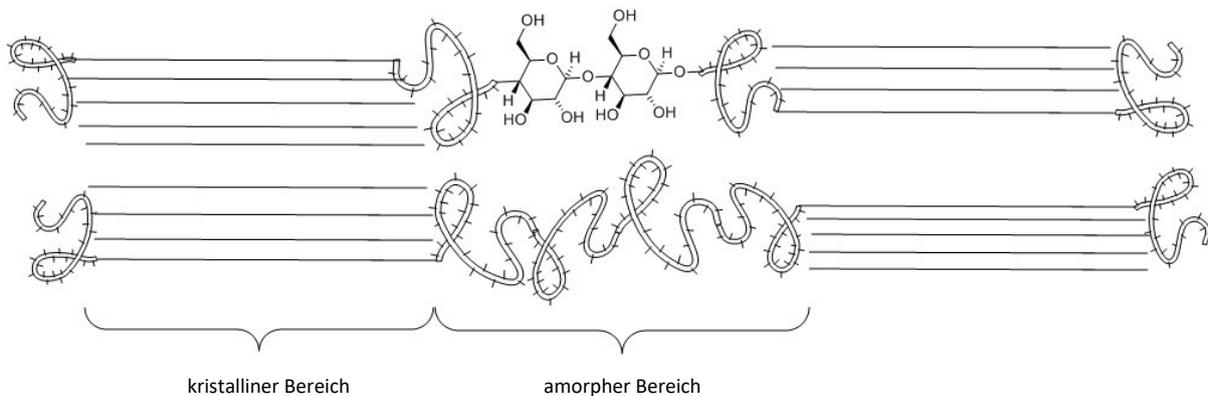


Schema 1: Cyclo-Oxo-Tautomerie an Cellulose

Der ablaufende Prozess ist somit hinsichtlich des initialen Protons aus der Spaltung des Halbacetals der glycosidischen Bindung nicht nur katalytisch, sondern unter Einbeziehung der Folgereaktionen sogar autokatalytisch.^[9] Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Cellulosemakromoleküle sinkt also kontinuierlich ab. Besonders problematisch ist auch der Ort innerhalb der Fasern, an denen diese Reaktion bevorzugt stattfindet.^[10]

Einleitung

Aufgrund ihrer linearen Struktur bilden sich in einem Verbund von Celluloseketten zwei bestimmende Domänen aus, kristalline und amorphe (Schema 2). Die kristallinen Bereiche sind dominiert durch eine enge Anlagerung der Ketten in parallelen Strukturen und zeichnen sich durch eine hohe intrinsische Festigkeit aus. Im Gegensatz dazu liegen die Ketten in amorphen Bereichen als loser Verbund vor, was sie als Ursache der Flexibilität von cellulosebasiertem Material kennzeichnet. Diese amorphen Domänen sind aufgrund ihrer ungeordneten Struktur allerdings auch anfälliger für exogene Einflüsse (Schema 1).^[11] Der beschriebene Kettenabbau findet also bevorzugt dort statt. Auf makroskopischer Ebene geht damit der Verlust der Flexibilität von Papier einher. Betroffene Papiere unterliegen somit einer zunehmenden Versprödung, die sie bis an die Grenze der Benutzbarkeit bringen kann.



Schema 2: kristalline und amorphe Bereiche in einem Cellulosemakromolekül

Da die Methoden zur Papierherstellung bis in die 70er Jahre des 20. Jahrhunderts mit sauren Verfahren verbunden waren, ist der Anteil geschädigter Papiere hoch.

Aus dieser Erkenntnis lassen sich zwei Handlungsansätze ableiten. Einerseits sollte die vorhandene Säure neutralisiert und im Papier ein hinreichender basischer Puffer installiert werden. Dies wird durch die bestehenden Massenentsäuerungsprozesse geleistet. Wirtschaftliche Relevanz, auch im Hinblick auf gesamte Archiv- und Bibliotheksbestände, haben auf diesem Gebiet bis heute nur zwei Anbieter erlangt, die Nitrochemie GmbH mit dem *papersave*[®] – Prozess und das Zentrum für Bucherhaltung mit dem *ZfB*[®] – Verfahren. *Papersave* beruht auf einem von *Batelle*[®] Ingenieurtechnik entwickelten Verfahren. Geschlossenen Büchern wird im Vakuum die Feuchtigkeit entzogen, bevor sie mit einer Lösung von Titantetraisopropylat und Magnesiummethanolat in Hexamethyldisiloxan getränkt und anschließend zunächst getrocknet und wieder auf normale Feuchte rekonditioniert werden.^[12]

Einleitung

Das ZfB hingegen verwendet eine Suspension von Calciumcarbonat und Magnesiumoxid in Heptan, was insgesamt zu einem weniger homogenen Entsäuerungsergebnis führt.^{[13],[14]} Daneben existieren einzelne Anbieter, deren Verfahren nicht massentauglich sind, sowie Restauratoren, die besonders wertvolle oder anderweitig nicht behandelbare Bücher und Schriftstücke bearbeiten.

Der zweite Handlungsansatz, der sich aus dem Wissen um den Schädigungsgrad von Bibliotheks- und Archivmaterial ergibt, ist neben der umfassenden Entsäuerung die Verfestigung.

Da ein Großteil der betroffenen Substrate bereits ein Defektstadium erreicht hat, in dem eine Benutzung, und sei es nur zum Zweck der Digitalisierung oder Mikroverfilmung, nicht mehr ohne Beschädigung der Seiten möglich ist, reicht es nicht aus, dieses Stadium durch Entsäuerung zu konservieren.

„Jede formulierte Problemstellung enthält bereits die Hälfte ihrer Lösung.“^[15]

2 Aufgabenstellung

2.1 Stand der Technik

Der bereits erfolgte Verlust an mechanischer Festigkeit muss durch eine gesonderte Behandlung kompensiert werden. Eine solche Bearbeitung von Papiermaterialien wird allgemein als Verfestigung, Wiederverfestigung oder gelegentlich Stabilisierung bezeichnet. Ähnlich wie bei der Entsäuerung muss auch hier zwischen handwerklichen und technischen Lösungen unterschieden werden. Restaurationsbetriebe leisten eine zuverlässige Verfestigung durch zum Beispiel Aufleimen eines dünnen Papiers, Einzelblattbehandlung mit Celluloseesterlösungen (Kleister) etc.

Maschinelle Herangehensweisen wie die Papierspaltung liefern ähnlich gute Ergebnisse, doch führt das Einsetzen der Stabilisierungsblätter zu einer Volumenzunahme, die so weit gehen kann, dass das Buch nicht mehr in seinen Einband gebunden werden kann. Beide vorgenannten Verfahren setzen eine Blattvereinzelnung voraus, was neben einem großen Arbeitsaufwand auch eine eventuell nicht zerstörungsfreie Bearbeitung bedeutet.

Das Bestreben war daher, sofern das Substrat es zulässt, immer, einen Massenprozess zu entwerfen, der wenigstens passable Ergebnisse liefert, die durch niedrige Kosten und einen hohen Durchsatz gerechtfertigt würden.

Betrachtet man Papier als defektes, aber an sich vorhandenes Netzwerk, kann dieses Netzwerk auf zwei unterschiedliche Weisen gestärkt werden. Entweder vernetzt man die Fragmente durch Ausbilden kovalenter Bindungen direkt zwischen ihnen beziehungsweise über einen funktionalen spacer, oder man baut ein Netzwerk auf, in das die geschädigten Fasern physikalisch integriert werden. Vorteil einer kovalenten Vernetzung ist, dass möglicherweise schon geringe Mengen eines Reagens ausreichen, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Andererseits kann nicht sichergestellt

Aufgabenstellung

werden, dass die Fragmente so vernetzt werden, dass nicht die Nachteile, in erster Linie Verklebungen, überwiegen.

Der Aufbau eines physikalischen Netzwerkes verlangt naturgemäß einen höheren Materialeintrag. Dieser wird allerdings durch die Möglichkeit, auch größere Fehlstellen ausgleichen zu können, aufgewogen, da so geartete Netzwerke prinzipiell keine räumliche Nähe der Fasern verlangen. Solche sogenannten „*Interpenetrating Networks (IPN)*“ würden sich für die Reparatur schwergeschädigter Papiere also vorrangig anbieten.

Versuche mit kovalenten Vernetzungsreaktionen in der Papierverfestigung sind seit den 1970er Jahren immer wieder unternommen worden. Pionierarbeit hat in dieser Zeit vor allem R. Smith geleistet, der Epoxide für die Vernetzung als besonders geeignet erkannt hat, da diese ohne weitere Aktivierung zu einem Polyethernetzwerk reagieren.^[16] Dasselbe gilt für Isocyanate, die ebenfalls als Verfestigungsagens benannt wurden.^{[17],[18]} Aufbauend darauf unternahm die Nitrochemie GmbH Versuche an definierten Papieren. Zum Einsatz kamen dabei Isocyanatformulierungen basierend auf Toluyl-2,4-diisocyanat in Kombination mit Polyether-Polyolen (*Desmodur®/Desmophen®*), um eine kurzkettige Vernetzung zu vermeiden, die zur weiteren Versprödung der Papiere führt. Das beschriebene Vorgehen führte allerdings ebensowenig zu einem nachhaltigen Erfolg, wie die Behandlung mit unterschiedlichen Epoxiden sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase.^[19]

Parallel zum Lösungsansatz mit Isocyanaten und Oxiranen wurden, vor allem durch H. Cheradame, Versuche mit Aminoalkylalkoxysilanen unternommen. Diese sollten neben einer (Quer-) Vernetzung, wie sie aus Dichtstoffen (Siliconen) bekannt ist, mittels einer integrierten Aminogruppe auch eine neutralisierende Wirkung haben.^[20] Während eine Vernetzung der Cellulose über das zentrale Siliciumatom unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols erfolgt, nimmt die Aminogruppe ein Proton auf. Inwiefern dieser theoretisch mögliche Ablauf tatsächlich stattfindet, wurde bislang nicht geklärt. Es ist bekannt, dass das freie Elektronenpaar der Aminogruppe in entsprechenden Silanen zum Teil bereits durch Nebenreaktionen gebunden ist und für eine basische Wirkung nicht mehr zur Verfügung steht. Versuche der Nitrochemie GmbH auf diesem Gebiet führten nicht zum gewünschten Ergebnis.^[19]

Beide Behandlungsmöglichkeiten sind de facto auf Einzelblätter beschränkt, da das Risiko von Seitenverklebungen hoch ist. Erfolgreich behandelt wurden zudem nur Substrate, die an sich keinen hohen Schädigungsgrad aufweisen, wohingegen stark geschädigte Papiere in ihren Eigenschaften

Aufgabenstellung

eher zusätzlich geschwächt wurden. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist die bevorzugte Vernetzung der spröden kristallinen Bereiche, die aus dem säurebedingten Kettenabbau hervorgehen. Das entstehende Netzwerk ist insgesamt noch weniger flexibel.

Bekannt ist auch die durch γ -Strahlung initiierte Grafts-Copolymerisation von Acrylaten, die im Tränkverfahren aufgebracht wurden, entwickelt von der *British Library*.^[21] Ebenso auf Acrylaten basiert ein Prozess, in dem diese unter Vakuum in der Hitze aufgebracht werden. Abgesehen vom apparativen Aufwand und CFKW-basierten Lösemitteln ist die olfaktorische Beeinträchtigung durch das Festigungsreagens wesentlich, zudem sind anhaltende Nebenreaktionen zu erwarten, da die Acrylate nicht vollständig mit reagieren.^[22] Ähnlich gestaltet ist auch ein Patent von H. Schmidt, welches auf einer Polykondensation beruht. Dabei werden Metallkomplexe verschiedener Haupt- und Nebengruppen in Verbindung mit Fluoridokomplexen angewendet.^[23]

Viele Behandlungsvarianten führen zudem zu einer gravierenden haptischen Veränderung des Papiers, das wie laminiert erscheint und in der Folge restauratorisch nicht mehr bearbeitet werden kann.

Obwohl viele von ihnen patentiert wurden, konnte keines der genannten Verfahren nennenswerte Relevanz erlangen. Trotz kontinuierlicher Forschungsanstrengungen ist es offenbar bislang nicht gelungen, einen Verfestigungsprozess auf Basis kovalenter Vernetzung zu entwerfen, bei dem die Behandlungsvorteile überwiegen und der sowohl technisch als auch wirtschaftlich sinnvoll ist.

Gemessen am Grad der technischen Einsatzreife scheinen IPN aus Biopolymeren und deren Derivaten vielversprechender.

Ähnlich der verbreiteten handwerklich-restauratorischen Nachleimtechnik mit wässrigen Alkylcelluloselösungen (Kleister) arbeitet beispielsweise das Wiener Verfahren. Bei diesem hauptsächlich für (aus Einbänden geschnittene) Einzelblätter angewendeten Verfahren werden die Papiere im Kleister getränkt und anschließend schockgefroren, die Alkylcellulose verbleibt als Festigungsagens im Papier. Eine von der *Gesellschaft zur Konservierung von schriftlichem Kulturgut mbH* (GSK) angebotene Behandlung („*book-CP*“) funktioniert analog, hier werden die Bücher allerdings ohne Aufschneiden der Einbände gefächert im Behälter aufgestellt und auch nicht gefriergetrocknet. In beiden Fällen sind die mechanischen Verbesserungen mäßig, aber

Aufgabenstellung

reproduzierbar. Die Bearbeitung kann, verglichen mit echten Mengenverfahren wie in der Entsäuerung, lediglich in Kleinchargen mit wenigen hundert Kilogramm erfolgen.

Eleganter ist der Ansatz, Cellulose durch Silylierung in einem unpolaren Solvens wie Hexamethyldisiloxan löslich zu machen.^[24] Durch Tränken der Bücher mit in HMDO gelöster Trimethylsilylcellulose gelangt der Cellulosesilylether in die Fasern, wo er in der Folge durch Feuchtigkeit gespalten wird. So verbleibt reine Cellulose als Stabilisator im Papier. Auch bei Behandlung nur wenig geschädigter Substrate konnte jedoch lediglich eine moderate Verfestigung erreicht werden. Zudem ist der Silylierungsschritt recht teuer, vor allem da TMS-Cellulose als Verbrauchsmaterial eingesetzt wird. Der klare Vorteil liegt in der Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels, da Tinten, Farben und Klebestellen nicht oder zumindest so wenig wie möglich beeinträchtigt werden.^[25]

Den aktuellsten Stand der Entwicklungen auf diesem Gebiet repräsentieren die Arbeiten von V. Ribitsch. Es wurde der Gedanke aufgegriffen, ein unpolares Lösemittel in Kombination mit darin löslichen Cellulosederivaten zu verwenden. Anders als im oben geschilderten Fall dient TMS-Cellulose jedoch hauptsächlich als carrier für nanoskalige Erdalkalimetallverbindungen. Diese werden in einer wässrigen Lösung von hydrophilen Celluloseethern gefällt, so dass Einschlussverbindungen entstehen, die zentrifugiert und getrocknet werden. Die so erhaltenen Partikel werden zusammen mit durch Silylierung hydrophobierter Cellulose in einem unpolaren Lösungsmittel dispergiert, so dass man eine stabile Dispersion alkalischer Cellulosepartikel im Größenbereich zwischen 100 nm – 800 nm erhält.^[26] Inwiefern hier noch von nano-Teilchen gesprochen werden kann ist sicherlich umstritten. Nicht von der Hand zu weisen ist jedoch der Vorteil, dass durch die geschickte Kombination hydrophiler und hydrophober Polymermaterialien stabile Dispersionen in unpolaren Lösungsmitteln herstellbar sind, die in keinem Widerspruch zu Bedenken hinsichtlich der Buchbeschädigung durch die Behandlung stehen. Unter Druck bearbeitete Bücher weisen gute alkalische Reserven und Zugewinne in der mechanischen Belastbarkeit von bis zu 50 % auf.

Nachteilig ist sicher die aufwendige Bereitstellung der Dispersion und der geringe Durchsatz der Behandlung, bedingt durch die vergleichsweise kleinen, mobilen Kessel. Nach dem Gebrauch der Dispersion kann zudem lediglich das Lösemittel wiederverwendet werden, die eigentliche Wirkkomponente muss neu synthetisiert werden. Dennoch muss es als der bislang am weitesten

Aufgabenstellung

fortgeschrittene Versuch bezeichnet werden, Entsäuerung und Verfestigung in einer technisch umsetzbaren Weise zusammenzuführen.

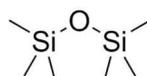
Es bleiben jedoch noch Probleme ungelöst, was ein wirklich massentaugliches Verfahren betrifft, das noch mannigfaltigeren Ansprüchen gerecht werden soll.

2.2 Anforderungen an ein Verfestigungsverfahren

Ein mengentaugliches Verfestigungsverfahren soll Anforderungen auf drei Ebenen erfüllen: der chemisch-molekularen, der technischen und der restauratorischen. Auf molekularer Ebene soll eine Vernetzung der Celluloseketten erfolgen, und zwar ohne dabei einen zu hohen Vernetzungsgrad und damit wiederum Versprödung zu erzeugen. Wünschenswert wäre eine Vernetzungsreaktion ohne Neben- oder Spaltprodukte, die bei Raumtemperatur und vollständig verläuft. Zusätzlich dazu sollte immer bedacht werden, dass jede zusätzliche und sinnvolle Funktionalität von Vorteil ist, wenn sie sich leicht integrieren lässt. Darunter fallen Anhebung des pH-Wertes, Desinfektion und eine antioxidative Wirkung.

Aus technischer Sicht ist es sinnvoll, das Verfahren als Kreislaufprozess auszulegen, um den Einsatz von Verbrauchsmaterial und somit anfallenden Abfall zu minimieren. Ferner sollten, soweit Originalmaterial betroffen ist, keine Temperaturen über 100°C auftreten (Zersetzung von Cellulose), bereits ab 50°C sollten die Zeiträume kurz, also im Bereich von wenigen Stunden, gehalten werden, in denen ihnen das Material ausgesetzt ist. Grundlegende technische Anforderungen (Vermeidung wiederholter Aufheiz- und Abkühlschritte, aufwendige Trennverfahren etc.) müssen zusätzlich berücksichtigt werden.

Eine weitere wesentliche Anforderung ist die Verträglichkeit einer möglichen Wirksubstanz mit (vorzugsweise) Hexamethyldisiloxan (HMDO), da andere Lösungsmittel die Buchsubstrate irreversibel schädigen (Schema 3).^[27]



Schema 3: Struktur von Hexamethyldisiloxan

Aufgabenstellung

Darunter aufzufassen sind in erster Linie das Auswaschen der Tinten und Druckfarben, das Aufquellen der Seiten sowie das Anlösen der Rückenleimungen. Grundsätzlich sind auch andere Hilfslösungsmittel bekannt und geeignet, jedoch machen vor allem wirtschaftliche Überlegungen einen Lösungsmittelwechsel hin zu anderen inerten Systemen, auch wenn dieser möglich wäre, uninteressant.

Es gibt eine Schnittstelle zwischen der technisch-chemischen Ausrichtung und den Anforderungen aus restauratorischer Sicht. Darunter ist einerseits eine umweltfreundliche Gestaltung, zusätzlich zur bereits erwähnten Minimierung des Verbrauchsmaterials, zu verstehen. Die eingesetzten Substanzen sollten nicht toxisch sein, um vor allem einen späteren Benutzer nicht zu beeinträchtigen. Da eine Verfestigung zwangsläufig mit Materialeintrag und damit -verbrauch verbunden ist, sollte dieses Material aus nicht-fossilen Quellen stammen und dem behandelten Material so ähnlich wie möglich sein. Es muss immer berücksichtigt werden, dass der archivarisch-restauratorische Blick auf ein Behandlungsgut substantiell von dem eines Chemikers abweicht, was dazu führen kann, dass ein synthetisch gutes und sinnvolles Ergebnis in der praktischen Umsetzung an der begründeten Akzeptanzschwelle des Auftraggebers scheitern kann. Daher empfiehlt es sich, materialtechnisch möglichst wenig von der Cellulose abzuweichen.

Andererseits existieren Anforderungen zur Schadensvermeidung am Original, vor allem bezüglich Auswaschungen. Die ist auch aus technischer Sicht vorteilhaft, da ein so verunreinigtes Lösemittel nicht mehr ohne weiteres wieder eingesetzt werden kann. Die Behandelbarkeit ganzer Bücher in geschlossenem Zustand ist ebenso wünschenswert, da es Vor- und Nacharbeiten an allen beteiligten Stellen zu vermeiden hilft.

2.3 Zielsetzung der Arbeiten

Ziel der Arbeiten ist es, Grundzüge einer Behandlungsweise zu erarbeiten, die die Anforderungen an ein Verfestigungsverfahren weitgehend erfüllt. Daneben ist eine weitere Zielsetzung, Verfahrensschritte zu integrieren, die sich neben Verfestigung auch auf Entsäuerung, Oxidationsprävention und Desinfektion erstrecken, mit dem Ziel, ganze Bücher gleichmäßig zu behandeln.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

„Was wir als Unmöglichkeit empfinden, ist oft nur Inkongruenz mit dem gewohnten Denkstil.“^[28]

3 Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.1 Biopolymere in Lösung

3.1.1 Grundlagen

Biopolymere erfüllen neben ihren eigentlichen Funktionen in der Natur, darunter fallen vor allem strukturbildende Aufgaben, auch eine Vielzahl technischer Zwecke. Dabei werden Biopolymere einerseits in ihrer ursprünglichen, andererseits in modifizierter Form eingesetzt. Eine bloße Verarbeitung ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung wird nicht als Modifikation angesehen. So gilt beispielsweise Cellulose in Viskosegarnen als native Cellulose, da sie sich hinsichtlich der Formelzusammensetzung nicht von Rohcellulose unterscheidet.^[29] In den meisten Fällen ist sowohl die Modifikation als auch die bloße Verarbeitung an einen Schritt gebunden, der die Auflösung der Biopolymere beinhaltet.

Biopolymere, ob Polysaccharide oder Proteine, sind hinsichtlich ihrer Lösungseigenschaften sehr verschieden. Während sich einige direkt bei pH 7 in Wasser lösen (z. B. Alginat), bedarf es bei Chitosan eines niedrigeren, in anderen Fällen erhöhter (Casein) oder sogar extrem hoher pH-Werte (Cellulose), die sich jedoch auf die Struktur des Naturstoffs auswirken, da es zu Abbaureaktionen kommt.^{[30],[31],[32],[33]} Alternativ können organische Lösungsmittel verwendet werden, auch spezielle Salze oder wässrige Lösungen von Kupferkomplexen finden Verwendung.^[34]

Unter den Polysacchariden stellt Cellulose eine besondere Herausforderung dar, da sie weder in Wasser (bei verträglichen pH-Werten) noch in organischen Solventien löslich ist. Technisch und synthetisch ist es jedoch notwendig, Lösungen herzustellen, um bestimmte Produkteigenschaften oder zuverlässige chemische Umsetzung zu gewährleisten. Daher existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme, teilweise für spezielle Anwendungen, zur Herstellung von Celluloselösungen. Dazu zählen unter anderem Kupferamminkomplexe (z. B. in ISO 5351/1 für die

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Bestimmung der Viskosität von Cellusolösungen), *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (z. B. im *Lyocell*[®]-Verfahren), ionische Flüssigkeiten oder Lithiumchlorid-Dimethylacetamid (LiCl/DMA).^{[35],[36],[34]} Über den eigentlichen Lösungsvorgang besteht in der wissenschaftlichen Gemeinschaft weiterhin Uneinigkeit. Eine lange akzeptierte und nach wie vor gängige Erklärung stützt sich auf die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Demnach sind diese besonders ausgeprägt und müssen durch potente Solventien aufgebrochen werden, um eine Lösung zu erhalten. Am Beispiel LiCl/DMA wird dies deutlich:

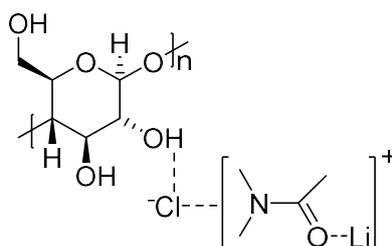


Abb. 1: Mechanistische Vorstellung des Lösungsvorgangs von Cellulose in LiCl/DMA

Mechanistisch betrachtet verbrückt das Chloridanion die Cellulosemakromoleküle und die Lösungsmittelmoleküle (Abb. 1).^[37] Daneben wurden auch andere Mechanismen vorgeschlagen, eine eindeutige Aufklärung konnte allerdings bislang nicht gefunden werden.^[38] Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen werden also durch Hilfsstoffe ersetzt, die eine zusätzliche Affinität zum umgebenden Lösemittel besitzen. Diese nur auf Wasserstoffbrückenbindungen abzielende Sichtweise wird jedoch zunehmend in Frage gestellt, da sie bei näherer Betrachtung nicht schlüssig ist. So besitzt Hydroxyethylcellulose dasselbe Potential zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, ist aber im Gegensatz zu Cellulose wasserlöslich. Zudem besteht in dieser Hinsicht ein Donor-Akzeptor-Ungleichgewicht, so dass Cellulose, selbst wenn alle möglichen intermolekularen H-Brücken ausgebildet sind, noch zusätzliche Elektronenpaare zur Verfügung stehen, um Bindungen mit Wasser einzugehen.^[39]

Eine wesentliche Eigenschaft, die zusätzlich betrachtet werden muss, um Löslichkeit von Cellulose zu verstehen, ist ihr amphiphiler Charakter. Cellulose bildet tatsächlich Wasserstoffbrückenbindungen entlang der äquatorialen Ebene der Pyranoseringe aus, jedoch bestehen zwischen den Ketten in axialer Richtung hydrophobe Wechselwirkungen. Hinsichtlich ihrer Polaritätseigenschaften ist Cellulose also anisotrop.^{[40],[39]} Bekannt ist diese Tatsache bei

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Cyclodextrinen, die aufgrund ihrer hydrophoben Innenseite entsprechend hydrophobe Stoffe in eine polare Umgebung transportieren können, was vor allem in Pharmazie Anwendung findet.^[41]

Der oben angesprochene Erklärungsansatz muss also dahingehend erweitert werden, dass zwar ein Ion durchaus verbrückend wirken kann, dass aber eine hydrophobe Komponente in ähnlicher Weise wirksam wird. Vor diesem Hintergrund sind die Lösungseigenschaften der etablierten Lösungsmittelsysteme verständlich und deren Rahmenbedingungen klar erkennbar. Vor allem im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten können Möglichkeiten zum gezielten Design aufgezeigt werden, auch wenn bestimmte Effekte nur empirisch erfasst und nicht im Detail verstanden sind.^{[42],[43]}

3.1.2 Prinzip der Regeneration und Funktionsweise der Behandlung

Cellulose kann mithilfe geeigneter Lösungsmittel in Lösung gebracht werden. Der gelöste Zustand ist allerdings nicht stabil. Zum einen führen hydrophobe Wechselwirkungen auch in Lösung zu einer Restrukturierung der Polysaccharidketten und somit zur Ausbildung von Gelen.^[44] Zum anderen sind Celluloselösungen empfindlich gegenüber, bezogen auf das gewählte System, Antisolventien. Dazu zählt in erster Linie Wasser, das bereits in geringen Massenanteilen zum Ausfallen der Cellulose führt. Dabei beeinflussen sich die Parameter Temperatur, Hilfsstoffkonzentration (z. B. LiCl, IL) und Wassergehalt hinsichtlich des Lösungsvermögens für Cellulose gegenseitig.^[45] Aussagen zum tolerierbaren Wassergehalt sind jeweils nur für ein bestimmtes System unter definierten Bedingungen möglich. Grundsätzlich jedoch ist es sinnvoll, den Wassergehalt beim Herstellen von Lösungen so gering wie möglich zu halten. Da die verwendeten Hilfslösungsmittel wie Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid hygroskopisch sind, ist das Problem in der praktischen Anwendung offensichtlich.

Dennoch wird das Verhalten von Celluloselösungen gegenüber Antisolventien technisch seit langem ausgenutzt, vorrangig in der Faserherstellung, um sogenannte Regeneratfasern zu gewinnen. Historisch grundlegend ist hier das Viskoseverfahren, in dem Alkalicellulose durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff löslich gemacht wird. Diese Lösung wird in ein saures Bad ausgesponnen, alternativ unter Beifügung von Zuschlägen zu Folien und Filmen verarbeitet.^[46] Das *Lyocell*[®]-Verfahren stellt eine Weiterentwicklung dar, die darauf abzielte, den Einsatz bedenklicher Chemikalien sowie der Abfallprodukte zu reduzieren. Dort werden Cellulosefasern aus einer *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Lösung durch kontinuierliches Ausfällen in NMMO/H₂O versponnen.^[47]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Für seine Umweltfreundlichkeit, vor allem dank eines geschlossenen Stoffkreislaufes, wurde dieses Verfahren bereits mehrfach ausgezeichnet und es ist angesichts steigender Nachfrage nach Faserwerkstoffen eine zukunftsweisende Technologie.^[48]

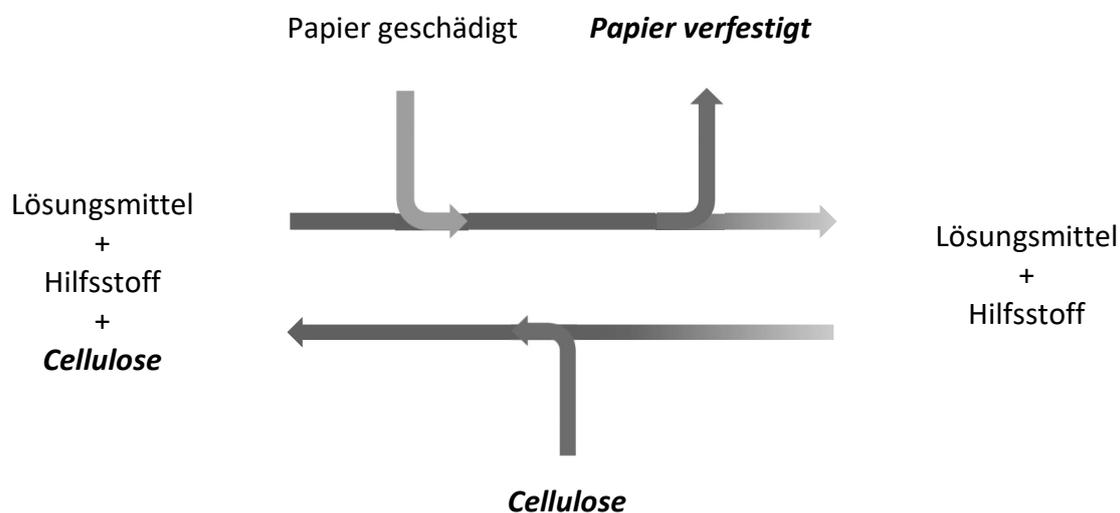
In der Herstellung von Membranen als Alternative zu klassischen, petrochemisch gewonnenen Folien sowie als Spezialmaterial in der Medizintechnik, wird ein analoges Verfahren angewandt. Unter der Bezeichnung „*Non-Solvent Induced Phase Separation (NIPS)*“ wird die Entmischung zweier Phasen beschrieben, an deren Grenzfläche sich die Membran bildet. Wie beim Spinnverfahren enthält eine Phase die Polymerlösung, während die andere Phase keinerlei Lösungseigenschaften besitzt. Strukturell handelt es sich bei allen Prozessen, in denen ein Material durch Fällung mit einem Antisolvens erzeugt wird um einen *NIPS*-Schritt.^[49]

Chemisch bleibt die Cellulose im Endprodukt unverändert, lediglich ihre Kristallstruktur verändert sich beim Vorgang des Regenerierens. Neben der nativen Form Cellulose I sind derzeit zwei weitere morphologische Formen, Cellulose II und III, bekannt, die beide über Regenerierungsschritte zugänglich sind. Die verschiedenen Formen sind ineinander umwandelbar, wobei der Kristallinitätsgrad nativer Cellulose nicht mehr erreicht wird, auch wenn die Kristallstruktur als solche wieder eingenommen wird. Streng genommen ist die Umwandlung von Cellulose I in andere Formen also unumkehrbar.^[50] Auf die mechanischen Eigenschaften wirkt sich diese Veränderung in der Kristallstruktur nicht negativ aus, so dass Regeneratcellulose ein interessanter Werkstoff auf verschiedensten Anwendungsgebieten ist, da er sich leicht in jede beliebige Form bringen lässt.^[51]

Es wurde bereits erwähnt, dass ein patentiertes Verfestigungsverfahren darauf beruht, Cellulose in den Silylether zu überführen, um sie in HMDO löslich zu machen. In der gelösten Form dringt sie in das Papier ein, wo der Silylether durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert wird. Der Erfolg der Behandlung ist jedoch nur mäßig, zudem ist eine Silylierung aufwendig. Zweiteres wiegt umso schwerer, da die Silylcellulose als Verbrauchsmaterial eingesetzt wird und daher ständig neu synthetisiert werden muss.^[25] Gleichzeitig ist, wie oben dargestellt, die Eignung von Regeneratcellulose als mechanisch belastbarer (Faser-)Werkstoff bekannt. Vor diesem Hintergrund erscheint es naheliegend, einen Verfestigungsprozess als Kombination aus beidem zu gestalten. Dies muss so geschehen, dass einerseits Cellulose gelöst vorliegt, um das Eindringen in die Faser zu gewährleisten, andererseits muss das Lösungsmittel so gewählt werden, dass eine vorherige Modifikation der Cellulose entfallen kann. Idealerweise kann das Lösungsmittel, beziehungsweise das Trägerlösungsmittel mit

Ergebnisdarstellung und -einordnung

eventuellen Hilfsstoffen, in einem Kreislaufverfahren beliebig oft beladen werden und verhält sich gegenüber dem Behandlungsgut inert.



Schema 4: Darstellung eines idealen Kreislaufverfahrens zur Papierverfestigung

Der Prozess besteht also aus zwei Schritten, dem Beladen des Lösungsmittelgemisches mit Cellulose und der Übertragung der gelösten Cellulose in das Behandlungsgut (Schema 4).

Als Verbrauchsmaterial kann reine Cellulose eingesetzt werden, und reine Cellulose verbleibt als Verfestigungsagens im Papier, was hinsichtlich einer möglichst geringen Veränderung von Originalmaterialien vorteilhaft ist. Prinzipiell könnte eine bezüglich des Polymerisationsgrades auf das Substrat abgestimmte Cellulose eingesetzt werden, um eine definierte Festigkeit zu erhalten. Man könnte sogar so weit gehen, ein Originalpapier aufzulösen und für die Verfestigung einzusetzen um das Original nur einer minimalen Veränderung auszusetzen.

Dabei gibt es Randbedingungen, die vor allem durch den Konflikt hinsichtlich der Polarität entstehen. Das Behandlungsgut soll sich in einer möglichst unpolaren Umgebung befinden, um Auswaschungen von Farben etc. zu vermeiden, eine hinreichende Lösungsfähigkeit für Cellulose wird man jedoch dort nicht erreichen. Es gilt also der Grundsatz: „So unpolare wie möglich, so polar wie nötig“. Unmodifizierte Cellulose ist in einem völlig unpolaren Lösemittel wie HMDO vollständig unlöslich. Inwiefern Regeneratcellulose jedoch aus HMDO gewonnen werden kann, sollte zunächst grundsätzlich erprobt werden.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

In einer ersten Versuchsreihe wurden Celluloselösungen verschiedener Konzentrationen nach bekannten Vorschriften in dem gängigsten Lösemittelsystem, LiCl/DMA, hergestellt. Lösungen von Cellulose in 9 % LiCl/DMA erhält man entweder durch kurzzeitiges Erhitzen auf 150 °C oder bei Raumtemperatur, wenn ein Lösungsmittelaustausch an einer Cellulosesuspension (Wasser→MeOH→DMA) durchgeführt wurde. Obwohl die Löslichkeit von LiCl in DMA bei Raumtemperatur maximal 8.46 % beträgt, hat sich größtenteils die Verwendung von 9 % - Lösungen durchgesetzt.^[52] Man muss feststellen, dass ohnehin meist bei erhöhten Temperaturen und geringen Anteilen Wasser gearbeitet wird, die diesen Unterschied plausibel machen.

Geringe Mengen dieser Lösungen wurden anschließend unter HMDO vergossen und die Zeit gemessen, die nötig war um eine stichfeste Masse zu erhalten. Die Beurteilung erfolgte subjektiv durch wiederholtes Zupfen mit einer Pinzette. Verglichen mit Wasser, bei dessen Zugabe sich das Regenerat sofort bildet, war die benötigte Zeitspanne für die vollständige Regenerierung in HMDO jedoch wesentlich länger (ca. 46 h - 72 h). Der Aspekt der Filme hängt dabei stark von der verwendeten Celluloselösung ab (Abb. 2 - Abb. 5).

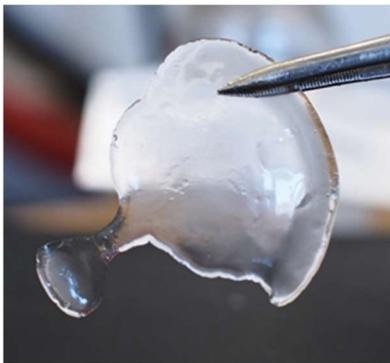


Abb. 2: Regeneratfilm aus gesättigter Celluloselösung in 9% LiCl/DMA

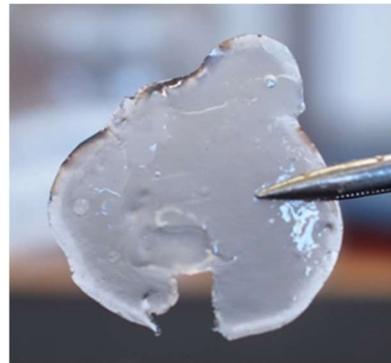


Abb. 3: Regeneratfilm aus übersättigter Celluloselösung in 9% LiCl/DMA

Es ist deutlich erkennbar, dass sich durch Ausfällen in HMDO sehr dünne Filme ausbilden lassen (Abb. 6). Diese sind zudem mechanisch belastbar, transparent und erfüllen somit grundlegende Anforderungen an ein Verfestigungsmaterial.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

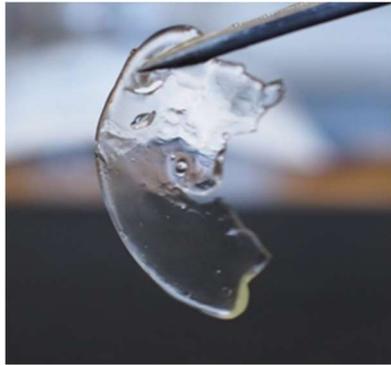


Abb. 4: Regeneratfilm aus gelöstem Testpapier in 9% LiCl/DMA

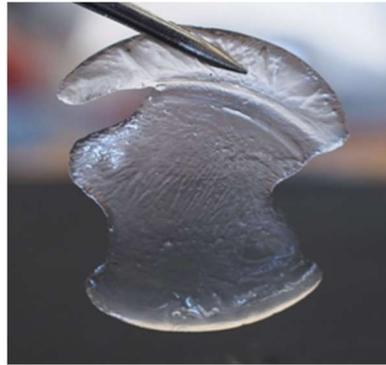


Abb. 5: Regeneratfilm aus 5% Cellulose in 9% LiCl/DMA

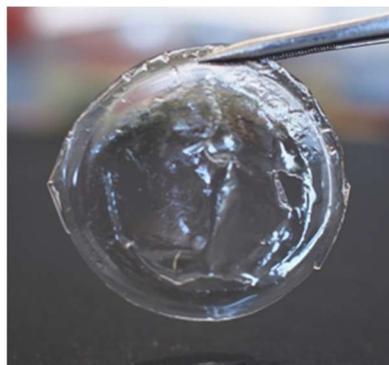


Abb. 6: Regeneratfilm aus 2% Cellulose in 5% LiCl/DMA

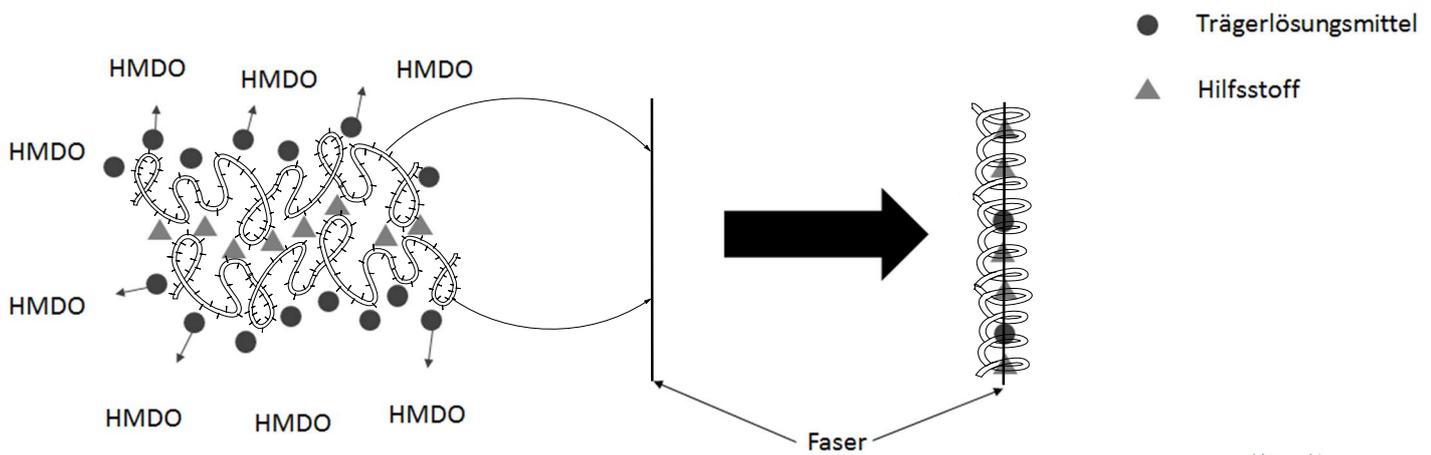
Es ist zunächst nicht unmittelbar einsichtig, warum sich auch unter einem unpolaren Lösungsmittel Regeneratcellulose bildet. Anhand des Verbrückungsmodells müsste der Effekt so erklärt werden, dass entweder LiCl oder DMA in die Lösungsumgebung hineindiffundieren und so die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulosemolekülen wieder zurückgebildet werden. Dies ist für LiCl sicher nicht der Fall. Tatsächlich findet man aber in gaschromatographischen Untersuchungen DMA in HMDO-Proben aus dem Regenerierungsschritt und Chloridanionen in der Cellulose. Diese Erkenntnis bestätigt die These sich inter- und intramolekular zurückbildenden Wasserstoffbrückenbindungen, die ein Ausfallen zur Folge haben.

Die unpolare Umgebung begünstigt andererseits auch die Ausbildung der innerhalb der Cellulose möglichen hydrophoben Wechselwirkungen, so dass sich der thermodynamisch günstigere Zustand agglomerierter Cellulosemoleküle einstellt.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Aus dem Versuchsergebnis lässt sich etwas für die Behandlung von bedrucktem Papier sehr Wesentliches ableiten: sofern es gelingt, Cellulose oder ein beliebiges anderes (Bio-) polymer in gelöster Form ins Innere des Faserverbundes zu transportieren, kann der Regenerierungsschritt aufgrund des inerten Antisolvens HMDO praktisch beliebig lange andauern. Eine Schädigung des Papiers und der Beschreibstoffe durch die Regenerierung unter HMDO ist auf Basis der gegenwärtigen Erkenntnislage nicht oder nur in speziellen Fällen zu befürchten.

Es finden also zwei wesentliche Schritte statt, erstens die Migration gelöster Cellulosemoleküle in den Faserverbund des Behandlungsgutes hinein, zweitens die allmähliche Regeneration der Cellulose aus ihrer gelösten Form heraus, induziert durch den Wechsel in der Polarität der Umgebung (Schema 5).



Schema 5: mechanistische Vorstellung des Regenerationsvorgangs an einer Faser

Die Verwendung von Cellulose regenerat als Verfestigungsagens bietet, gemessen an den formulierten Verfahrensansprüchen, bereits mehrere sinnvolle Lösungsansätze. Sie ist einerseits als nachwachsender Rohstoff in unbegrenzten Mengen verfügbar, muss nicht vormodifiziert werden und verursacht keine größeren Kosten. Andererseits kann sie aus verbrauchten Celluloselösungen ausgefällt und wieder eingesetzt werden, so dass immer nur der Anteil an Cellulose verbraucht wird, der tatsächlich in der Faser verbleibt. Absehbar ist allerdings auch ein Problem, und zwar die schlechte Löslichkeit in akzeptablen Lösemittelsystemen. In der vorliegenden Arbeit sollen die wesentlichen Parameter des entworfenen Verfahrens begutachtet und optimiert werden.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.1.3 Definition geeigneter Analytik

Sofern es gelingt, eine ideale Papierbehandlung vorzunehmen, die sowohl verfestigt als auch entsäuert, fungizid und antioxidativ wirkt, sind folgende Parameter von Interesse:

mechanische Festigkeit vor und nach Alterung	Wassergehalt
pH-Wert	mikrobiologische Wirksamkeit
Farbe	Faserstruktur
Hygroskopizität	Aspekt/Haptik

Jeder dieser Größen ist eine geeignete analytische Methode zuzuordnen. Um also objektive Aussagen bezüglich eines Zugewinns an mechanischer Festigkeit bei Papieren treffen zu können, müssen diese einer geeigneten Analytik unterzogen werden. Dazu stehen in erster Linie DIN-Vorschriften zur Verfügung, dies gilt auch für künstliche Alterung.

Vor allem bei Festigkeitsmessungen muss man zwischen mehreren Möglichkeiten unterscheiden, die auf jeweils andere Teilaspekte abzielen. Bruchkraft und Bruchkraft nach Falzung unterscheiden sich in der eingefügten Sollbruchstelle, die ebenso auf genormte Weise angebracht wird (BANSA-HOFER-Falzung). Grundsätzlich simuliert eine Bruchkraftmessung ohne Falzung naturgemäß den realitätsnäheren Belastungsfall, wie er etwa beim Umblättern auftritt. Als absolute Methode ist diese Variante besonders geeignet, wenn eigene Messwerte untereinander verglichen werden sollen. Da vor allem in der Qualitätskontrolle bei Papiererzeugnissen die Bruchkraft nach Falzung weit verbreitet ist, muss abhängig von bereits existierenden Vergleichswerten im Einzelfall bewertet werden, welche Methode angewandt werden soll. Das Messergebnis liefert Anhaltspunkte für die Festigkeit des Faserverbunds, also beispielsweise des Papiers mit allen Inhaltsstoffen.

Eine weitere Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung gefunden hat, ist der sogenannte „zero-span“-Versuch, bei dem der Teststreifen zwischen die direkt aneinanderliegenden Backen der Prüfmaschine gelegt wird. Dieser Test erlaubt im Gegensatz zur normalen Bruchkraft Aussagen über die Festigkeit einzelner Fasern, so dass Effekte, die durch andere Inhaltsstoffe im Material verursacht werden, weniger stark hervortreten.^[53]

Möglich, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, ist auch die Bestimmung der Doppelfalzzahl. Darunter versteht man die Anzahl der Doppelfalze (also je einmal in beiden möglichen Richtungen), ehe das Testmaterial bricht.^[54]

Um den Fokus noch stärker auf die einzelne Faser zu richten, wurde in die DIN 32701 die Messung des Polymerisationsgrades aufgenommen.^[55] Über Methoden wie beispielsweise GPC oder eine Viskositätsmessung ist diese Größe zugänglich. Alterungs- und Schadeffekte bei Fasersubstraten

Ergebnisdarstellung und -einordnung

können somit auf molekularer Ebene beurteilt werden, da sie sich in einer Abnahme des Durchschnittspolymerisationsgrades ablesen lassen. Die Verwendung der GPC ist sinnvoll, wenn gleichzeitig noch weitere Eigenschaften mitbetrachtet werden. Es ist möglich, anhand selektiver Fluoreszenzmarkierung der Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen ein Profil zu erstellen, das die absolute Anzahl dieser funktionellen Gruppen sowie deren Verteilung über die Kettenlänge wiedergibt.^{[56],[9]} Diese Information ist von großem Wert, wenn geschädigtes Material im Detail betrachtet werden soll. Aufgrund des hohen Arbeitsaufwandes und in Ermangelung geeigneter Geräte wurde diese Methode allerdings nicht verwendet.

Vor allem auf dem Gebiet der Papierentsäuerung ist der pH-Wert von großer Bedeutung. Dieser kann auf zwei Arten bestimmt werden, zerstörungsfrei und unter Materialeinsatz. Im ersten Fall erfolgt die Messung mittels einer direkt auf das mit Wasser benetzte Papier aufgesetzten Elektrode (Oberflächen-pH-Wert).^[57] Im zweiten Fall wird bei Raumbedingungen ein wässriges Extrakt der Papierprobe bereitet und dieses vermessen (Kaltextrakt-pH-Wert).^[58] Im Rahmen dieser Arbeit wurde aufgrund der höheren Zuverlässigkeit hauptsächlich mit Kaltextrakt-pH-Werten gearbeitet.

Da eine Papierbehandlung mit Verfärbungen verbunden sein kann, ist es sinnvoll diesem Umstand eine eigene Messgröße zuzuordnen. Hier empfiehlt sich die standardmäßig verwendete Bestimmung der Farbe über das LAB-Prinzip, bei dem man einen aussagekräftigen Summenparameter erhält.

Bestimmungen der Papierfeuchte lassen sich entweder mittels üblicher Feuchte-Analyzer oder über KARL-FISCHER-Titration eines Gasstromes aus einer beheizten Probekammer vornehmen. Die Hygroskopizität trockener Materialien wird entweder nach Konditionierung in einem definierten Klima auf dieselbe Weise bestimmt, oder durch die Veränderung der Masse nach Konditionieren in einem definierten Klima.

Als Kriterien nicht zu unterschätzen sind der subjektive Aspekt und die Haptik behandelter Materialien. Eine strikte Definition genügender Standards ist an dieser Stelle nicht möglich und kann aus naheliegenden Gründen je nach Tester stark variieren. Allerdings liefert ein Vergleich fotografischer Aufnahmen vor und nach der Behandlung sehr anschauliche Erkenntnisse und erlaubt eine Einschätzung vom Standpunkt einer fachfremden Person. Daher sollen, wenn möglich und sinnvoll, solche Aufnahmen zumindest beigeordnet werden. Da für Aussagen über die Faserstruktur und das mikrobiologische Verhalten der behandelten Materialien keine standardisierten Methoden zur Verfügung stehen, wurden dafür spezielle Versuche unternommen, auf die am entsprechenden Ort detailliert eingegangen wird.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.2 Regenerationslösemittel

Anknüpfend an das geschilderte Prinzip der Celluloseregeneration galt es hinsichtlich der optimalen Parametereinstellungen verschiedene Einflussgrößen und Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Zunächst stellte sich die Frage, inwiefern sich die bloße Lagerung eines Papiers unter verschiedenen Regenerationslösemitteln auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Optische Beeinträchtigungen, wie beispielsweise die Auswaschung von Tinten oder Druckfarben, wurden an dieser Stelle nicht mit berücksichtigt, da der Schwerpunkt, begründet im Grundzug des zu entwickelnden Verfahrens, auf den mechanischen Eigenschaften lag. Insofern wurden die Vorversuche zu Regenerationslösemitteln entsprechend entworfen. Verwendet wurden ausgewählte Testpapier (TP), zunächst TP2 aus einem Lehrbuch von 1942 (Abb. 7).

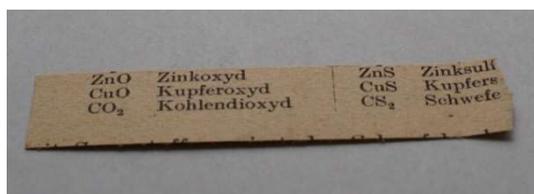


Abb. 7: Testpapier von 1942

In diesem Fall wurde TP2 in zunächst zwei Versuchen einerseits für 48 h unter HMDO gelagert und für 6 h getrocknet, andererseits für 72 h unter HMDO gelagert und für 48 h im Trockenschrank getrocknet (Tab. 1).

	TP2 unbehandelt	48 h	72 h
Bruchkraft	26.7 ± 6.3 N	31.5 ± 2.6 N	27.6 ± 1.7
Bruchdehnung	0.63 ± 0.10 %	0.69 ± 0.19 %	0.67 ± 0.20

Tab. 1: Messergebnisse an verschieden lang unter HMDO gelagerten Papieren

Trotz Variation der Behandlungsbedingungen konnten die Ergebnisse innerhalb der Standardabweichung nicht unterschieden werden. Dieses Ergebnis überrascht insofern nicht, als eine Lagerung unter dem inerten Lösemittel HMDO keinerlei Auswirkungen auf das Substrat haben sollte, weshalb es beispielsweise im *papersave*[®]-Prozess Anwendung findet. Eine verlängerte Trocknungszeit führt zwar innerhalb des Fasermaterials grundsätzlich zu einem erhöhten thermischen Stress und aufgrund des Wasserverlustes zu einer Belastung, allerdings ist der Zeitraum

Ergebnisdarstellung und -einordnung

zu kurz, als dass es sich unmittelbar auf die mechanische Charakteristik auswirken würde. Auch in diesem Punkt ist es zulässig, sich auf den *papersave*[®]-Prozess zu berufen, bei dem eine Trocknung durchaus länger als 48 h andauern kann. Ein wesentlicher, schädigender Einfluss ist hier nicht bekannt. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass sich eine Lagerung unter HMDO nicht in Bruchkraft und -dehnung niederschlagen sollte und eine Trocknungszeit bis zu 48 h ebenso vom Material toleriert wird.

Im Zuge einer Erweiterung der Behandlungsmöglichkeiten sollte zudem getestet werden, wie sich eine Zwischenspülung mit einem polaren Lösemittel, wie es in Celluloselösungen verwendet wird, auswirkt. Da zu erwarten ist, dass sich die zur Lösung der Cellulose nötigen Salze im Papier aufgrund der hohen Affinität zueinander dort niederschlagen werden, kommt diesem Spülschritt hinsichtlich des Endergebnisses eine besondere Bedeutung zu. Als polare Hilfslösemittel sind DMA und DMSO zu Herstellung von Celluloselösungen am weitesten verbreitet und wurden daher für diese Versuchsreihe ausgewählt. Die Papiere wurden für jeweils 1 min in dem polaren Lösemittel getränkt und nach Abtropfen für 72 h unter HMDO gelagert. Im Anschluss folgte eine Trocknung bei ca. 55 °C für 24 h (Tab. 2).

	TP2 unbehandelt	TP2 DMA	TP5 unbehandelt	TP5 DMA	TP5 DMSO
Bruchkraft (*nach Falzung)	26.7 ± 6.3 N	20.0 ± 2.6 N	*3.5 ± 0.6 N	*5.9 ± 1.1 N	*6.1 ± 1.5 N
Bruchdehnung (*nach Falzg.)	0.63 ± 0.10 %	0.71 ± 0.10 %	*0.16 ± 0.03 %	*0.59 ± 0.20 %	*0.58 ± 0.17 %

Tab. 2: Messergebnisse an mit polaren Lösemitteln behandelten Papieren

Im Vergleich zur vorangegangenen Messreihe konnte hinsichtlich TP2 zumindest bei der Bruchkraft ein Absinken festgestellt werden. Sollte ein Zwischenspülschritt aus o. g. Gründen notwendig sein, kann dieser Verlust als hinnehmbar bezeichnet werden, solange er durch die Verfestigungswirkung überkompensiert werden kann.

Die Werte für TP5 bei verschiedenen Lösemitteln konnten nicht wesentlich unterschieden werden und lagen in der Größenordnung des unbehandelten Papiers mit einer Bruchkraft nach Falzung von ca. 5 N und einer Bruchdehnung von ca. 0.50 %. Somit erschien es möglich, in einem eventuellen Zwischenspülschritt sowohl DMA als auch DMSO zu verwenden, ohne dabei Einbußen in den mechanischen Eigenschaften befürchten zu müssen.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, Verfestigungsprozesse mit einer Entsäuerung, angelehnt an das *papersave*[®]-Verfahren, zu kombinieren. Die dort eingesetzten Wirksubstanzen (Magnesium-Titan-Alkoholate „METE“) sind in verschiedenen prozessbedingten Standardkonzentrationen verfügbar. Auch hier sollte im Vorfeld geklärt werden, wie sich ein gängiges Substrat dieser Lösung gegenüber verhalten wird. Dazu wurde TP2 für je 72 h unter den entsprechenden Lösungen gelagert und nach Entnahme für 48 h getrocknet (Tab. 3)

	Referenz unbehandelt	METE 4.6	METE 6.0	METE 30
Bruchkraft	26.7 ± 6.3 N	31.7 ± 2.3 N	32.2 ± 3.1 N	46.7 ± 1.0 N

Tab. 3: Messergebnisse an mit METE-Lösungen behandelten Papieren

Der beobachtet Effekt ist durch die vermehrte Einlagerung von Salzen als Hydrolysate der Wirkkomponente zu erklären. Eine geringfügige Zunahme der Bruchkraft ist auch beim *papersave*[®]-Verfahren bekannt und insofern nicht überraschend. Bemerkenswert war die Zunahme der Bruchkraft bei der Anwendung von METE 30, das allerdings in dieser Form nicht für die Entsäuerung im technischen Maßstab eingesetzt wird, sondern lediglich als Stammlösung für die Herstellung der Behandlungslösungen dient. Anscheinend ist die eingebrachte Menge an Salzen so hoch, dass es sich unmittelbar auf die Bruchkraft auswirkt, aufgrund der gegenüber METE 6.0 fünfmal so hohen Konzentration an Entsäuerungsmitteln in der gemessenen Ausprägung.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.3 Metallchloridlösungen

3.3.1 Einfluss des Metallkations in verschiedenen Regenerationslösemitteln

Wie in den Vorversuchen zur Celluloseregeneration unter HMDO bereits erwähnt, werden zur Herstellung von Celluloselösungen bestimmte Salze benötigt. Dabei besonders verbreitet ist LiCl, das in etablierten Konzentrationsstufen zur Anwendung kommt. Analog zu möglichen Einflüssen des Regenerationslösemittels und einer Zwischenspülung mit polaren Lösemitteln, sollte die Auswirkung der eigentlichen Celluloselösungsvermittler auf das Papiersubstrat betrachtet werden. Ausgewählt wurde dazu eine Konzentration von 5 Gew.-% LiCl in DMA, wie sie bereits zur Anwendung gekommen war. Als Vergleich wurde ein weiteres Salz, MgCl₂, in zwei verschiedenen Konzentrationsstufen herangezogen, um Wechselwirkungen hinsichtlich der Kationeneigenschaften abschätzen zu können, obwohl diese, wenn überhaupt, nur in verschwindend geringem Ausmaße erwartet wurden.

Die TP2 -Substrate wurden für 5 min in den jeweiligen Lösungen getränkt, 1 min in HMDO gespült und anschließend für 72 h unter HMDO gelagert. Eine Trocknung erfolgte für 6 h bei 55 °C im Trockenschrank (Tab. 4).

	5 Gew.-% LiCl	5 Gew.-% MgCl ₂	10 Gew.-% MgCl ₂
Bruchkraft	25.3 ± 3.6 N	30.7 ± 4.4 N	29.2 ± 3.9 N
Bruchdehnung	0.66 ± 0.09 %	0.63 ± 0.11 %	0.76 ± 0.13 %

Tab. 4: Messergebnisse an mit verschiedenen Metallsalzlösungen behandelten Papieren

Zwischen LiCl und MgCl₂ konnte kein wesentlicher Unterschied in der Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden. Angelehnt an die Lagerung unter verschiedenen METE-Lösungen, bedingt durch die hohe Salzfracht, wäre eine Abweichung jedoch beim Konzentrationssprung von 5 Gew.-% auf 10 Gew.-% MgCl₂ zu erwarten gewesen. Deutlich ist der Unterschied zwischen unter METE30 gelagertem Papier und dem 10%-Magnesiumchloridversuch. Man würde hier aufgrund der hohen Salzkonzentration zumindest ähnlich Werte erwarten. Bei näherer Betrachtung offenbart sich jedoch tatsächlich ein Unterschied. Während die Metallalkoholate in der METE-Lösung zum trockenen Papier vermutlich eine nur geringe Affinität

Ergebnisdarstellung und -einordnung

aufweisen, kann Magnesiumchlorid auch unabhängig davon Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen und lagert sich daher rasch an der Oberfläche an. METE durchdringt die Faserstruktur, ohne sich sofort festzusetzen und hydrolysiert im Nachgang. Insgesamt hat das Papier im METE-Fall somit mehr Salz aufgenommen als das bei Magnesiumchlorid möglich war. Dies schlägt sich in der höheren Bruchkraft nieder.

Um diesen Sachverhalt weiter zu beleuchten, wurde ein zusätzlicher Versuch mit einer Kombination aus LiCl und METE durchgeführt. TP2 wurde dabei für 5 min in 5 Gew.-% LiCl in DMA getränkt, für 1 min in HMDO gespült und anschließend unter verschiedenen METE-Lösungen für 72 h gelagert. Die Papiere wurden 48 h unter Standardbedingungen getrocknet (Tab. 5).

	METE 4.6	METE 6.0	METE 30
Bruchkraft	47.4 ± 5.2 N	45.7 ± 8.5 N	35.7 ± 6.0 N

Tab. 5: Messergebnisse an mit Metallsalz- und METE-Lösungen behandelten Papieren

Außer bei METE 30 wurde die Bruchkraft gegenüber der Behandlung sowohl mit 5 Gew.-LiCl als auch mit bloßer METE-Lösung erhöht, man kann also von einem Synergieeffekt von Salz und METE-Agens sprechen. Eine schlüssige Begründung für die Abweichung bei METE 30 kann nicht gefunden werden. Selbst bei einem Sättigungseffekt, der in der Faserstruktur durchaus auftreten kann, sollte die Werte zumindest sehr ähnlich sein.

3.3.2 Einfluss verschiedener Konzentrationen mikrokristalliner Cellulose im Lösemittelsystem Lithiumchlorid-Dimethylacetamid

Aus den vorgenannten Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen an Salzen konnte geschlussfolgert werden, dass der Effekt des Konzentrationsunterschiedes verhältnismäßig gering ausfällt. Diese Erkenntnis ist insofern bedeutsam, als bei einer Variation des Cellulosegehalts in Celluloselösungen die Konzentration an beispielsweise LiCl direkt mit dem Salzgehalt gekoppelt ist. Um die Cellulosekonzentration zu erhöhen, muss auch der Salzgehalt steigen. Zusammengefasst erlaubt einem der festgestellte geringe Einfluss der Salzmenge eine isolierte Betrachtung des Effekts verschiedener Cellulosekonzentrationen.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Um diesen Zusammenhang herstellen zu können, wurde TP2 für 5 min in verschiedenen konzentrierten Lösungen von MCC getränkt und ohne Spülschritt für 72 h unter HMDO gelagert. Anschließend folgte eine Trocknung für 48 h (Tab. 6).

	Bruchkraft	Bruchdehnung
0.5 % MCC in 3 Gew.-% LiCl in DMA	26.7 ± 3.1 N	0.63 ± 0.04 %
1.0 % MCC in 3 Gew.-% LiCl in DMA	29.3 ± 3.1 N	0.78 ± 0.11 %
2.0 % MCC in 5 Gew.-% LiCl in DMA	40.8 ± 3.8 N	1.20 ± 0.12 %

Tab. 6: Messwerte an mit verschiedenen Celluloselösungen behandelten Papieren ohne Spülschritt

Eine wesentliche Steigerung der Festigkeit konnte erst bei der höchsten Konzentration festgestellt werden, allerdings war diese mit einem starken Anstieg der Bruchdehnung verbunden. Grundsätzlich ist dagegen nichts einzuwenden, man muss allerdings berücksichtigen, dass eine stark erhöhte Bruchdehnung immer ein Hinweis auf eine vermehrte Salzeinlagerung ist. Da hier kein Spülschritt mit eingebaut wurden, ist es denkbar, den Salzurückstand abzusenken. Eine Begutachtung des Chloridgehalts in ähnlichen Behandlungssequenzen erfolgt im Weiteren.

Um den angesprochenen gesonderten Effekt einer Zwischenspülung mit DMA bewerten zu können, wurde TP2 für 5 min in einer 2 % bzw. 5 % Celluloselösung getränkt, für 1 min in DMA gespült und für 48 h unter HMDO regeneriert und nach Entnahme für 6 h getrocknet. Darüber hinaus wurde ein mit der 2 % - Lösung getränktes TP2 direkt unter Wasser regeneriert und für 48 h getrocknet. Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst (Tab. 7):

	Bruchkraft	Bruchdehnung	Wasseraufnahme	Aspekt	Chloridgehalt
2 % MCC in 3 Gew.-% LiCl in DMA, Wasser	32.1 ± 6.6 N	0.60 ± 0.14 %	-	stark gewellt-	-
2 % MCC in 3 Gew.-% LiCl in DMA, HMDO	40.8 ± 2.6 N	0.76 ± 0.04 %	4.4 %	glatt, trocken	56748 ppm
5 % MCC in 9 Gew.-% LiCl in DMA, HMDO	52.7 ± 3.6 N	0.84 ± 0.08 %	14 %	gewellt	89455 ppm

Tab. 7: Messwerteübersicht an unter verschiedenen Lösemitteln regenerierten Testpapieren mit Spülschritt

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Wiederum wurde ein Sachverhalt sehr deutlich: mit dem Cellulosegehalt steigt das Verfestigungsvermögen, mit dem damit verbundenen höheren Salzgehalt allerdings auch die Hygroskopizität. Im Folgenden werden die Versuche hinsichtlich der Beziehung Salzgehalt-Wasseraufnahmevermögen nochmals detailliert betrachtet.

Das im Trockenschrank bei 60°C für 24h vorgetrocknete Papier wurde für 5 min in der jeweiligen Lösung getränkt, 1 min abgetropft, in HMDO für 1 min gespült und 72 h unter HMDO gelagert. Aus den Vorversuchen war bekannt, dass sogar eine makroskopische Schicht einer Cellulose nach 72 h vollständig regeneriert war. Im Anschluss erfolgte die Trocknung im Trockenschrank für 48 h. Folgende Fälle wurden dabei im Detail unterschieden:

- Tränken in einer 2% - Lösung, ohne Regenerieren, anschließendes Trocknen
- Tränken in einer 2% - Lösung, regenerieren unter Wasser und anschließendes Trocknen
- Tränken in einer 5% - Lösung, regenerieren unter HMDO und anschl. Trocknen
- Tränken in einer 2% - Lösung, regenerieren unter HMDO und anschl. Trocknen

Anders als bei einer Regenerierung mit Wasser, in der vorrangig Lithiumchlorid ausgewaschen und die Celluloselösung dadurch destabilisiert wird, verblieb bei der Regeneration unter HMDO das Salz nahezu vollständig im Papier. Eine quantitative Bestimmung des Chloridgehalts mittels einer Silbernitrat-Titration spiegelt die Salzkonzentrationen in den Lösungen wider (Tab. 8):

LiCl in der Behandlungslösung	Cl ⁻ im behandelten getrockneten Papier
9 %	8.94 %
5 %	5.67 %

Tab. 8: Vergleich der Salzkonzentrationen in Behandlungslösung und Behandlungsgut

Da Lithiumchlorid durch HMDO nicht gelöst werden kann, muss zur Ausbildung des Regenerats DMA aus dem Papier ausgewaschen werden. Diese Annahme konnte durch eine gaschromatographische Analyse der Spüllösung bestätigt werden, wo neben HMDO 0.72 % DMA gefunden wurde. Jeweils bezogen auf das Trockengewicht nach der Behandlung findet man unterschiedliche Werte für die Wasseraufnahme als Anhaltspunkt für die Hygroskopizität verursacht durch das zurückbleibende Lithiumchlorid (Tab. 9):

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Behandlungsbedingungen	Wasseraufnahme bezogen auf Trockengewicht
2% - Celluloselösung getrocknet	+ 7.3 %
2% - Celluloselösung regeneriert unter H ₂ O	+ 5.2 %
5% - Celluloselösung regeneriert unter HMDO	+ 14 %
2% - Celluloselösung regeneriert unter HMDO	+ 4.4 %

Tab. 9: Wasseraufnahme behandelter Papiere

Der Zusammenhang zwischen Salzkonzentration der Behandlungslösung und Hygroskopizität wurde im Vergleich 2% - Lösung zu 5% - Lösung deutlich. Es verwunderte auch nicht, dass beim nur getrockneten Papier im Vergleich zu HMDO-behandelten die größere Massenzunahme beobachtet wird, ist doch Dimethylacetamid auch hygroskopisch und mit einem Siedepunkt von 165 °C schwerflüchtig. Möglicherweise kommt es zu Einschlüssen von DMA in der auf trocknenden Cellulose, die eine Wassereinlagerung zusätzlich



Abb. 8: Cellulose regeneriert aus Wasser

begünstigen. Interessant war der Unterschied zwischen den unter Wasser und HMDO regenerierten Teststreifen. Obwohl man bei der Probe, die in Wasser getaucht war aufgrund des Auswaschens von Lithiumchlorid in der Folge eine niedrigere Hygroskopizität erwartet hätte, war das Gegenteil der Fall. Ein möglicher Erklärungsansatz liegt in der vermutlich unterschiedlichen Struktur der Regeneratcellulose, die durch die Kinetik ihrer Bildung bestimmt wird und dadurch gegen Wasser mehr oder weniger affin ist (Abb. 8).^[45] Das Regenerat bildet sich in Wasser sofort, wohingegen derselbe Vorgang unter HMDO mehrere Tage in Anspruch nimmt. Es wird deutlich, dass unter HMDO gebildetes Regenerat regelmäßiger geformt erwartet wird und somit mikroskopisch wohl weniger porös, auch wenn dieser Nachweis hier nicht erbracht werden kann (Abb. 6). Unter einem hydrophoben Lösungsmittel präsentiert das Cellulosemakromolekül zudem wohl tendenziell eine weniger hydrophile Oberfläche als dies unter Wasser der Fall ist und nimmt somit auch im trockenen Zustand weniger Wasser auf. Die Art der Behandlung wirkt sich, ähnlich wie bei den dargestellten Regeneratfilmen, auf das Aussehen der Papiere aus (Abb. 9 - Abb. 12). Grundsätzlich ist der verbleibende Regeneratfilm vollständig farblos, der Aspekt der Papiere verändert sich daher bezüglich des Farbeindrucks nicht. Bei den Papieren die mit höheren Konzentrationen behandelt wurden, wirkte das Papier leicht glänzend, ohne haptisch einen folienartigen Eindruck zu vermitteln.

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Abb. 9: TP aus 5% - Lösung, getrocknet



Abb. 10: TP aus 5% - Lösung, reg. unter H₂O, getr.



Abb. 11: TP aus 5% - Lösung, reg. unter HMDO, getr.



Abb. 12: TP aus 2% - Lösung, reg. unter HMDO, getr.

Schließlich war das unter Wasser regenerierte Papier gewellt, auch jenes mit der 5 % - Lösung behandelte war leicht gewellt. Das Papier aus der 2 % - Lösung blieb unverändert glatt.

In 200facher Vergrößerung war der farblose Film der Regeneratcellulose auf den Fasern erkennbar (Abb. 13 - Abb. 15):



Abb. 13: unbehandeltes TP



Abb. 14: TP aus 2% - Lösung



Abb. 15: TP aus 5% - Lösung

Da in den beiden Fällen, die unter HMDO regeneriert wurden (Abb. 11 - Abb. 12), ein Stapel aus zehn Teststreifen verwendet wurde, konnte man hier bereits einen groben Eindruck von der Behandlung eines geschlossenen Buches gewinnen. Man musste jedoch feststellen, dass bei Verwendung einer 5% - Lösung an den Rändern Verklebungen auftraten (Abb. 16):

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Abb. 16: verklebtes TP aus 5% - Lösung

Diese Lösung war bereits verhältnismäßig viskos. Während eine 2 % - Lösung eine dynamische Viskosität von 50 cSt – 60 cSt besaß, lag der Wert für die 5 % - Lösung bei ca. 1400 cSt und damit in einem Bereich, in dem das Eindringen in ein geschlossenes Buch bereits stark erschwert wird.

Die Grenzviskosität $[\eta]$ ist charakterisiert durch die MARK - HOUWINK – Beziehung (1):

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (1)$$

Dabei ist M die mittlere Molmasse des Polymers, wobei K und α für ein definiertes Polymer-Lösungsmittelsystem konstante Werte annehmen. Daraus ist ersichtlich, dass die Viskosität durch Anpassung der Kettenlänge der verwendeten Lösung eingestellt werden kann. Jedoch tragen auch niedermolekulare Verbindungen zur Verfestigung bei.^[59] Eine gesonderte Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Viskosität, Materialeintrag und technischer Handhabbarkeit erfolgte an der optimierten Behandlungssequenz.



Abb. 17: 5 %
LiCl/DMA aus
Blindprobe

Zudem konnte festgestellt werden, dass zumindest in diesem speziellen Fall der Text nahezu unverändert lesbar blieb. Zwar traten Auswaschungen auf, die sich auch anhand der Behandlungslösung in Form einer leichten Färbung nachvollziehen ließen (Abb. 17). Jedoch hatte dies keine Veränderungen des Schriftbildes zur Folge; es war auch keine Verblassung feststellbar.

Zur Beurteilung der Zugfestigkeit wurden im Vorfeld Blindproben vermessen. Diese bestanden aus zehn Teststreifen, die in 5% LiCl/DMA – Lösung behandelt und anschließend 72h unter HMDO gelagert wurden. Die Messung erfolgte nach Trocknung für 48 h. Vergleichswerte machten deutlich, dass die Behandlung mit dieser Lösung einen Effekt zeigt (Tab. 10).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Behandlungsbedingungen	Bruchkraft [N]
Unbehandelt 60°C 48h	29.4 ± 2.8
5% LiCl/DMA – HMDO 72h – 60°C 48h	22.3 ± 4.2
HMDO 72h – 60°C 48h	27.6 ± 1.7

Tab. 10: Vergleich der Bruchkraft für verschiedene Behandlungsbedingungen

Unter Einbeziehung der teilweise großen Standardabweichung liegen jedoch alle drei Ergebnisse im selben Bereich. Hier zeigt sich ein Problem bei der Einordnung von Messwerten: Auch wenn der DIN-Empfehlung folgend mindestens zehn Streifen vermessen werden, kann es sein, dass aufgrund der Anisotropie eines Buches auch dieses Ergebnis nicht repräsentativ ist. Da es sich grundsätzlich um historische Substrate handelt, ist dieser Fall sogar wahrscheinlich und in einer Mengenbehandlung noch wesentlich stärker ausgeprägt als er bereits in einem einzelnen Buch ist. Man muss sich in jedem Fall bewusst sein, dass Messwerte aus Teststreifen, auch wenn sie dem Buch an unterschiedlichen Positionen entnommen wurden, stets nur einen Richtwert angeben, der zudem für jedes Buch neu bestimmt werden muss.

Oft kann es daher sinnvoller sein, die Messwerte im Zusammenhang mit der subjektiven Beurteilung des Aspekts zu sehen, da dieser in der Einschätzung durch einen Auftraggeber eher urteilsbildend sein kann als es die bloßen Messergebnisse einer Zugprüfung sind. Aus diesem Grund werden hier sooft als möglich fotografische Aufnahmen der behandelten Papiere beigeordnet.

Abschließend zur Betrachtung einer Verfestigungsbehandlung im System LiCl-Dimethylacetamid mit mikrokristalliner Cellulose als Festigungsmittel konnte eine Steigerung der Bruchkraft festgestellt werden. Dabei war die absolute Steigerung (verglichen mit der Blindprobe gemäß der Behandlungssequenz) höher als die relative (verglichen mit dem getrockneten, unbehandelten Testpapier), was die Erkenntnis bestätigte, dass auch ein Verfestigungsprozess das Papier bis zu einem gewissen Grad schwächt (Tab. 11).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

	2 % - Lösung	5% - Lösung
Blindprobe Behandlungssequenz	40.8 N ± 2.6 N	52.7 N ± 3.6 N
22.3 N ± 4.2 N	+ 83 %	+ 136 %
Testpapier getrocknet	40.8 N ± 2.6 N	52.7 N ± 3.6 N
29.4 N ± 2.8 N	+39%	+ 79 %

Tab. 11: Steigerung der Bruchkraft an behandelten Testpapieren

Verglichen mit dem einzigen bestehenden maschinellen Verfahren sind die gemessenen Werte akzeptabel. Im sogenannten *Bückeburger Konservierungsverfahren* (BCP – *Bückeburg Conservation Process*), das parallel zur Entsäuerung eine Verfestigung mit Methylcellulose vornimmt, liegen die Verfestigungsraten in Bezug auf die Bruchkraft nach Angaben der GSK bei ca. 30 %.^[60] Die *GSK - Gesellschaft zur Sicherung von schriftlichem Kulturgut mbH* ist der Anbieter dieses Verfahrens. Jedoch handelt es sich hier um ein mehrstufiges wässriges Einzelblattverfahren, das mit großem apparativem Aufwand verbunden ist. Auch wenn Entsäuerung und Verfestigung damit parallel möglich sind, würde man subjektiv vermuten, dass die Festigkeitssteigerung bei vorher vereinzelt Seiten höher sei.

Das dort ebenso angebotene Entsäuerungs-/Verfestigungsverfahren *book-CP®* auf Basis von MgCO₃/MgO und Ethylcellulose in Decafluorpentan/Ethanol führt unter Inkaufnahme der bekannten restauratorischen Schadeffekte von Ethanol zu einer angegebenen Verfestigung von 20 %.^[61]

Die Neigung, in Form von Ethylcellulose einen chemisch modifizierten Stoff im Papier zu dulden ist dabei offenbar größer als den nicht vollständig erklärbaren verfestigenden Effekt der Entsäuerung mit METE zu akzeptieren. Man sollte dabei klarstellen, dass Ethylcellulose an sich kein Naturstoff ist, vor allem unter Betrachtung der vorangegangenen Synthese mit äußerst bedenklichen Ethylierungsmitteln. Man darf auch nicht vergessen, dass dieses die Komponente ist, die letztlich „verbraucht“ wird und unter Ressourcenaufwand nachproduziert werden muss. Allein vor diesem Hintergrund, einer hohen Akzeptanz für alkylierte Cellulose einerseits und einer vermeidbaren Vormodifikation des Verfestigungssagens andererseits, erschien es auch in dieser Hinsicht sinnvoll, reine Cellulose zu favorisieren.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.4 Ionische Flüssigkeiten

3.4.1 Allgemeines

Die größte Herausforderung bei einem Verfestigungsprozess ist es, ein vielseitiges Lösungsmittel für Cellulose zu finden, das Tinten und Druckfarben nicht angreift, sowie Rückenleimungen etc. nicht auflöst. Es sollte zudem wiederverwertbar sein, um ein Kreislaufverfahren zu ermöglichen, das im Einklang mit den ökologischen Vorteilen der verwendeten unmodifizierten Cellulose steht. Die Viskosität so hergestellter Lösungen darf nicht zu hoch sein, um ein gleichmäßiges Eindringen zu gewährleisten, wobei es entweder verdampfbar oder mit HMDO auswaschbar sein sollte. Will man Salzzusätze vermeiden, muss es ein hohes intrinsisches Polaritätsgefälle aufweisen, ähnlich einem Tensid.^[62] Das gängige System LiCl/DMA kann auf diesem Weg nur ein Behelf sein, der es ermöglicht, Erkenntnisse abseits des Lösungsproblems zu gewinnen. Da diese Lösungsmittelkombination zudem seit Jahrzehnten verwendet wird, können meist aussagekräftige Literaturvergleiche gemacht werden.

LiCl/DMA muss jedoch kritisch betrachtet werden. Zunächst ist Cellulose darin nicht unmittelbar löslich, sondern nur bei erhöhten Temperaturen oder nach einer vorherigen Quellbehandlung mit Lösemitteltausch.^[37] Beide Umstände sind aus technischer Sicht aufgrund ihrer Energie- und Arbeitsintensität ungünstig und sollten vermieden werden. Ein Wechsel des Lösemittelsystems hin zum SCHWEIZER-Reagenz ist aufgrund des Kupfergehalts weder gegenüber archivarischen Interessen noch aus umwelttechnischer Sicht zu vertreten. Das eingangs im Rahmen des *Lyocell*®-Verfahrens erwähnte NMMO bietet zwar bereits Vorteile, jedoch nicht in einem entscheidenden Punkt. Es ist bekannt, dass im Zuge der Regeneratbildung eine restlose Entfernung der Hilfsstoffe, also des Trägerlösemittels und eventueller lösungsvermittelnder Agenzien, trotz Zwischenspülung nicht möglich ist. Der Verbleib dieser Stoffe sollte also nach Möglichkeit mit Eigenschaften aus dem Anforderungskatalog gekoppelt werden, was mit keinem der vorgenannten Systeme durchzuführen ist. Es bleibt für dieses Vorhaben derzeit eine Stoffklasse, die das Potential hat, diese Probleme zumindest teilweise zu lösen. Es handelt sich dabei um Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids/IL), im Grunde Salze mit einem äußerst niedrigen Schmelzpunkt. Obwohl prinzipiell seit Jahrzehnten bekannt, führten erst die grundlegenden Arbeiten von *Swatloski* et. al. zu einem Durchbruch auf diesem Gebiet.^[42] Ihm zuzuschreiben ist die breite Anwendung als Lösungsmittel für Cellulose.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Seitdem werden IL nicht nur als Celluloselösungsmittel, sondern auch als Reaktionsmedien oder Katalysatoren eingesetzt.^{[63],[64]} Dabei haben sich vorrangig drei Klassen herausgebildet. Hinsichtlich des Siedepunkts unterscheidet man zwischen Raumtemperatur-IL (RT-IL), wobei der Schmelzpunkt auch in gewissen Grenzen darunter oder darüber liegen kann, und Hochtemperatur-IL (HT-IL). Daneben existieren seit kurzem destillierbare IL, die thermolabile Molekülstrukturen besitzen, so dass sie aus geeigneten Medien entfernt und die Zerfallsprodukte aus der Gasphase wiedergewonnen werden können.^{[65],[66]} Diese letzte Klasse befindet sich jedoch noch in ihren Anfängen und ist, obwohl von der Idee her hervorragend geeignet, für eine Anwendung in Papier disqualifiziert. Die Zersetzungstemperaturen liegen über 100 °C und damit in einem Bereich, der Papier irreparabel schädigt.^[67]

IL mit Lösungseigenschaften machen insgesamt einen sehr kleinen Anteil der bekannten Verbindungen aus. Tatsächlich ist man sich nicht einig, welche molekularen Eigenschaften tatsächlich dafür verantwortlich sind und kann, trotz einiger weniger Theorieansätze, letztendlich nur empirisch argumentieren.^{[68],[69]} Allen gemein ist ein Tetraalkylammoniumzentrum und ein Anion, das aus einer kleinen Gruppe ausgewählt werden kann, darunter vor allem Halogenide. Prinzipiell wäre eine weitere Vereinfachung zu einem quartären Ammoniumsalz denkbar, da beispielsweise von Alkyltriethylammoniumverbindungen auch Lösungseigenschaften für Cellulose bekannt sind.^[70] Damit hergestellte Lösungen können anders als im Falle von Imidazoliumsalzen auch mit Aceton verdünnt werden. Hinsichtlich der Verdampfbarkeit nach der Behandlung wäre dieser Umstand zwar von Vorteil, dem entgegen steht allerdings die nicht gegebene kommerzielle Verfügbarkeit solcher Verbindungen. Bezogen auf eine zukünftige Mengenanwendung sind Alkyltriethylammoniumsalze daher weniger geeignet.

Unter anderem auf industrieller Ebene haben sich Imidazoliumsalze durchgesetzt. Diese bieten zahlreiche Vorteile in Bezug auf das Anpassen der intrinsischen Eigenschaften. So wird der Siedepunkt in erster Linie durch das Anion bestimmt, wobei organische Anionen wie beispielsweise Acetat einen sehr günstigen Einfluss haben. Die Kettenlänge der Alkylreste bietet eine weitere Möglichkeit, die Polarität zu steuern.^{[71],[72]} Industrieverfahren, die ionische Flüssigkeiten verwenden, gelten zudem als besonders umweltfreundlich („Green Chemistry“) und werden immer wieder ausgezeichnet.^[73]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.4.1.1 Toxikologie Ionischer Flüssigkeiten

Neben den eingesetzten Hilfslösungsmitteln verbleiben nach ersten Untersuchungen im Zuge der Behandlung, je nach Beschaffenheit des Papiers, zwischen 2 Gew.-% und 5 Gew.-% IL im Behandlungsgut. Für ein DIN A4-Blatt mit einem mittleren Gewicht von 5 g kann man von Massen zwischen 0.1 g und 0.25 g ausgehen. Es sei bemerkt, dass ein jeglicher Wert immer nur als Annäherung gesehen werden kann, da die generelle Inhomogenität von Papieren keine andere seriöse Aussage zulässt.

Geladene organische Moleküle sind im Allgemeinen toxikologisch relevant, da sie membrangängig sind und daher vom Körper rasch aufgenommen werden.^[74] Daneben gelangen sie möglicherweise in die Umwelt, bevorzugt in Gewässer, und bleiben dort bis zu 96 h stabil. Die Untersuchungen in diesem Bereich beschränken sich auf die Toxizität an verschiedenen Wasserorganismen, beispielsweise Zebrafischen.^[75] Dabei wird grundsätzlich festgestellt, dass die Toxizität konzentrationsabhängig ist und im Falle von Imidazoliumsalzen mit der Länge der Alkylketten korrespondiert. Je länger die Alkylkette, desto ausgeprägter ist der verursachte Effekt. Dabei spielen sowohl die Hepatotoxizität als auch eine mögliche Inhibierung von Enzymen wie Acetylcholinesterase oder Lactatdehydrogenase eine Rolle.^{[76],[77],[78]} Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Verbindungen auf Basis des 1-Butyl-3-methylimidazoliumkations („Bmim⁺“) werden als unbedenklich eingestuft, was im Übrigen auch für das 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkation („Emim⁺“).^[79] Die Auswirkungen auf Wasserorganismen sind insgesamt als minimal anzusehen.^[75] Eine Auswirkung auf den Menschen bei dermalen Aufnahme ist anhand von in-vitro-Versuchen mit Emim⁺ an einem menschlichen Hautmodell nicht zu befürchten. Obwohl die denkbaren Anionen wesentlich ausgeprägtere Effekte haben, kann aufgrund der Beschränkung auf Chlorid und Acetat eine detaillierte Betrachtung entfallen.^[80]

3.4.1.2 Spezielle IL - Polysiloxane

Interessant sind auch die Möglichkeiten, die sich durch spezielle IL auch in unpolaren Medien bieten könnten. Kettenartige ionische Flüssigkeiten könnten Cellulosemoleküle sozusagen umhüllen und nach außen eine hydrophobe Oberfläche präsentieren, so dass dieser Molekülverbund in HMDO löslich wird (Abb. 18). Derartige Verbindungen werden beispielsweise als Lösungsmittel für Cyclodextrine bzw. Rotaxane diskutiert und sollten demnach grundsätzlich den gestellten Anforderungen entsprechen.^[81]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

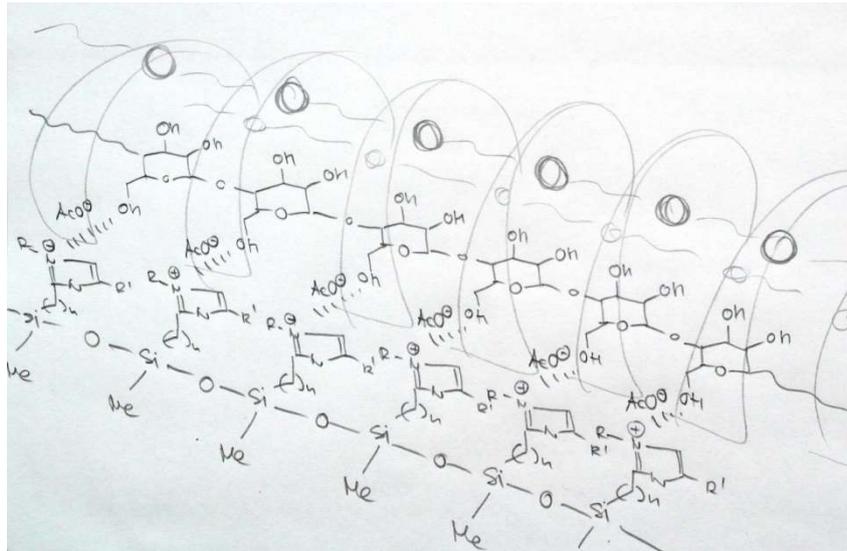
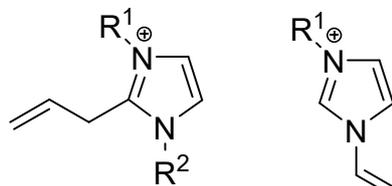


Abb. 18: Räumliche Vorstellung einer lösungsvermittelnden Hülle um ein Cellulosemakromolekül

Zugänglich sind Polysiloxan-IL über eine Hydrosilylierungsreaktion aus einem Poly-H-Siloxan und einer vinylsubstituierten Komponente, in diesem Fall einem Vinylimidazol. Prinzipiell müssen bei Imidazolen zwei Situationen unterschieden werden. Die Bindung an den Reaktionspartner kann entweder in 2-Stellung über ein Kohlenstoffatom oder über ein Stickstoffatom erfolgen (Abb. 19).

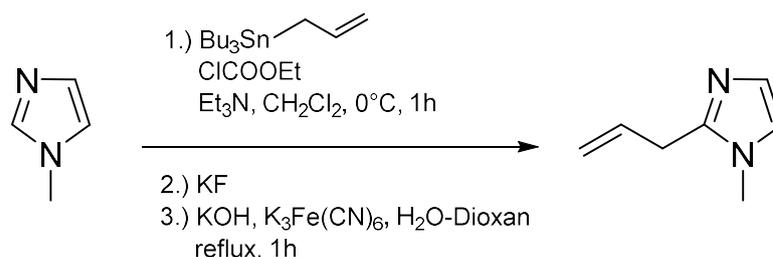


$R^1, R^2 = \text{Alkyl}$

Abb. 19: mögliche Substitutionsmuster am Imidazoliumgerüst

Im ersten Fall können beide Stickstoffatome mit Alkylresten unterschiedlicher Länge substituiert werden, man hat in dieser Hinsicht also wesentlich größeren Spielraum als im zweiten Fall. Man würde zudem auch hier ein bereits alkyliertes Imidazol, z. B. 1-Methylimidazol oder 1-Vinylimidazol (Schema 6) als Edukt verwenden.^[82]

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Schema 6: Substitution von 1-Methylimidazol mit Allyltributylzinn an der 2-Position

Hier kann mit einem Poly-H-Siloxan unter Verwendung eines Katalysators eine Hydrosilylierung durchgeführt werden, die direkt zu den gewünschten Polysiloxanen führt. Im zweiten Schritt kann mit Alkylhalogeniden eine Quaternisierung des verbleibenden Stickstoffatoms vorgenommen werden (Abb. 20).^[83] Entsprechende H-Siloxane in unterschiedlichen Polymerisationsgraden wurden in Equilibrierungsreaktionen aus Cyclosiloxanen mit *p*-Toluolsulfonsäure und Hexamethyldisiloxan als Stopperreagens hergestellt.

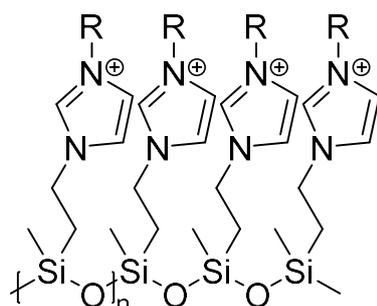


Abb. 20: Ausschnitt aus einem Poly(alkylimidazolium)methylsiloxan-Polykation

Hintergrund war in erster Linie das Bestreben, eine Abstufung in der zu erwartenden Viskosität zu erreichen, um die Viskosität der Celluloselösung insgesamt niedrig zu halten. Mit drei Viskositätsstufen wurden (50 mPa·s, 100 mPa·s, 300 mPa·s) anschließend Hydrosilylierungen unter Verwendung eines KARSTEDT-Katalysators durchgeführt. Anhand einer IR-Reaktionskontrolle von entnommenen Proben durch Beobachtung der Si-H-Bande bei 2150 cm^{-1} konnte jedoch trotz Variation der Reaktionsbedingungen keine Umsetzung festgestellt werden. Auch der Einsatz speziell für diesen Anwendungsbereich konfektionierter Katalysatoren auf Basis von Hexachloroplatinsäure führte nicht zum gewünschten Ergebnis, so dass keine weiteren Versuche mehr in dieser Richtung unternommen wurden.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.4.1.3 Derivatisierung mittels Ionenaustausch

An BmimCl wurde ein Anionentausch in Anlehnung an ein bekanntes Protokoll hin zu Acetat durchgeführt.^[84] Dazu wurde Amberlyst A-26 aus der OH-Ruheform durch Spülen mit 0.5 L einer 1 M Natriumacetatlösung beladen. Nach einer Zwischenspülung mit Wasser wurden 8.73 g (0.05 mol) BmimCl in 100 mL Wasser aufgetragen und langsam eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* und Trocknen durch azeotrope Destillation mit Ethanol erhielt man das Produkt als farblose, viskose Flüssigkeit (0.028 mol, 55 %).

Die maximale Beladung von BmimOAc mit Cellulose bei Raumtemperatur beträgt 10 %. Bei 40 °C steigt der Wert auf 11.5 %, bei 70 °C auf 15.5 % und unter Zugabe von 1 Gew.-% LiCl und 70 °C sogar auf 18.5 %.^[85] BmimOAc gilt daher als eine der potentesten IL für die Herstellung von Celluloselösungen, vor allem unter Zuhilfenahme von Mikrowellenstrahlung.^[42]

In 3.2.2 wurden bereits Behandlungen an TP mit Celluloselösungen zwischen 0.5 Gew.-% und 5 Gew.-% Cellulose in LiCl/DMA beschrieben

Lösungen von Cellulose in BmimCl (Schmelzpunkt 60 °C) gehen bei 70°C bei einem Gehalt von etwa 2 Gew.-% in einen halbverdünnten Zustand über. Damit steigt an diesen Punkten auch die Viskosität stark an.^[86] Es ist daher vorteilhaft, diesen Punkt als denjenigen, bei dem mit geringster Viskosität der höchste Masseneintrag in das Substrat stattfinden kann, auszunutzen.

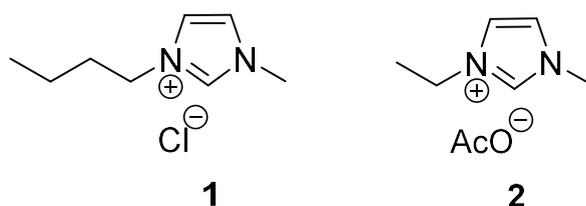


Abb. 21: Strukturen von BmimCl und EmimOAc

Teurer, aber von der Charakteristik her wesentlich günstiger wäre beispielsweise Ethylmethylimidazoliumacetat (EmimOAc/**2**). Dessen Schmelzpunkt liegt bei etwa 30 °C oder darunter, wobei die maximale Beladung mit Cellulose bei Raumtemperatur bereits 10 Gew.-% beträgt.^[43]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Zudem sind solche Lösungen von Haus aus weniger viskos, verglichen mit BmimCl betragen die Werte etwa 1/5 bis 1/6. Die Viskosität der (mit z. B. DMA verdünnten) Arbeitslösung aus einer bereits weniger viskosen Stammlösung wird durch die höhere Beladung also nochmals abgesenkt.

Lösungen von MCC beziehungsweise Zellstoff zu 2 Gew.-% in 18 Gew.-% BmimCl in DMA wurden dahingehend vermessen (Tab. 12).

	MCC	Zellstoff
Viskosität [Pa s]	0.013	0.115

Tab. 12: kinematische Viskositäten verschiedener Arbeitslösungen

Diese Messung spiegelt den Zusammenhang zwischen der Länge des Polymers und der Viskosität wieder (1).

3.4.2 Recycling der Behandlungslösung

Da das zu entwerfende Behandlungsschema als Kreislaufprozess konzipiert werden sollte, wurde bereits an dieser Stelle überprüft, bis zu welchem Grad die eingesetzten Substanzen zurückgewonnen werden können. Ansatzpunkte hierfür sind bereits bekannt.^[87]

Dazu wurde eine 2 Gew.-% Celluloselösung in BmimOAc/DMSO mit 500 mL Methanol versetzt, um die Cellulose auszufällen. Anschließend wurde mit 3 x 20 mL Methanol gewaschen, über eine Nutsche abgesaugt und die Cellulose bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet (Wassergehalt: 5.3 %). Man erhielt 88 % der eingesetzten Cellulose zurück. Der Verlust ist wohl am ehesten auf Anhaftungen an den verwendeten Gefäßen zurückzuführen.

Vom Filtrat wurde Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und der Wassergehalt des Sumpfes auf 0.27 % bestimmt. Die Masse an eingesetztem DMSO incl. des darin gelösten BmimOAc betrug 275.5 g, man erhielt jedoch 334.4 g als Rückstand, also 120 %. Per IR konnte verbliebener Methanol identifiziert werden, worauf die Differenz wohl zurückzuführen ist.

Da sich die die Siedepunkte von DMSO (189 °C) und Methanol (64.5 °C) deutlich unterscheiden, sollte eine gute Trennung technisch auch in größerem Maßstab möglich sein. Der Siedepunkt von DMSO muss zudem nicht erreicht werden. Wird der Kreislauf trocken gehalten, was technisch

Ergebnisdarstellung und -einordnung

einfacher ist als im Labor, kann das Lösungsmittel sofort wieder mit Cellulose beladen werden. Die Temperatur kann bei Destillation und Beladung konstant gehalten werden.

3.4.3 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in verschiedenen Hilfslösemitteln

3.4.3.1 Toxikologie von DMA und DMSO

Hinsichtlich der weiteren Benutzbarkeit verfestigter Papiersubstrate muss auch die Frage der toxikologischen Eigenschaften der verwendeten Substanzen beleuchtet werden. Da der Benutzer in erster Linie direkten Hautkontakt mit dem Material erfährt, spielt dieser Punkt eine wesentliche Rolle. Daneben können flüchtige Bestandteile ebenso wie Stäube eingeatmet werden und an anderer Stelle eine möglicherweise schädliche Wirkung entfalten. Im Folgenden sollen folgende Punkte betrachtet werden: die toxikologische Beurteilung des neben IL (als eigentlichem Celluloselösungsmittel) verwendeten Hilfslösungsmittels DMA und Möglichkeiten zu dessen Substitution mit DMSO sowie die entsprechenden Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten.

Da DMA als Lösungsmittel in verschiedensten chemischen Prozessen verwendet wird, zum Beispiel in der Herstellung von Acrylfasern, ist die toxikologische Studienlage recht umfassend. Dabei werden gemäß Standardvorgehen hauptsächlich Untersuchungen mit Ratten oder Mäusen durchgeführt. Grundsätzlich ist die Wirkung, sowohl chronisch als auch akut, konzentrationsabhängig. Bei inhalativer Exposition über Zeiträume von Tagen gelten auf dieser Grundlage ca. 300 ppm und mehr in der Umgebungsluft als kritisch. Da die Leber das hauptsächliche Zielorgan sowohl in Nagern als auch beim Menschen ist, können die Effekte von DMA anhand deren Schädigung nachvollzogen werden.^[88] Beim Menschen wird zudem eine Absenkung der Cytochrom-P450-Aktivität um bis zu 24 % diskutiert.^[89] Für die Embryotoxizität in Nagern gelten ähnliche Schwellenwerte zwischen 300 ppm und 400 ppm, wobei in erster Linie Schädigungen an Somiten und Gehirn im Zuge des Fruchtwachstums festgestellt werden.^[90] Da DMA in vivo vergleichsweise schnell verstoffwechselt wird (nach 12 h im Plasma nicht mehr nachweisbar), wird für diesen Fall angenommen, dass NMAc für die Schädigungen verantwortlich ist.^[91] Es sei betont, dass es sich bei dieser These lediglich um eine ausschließende Ansicht handelt, für die keine weiteren Belege erbracht wurden.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Für den Menschen liegen ähnliche Daten mit realistischen Arbeitsplatzkonzentrationen zwischen 6.1 ppm und 6.7 ppm vor. Die Aufnahme von DMA sowohl über die Haut als auch inhalativ wird im Urin anhand der Konzentration des Metaboliten *N*-Methylacetamid nachvollzogen. Dabei liegt die Halbwertszeit dieser Verbindung im Urin bei 6h – 9h.^{[92],[93]} Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von DMA mit 3.3 mbar (20 °C) und Restmengen in behandelten Papieren von ca. 0.05 % (GC-Analyse) kann keines der untersuchten Expositionsszenarien als ähnlich angesehen werden. Sogar in einem Fall vollständiger Aufnahme der Restmenge auf dermale und inhalativem Weg werden die NOAEL-Werte aus dem NagermodeLL nicht annähernd erreicht. Um allerdings die Möglichkeit einer chronischen Exposition von Archiv- und Bibliothekspersonal auszuschließen, ist es dennoch sinnvoll, Alternativen zu DMA zu benennen.

Eingangs wurde bereits DMSO angesprochen, da dieses Lösungsmittel aus toxikologischer Sicht vertretbar ist und keine Einbußen bei der Auflösung von Cellulose zu erwarten sind. Es existieren einige kritische Untersuchungen, die vor allem die Abbauprodukte von DMSO, Dimethylsulfid (DMS) und Dimethylsulfon (DMSO₂) beleuchten.

In Nagern zeigt DMSO einen potenzierenden Effekt der toxischen Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe, was auf die Abbauprodukte nicht zutrifft. Hingegen zeigt DMSO₂ ebenso wie DMSO eine Wirkung gegen den toxischen Effekt von Acetylcholinesterasen, was wiederum für DMS nicht gilt. DMS isoliert zeigt im NagermodeLL allgemein keine toxische Wirkung, so dass ein NOEL-Wert im Grammbereich für Erwachsene aufgestellt wurde.^[94] Zudem kann davon ausgegangen werden, dass DMS in Säugetieren nicht demethyliert wird und somit eine toxische Wirkung wenig ausgeprägt ist.^[95]

DMSO selbst kann in Körperkonzentrationen ab 0.3 ml/kg schädigend auf das zentrale Nervensystem in Mäusen wirken, als Apoptosepromotor.^[96] Die Restmengen in behandelten Papieren lassen solche Konzentrationen jedoch nicht zu, so dass dieses Risiko als ausgeschlossen gelten darf. Am drastischsten wurde die direkte Toxizität von DMSO an Affen überprüft, denen über 18 Monate hinweg sowohl dermal als auch oral Mengen von bis zu 9 ml/kg verabreicht wurden. Lediglich die orale Höchstdosis hat dabei zum Tode geführt, wohingegen eine dermale Exposition ohne pathologische Effekte verlaufen ist.^[97]

DMA muss gegenüber DMSO aufgrund der vorliegenden toxikologischen Erkenntnisse als bedenklicher eingestuft werden. Dennoch besteht aufgrund der durch Benutzung behandelter

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Materialien denkbaren Expositionsszenarien kein Anlass für spezielle Schutzmaßnahmen seitens der Benutzer. Die Behandlung kann hinsichtlich der verwendeten Hilfslösungsmittel als verträglich angesehen werden.

Prozesstechnisch bestehen aufgrund der zum Einsatz kommenden Temperaturen von unter 100 °C keine Sicherheitsbedenken. Eine thermische Zersetzung, die hauptsächlich in Anwesenheit von Bromiden rasch und unkontrolliert stattfinden kann, erfordert Temperaturen von 190 °C – 200 °C, also über dem Siedepunkt von DMSO.^[98]

3.4.3.2 Einfluss von Hilfslösemitteln auf die Behandlung

Bislang wurde zur Verdünnung der aus IL und Cellulose hergestellten konzentrierten Lösungen hauptsächlich Dimethylacetamid (DMA) verwendet. Grundsätzlich kommen für diesen Zweck ohnehin nur wenige andere Lösungsmittel in Frage, neben Dimethylformamid (DMF) und Acetonitril unter anderem Dimethylsulfoxid (DMSO). Aus den vorgenannten toxikologischen Gründen wurde es für sinnvoll erachtet, eine experimentell gestützte Grundlage zu erarbeiten, um DMA durch DMSO ohne Nachteile für die Behandlung äquivalent ersetzen zu können.

Mit der Verwendung von DMSO musste auch die Vorgehensweise bei der Herstellung von Celluloselösungen abgeändert werden. Eigene Versuche zeigten, dass das Verdünnen einer in BmimOAc hergestellten Stammlösung von α -Cellulose (15 Gew-%) mit getrocknetem DMSO (Wassergehalt 0.02 %) nicht ohne zumindest teilweises Ausfällen der gelösten Cellulose möglich war. Bei einer Verdünnung mit DMA wurde ein Wassergehalt von bis zu 0.2 Gew.-% ohne negative Auswirkungen toleriert. Über längere Zeiträume traten allerdings Störeffekte auf. Wird die mit DMA verdünnte Lösung zur sofortigen Verwendung hergestellt, sind in der Praxis Wassergehalte bis zu 0.5 Gew.-% Wasser möglich.

Löste man allerdings die IL in DMSO und gab die Cellulose zuletzt zu, traten keinerlei Probleme auf. In der Handhabung war dieses Vorgehen sogar wesentlich praktikabler, da auf ein mechanisches Rührwerk zum Bewegen der hochviskosen Cellulosestammlösungen in reiner IL verzichtet werden kann.^{[99],[100]} Zudem erhielt man sofort die Arbeitslösung. Lösungen von 1 Gew.-% getrockneter α -Cellulose erhielt man so bei 80 °C in unter 1 h. Für eine Lösung von 2 Gew.-% benötigte man bei gleicher Temperatur etwa 3 h. Eine vergleichende Behandlung mit dem bisherigen System BmimCl/Viskose/DMA und dem verbesserten BmimOAc/ α -Cellulose/DMSO macht weitere

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Unterschiede deutlich. Einen unerwartet großen Einfluss hatte hier die Messmethode. Um eine realistische Belastung des Testpapiers (wie beispielsweise beim Umblättern) zu simulieren, wurde am Teststreifen kein Falz angebracht. Die Messergebnisse ohne Falzung mussten als mäßig bewertet werden, lagen doch Bruchkraft und –dehnung bei der DMSO-Behandlung sogar unter der Referenz. Jedoch rissen die Teststreifen aus der DMSO-Behandlung in etwa einem Drittel der Fälle direkt an der Klemme des Prüfgeräts, also an einer vorgegebenen Stelle, die nicht die zwangsläufig die schwächste des Teststreifens war. Eine detaillierte Betrachtung dazu erfolgte am optimierten Behandlungsvorgehen.

Analog der Untersuchungen zur Auswirkung von Lithiumchlorid und Magnesiumchlorid sollte der Effekt von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in verschiedenen Hilfslösemitteln getestet werden. Dazu wurde TP2 mit einer Lösung von 10 Gew.-% BmimCl in DMSO bzw. DMA für 1.5 min behandelt und ohne Spülschritt für 72 h unter HMDO gelagert. Anschließend folgte eine Trocknung für 24 h (Tab. 13).

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
BmimCl/DMSO	5.0 ± 1.6 N	0.65 ± 0.12 %	4.26
BmimCl/DMA	5.8 ± 1.0 N	0.60 ± 0.12 %	4.35

Tab. 13: Messwerte an mit BmimCl in verschiedenen Lösemitteln behandelten Papieren

Erwartungsgemäß lagen die Messwerte nicht weit auseinander, was bereits auch für andere Salze in denselben Lösemitteln eruiert wurde. DMSO und DMA können somit äquivalent verwendet werden.

3.4.3.3 Einfluss der Zwischenspülung

Im System BmimCl/DMA wurde weiterhin die Auswirkung einer Zwischenspülung untersucht, analog der Betrachtung für das System LiCl-Dimethylacetamid. Dabei sollte zusätzlich zwischen entsäuertem und nicht entsäuertem Papier unterschieden werden. Dieser Umstand war insofern interessant, als man für entsäuertes Papier einerseits eine höherer Bruchkraft aufgrund der bereits eingelagerten Salze, aber auch einen geringeren Effekt einer weiteren Behandlung mit BmimCl aufgrund der verminderten Aufnahmefähigkeit durch die erfolgte Entsäuerung hätte erwarten können. Konkret wurde TP2, entsäuert und nicht entsäuert, mit einer Lösung von 18.4 Gew.-%

Ergebnisdarstellung und -einordnung

BmimCl in DMA für 5 min behandelt und ggf. für 1 min mit DMA gespült. Nach Lagerung unter HMDO für 72 h wurde für 48 h getrocknet (Tab. 14).

	Mit Spülung		Ohne Spülung	
	e.	n. e.	e.	n. e.
Massenänderung [%]	+ 2.5	+ 5.7	+ 20	+ 20
pH-Wert	7.95	4.25	7.61	4.15
Bruchkraft [N]	26.0 ± 8.4 N	28.1 ± 3.9 N	17.3 ± 1.6 N	17.1 ± 0.59 N
Bruchdehnung [%]	0.50 ± 0.18 %	0.87 ± 0.12 %	1.01 ± 0.06 %	1.10 ± 0.06 %
Chloridgehalt Kaltextrakt [ppm]			185 ppm	187 ppm
Δ E*	0.70	1.46	2.47	3.63

Tab. 14: Messwerte an mit und ohne Zwischenspülung behandelten Papieren

Letztendlich schlug sich die fehlende Spülung am deutlichsten in der Massenzunahme und der damit einhergehenden erhöhten Hygroskopizität der behandelten Papiere nieder. Dadurch sank die Bruchkraft bei steigender Bruchdehnung. Eine gravierende Auswirkung der Entsäuerung konnte nicht festgestellt werden. Dadurch lässt sich prinzipiell voraussagen, dass sowohl entsäuerte als auch nicht entsäuerte Materialien einer Verfestigung nach dem vorliegenden Prinzip unterzogen werden können.

3.4.4 Einfluss verschiedener Konzentrationen mikrokristalliner Cellulose in Lösemittelsystemen mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

Neben den etablierten Lösemitteln DMA und DMSO kann prinzipiell auch Acetonitril verwendet werden. Um die Eignung von Acetonitril für den hier angestrebten Zweck der Verfestigung abschätzen zu können, wurde eine Versuchsreihe mit 1 Gew.-% MCC in 49 Gew.-% BmimCl in Acetonitril durchgeführt. Dabei wurde TP2 für 20 min in der Lösung getränkt und anschließend ohne Zwischenspülung für 1 h bzw. 24 h unter 5 Vol.-% Ethanol in HMDO gelagert (Tab. 15).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

	1 h Lagerung	24 h Lagerung
Bruchkraft	10.4 ± 2.3 N	8.3 ± 2.1 N
Bruchdehnung	1.61 ± 0.20 %	1.62 ± 0.14 %

Tab. 15: Messwerte an mit BmimCl-Acetonitril behandelten und verschieden lang gelagerten Papieren

Es kann anhand der Ergebnisse kein wesentlicher Unterschied zwischen den Vorgehensweisen gefunden werden. Eine durch den Zusatz von Ethanol abgewandelte Regenerierung wirkte sich im gemessenen Zeitraum nicht negativ aus. Grundsätzlich ist allerdings das Verfestigungsergebnis nicht zufriedenstellend. Die niedrige Bruchkraft zusammen mit der hohen Bruchdehnung spricht für eine der Konzentration entsprechend hohen Aufnahme von BmimCl. Die Salzmenge kann anders als bei hohen Konzentrationen von METE durch die massive Einlagerung von Wasser den Festigkeitsverlust nicht kompensieren. Der Faserverbund geht in den viskosen Bereich über, in dem die Einzelfasern bei mechanischer Belastung voneinander abgleiten. Die durch den Ethanolanteil erhoffte, verstärkte Auswaschung der Salze konnte im vorliegenden Versuch nicht nachgewiesen werden. Inwiefern sich ein Ethanolzusatz auf die Dauer der Regenerierung auswirkt, wird unabhängig von der reinen Lagerung noch beschrieben.

Um auch im Hinblick auf BmimCl-Cellulose-Systeme Aussagen gegenüber einer Regeneration unter METE machen zu können, wie dies bereits für LiCl der Fall war, folgte eine weitere Versuchsreihe. Es wurde bereits gezeigt, dass METE aufgrund der Hydrolysatbildung und der damit verbundenen Salzeinlagerung die Bruchkraft bei Papieren erhöhen kann. Ein Synergieeffekt bei Behandlung mit Salzlösungen gefolgt von Lagerung unter METE wurde teilweise sichtbar und sollte in ähnlicher Weise auf eine Behandlung mit Celluloselösungen übertragbar sein. Aus diesem Grund wurden bei einer Konzentration von 2.6 Gew.-% MCC in 64 Gew.-% BmimCl/DMA die Auswirkungen der Regenerierung unter METE untersucht. Nach 5 min Tränkung von TP2 in der Lösung wird 72 h unter METE regeneriert und für 48 h getrocknet (Tab. 16).

	METE 4.6	METE 6.0
Bruchkraft	42.7 ± 4.0 N	40.0 ± 5.0 N

Tab. 16: Messwerte an mit BmimCl-DMA-Lösungen behandelten und unter METE gelagerten Papieren

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Der Unterschied in der Bruchkraft zwischen den beiden Regenerierungsverfahren ist nicht ausgeprägt. Gegenüber dem Referenzwert von ca 28 N konnte eine deutliche Steigerung erreicht werden, so dass die Kombination aus Celluloselösung und METE-Regenerierung anhand der Messwerte positiv bewertet werden muss. Man darf allerdings nicht außer Acht lassen, dass der Aspekt der behandelten Papiere nicht optimal war. Durch den raschen Kontakt des polaren Lösemittelsystems mit dem hydrolyseempfindlichen METE kam es zu oberflächlichen Ablagerungen und lokalen Verklumpungen der anhaftenden Celluloselösung, was insgesamt zu einem unschönen Eindruck führte.

Wie bereits erwähnt, wurde der gesonderte Einfluss von Ethanol auf die Dauer der Regeneration untersucht. Bekannt ist, dass die Regeneration der Cellulose in reinem HMDO je nach Substrat etwa 72 h in Anspruch nimmt. In Wasser oder Alkohol regeneriert Cellulose aus Lösungen sofort. Beide Tatsachen treffen für alle verwendeten Polymere zu und sind ebenso unabhängig vom verwendeten Lösungsmittelsystem.

Da absoluter Ethanol mit HMDO unbegrenzt mischbar ist, ist es prinzipiell denkbar, die Regenerationszeit beliebig zu steuern. Da die Behandlung in einer mit polarem DMA verdünnten Celluloselösung erfolgt, scheint es hinsichtlich möglicher unerwünschter Nebeneffekte zudem unerheblich, wie viel Ethanol als polarem Lösungsmittel man in der Folge zusetzt. Da es im Sinne einer homogenen Regeneratbildung jedoch durchaus vorteilhaft ist, die dafür beanspruchte Zeit nicht zu weit abzusenken, wurden Versuche mit Zusätzen von 1 % und 5 % Ethanol jeweils im Vergleich mit reinem HMDO und reinem Ethanol gemacht. Dabei wurden je 2 mL einer Lösung mit 2 Gew.-% MCC in BmimCl/DMA unter dem Regenerationslösungsmittel ausgebracht und die Zeit bis zur Aushärtung bestimmt. Die angegebenen Zeiten sind weiter gefasst, so dass ein Aushärten auch an anderen, eventuell dickeren Substraten, gegeben sein dürfte (Tab. 17).

Lösungsmittel	HMDO	1% EtOH/HMDO	5% EtOH/HMDO	EtOH
Aushärtezeit	72 h	48 h	24 h	< 1 min

Tab. 17: Regenerationszeiten unter verschiedenen Lösungsmitteln

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in nachfolgenden Versuchen bevorzugt eine 5% EtOH/HMDO – Regenerationslösung verwendet. Allerdings mussten rasch Nachteile festgestellt werden. Es zeigte sich, dass so behandelte Papiere eine deutlich inhomogene, oberflächenbetonte

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Regeneratverteilung aufweisen, resultierend in einem „Glänzen“. Das unter HMDO regenerierte Papier hingegen ist vollkommen matt und auch subjektiv-haptisch wesentlich flexibler, so dass es auch nach über 20-maligem Falzen noch stabil erscheint (Abb. 22 - Abb. 24). Auf Messungen der Bruchkraft wurde in diesen Versuchen verzichtet, da die bloße optische Prüfung eine weitere Verwendung nicht rechtfertigen konnte.

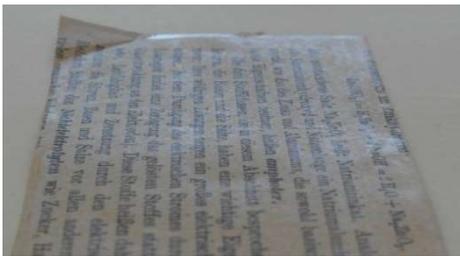


Abb. 22: unter EtOH regeneriertes TP

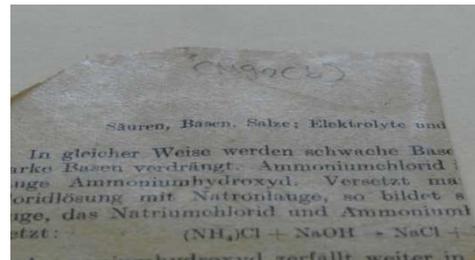


Abb. 23: unter 5% EtOH/HMDO regeneriertes TP

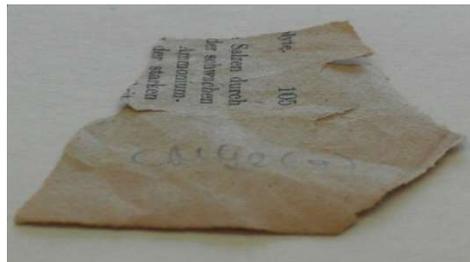


Abb. 24: unter HMDO regeneriertes TP

Eine weitere Beobachtung zeigt Ähnliches. Es wurden zwei Seiten Testpapier gemäß der bekannten Behandlungssequenz (also ohne Zusatz von Ethanol) bearbeitet. Sie wurden in einem Exsikkator über Orangegel gelagert und schließlich nach drei Monaten entnommen. Ein unbehandeltes Rückstellmuster wurde daraufhin vermessen, wobei man folgende Werte erhielt (Tab. 18).

	behandelt	unbehandelt
Bruchkraft [N]	30.3	27.6
Bruchdehnung [%]	1.20	0.67

Tab. 18: Messwertvergleich an gelagertem behandeltem und unbehandeltem Papier

Zwar scheint die Bruchkraft gegenüber einem vergleichbar behandelten und nicht gelagerten Papier (40.8 N, 0.76 %) wieder abgenommen zu haben, doch hat sich die Bruchdehnung nahezu verdoppelt.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Das Papier ist außerdem nicht mehr wahrnehmbar hygroskopisch, wie es sonst bei Papieren gelegentlich der Fall ist, die nach diesem Protokoll behandelt wurden. Da nun bezüglich der Regenerierungslösung bereits Erkenntnisse aus der Behandlung sowohl in LiCl/DMA als auch in BmimCl/DMA vorliegen, lässt sich eine Sache feststellen: Ein Zusatz von polaren Lösungsmitteln zu HMDO ist hinsichtlich des Aspekts der behandelten Papiere nicht sinnvoll, wie sich an der positiven Bewertung des gelagerten Papiers zeigt.

3.4.5 Einfluss verschiedener Cellulosen im Lösemittelsystem 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid-Dimethylacetamid

3.4.5.1 Einfluss der Zusammensetzung der Cellulosen

In vorangegangenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Lagerungsdauer unter einem beliebigem Lösemittelgemisch ohne nennenswerten Einfluss auf das Verfestigungsergebnis ist. Die Auswirkung der Cellulosekonzentration ist hier wesentlich stärker ausgeprägt. Diesen Befund würde man auch für das System BmimCl/Cellulose mit entsprechenden Hilfslösemitteln erwarten. Was die mechanische Festigkeit anbelangt, so ist ein direkter Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) und Faserfestigkeit gegeben, wobei die Festigkeit zwischen DP 200 bis DP 500 stark, bis DP 700 langsamer und ab DP 700 kaum mehr zunimmt.^[25] Der DP von Industriezellstoff liegt im Bereich zwischen 1000 und 2000. MCC besitzt einen im Vergleich dazu niedrigen Durchschnittspolymerisationsgrad (etwa ein Achtel).^[10] Exakte produktbezogene Daten sind hier nicht immer vorhanden, doch allein die Feststellung, dass der DP über 700 liegt, qualifiziert Zellstoff für einen Verfestigungsversuch. Die Regenerierungsbedingungen wurden dabei aus Zeitgründen konstant beschleunigt gewählt, mit einem Gemisch aus 5 Vol.-% Ethanol in HMDO für 5 h. In jedem Fall wurde TP2 für 5 min in der jeweiligen Lösung (in 18 Gew.-% BmimCl in DMA) getränkt und ohne Spülschritt unter den genannten Bedingungen regeneriert (Tab. 19).

	2.5 % Zellstoff	Je 2.0 % Zellstoff und MCC	Je 1.25 % Zellstoff und MCC	Je 1.0 % Zellstoff und MCC
Bruchkraft	25.2 ± 6.5 N	23.0 ± 1.7 N	9.1 ± 6.3 N	22.3 ± 2.4 N
Bruchdehnung	1.1 ± 0.26 %	1.00 ± 0.10 %	1.4 ± 0.16 %	0.81 ± 0.15 %

Tab. 19: Messwerte an mit verschiedenen Cellulose-MCC-Lösungen behandelten Papieren

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Im Grunde ist die Verteilung der Bruchkraft uneinheitlich, da weder eine Steigerung bei erhöhter Konzentration noch ein klarer Zusammenhang zwischen den Anteilen der verschiedenen Fasertypen aufscheint. Der Vergleich mit Richtwerten eines Referenzpapier bestätigt diese Auffassung. Ganz allgemein erscheint es schwierig, den Festigkeitsgrad moderner Papiere zu erreichen (Tab. 20).

	Unbehandelte Referenz TP2	Druckerpapier „plano universal <i>business</i> “
Bruchkraft	27.6 N	62.9 N
Bruchdehnung	0.67 %	1.19 %

Tab. 20: Bruchkraft und –dehnung an behandelten Papieren

Die kurzkettige MCC dringt sicherlich tiefer in das Fasergeflecht ein und sorgt damit für eine tatsächliche mechanische Verfestigung. Die langkettigen Cellulosemoleküle des Zellstoffs werden vermehrt an der Oberfläche zurückgehalten. Es liegt nun nahe, einen Zusammenhang zwischen diesem Umstand und den Lösungsbedingungen herzustellen, der durchaus zu einem Absinken des Durchschnittspolymerisationsgrades führen kann. Eine verfestigende Wirkung der MCC, ohnehin kurzkettiger und in der Lösung weiter abgebaut, scheint damit nicht mehr gegeben. Dagegen wirkt sich die Kettenverkürzung bei den Cellulosemolekülen aus dem Zellstoff weniger aus, da diese bis fast zur Hälfte verkürzt werden könnten, ohne dass ein Wirkverlust eintreten würde. Es ist also durchaus sinnvoll, Fasern verschiedener Kettenlängen einzusetzen, solange diese Eigenschaft durch den Lösungsvorgang nicht oder zumindest nur sehr geringfügig beeinträchtigt wird. Zellstoff eignet sich dafür offensichtlich aufgrund der Anforderungen an die Temperatur zur Herstellung der Lösung nicht, so dass eine andere Quelle langkettiger Cellulosemoleküle gefunden werden musste. Aufgrund ihrer industriell eingestellten Eigenschaften fiel die Wahl auf Viskosefasern.

Viskose ist eine großtechnisch hergestellte reine Cellulosefaser mit gegenüber nativer Cellulose veränderter Kristallstruktur. Sie wird in verschiedensten Faserlängen, -dicken und –geometrien angeboten. Verwendete man diese, konnte die Temperatur auf 80 °C reduziert werden. Daneben blieb das Gesamtergebnis für Lösungen mit 2 Gew.-% in 18 Gew.-% BmimCl/DMA erhalten, wie der Versuchsübersicht zu entnehmen ist (Tab. 21). Die Behandlung erfolgte für 5 min in der jeweiligen Lösung, anschließend wurde für 1 min in DMA gespült und bei 55 °C im Trockenschrank für 48 h getrocknet.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

	MCC ¹	MCC ¹ + Zellstoff ²	Zellstoff ²	Viskose ³	Blindversuch ⁴
Bruchkraft	23±6.0 N	22±2.0 N	23±5.0 N	22±3.0 N	17±1.6 N
Bruchdehnung	0.7±0.3 %	0.8±0.1 %	0.8±0.3 %	0.8±0.2 %	1.0±0.1 %

¹ mikrokristalline Cellulose Sigma-Aldrich ² Zellstoff „enopine“ ³ Viskose 1 und Viskose 2 ⁴ Behandlung mit unbeladenem Lösungsmittelgemisch

Tab. 21: Bruchkraft und –dehnung an verschieden behandelten Papieren

Angesichts der Ergebnisse wurde in allen darauffolgenden Versuchen das Gemisch MCC/Zellstoff durch Viskosefasern unterschiedlicher Titer und Schnittlängen ersetzt. Der Grundgedanke, eine kurze und eine lange Faser parallel zu verwenden, blieb dabei unverändert. Dabei sollte nach wie vor die auf molekularer Ebene kurzkettigere Faser tiefer in das Papier eindringen, die analog längere Faser bessere mechanische Eigenschaften, in erster Linie Flexibilität, beisteuern.

3.4.5.2 Einfluss der Einwirkzeit

Zunächst sollte betrachtet werden, wie sich die Einwirkzeit einer solchen Lösung auf den Verfestigungserfolg auswirken würde. Daher wurde entsäuertes TP2 mit einer Lösung von Viskose 1 und Viskose 2 im Verhältnis 1 : 1 und einem gemeinsamen Massenanteil von 2 % in 18 Gew.-% BmimCl in DMA verschieden lang getränkt. Anschließend wurde für 1 min in DMA gespült, für 72 h unter HMDO regeneriert und 25 h getrocknet (Tab. 22).

	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
pH-Wert					8.28
Bruchkraft [N]	35.8 ± 1.1 N	34.1 ± 2.7 N	27.0 ± 1.6 N	27.2 ± 1.7 N	33.0 ± 1.0 N
Bruchdehnung [%]	0.95 ± 0.06 %	0.92 ± 0.14 %	1.06 ± 0.18	0.98 ± 0.08 %	0.96 ± 0.06 %
Chloridgehalt					
Kaltextrakt [ppm]	27 ppm	36 ppm	44 ppm	52 ppm	44 ppm
Δ E*	1.34	2.43	2.38	2.32	0.67

Tab. 22: Messwerte an verschieden lange behandelten Papieren

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Man kann feststellen, dass eine Einwirkdauer von 1 min das beste Verfestigungsergebnis bei geringster Aufnahme von Chlorid erbringt. Dies ist ferner unter dem Gesichtspunkt der Nebenwirkungen durch Auswaschung positiv zu sehen, denn eine Tränkung in polaren Lösemitteln darf, ohne Anwendung von Fixativen, pauschal als potentiell schädigend hinsichtlich der Beschreibstoffe betrachtet werden.

3.4.6 Einfluss verschiedener Polymere in Lösemittelsystemen mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

Analog der Versuche zum isolierten Einfluss mikrokristalliner Cellulose beziehungsweise Zellstoff sollte der Effekt anderer Polymere betrachtet werden. Mit dem Wissen, dass eine Tränkung nicht länger als 1 min erforderlich ist, um einen Verfestigungserfolg messen zu können, sollte weiterhin die Anwendbarkeit dieser Polymere, vorrangig Biopolymere, als Verfestigungsagens systematisch überprüft werden. Ausgewählt wurden dafür Chitin, Chitosan, Stärke und Polyvinylalkohol. Chitin und Chitosan lassen sich strukturell direkt von der Cellulose ableiten (β -1,4-verknüpfte Glucosederivate). Stärke ist vom Aufbau ebenfalls verwandt als homogenes Glucosepolymer und unterscheidet sich von der Cellulose nur in der Anomerie am C1 (α -1,4-Verknüpfung). Alle drei Polymere sind obendrein direkt aus den biologischen Systemen verfügbar. Dies ist insofern bedeutend, wenn man sich noch einmal den Charakter der zu entwerfenden Behandlungssequenz vor Augen führt, in dem eines der Grundprinzipien ist, möglichst wenig modifizierte Biopolymere als Verbrauchsmaterial einzusetzen. Polyvinylalkohol wurde als eine aufgrund der Hydroxylgruppen zumindest entfernt verwandt zu bezeichnende Substanz ausgewählt.

Vom grundsätzlichen Vorgehen sollte dabei so wenig wie möglich abgewichen werden, um genau diesen prinzipiellen Charakter der Behandlung zu wahren. Grundsätzlich ist die Löslichkeit aller vorgeschlagenen Polymere in IL gegeben.^{[101],[102]} Jedoch sind nicht alle gleich gut löslich und nicht alle Lösungen mit DMA verdünnbar, da sonst bereits eine Regeneration des Polymers stattfindet. So wurde für Chitosan Butylmethylimidazoliumacetat verwendet, das verdünnt in wässriger Lösung einen pH-Wert von 6.2 zeigt und somit die Auflösung von Chitosan zusätzlich begünstigt.^[31] Die Lösung wurde unverdünnt benutzt. Ansonsten wurden immer Lösungen mit 2 Gew.-% Polymer in 5 Gew. % BmimCl in DMA hergestellt. Stärke wurde in Form von Maisstärke verwendet. Chitosan wurde mit einem Molekulargewicht von 100,000 – 300,000 eingesetzt. Chitinflocken wurden so fein wie möglich vermahlen. In jedem Fall fand eine Vortrocknung von 1 h bei 100 °C im Vakuum statt.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Die Papiere wurden in den jeweiligen Lösungen für 1 min getränkt, 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO regeneriert. Anschließend folgte eine Trocknung für 24 h (Tab. 23).

	F_B [N]	D_B [%]	pH	ΔE^*	Δm [%]	Rest BmimCl [%]
Chitin e.	25.7±2.2	1.12±0.12	7.40	2.26	+ 18	15.7
n. e.	15.6±1.2	0.93±0.19	4.19	4.00	+ 30	13.9
Chitosan e.	9.2±0.9	1.77±0.26	8.45	13.7	-	-
n. e.	6.5±0.5	1.84±0.14	7.62	14.2	-	-
Stärke e.	31.9±1.2	0.74±0.07	-	-	+ 6.5	4.51
n. e.	24.7±1.6	1.24±0.07	-	-	+ 10	9.00
PVA e.	34.9±3.4	0.86±1.12	-	-	+ 5.6	3.89
n. e.	26.0±2.0	0.99±0.12	-	-	+ 11	6.71

Tab. 23: Vergleich von Behandlungen mit verschiedenen Biopolymeren

Chitin und Chitosan waren problematisch, da die Bruchkraft absank, vor allem im Fall des Chitosans war der Festigkeitsverlust dramatisch. Gleichzeitig erhöhte sich die Bruchdehnung überdurchschnittlich. Diese Tatsache konnte damit erklärt werden, dass die Behandlungslösung unverdünnt war, nahezu pastös, und daher ein größerer Anteil an IL im Papier verblieb, der auch durch die Zwischenspülung mit DMA nicht ausgewaschen werden konnte. Dieser Rest war für eine erhöhte Hygroskopizität verantwortlich, die die Bruchkraft sinken und das Papier in einen sozusagen hochviskosen Zustand übergehen ließ. Auch haptisch wirkte das Papier „feucht“. Daraus ließ sich wohl auch der Effekt einer vorherigen Entsäuerung erklären: das Rückhaltevermögen für IL eines bereits entsäuerten Papiers ist nicht so hoch wie das eines völlig unbehandelten Papiers. Im nicht entsäuerten Papier wird die maximale Menge an IL gebunden, was zu einer erhöhten Feuchte führt. Das entsäuerte Papier ist bereits mit der alkalischen Reserve beladen und nimmt daher weniger IL auf. Aus dem Blindversuch (Tab. 14) war bekannt, dass eine Tränkung mit dem verwendeten Lösemittelsystem generell zu einem Absinken der Bruchkraft führt, was allerdings durch das eingebrachte Verfestigungsagens überkompensiert wird. Das heißt allerdings auch, dass die Festigungswirkung der Behandlung absolut wesentlich größer ist, als sie gegenüber dem Rohsubstrat beobachtet wird. Für Chitin konnte man also insgesamt eine festigende Wirkung feststellen.

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Abb. 25: Farbvergleich verbrauchter
Behandlungslösungen

Stärke und Polyvinylalkohol lieferten im Vergleich dazu gute Ergebnisse. Offenbar war die Einschleppung an IL bei PVA gering. Vergleich man die Farben der verbrauchten Behandlungslösungen beziehungsweise der Tinten selbst, so erkannte man bei Polyvinylalkohol eine schützende Wirkung (Abb. 25 - Abb. 27). PVA wäre daher als Additiv qualifiziert.

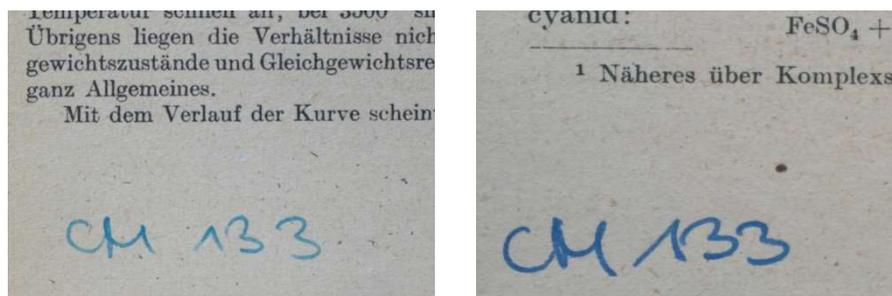


Abb. 26: Vergleich behandelter (l.) und unbehandelter (r.) Seiten aus einer
Stärkelösung

Ergebnisdarstellung und -einordnung

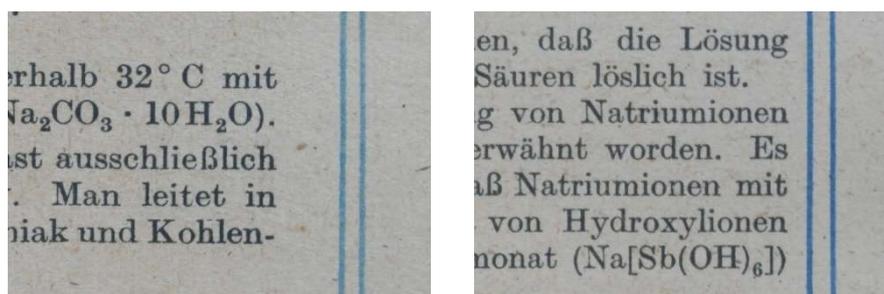


Abb. 27: Vergleich behandelter (l.) und unbehandelter (r.) Seiten aus einer PVA-Lösung

An den mit Stärke- bzw. PVA-Lösungen behandelten Papieren wurde zudem eine künstliche Alterung von 24 Tagen durchgeführt. Parallel wurden entsäuerte beziehungsweise nicht entsäuerte Vergleichsblätter mitgealtert, die als Referenz für Bruchkraft, -dehnung, pH-Wert und Farbe herangezogen wurden (Tab. 24). Die behandelten Papiere waren bereits entsäuert. Der Bezug wurde daher zu der entsprechenden unbehandelten Referenz hergestellt.

	F_B [N]	D_B [%]	pH	ΔE^*
Referenz n. e. gealtert	20.8±1.0	0.56±0.06	4.27	-
Referenz n. e.	28.6±3.3	0.66±0.11	-	-
Referenz e. gealtert	32.4±2.9	0.72±0.09	7.08	-
Referenz e.	31.5±4.0	0.55±0.09	-	-
Stärke e. gealtert	32.3±1.0	0.66±0.03	6.50	6.97
Stärke e.	31.9±1.2	0.74±0.07	-	-
PVA e. gealtert	36.5±1.4	0.71±0.04	6.60	6.50
PVA e.	34.9±3.4	0.86±1.12	-	-

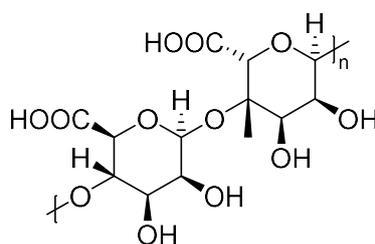
Tab. 24: Vergleich von Messgrößen an gealterten Papieren

Das entsäuerte Papier war gegenüber der Alterung weniger empfindlich als das nicht entsäuerte. Die entsäuerte Referenz sowie das PVA-behandelte Blatt und auch das Stärke-behandelte Blatt veränderten sich durch die Alterung hinsichtlich der Bruchkraft nur wenig. Das Bild bei der Bruchdehnung war ähnlich, erstaunlich war nur die Steigerung bei der entsäuerten Referenz von 0.55 % auf 0.72 %. Die Abweichung des pH-Werts war zwar nicht groß, aber doch feststellbar. Die Differenz im Farbwert trägt gewissermaßen ein negatives Vorzeichen, da sich lediglich der a-Wert

Ergebnisdarstellung und -einordnung

um 1.43 erhöhte, L- und b-Wert jedoch gegenüber der Referenz sanken. Das Referenzpapier hatte sich also stärker verfärbt als die behandelten Seiten.

Daneben konnte ein zusätzliches Biopolymer benannt werden, das für eine kombinierte Entsäuerung-Verfestigung interessante Eigenschaften aufweist. Es handelt sich dabei um Alginsäure **3** (Abb. 28) beziehungsweise deren Salze, die Alginat. Bestehend aus den Monomeren L-Guluronsäure und D-Mannuronsäure bildet es lineare Strukturen ähnlich der Cellulose. Aufgrund homopolymerer Bereiche kommt es zu Faltungen, die die Sekundärstruktur kennzeichnen.



3

Abb. 28: Struktur von Alginsäure

Die Besonderheit der Alginat liegt in ihrer Wechselwirkung mit Ca^{2+} - Ionen. Wässrige Lösungen von Natriumalginat bilden ab Ca^{2+} - Konzentrationen von etwa 1.0 mmol/L ein transparentes Gel, ähnlich dem bereits bekannten Celluloseregenerat.^{[30],[103]} Getrocknet bildet es ebensolche Filme wie Cellulose und sollte daher auch ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen.

Betrachtet man Dispersionsverfahren in der Papierentsäuerung mit CaCO_3/MgO , in dem Konzentrationen von bis zu 20 mmol/L an Ca^{2+} - Ionen auftreten, überschreitet das den für die Gelbildung kritischen Wert deutlich. Ein alginathaltiges Papier sollte also in einer solchen Dispersion oder eventuell Lösung ein faserumschließendes Netzwerk ausbilden, was zu einer Verfestigung führen könnte. Versuche zu diesem Thema wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

Es wurde die konkrete Auswirkung eines Zwischenspülschrittes mit DMA untersucht. TP2 wurde dabei mit Mischviskoselösung (vgl. Tab. 22) für 5 min behandelt, z. T mit DMA für 1 min gespült und anschließend unter HMDO für 72 h regeneriert. Eine Trocknung erfolgte für 48 h unter Standardbedingungen (Tab. 25).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

	Spülung 1 min in DMA		Keine Spülung	
	e.	n. e.	e.	n. e.
Massenänderung [%]	+ 12	+ 17	+ 26	+33
pH-Wert	7.85	4.23	7.71	4.17
Bruchkraft [N]	34.9 ± 3.7	27.8 ± 1.2	21.4 ± 3.5	21.6 ± 1.9
Bruchdehnung [%]	0.84 ± 0.11	1.11 ± 0.09	0.80 ± 0.14	1.31 ± 0.04
Cl⁻ - Kaltextrakt [ppm]			182	186
Δ E*	1.70	1.69	7.96	8.99

Tab. 25: Messwerte an behandelten und zum Teil gespülten Papieren

Wie schon in vorherigen Versuchen zum Thema Zwischenspülung konnte auch hier ein klarer Zusammenhang zwischen zurückbleibendem Salz und damit verbunden einem schlechteren Resultat festgestellt werden. Insgesamt ist unter den gegebenen Bedingungen die Anwendung eines Spülschrittes hinsichtlich des Verfestigungsergebnisses sinnvoll. Besonders ausgeprägt erscheint hier auch die optische Beeinträchtigung, die ohne Spülung um ein Vielfaches höher ausfällt.

Der Restgehalt von BmimCl im Papier (berechnet anhand des Chloridwertes) sank von 18 Gew.-% auf etwa 6 Gew.-%.

	F_B [N]	D_B [%]	Rest BmimCl [Gew.-%]	pH	ΔE*	Δm [%]
ohne Spülung	33.0±1.0	0.96±0.06	18	4.22	1.43	+ 20
mit Spülung	35.8±1.1	0.95±0.06	6	4.24	0.67	+ 5.7

Tab. 26: Vergleich der Kenngrößen nach einer abgewandelten Behandlungssequenz

Da außer dem niedrigeren Restgehalt an IL auch Verbesserungen in der Bruchkraft sowie am Farbwert beobachtet werden konnten, wurde die Zwischenspülung in der Folge standardmäßig verwendet.

Anhand einer Behandlung von TP5 mit 1 Gew.-% Viskose 1 zum einen in DMSO und zum anderen in DMA und einem beigeordneten Vergleich mit einer höher konzentrierten Lösung von 5 Gew.-% Viskose 1 in DMSO sollte zudem der isolierte Einfluss des Hilfslösemittels unter den gegebenen

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Bedingungen erprobt werden. Die Konzentration von BmimCl beträgt in den ersten beiden Fällen 18 Gew.-%, im letzteren 35 Gew.-% (Tab. 27).

	Bruchkraft n. Falzung	Bruchdehnung n. Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
DMA 1 %	5.9 ± 1.1 N	0.59 ± 0.20 %	4.29
DMSO 1 %	6.1 ± 1.5 N	0.59 ± 0.20 %	4.31
DMSO 5 %	6.4 ± 4.6 N	1.3 ± 1.5 %	4.48
DMSO 5 % nach Alterung 24 d	4.1 ± 0.3 N	0.5 ± 0.1 %	4.51

Tab. 27: Messwerte an mit verschiedenen Viskosekonzentrationen behandelten Papieren

Man konnte feststellen, dass der Unterschied in der Auswirkung des Hilfslösemittels auf das Verfestigungsergebnis ebensowenig ausgeprägt war, wie dies bereits für das nicht beladenen Lösemittelsystem ermittelt wurde. Dies gilt ebenso für die Erhöhung der Viskosekonzentration, was ferner hinsichtlich der technischen Anwendbarkeit aufgrund der niedrigeren Viskosität interessant ist. Die Verwendung einer weniger viskosen einprozentigen Lösung mit dem toxikologisch günstigeren DMSO war somit zufriedenstellend.

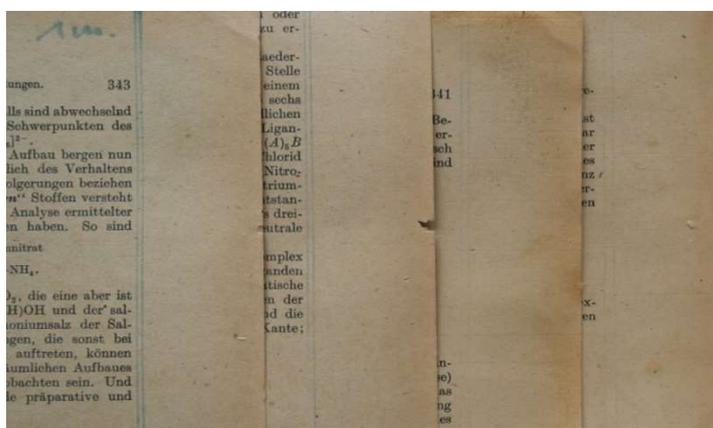


Abb. 29: Grad der Auswaschung bei verschiedenen lang behandelten Papieren (v. l. 1 min, 2 min, 3 min, 4 min)

Um noch einmal den Bogen zu spannen, durch die eingeführten Schritte – Verkürzung der Behandlungszeit von 5 min auf 1 min und dauerhafte Einführung einer Zwischenspülung – konnte das Behandlungsergebnis wesentlich verbessert werden. Dies zeigt sich nicht nur in den Messwerten, sondern auch am optischen Eindruck (Abb. 29), wie sich an verschieden stark ausgewaschenen Tintenstreifen zeigte (Effekt der verkürzten Behandlungsdauer). Die haptische

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Verbesserung, gemeint ist die Vermeidung eines „feuchte“ Eindrucks im Griff, konnte ebenfalls eliminiert werden (Effekt der Zwischenspülung).

3.4.7 Einfluss verschiedener Polymere in Lösemittelsystemen mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat

In Einzelblattversuchen wurden neben der grundsätzlichen Verfestigungswirkung auch unterschiedliche Kombinationen aus Lösungsmittelsystem und darin gelöstem Polymer erprobt. Da die Zielsetzung der Arbeiten von vornherein auf der Behandlung ganzer Bücher lag, sollte im Folgenden damit begonnen werden, Heftstücke mit bis zu 20 Seiten zu bearbeiten. Durchgeführt wurden dazu größtenteils Versuche mit TP5-Heften, da diese als solche aus dem Buch entnommen werden konnten.

Da zudem erkannt wurde, dass sich in BmimOAc Celluloselösungen unter wesentlich mildereren Bedingungen herstellen lassen und zudem kein Verdünnungsschritt notwendig ist, fanden die Behandlungen unter diesen abgewandelten Bedingungen statt. Zwar kann Cellulose durch Acetatanionen acetyliert werden und zudem das an der 2-Position acide Imidazoliumkation mit dem reduzierenden Ende der Cellulosekette reagieren, doch sind diese Effekte bei sofortiger Verwendung der Lösung zu vernachlässigen.^{[104],[105],[106]} In der folgenden Übersicht sind die Variationen hinsichtlich der verwendeten Polymere benannt, eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Versuche wird weiter unten aufgeführt (Tab. 28).

	Bruchkraft	Bruchdehnung
Referenz TP5 PVA/Viskose (3:1) 2 %	33.8 ± 1.0 N (o. Flzg.)	1.00 ± 0.03 % (o. Flzg.)
behandelt TP5 PVA/Viskose 2 (3:1) 2 %	24.8 ± 1.7 N (o. Flzg.)	1.06 ± 0.09 % (o. Flzg.)
Referenz TP5 α -Cell. 1 %	3.5 ± 0.6 N	0.16 ± 0.03 %
behandelt TP5 α -Cell. 1 %	9.3 ± 2.5 N	0.61 ± 0.23 %
Referenz TP5 α -Cell. 2 %	3.5 ± 0.6 N	0.16 ± 0.03 %
behandelt TP5 α -Cell. 2 %	9.3 ± 1.1 N	0.520.11 %

Tab. 28: Messwerte an mit verschiedenen Polymerlösungen behandelten Testpapieren

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Während einer Messung wurde ein zusätzlicher, wesentlicher Einfluss der Messmethode festgestellt. Bislang wurde in den meisten Fällen die Bruchkraft und Bruchdehnung direkt am nicht präparierten Teststreifen durchgeführt. Hintergrund war, dass dies einen realistischen Lastfall während der Benutzung eines Papiers simuliert. Unter diesen Messbedingungen erscheinen die Messwerte unregelmäßig verteilt und nahe beieinanderliegend (Abb. 30).

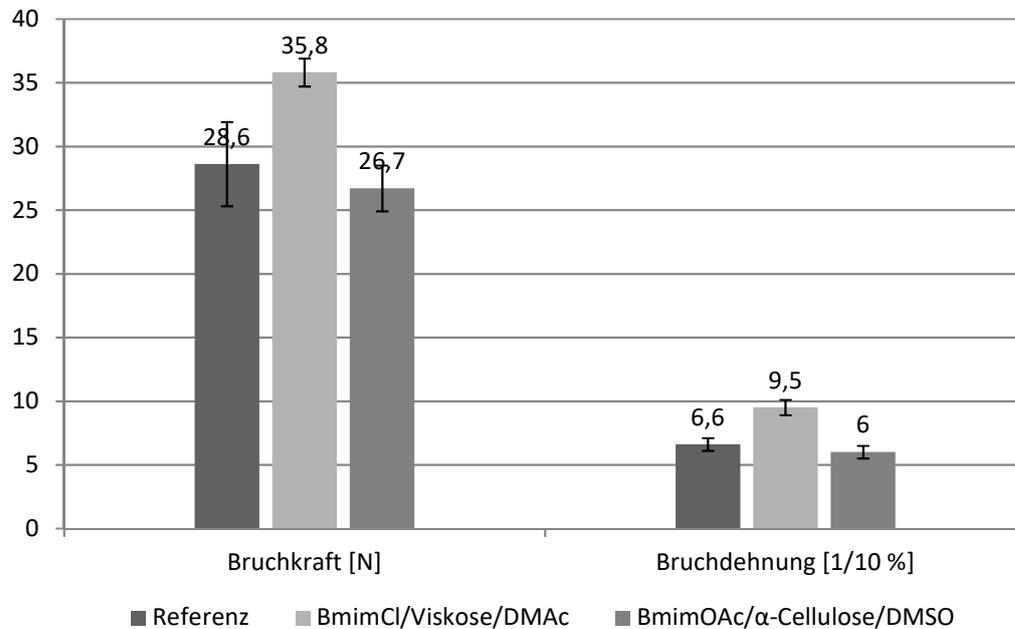


Abb. 30: Bruchkraft und –dehnung an verschieden behandeltem Testpapier

Die Standardmethode in der Papieranalytik verwendet hingegen einen definierten Falz nach BANSA-HOFER. Hier wird ein eingespannter Papierstreifen von 15 mm Breite mittels einer 500 g schweren Walze geknickt, die über eine um 20 ° geneigte Laufstrecke von 300 mm Länge rollt (Abb. 31).



Abb. 31: Falzgerät nach BANSA-HOFER

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Betrachtete man die Messung nach Falzung, änderte sich das Bild dramatisch (Abb. 32). Nicht nur war der Unterschied zwischen Referenz und DMA/Viskose-Behandlung deutlicher, das Ergebnis wurde in beiden gemessenen Größen von der DMSO/ α -Cellulose -Behandlung nochmals um etwa das Doppelte übertroffen.

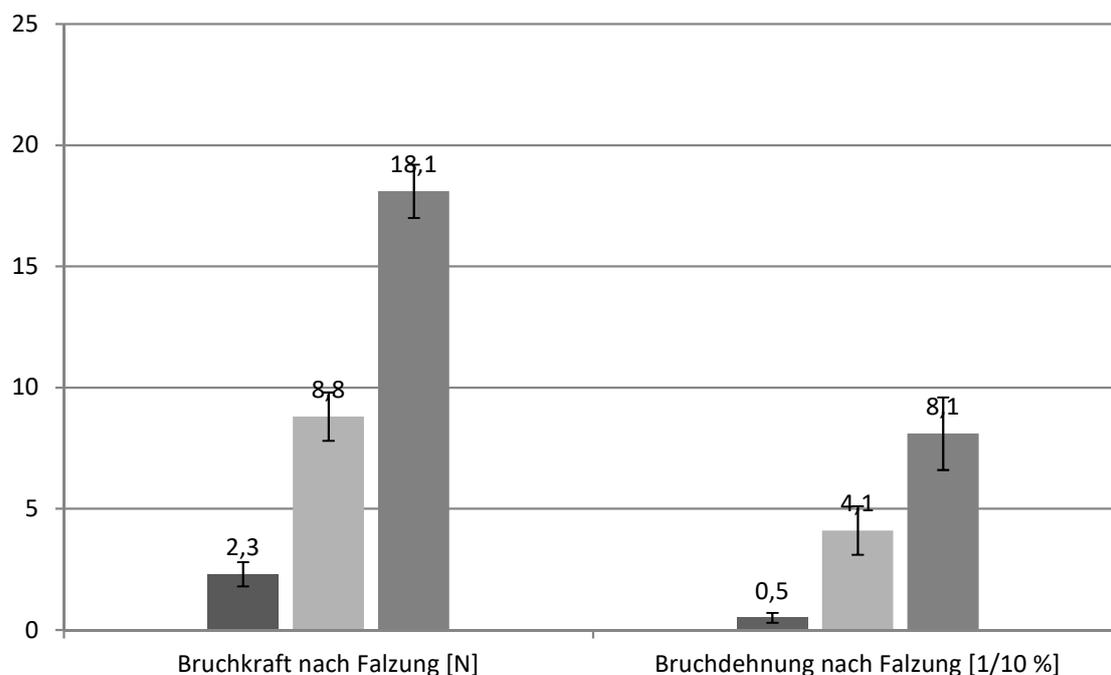


Abb. 32: Bruchkraft und -dehnung nach Falzung an verschieden behandeltem Testpapier

Fest steht, dass eine Messung der Bruchkraft nach Falzung geeignet ist, die gemessenen Werte besser einzuordnen, da neben der Bruchkraft eine explizite Betonung auf dem (subjektiven) Summenparameter „Flexibilität“ liegt. Ferner werden sie mit einem erweiterten Spektrum an Literaturwerten vergleichbar. In vielen Versuchen sollte daher die Bruchkraft nach Falzung bevorzugt gemessen werden. Wo immer es die Probenmenge zuließ, wurde außerdem eine Messung ohne vorherige Falzung durchgeführt werden, um sie als Vergleich mit früheren eigenen Messungen heranziehen zu können.

3.4.7.1 Heftbehandlungen

Unabhängig von der verwendeten IL und dem Cellulosesubstrat sollte nochmals der konkrete Einfluss des Hilfslösungsmittels, also DMA bzw. DMSO untersucht werden. Hierzu wurden aus TP5 zwei Doppelseiten herausgelöst und diese jeweils in drei Teile geteilt. Zwar wurde, anders als es das

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Kapitel vermuten lässt, BmimCl verwendet. Jedoch liegt die Gemeinsamkeit im Substrat, dem Heft, daher reiht sich der Versuch an dieser Stelle thematisch ein.

In diesem Sinn wurden sowohl für DMSO als auch für DMA drei Proben hergestellt:

- *behandelt* mit einer Lösung von 1 Gew.-% Viskose 1 in 9.9 Gew.-% BmimCl/Lösemittel (vortrocknen, 1 min tränken, 0.5 min abspülen, 72 h unter HMDO, trocknen)
- „*Blindversuch*“ behandelt mit einer Lösung von 9.9 Gew.-% BmimCl/Lösemittel (wie oben)
- „*nur Lösemittel*“ behandelt nur durch Tränken im Lösemittel (vortrocknen, 1.5 min im LM tränken, 72 h unter HMDO, trocknen)

Alle Proben wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht, außerdem wurde jeweils der pH-Wert des Kaltextraktes gemessen (Abb. 33 - Tab. 29). Als Referenz diente diejenige aus dem Heftversuch, da die hier benutzen Bogen daraus stammen.

Der Unterschied zwischen den beiden Lösemittelvarianten war wenig ausgeprägt. Zwar führte die Behandlung mit der Viskose-DMSO-Lösung bezüglich der Bruchkraft nach Falzung absolut gesehen zum besten Ergebnis, was hinsichtlich der Bruchdehnung nach Falzung jedoch wieder relativiert werden muss. Mit Sicherheit kann lediglich einmal mehr festgestellt werden, dass die Behandlung mit Viskose gegenüber dem Ausgangsmaterial, auch unter Ansehung des Blindversuchs, zu einer merklichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Im Übrigen können die Hilfslösemittel DMSO und DMA, außer in ihren toxikologischen Eigenschaften und dem gegenüber DMA um 24 K erhöhten Siedepunkt von DMSO, als nahezu gleichwertig angesehen werden. Einer Substitution von DMA durch DMSO stehen auf Basis der gegenwärtigen Erkenntnislage, keine Sachgründe entgegen.

	Referenz unbehandelt	behandelt	Blindversuch	nur Lösemittel
DMSO	4.70	4.25	4.26	4.29
DMA	4.70	4.38	4.35	4.31

Tab. 29: pH-Werte an verschiedenen behandelten Testpapieren

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Bei der Messung des pH-Wertes fiel auf, dass dieser von der Referenz mit 4.70 etwas abweicht. Diese Beobachtung ist insofern ungewöhnlich, da frühere Blindversuche mit BmimCl zu keinem Absinken des pH-Wertes geführt hatten, zum Teil ist dieser sogar eher leicht angestiegen

Da die Proben untereinander jedoch kaum abweichen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen materialbedingten Effekt, begründet in der Inhomogenität des Papiers, handelt.

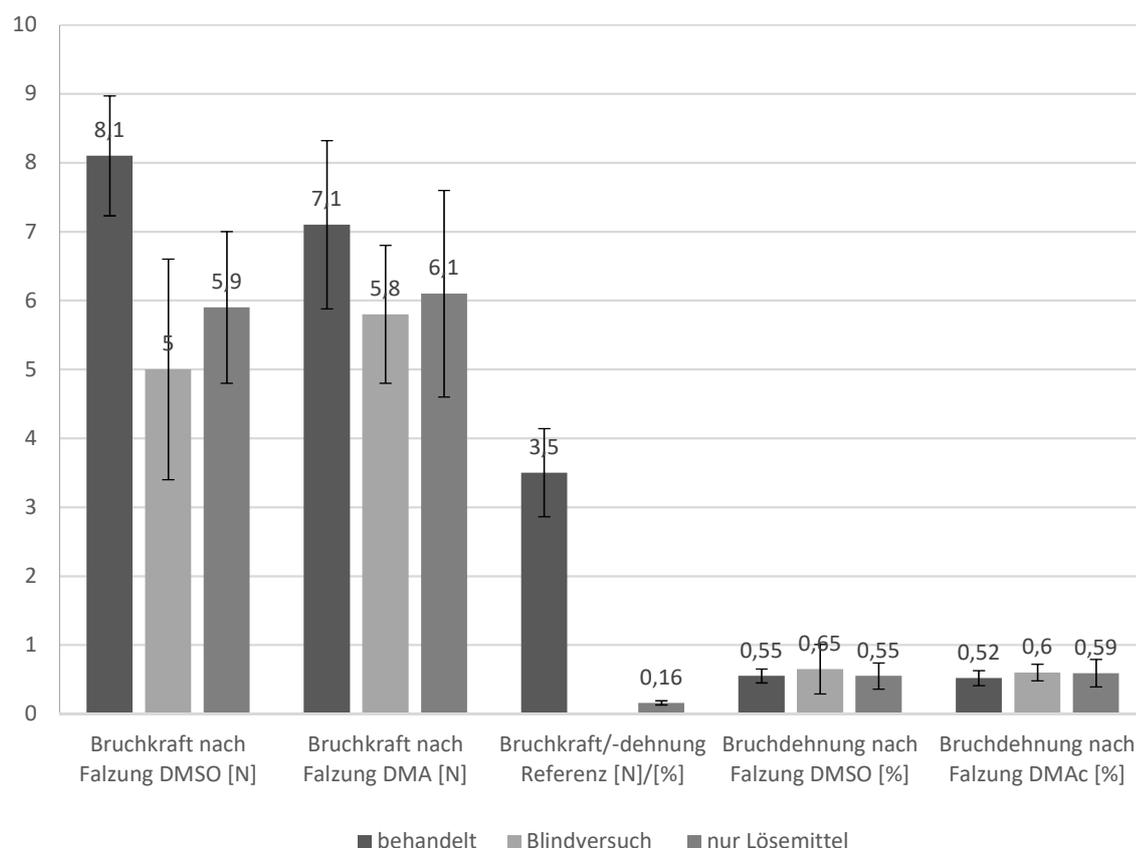


Abb. 33: Mechanische Eigenschaften bei Behandlung mit verschiedenen Lösemitteln

Bislang war es aufgrund der erhöhten Viskosität der Behandlungslösungen nicht möglich, ein ganzes Buch zu behandeln. Der Grund dafür war die vergleichsweise niedrige Konzentration der Cellulose-Stammlösung in der IL. In BmimOAc ist es möglich, bei 100 °C Viskosefasern bis zu einem Gehalt von 20 Gew.-% aufzulösen. Das entspricht dem Doppelten des bislang möglichen Gehalts, entsprechend sank die Viskosität der auf 2 Gew.-% verdünnten Behandlungslösung von 8 mPa·s für die MCC/Zellstoff-Lösung auf ca. 1.5 mPa·s.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Als nächstes Substrat diente „Korporal Mambour“ des Reclam-Verlages von 1961 mit einem pH – Wert von 4.95. Eine Behandlung mit 2 Gew.-% Viskose in BmimOAc/DMA (Viskosität bei 25 °C 32 mPa·s) war ohne Verklebungen möglich, allerdings nur von geringem Erfolg (Tab. 30).

	F _B [N]	D _B [%]	pH
unbehandelt	11.2±0.5	1.37±0.06	4.95
behandelt	8.6±0.6	1.35±0.04	5.57

Tab. 30. Vergleich der Messgrößen an behandeltem und unbehandeltem Papier

Zudem erschien das Buch leicht gewellt, man erkannte einen deutlichen Unterschied zum unbehandelten Zustand (Abb. 35 - Abb. 36). Die Tinte wirkte etwas blasser, wider Erwarten waren jedoch keine Auswaschungsflecken sichtbar. Die Veränderungsmerkmale waren annähernd homogen verteilt. Die Abnahme der Bruchkraft lag mit 23 % weit unter der maximalen Beobachtung aus dem Blindversuch mit etwa 40 % (Abb. 33). Es ließ sich also eine Wirkung feststellen, zudem konnte die prinzipielle Machbarkeit gezeigt werden.

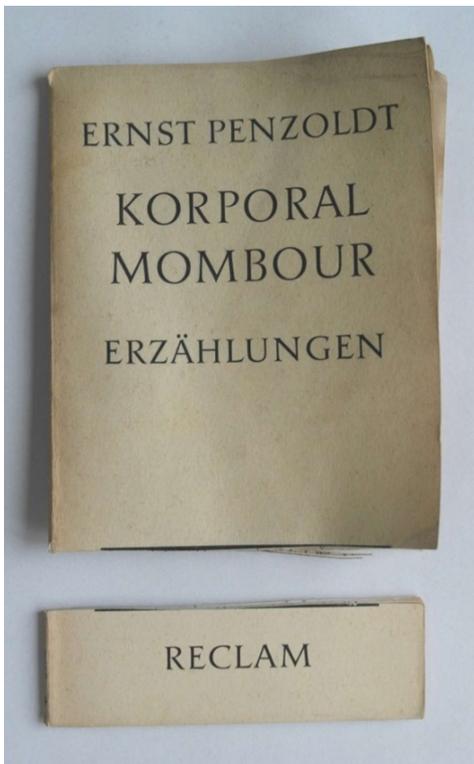


Abb. 34: Einband behandelt, unten unbehandelt

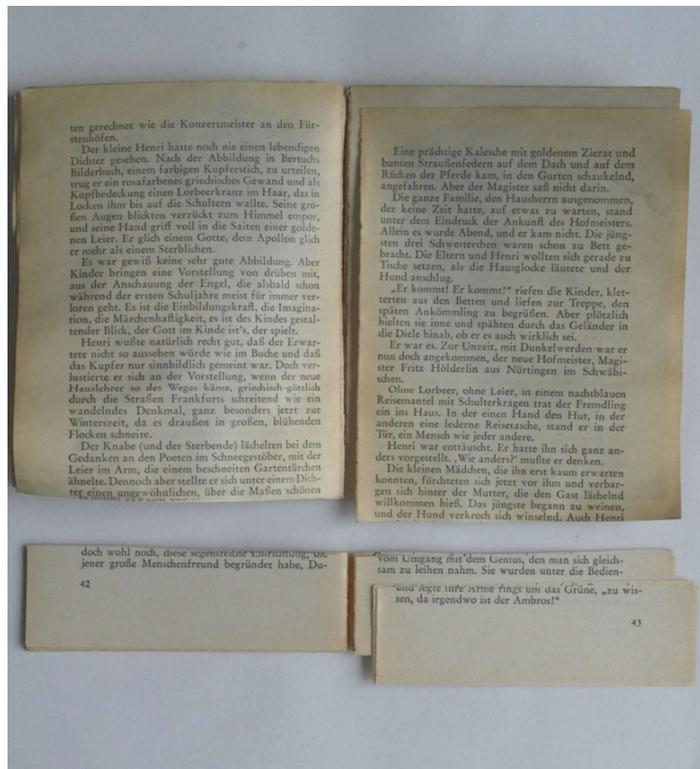


Abb. 35: Seiten behandelt, unten unbehandelt

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Abb. 36: Draufsicht auf behandelte Schnittkante, oben unbehandelt

Dieser erste Versuch führte, gemessen an der Bruchkraft, zu keinem befriedigenden Ergebnis. Vor diesem Hintergrund sollte die Behandlung mit 2 Gew.-% α -Cellulose in BmimOAc/DMSO vorgenommen werden (Viskosität bei 25 °C 28 mPa·s). Als Substrat diente ein 16-seitiges Heft aus TP5.

Das Heft wurde eine Woche im Exsikkator über Orangegel getrocknet, wobei die im Papier enthaltene Feuchte von 6.9 % auf 1.2 % absank. Anschließend wurde es im geschlossenen Gefäß für 1 min mit der Behandlungslösung getränkt, in einem weiteren geschlossenen Gefäß für 0.5 min in DMSO gespült und in HMDO überführt. Nach 72 h wurde es zuerst für 6 h bei 60 °C im Trockenschrank und nochmals für 1 Woche über Orangegel im Exsikkator getrocknet.

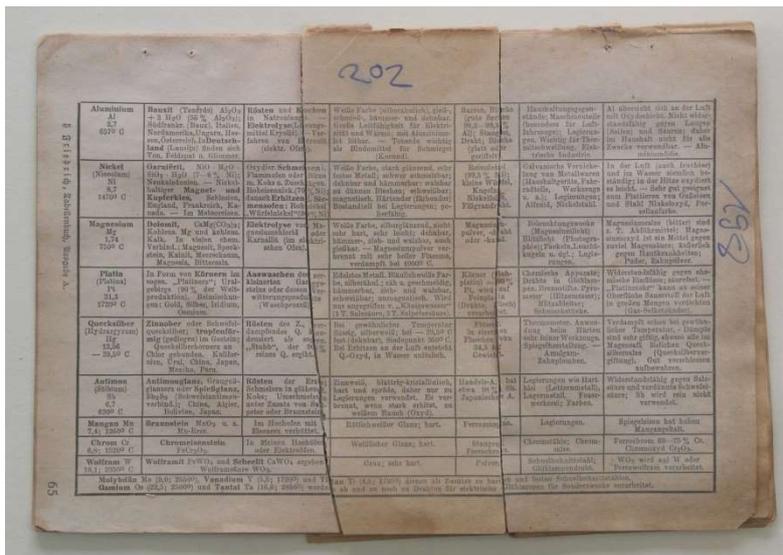


Abb. 37: v. I. Testheft unbehandelt, behandelt mit 1 % Cellulose, behandelt mit 2 % Cellulose

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Äußerlich waren leichte Veränderungen erkennbar (Abb. 37). Es fiel auf, dass das Papier nicht feucht erschien, was man aufgrund von Lösemittelresten und deren Hygroskopizität eventuell erwartet hätte. Die Oberfläche fühlte sich etwas rauher an als beim Original. Der Farbeindruck war nahezu unverändert. Auch der Geruch nach altem Papier blieb erhalten, andere Gerüche konnten nicht festgestellt werden

Völlig analog der oben geschilderten Behandlung wurde eine weitere vorgenommen. Dazu wurde die Lösung mit DMSO verdünnt, bis zu einem Cellulosegehalt von 1 Gew.-% (Viskosität bei 25 °C 7 mPa s). Die Oberfläche erschien auch hier etwas rauher (Abb. 39). Auffallend war vor allem das leichte Eindunkeln, welches jedoch auf die vorangegangene Behandlung mit derselben Lösung zurückzuführen ist.



Abb. 38. Ansicht der Außenkanten v. l. Testheft unbehandelt, behandelt mit 1 % Cellulose, behandelt mit 2 % Cellulose

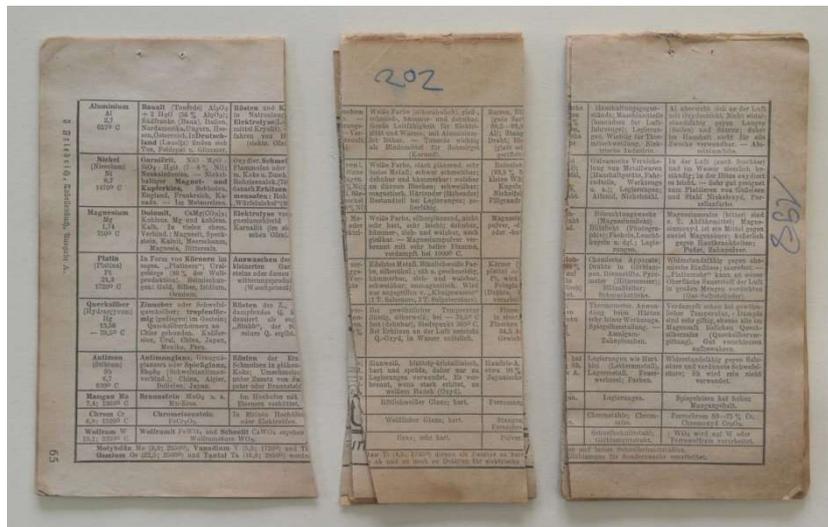


Abb. 39: v. l. vereinzelt: Testheft unbehandelt, behandelt mit 1 % Cellulose, behandelt mit 2 % Cellulose

Ergebnisdarstellung und -einordnung

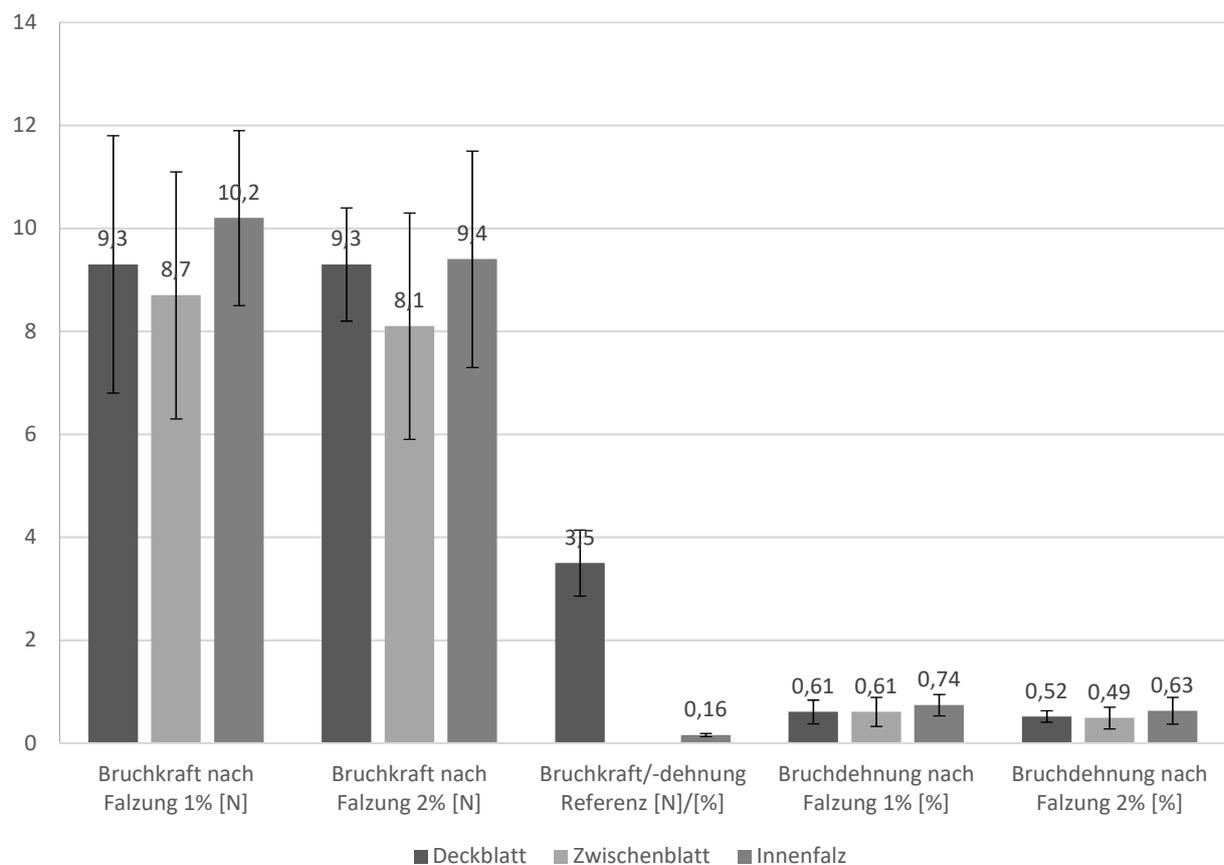


Abb. 40: Mechanische Eigenschaften eines behandelten Heftes

Die Planlage der Seiten war nach der Behandlung nicht mehr in originalem Maße gegeben (Abb. 38). Allerdings wurde das Heft auch nicht gepresst, sondern unbelastet getrocknet und gelagert.

Die behandelten Hefte wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften analysiert, auch pH-Werte aus dem Kaltextrakt wurden erfasst (Abb. 40 - Tab. 31). Beim Referenzpapier handelte es sich um das untere Drittel des Heftes, das völlig unbehandelt blieb.

Bei der Messung wurde zwischen drei Positionen im Heft unterschieden, um einen Anhaltspunkt für die Tiefenwirksamkeit der Behandlung zu erhalten: dem Deckblatt, das die erste und die letzte Seite bildet; einem Zwischenblatt, das hier die vierte Seite von vorn und die vierte Seite von hinten bildet; dem Blatt, das die beiden innersten, direkt aufeinander liegenden Seiten bildet. Das Deckblatt ist dabei nicht das Deckblatt des Buches, sondern des aus dem Buch herausgelösten Heftes. Es wurden jeweils 10 Teststreifen vermessen. Als Referenz wurde eine Mischprobe herangezogen, die auf 20 Messungen beruht.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Zunächst konnte festgestellt werden, dass Bruchkraft und –dehnung in allen Fällen angestiegen waren, unter Einbeziehung der Fehlergrenzen jeweils um etwa 50 % bis 100 %. Die innerste Seite schien dabei am wenigsten vorgeschädigt zu sein, weshalb diese die höchsten Werte aufwies. Der Unterschied zwischen Deckblatt und Zwischenblatt war wahrscheinlich auf Inhomogenitäten entweder in der Papierherstellung oder in der Benutzung zurückzuführen. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Messungen bei mit verschiedenen Cellulosekonzentrationen behandelten Heften war nicht zu ersehen. Ohne Einbeziehung der Fehlergrenzen waren bei der geringeren Konzentration die Messwerte etwas besser, aber nicht signifikant unterschiedlich. Dass der Stoffeintrag bei der höheren Konzentration allgemein etwas größer war, ließ sich erst am pH-Wert erkennen (Tab. 31).

	Referenz	Deckblatt	Zwischenblatt	Innenfalz
1 Gew.-%	4.70	5.03	4.80	4.74
2 Gew.-%	4.70	5.99	5.50	5.66

Tab. 31. pH-Werte an verschiedenen Positionen in einem behandelten Heft

In allen Fällen war der pH-Wert leicht angestiegen, jedoch nirgends auf ein Niveau, in dem man von entsäuernder Wirkung sprechen könnte (mindestens pH 6.5).^[107] Da man eine Messungengenauigkeit von ± 0.1 Einheit annehmen muss, ist der pH-Wert im Falle der 1 Gew.-% - Behandlung nahezu unverändert geblieben. Gleichzeitig bestand ein Gefälle von außen nach innen, das durch eine nicht gleichmäßige Einwirkung der Behandlungslösung entstanden ist, da man davon ausgehen kann, dass der pH-Wert vorher an allen Stellen in etwa gleich war. Diese Auffassung wird durch Messungen an vergleichbaren Objekten bestätigt.

Die Konzentration an Acetatanionen beträgt in der 2 Gew.-% - Lösung 0.72 mol/l, in der daraus durch Verdünnung hergestellten 1 Gew.-% - Lösung 0.34 mol/l. Der Unterschied erklärt sich durch Verluste bei der ersten Behandlung. Bei gleicher Behandlungsdauer nimmt das Papier im Falle der höher konzentrierten Lösung mehr Ionen auf, was sich in der Folge im Kaltextrakt-pH-Wert niederschlägt.

Um zusätzlichen Stoffeintrag zu vermeiden, wurden 1 - Gew.-% - Lösung positiver bewertet, da die mechanische Verbesserung gut ist und eine Neutralisation in keinem Fall erfolgen kann.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Grundsätzlich gilt aber hier ebenso, dass die schiere Vielfalt an Papieren und deren Zustand keine verallgemeinernde Aussage zulässt.

Zwei Einschränkungen können allgemein gemacht werden:

- Das Material kann nicht geschlossen-gepresst, also wie in einem bepackten Buchregal, behandelt werden. Ausschlusskriterium ist der notwendige Eintrag des Polymers, der nicht mit dem Eintrag von Ionen verglichen werden kann. Eine lockere Aufstellung, die demselben Problem Rechnung trägt, ist notwendig.
- Bücher mit festen Einbänden, vor allem wenn diese aus Materialien wie Leder, Samt, Kunststoff etc. bestehen, sind mit dieser Behandlung nicht verträglich. Ähnlich wie auf der festen Oberfläche von Holz wird sich ein Cellulosefilm niederschlagen, der das Aussehen des Materials stark verändert. Kunststoffeinbände sind mit dem Lösemittelgemisch ohnehin schwer verträglich.

3.4.7.2 Behandlung eines Buches durch Tränken

Da bereits erste Erfahrungen in der Behandlung von Heften gesammelt werden konnten, sollte nun ein dickeres Buch auf eine ähnliche Weise behandelt werden. In allen nachfolgend beschriebenen Versuchen wurden die Bücher zunächst im Exsikkator über Orangegel für eine Woche getrocknet. Die Behandlung erfolgte mit einer Lösung von 1 Gew.-% Viskose 1 in 6 Gew.-% BmimOAc/DMSO.

Die Fasern wurden für eine Stunde im Vakuum bei 100 °C auf eine Restfeuchte von etwa 1 % getrocknet und in die Lösung von BmimOAc in DMSO gegeben. Der Lösungsvorgang nahm bei 80 °C ca. 15 min in Anspruch.

Zunächst wurde das Buch am Rücken entlang in zwei etwa gleich dicke Teile geteilt. Davon wurde eine Hälfte als Referenzmuster zurückgestellt. Das vorgetrocknete Substrat wurde in einem Gefäß gefächert aufgestellt. Anschließend wurde die Behandlungslösung langsam eingefüllt und sofort nach Erreichen des nötigen Füllstandes, um das Buch zu bedecken, wieder abgelassen. Dieser Schritt nahm etwa 8 min in Anspruch. Das Buch wurde herausgenommen, in DMSO für 0.5 min gespült und unter HMDO für 72 h gelagert. Anschließend ließ man es auf einem Filtervlies abtropfen und bei 55 °C im Trockenschrank für 3 h trocknen. Zuletzt erfolgte eine Endtrocknung im Exsikkator über Orangegel für 72 h.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Proben wurde an drei Positionen entnommen, nämlich direkt hinter dem Einband („deck“), in etwa zwischen Einband und Buchmitte („mitte“) und in der Mitte des Buches („innen“). Von jeder Position wurden mechanische Messungen an fünf Teststreifen durchgeführt, zusätzlich wurde der pH-Wert des Kaltextraktes bestimmt (Abb. 41). Das verwendete Buch wurde bereits vorab im Programm „Bibliothek“ auf der *papersave*®-Anlage entsäuert, daher ist der pH-Wert der Referenz bereits höher, als das in dem meisten bislang geschilderten Versuchen der Fall ist.

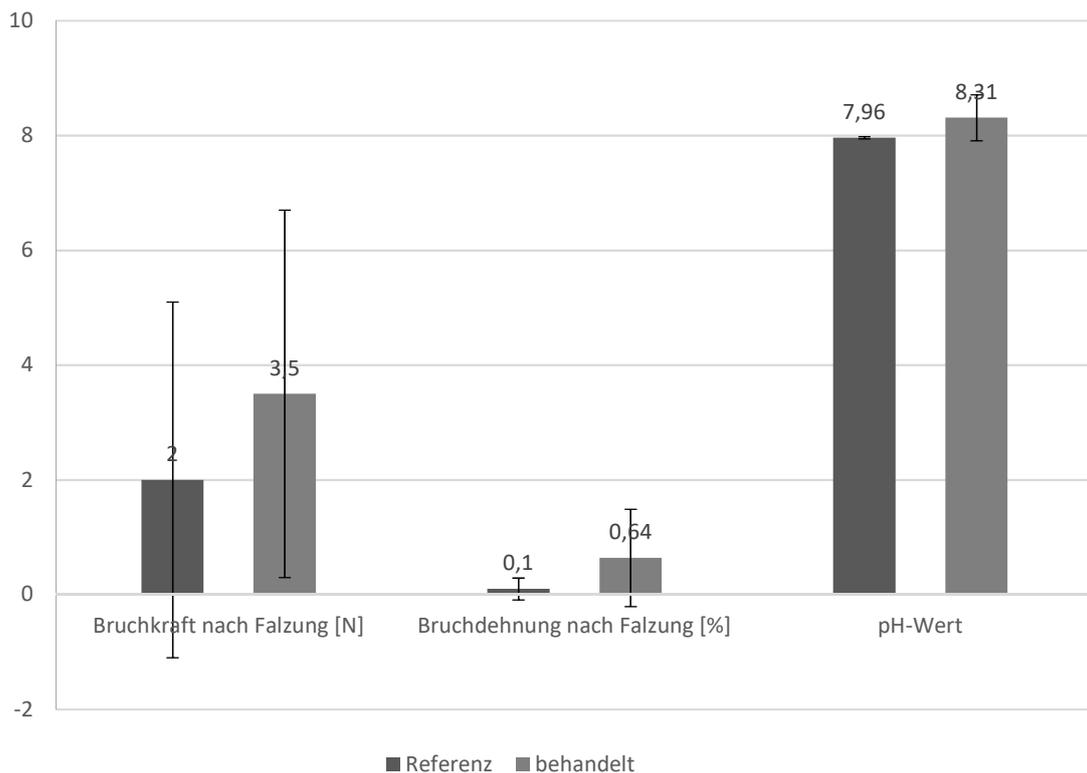


Abb. 41: Messwertübersicht eines durch Tränken behandelten Buches



Abb. 42: Stirn- und Rückenansicht des behandelten (o.) und unbehandelten Buches (u.)

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Abb. 43: Volumenzuwachs an einem behandelten (r.) im Vergleich zum unbehandelten (l.) Buch

In der Übersicht wird deutlich, dass die Eigenschaften des Buches etwas verbessert werden konnten. Die große Abweichung relativierte dies allerdings. Zudem muss man feststellen, dass die optische Beeinträchtigung erheblich war, was sich nicht nur anhand einer Farbmessung auf der Position „innen“ zeigte ($\Delta E^* = 8.21$). Die Seiten waren aufgewellt und verbräunt (Abb. 42).

Deutlich wurde auch, dass das Buch durch die Behandlung aufgequollen ist und sich das Volumen im ungespressten Zustand in etwa verdoppelt hatte (Abb. 43). Maßgeblich verantwortlich war hier der Trocknungsvorgang im Trockenschrank, da sich im größeren Volumen die dadurch bedingte Konservierung des aufgefächerten Zustands niederschlägt. Die Verbräunung war nicht nur an den Kanten, sondern auch im Innern des Buches sichtbar. Auch ein gewisses Aufwellen der Seiten wurde deutlich (Abb. 43).

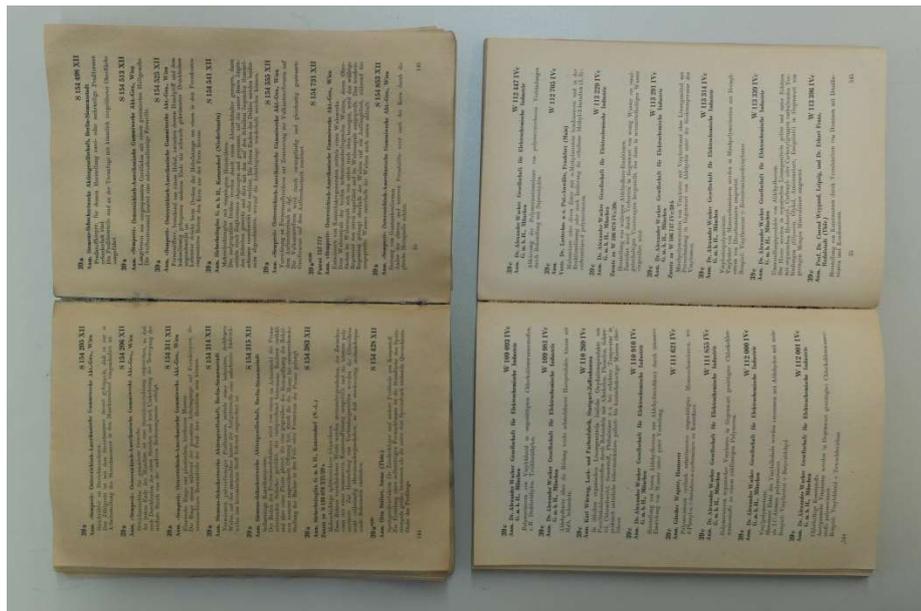


Abb. 44: Vergleich der Verbräunung an Buchoberflächen, rechts unbehandelt

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Die Behandlung wirkte sich auch auf die Beschreibbarkeit des Papiers aus. Während die Tinte vorher verlief, zeigte sich die Schrift auf dem behandelten Buch mit diskreten Rändern (Abb. 45).



Abb. 45: Beschreibbarkeit eines behandelten (l.) und unbehandelten (r.) Buches

Ein Geruch nach Lösungsmittel war schwach wahrnehmbar. Die beschriebenen Beobachtungen lassen die nach Zahlen erzielten Erfolge zusätzlich mäßig erscheinen. Hauptproblem bei der Behandlung war die Tatsache, dass das Einfüllen der Behandlungslösung zu einem Anlegen der Seiten untereinander geführt hat. Zwar verklebten diese in der Folge nicht miteinander, doch konnte keine homogene Durchwirkung erzielt werden. Lokal war die Behaftung mit Behandlungslösung sehr hoch, anderswo hingegen gar nicht gegeben. Die Einzelaufstellung der Messwerte bestätigt diese Ungleichheit (Tab. 32).

	Bruchkraft n. F. [N]		Bruchdehnung n. F. [%]		pH-Wert	
	Ref.	beh.	Ref.	beh.	Ref.	beh.
Deck	1.5 ± 2.4	3.1 ± 3.3	0.06 ± 0.10	0.30 ± 0.34	7.98	8.65
Mitte	1.0 ± 2.0	3.5 ± 2.4	0.04 ± 0.08	1.35 ± 1.10	7.97	7.68
Innen	3.5 ± 4.0	3.9 ± 3.7	0.20 ± 0.29	0.26 ± 0.25	7.93	8.31

Tab. 32: Beschreibbarkeit eines behandelten (l.) und unbehandelten (r.) Buches

Auch hier zeigte sich das Problem, dass die hohe Standardabweichung die Werte letztendlich unbrauchbar macht. Alles in allem muss der durchgeführte Versuch als Fehlschlag hinsichtlich der Behandlung, jedoch als Fingerzeig für bestehende Schwierigkeiten gewertet werden

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.4.7.3 Behandlung durch mehrfaches Fluten/Phasenwechsel

Eine Beobachtung aus dem vorher geschilderten Versuch gab Anlass zu einem Optimierungsgedanken. Nach der umständlichen Tränkbehandlung und dem Überführen in HMDO fiel auf, dass sich die Seiten des Buches darin allmählich zu vereinzeln begannen. Sowohl die Seiten, die mit der Behandlungslösung in Kontakt gekommen waren, als auch diejenigen, die durch das Anlegen „trocken“ geblieben waren, lösten sich vollständig voneinander

Es stellte sich die Frage, ob man dieses Verhalten nicht in einem der eigentlichen Behandlung vorgeschalteten Schritt ausnutzen könnte, um eine gleichmäßige Durchwirkung des Behandlungsgutes zu erreichen. Eine vorherige Benetzung des getrockneten Papiers mit (per se) trockenem HMDO sollte zunächst keinen Einfluss auf die Einwirkung der Behandlungslösung nehmen, da die Affinität dieser zur Papierfaser ungleich höher ist. Polare Substanzen als einziger Störfaktor werden nicht eingetragen.

In einem improvisierten Versuchsaufbau wurde ein Teststreifen über Orangegel in einem Tropftrichter ohne Druckausgleich für eine Woche getrocknet. Anschließend wurde das Orangegel unter Stickstoff entfernt, der Trichter erneut evakuiert und das Vakuum gegen HMDO ausgetauscht. Nach 24 h wurde die Behandlungslösung aus der vorherigen Behandlung von unten zugeführt, während das HMDO in ein Ausgleichsgefäß abgelassen wurde. Durch Ablassen der Behandlungslösung wurde HMDO von oben nachgezogen, auf einen Spülschritt wurde somit verzichtet. Nach 72 h unter HMDO wurde der Teststreifen entnommen, im Trockenschrank bei für 24 h getrocknet und analysiert (Tab. 33).

	Referenz	behandelt
Bruchkraft n. F. [N]	3.5 ± 0.64	12.4
Bruchdehnung n. F. [%]	0.16 ± 0.03	2.7

Tab. 33: Messwerte eines aus HMDO behandelten Papiers

Aus den Messwerten ist ersichtlich, dass die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Verfestigungsbehandlung auch bei einem HMDO-getränkten Papier gegeben sind (Tab. 35). Daher sollte nun ein Buch auf diese Weise behandelt werden.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Ein ausgewähltes Testsubstrat wurde im Exsikkator über Orangegel für eine Woche getrocknet, das Trockenmittel unter Stickstoff entfernt und erneut evakuiert. Nach Vorflutung mit HMDO für 24 h wurde der Exsikkator auf den Kopf gestellt, um eine ausreichende Füllhöhe in Bezug auf die Behandlungslösung zu gewährleisten (es wurde die Lösung aus der ersten Behandlung durch Tränken verwendet). Die Lösung wurde von unten zugeführt, während das HMDO über ein Steigrohr entnommen wurde. Die Befüllung mit der Behandlungslösung nahm zehn Minuten in Anspruch, so dass eine vertikale Verteilung der Einwirkdauer im Substrat zustande kam. Unter nachziehen von HMDO durch das Steigrohr wurde die Lösung wieder abgelassen und das Buch nach 72 h entnommen. Es hatten sich mittlerweile Stückchen des Exsikkatorfetts abgelöst, die sich jedoch nicht auf dem Buch abgelagert hatten. Nach Abtropfen auf dem Filtervlies, Trocknen im Trockenschrank bei 55 °C für 24 h und über Orangegel im Exsikkator für 72 h wurde das Behandlungsgut analysiert.

	Bruchkraft n. F. [N]		Bruchdehnung n. F. [%]		pH-Wert		ΔE^*
	Ref.	beh.	Ref.	beh.	Ref.	beh.	
Deck	3.4 ± 4.1	5.0 ± 1.0	0.20 ± 0.24	1.94 ± 0.66	4.93	6.24	2.87
Mitte	7.2 ± 1.7	3.9 ± 2.3	0.49 ± 0.15	1.95 ± 1.02	4.54	6.14	10.2
Innen	5.0 ± 2.9	2.9 ± 2.4	0.40 ± 0.23	1.36 ± 1.11	4.49	6.02	10.6

Tab. 34: Einzelmesswerte an durch Fluten behandeltem Testpapier

Ergebnisdarstellung und -einordnung

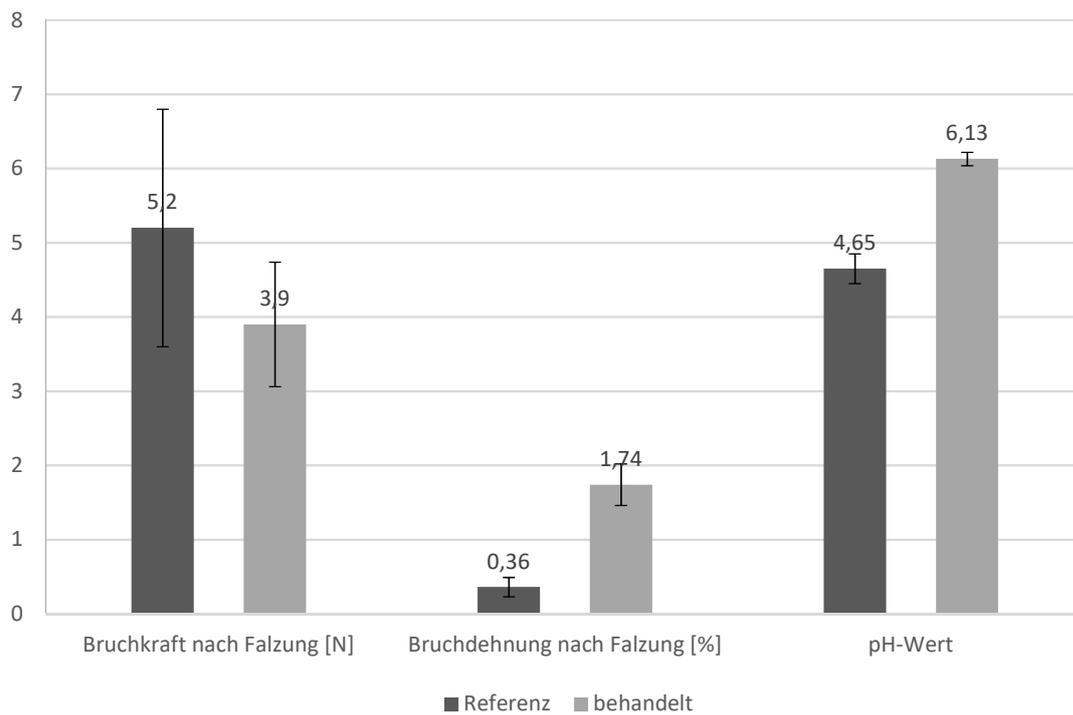


Abb. 46: Messwertübersicht an einem durch Phasenwechsel behandelten Buch

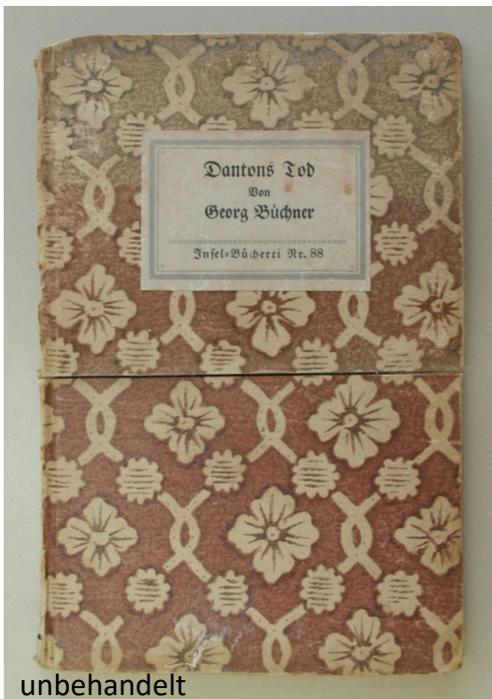


Abb. 48: Umschlag eines durch Phasenwechsel behandelten Buches



Abb. 47: Detail an der Kante eines durch Phasenwechsel behandelten Buches



Abb. 49: Stirn- und Rückseite eines durch Phasenwechsel behandelten Buches

Ergebnisdarstellung und -einordnung

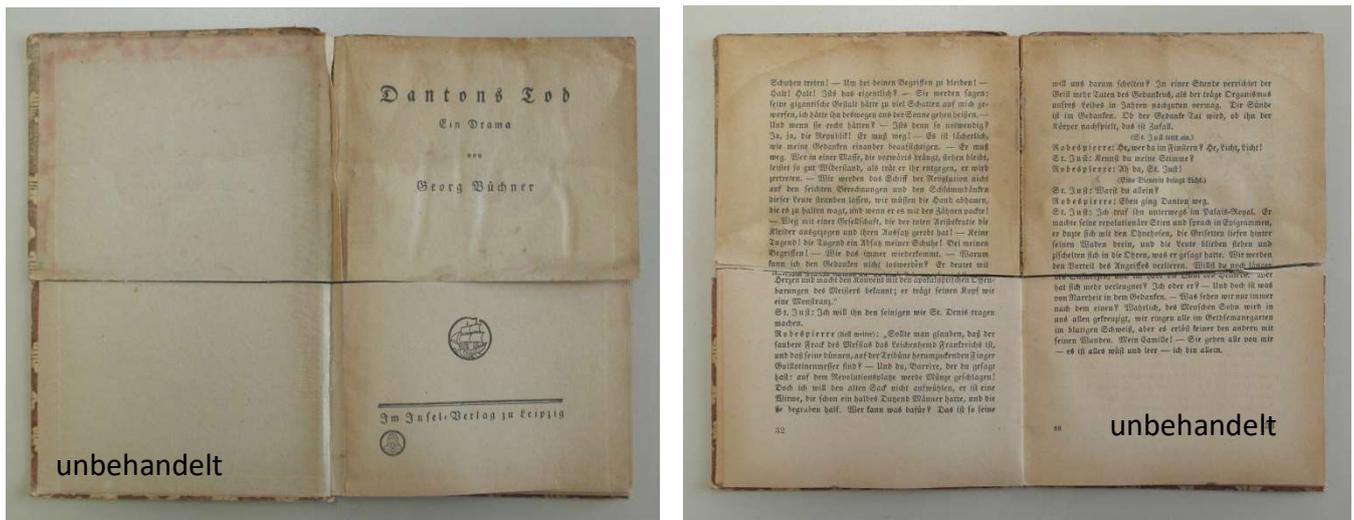


Abb. 50: Erste Seite und Innenseite eines durch Phasenwechsel behandelten Buches



Abb. 51: Volumenveränderung eines durch Phasenwechsel behandelten Buches

Die Messwerte ließen wiederum auf keinen durchschlagenden Behandlungserfolg schließen. Berücksichtigt man das Aussehen mit, so war das Gesamtergebnis mäßig (Abb. 46 – Abb. 48 und Abb. 50 – Abb. 51). Das partielle Ausbleichen hing damit zusammen, dass die Spüllösung aufgrund von Problemen mit der Füllhöhe das Buch nicht vollständig bedeckt hat. Dieser Sachverhalt, sowie weitere technische Probleme in der Handhabung des Exsikkators als Behandlungsgefäß, gaben Anlass zu einer Wiederholung des Versuchs. Darin sollte die als Referenz verbliebene Hälfte des bereits behandelten Buches bearbeitet werden.

3.4.7.4 Technisch verbesserte Phasenwechselbehandlung

Die Vorgehensweise war völlig analog der ersten Buchbehandlung. Lediglich technische Anpassungen wurden vorgenommen. So wurde das Dichtfett durch eine Gummidichtung ersetzt und das Totvolumen am Boden des Exsikkators durch Glasfüllkörper aufgefüllt.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

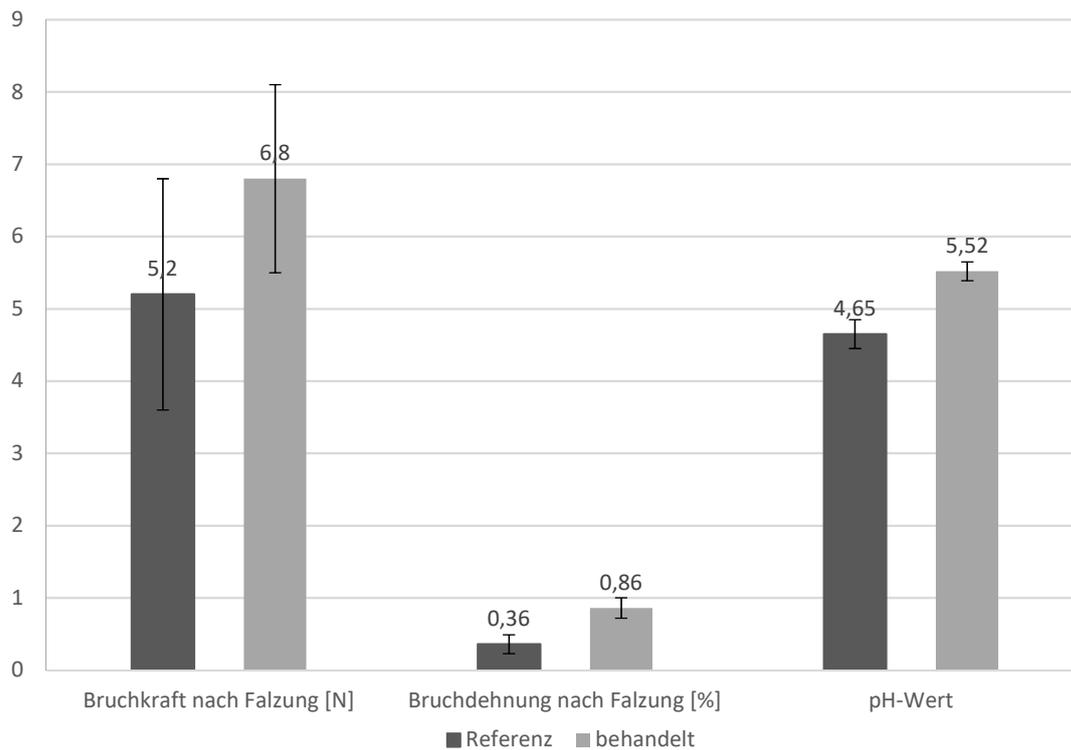


Abb. 52: Messwertübersicht an einem durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buch

Um die Dichtigkeit zu gewährleisten, wurde der Exsikkator im gefluteten Zustand mittels einer Hebebühne gegen einen gummiummantelten Stativring gepresst. Die Handhabung konnte so wesentlich verbessert und die Behandlung insgesamt gleichmäßiger gestaltet werden. Dies schlug sich auch in den Messergebnissen nieder (Abb. 52 - Tab. 35).

	Bruchkraft n. F. [N]		Bruchdehnung n. F. [%]		pH-Wert		ΔE^*
	Ref.	beh.	Ref.	beh.	Ref.	beh.	
Deck	3.4 ± 4.1	8.2 ± 3.1	0.20 ± 0.24	0.92 ± 0.20	4.93	5.33	4.44
Mitte	7.2 ± 1.7	5.1 ± 1.1	0.49 ± 0.15	0.67 ± 0.23	4.54	5.62	1.00
Innen	5.0 ± 2.9	7.0 ± 1.5	0.40 ± 0.23	1.00 ± 0.40	4.49	5.61	0.88

Tab. 35: Einzelaufstellung der Messwerte an einem durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buch

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Alle Kenngrößen konnten im Mittel gesteigert werden. Zwar gab es nach wie vor einen Unterschied im Detail an der mittleren Position, jedoch nur was die Bruchkraft anbelangt (Tab. 35).

Der Anstieg des pH-Wertes war weniger ausgeprägt als in der ersten Phasenwechsel-Behandlung, was sehr wahrscheinlich mit der zügigen und vollständigen Durchführung des Spülschrittes zusammenhing. Dieser war dort wie geschildert nicht zufriedenstellend möglich, daher blieb mehr IL im Papier haften, was einen höheren pH-Wert des Kaltextraktes zur Folge hat.

Zwar traten auch hier Ausbleichungen am Einband auf, das Problem der Inhomogenität war allerdings nicht wieder aufgetreten. Der Grad der Farbveränderung war ebenso unproblematisch, auch konnte kein Aufquellen festgestellt werden. Die Rückenleimung war intakt geblieben, auch an der Schrift selbst konnten keine Auswaschungen beobachtet werden (Abb. 55).



Abb. 53: Volumenänderung an einem durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buch



Abb. 54: Umschlag eines durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buches



Abb. 55: Stirn- und Rückseite eines durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buches

Ergebnisdarstellung und -einordnung

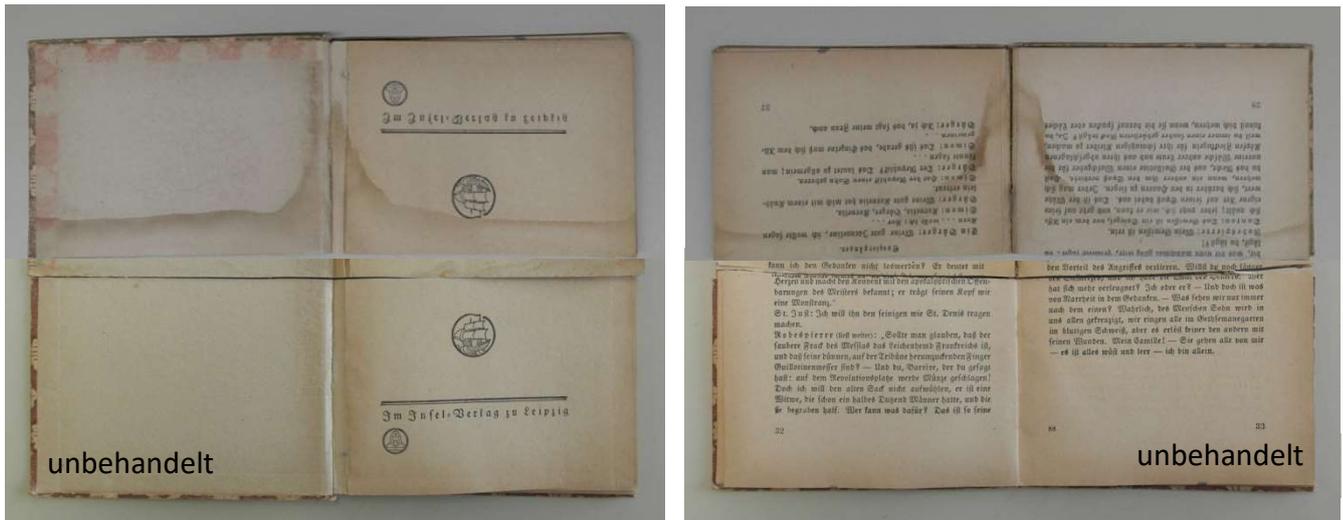


Abb. 56: Erste Seite und Innenseiten eines durch verbesserten Phasenwechsel behandelten Buches

Auffällig war auf den Seiten des behandelten Buches ein unregelmäßiger brauner Schleier, der sich vom Rand her in der Mitte entlang zog. Dieser musste beim Ablassen der bereits zum zweiten Mal benutzten und daher etwas eingedunkelten Lösung entstanden sein und ließe sich durch Verwendung einer frisch bereiteten Lösung vermeiden. Abschließend konnte der gesamte Versuch, seine veränderte Vorbehandlung im Sinne der HMDO-Flutung eingeschlossen, positiv bewertet und als erster Schritt in Richtung einer technischen Anwendung gesehen werden.

3.4.7.5 Behandlung von Holz

Papier und Holz weisen naturgemäß eine große strukturelle Ähnlichkeit auf. Daher sollte Regeneratcellulose auf Hölzern gut haften und möglicherweise Lücken und Risse füllen können. Vor diesem Hintergrund wurde ein Anwendungsversuch auf einem unbehandelten, grob gehobelten Fichtenholzbrett durchgeführt. Eine 2 Gew.-% Lösung von Viskosefasern in BmimCl/DMA wurde mit dem Pinsel einseitig aufgetragen und mit Wasser kurz abgespült. Es bildete sich sofort ein farbloser Film, der über Nacht trocknete. Die behandelten Flächen wurden durch den Anstrich temporär hydrophobiert, Wasser perlte nach dem Eintauchen wieder ab. Wird das so behandelte Holz über Nacht in Wasser eingelegt, erscheint die Beschichtung nach Trocknen unverändert und lässt sich nicht ohne weiteres ablösen. Lack (*caparol* Alkydharzlack Farbton K2.40.30) ließ sich auf behandelter wie auf unbehandelter Fläche ebenmäßig aufbringen. Der Anstrich zeigte deutlich die Glättung der Oberfläche durch die aufgebraachte Cellulose (Abb. 57).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

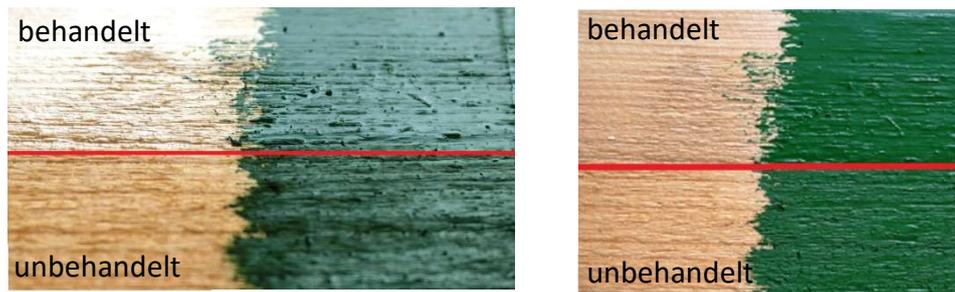


Abb. 57: Mit Celluloselösung behandeltes und lackiertes Holz

In Kombination mit einem geeigneten Vernetzungsreagens, eventuell einem der eingangs beschriebenen Diisocyanate, besteht grundsätzlich die Möglichkeit, Cellulose aus einer Lösung als dauerhafte Beschichtung von Holzoberflächen einzusetzen.

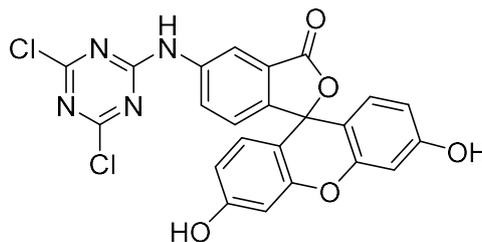
Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.5 Spezielle Analytik

3.5.1 Aufnahme eines Fluoreszenzprofils

Um einen Anhaltspunkt für die Verteilung der eingebrachten Cellulose innerhalb des Faserverbundes eines Papiersubstrats zu erhalten, musste ein geeignetes Verfahren benannt werden. Bislang konnte die Durchdringung der behandelten Papiere mit Regeneratcellulose nur mikroskopisch festgestellt werden. Dabei wurden Schnitte durch das Papier in 100 – 200facher Vergrößerung betrachtet. Die Verteilung der eingebrachten Cellulose erscheint dabei homogen, allerdings ist diese Beobachtung immer eine mehr oder weniger subjektive Auffassung des Experimentators.

Es schien daher sinnvoll, die Celluloseverteilung mit einer weiteren Methode zu erfassen, die weniger Möglichkeiten zur Interpretation bietet. Insbesondere wurde hierfür ein Fluoreszenzprofil ausgewählt. Dazu muss die Cellulose zunächst mit einem Fluoreszenzfarbstoff kovalent verbunden werden. Nach Auflösung der Cellulose und Behandlung des Papiers kann anhand von Mikrotomschnitten oder schrittweiser Abtragung mittels Klebeband über die Fluoreszenz ein Tiefenverteilungsprofil erstellt werden. Eingebrachte Cellulose kann somit eindeutig lokalisiert werden.



3

Abb. 58: Struktur von 5-([4,6-Dichlortriazin-2-yl]amino)fluorescein

Als Farbstoffe bieten sich Derivate des Fluoresceins an, die versehen mit funktionellen Gruppen wie beispielsweise Isothiocyanatgruppen konfektioniert erhältlich sind.

Darunter wurden einige speziell für Polysaccharide optimiert, so dass sie zuverlässig und ohne größeren Aufwand mit ihnen reagieren.^[108] Besonders geeignet erschien 5-([4,6-Dichlortriazin-2-

Ergebnisdarstellung und -einordnung

yl]amino)fluorescein (DTAF) **3** (Abb. 58). Das Markieren der Cellulose mit dieser Verbindung ist bekannt und konnte in Vorversuchen reproduziert werden.^[109] Dazu wird mikrokristalline Cellulose mit Ethylendiamin aus ihrer nativen Form in Cellulose III überführt und anschließend mit dem Marker umgesetzt. Hinsichtlich der Auflösbarkeit im üblichen Lösungsmittelsystem BmimOAc/DMSO sowie auch in BmimCl/DMA konnten in der Praxis keine Unterschiede zu nicht markierter Cellulose festgestellt werden.

Der DTAF-Marker wird bei 488 nm angeregt und die Emission bei 515 nm gemessen. Auch unter einer vorhandenen UV-Lampe mit einer eingestellten Wellenlänge von 365 nm kann die Fluoreszenz sowohl der reinen Cellulose als auch eines gewaschenen und getrockneten Regeneratfilms qualitativ beobachtet werden.

Ein Testpapier wurde mit einer 2 Gew.-% Lösung der markierten Cellulose in BmimOAc/DMSO behandelt und unter HMDO/EtOH regeneriert. Vom fertig getrockneten Papier wurden mit handelsüblichem Tesafilm nacheinander von derselben Stelle zehn Schichten abgenommen (sequentielle Delaminierung). Dabei konnten vom unbehandelten Referenzpapier nur acht, ansonsten zehn Schichten abgenommen werden.

Bei der Behandlung wurde unterschieden:

- (I) Behandlung mit 2 Gew.-%-Lösung
- (II) Behandlung mit 1 Gew.-%-Lösung
- (a) Regenerierung unter HMDO
- (b) Regenerierung unter HMDO + 1 Vol.-% Ethanol

Der Zusatz von Ethanol erfolgte aus Zeitgründen, da der Messtermin kurzfristig festgelegt wurde und eine vollständige Regeneratbildung gewährleistet werden sollte. Von jeder Schicht wurde unter dem Mikroskop (*Nikon FN-C LWD* mit Objektiv *Nikon 10x/0.25*) bei 488 nm eine Aufnahme bei jeweils gleicher Belichtungszeit (220 ms mit *Q-IMAGING RETIGA 200 RV*) gemacht (s. Anhang). Es sei darauf hingewiesen, dass die Klebebandstreifen mit der Hand aufgebracht wurden. Der Anpressdruck war also nicht konstant, was sich auf die Dicke der abgetragenen Schicht und somit auf den Bildeindruck auswirken kann. Auch aus diesem Grund sollten die Aufnahmen nicht einzeln verglichen, sondern ein optischer „Mittelwert“ gebildet werden. Der Übersichtlichkeit halber sollen an dieser Stelle ausgewählte Aufnahmen gezeigt werden (Abb. 59 – Abb. 60).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

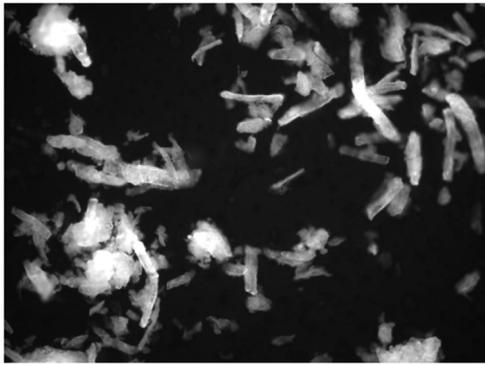


Abb. 59: DTAF-markierte Cellulose

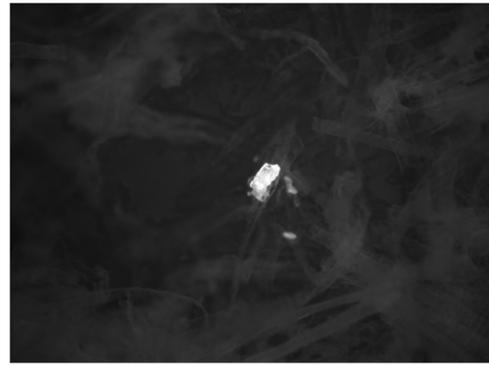


Abb. 60: DTAF-markiertes Regenerat auf unbehandeltem Testpapier

Die Fluoreszenz ist deutlich wahrnehmbar und hebt sich kontrastreich gegen den Hintergrund ab. Dennoch ist das Fasernetzwerk des Papiers noch erkennbar. Auch in den unbehandelten Referenzpapieren sind die Fasern sichtbar.

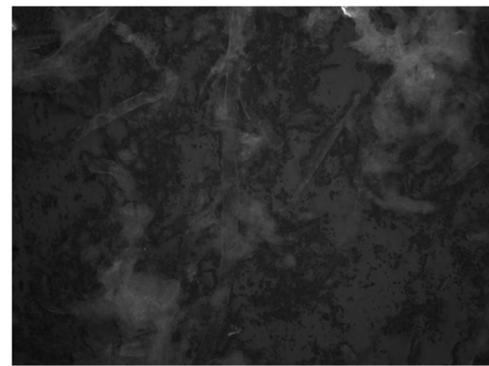
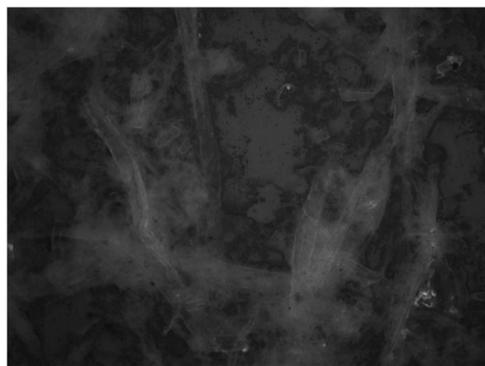


Abb. 61: Schicht 1 und 2 von Referenz (I)

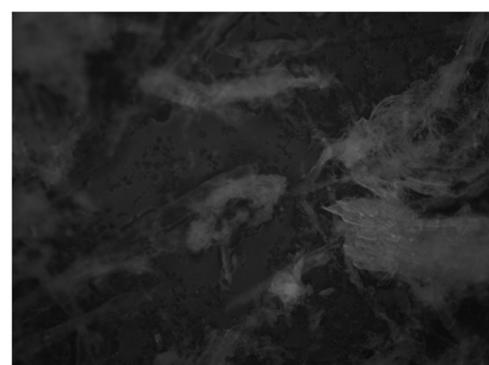


Abb. 62: Schicht 1 und 2 von Referenz (II)

Für die behandelten Papiere seien hier vergleichbare tiefere Schichten ausgewählt, nochmals mit dem Hinweis, dass die Schichttiefe aufgrund der Abtragungsmethode nicht unbedingt dieselbe sein muss.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

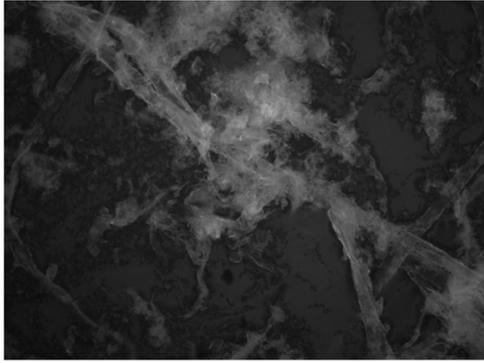


Abb. 63: (I)(a) Schicht 8

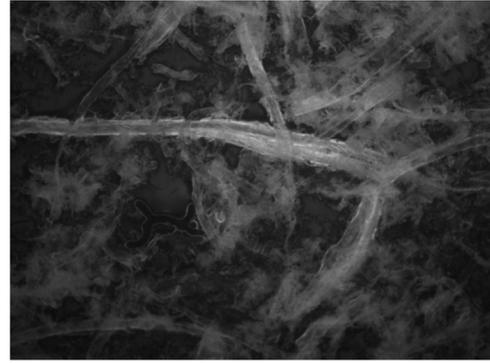


Abb. 64: (I)(b) Schicht 8

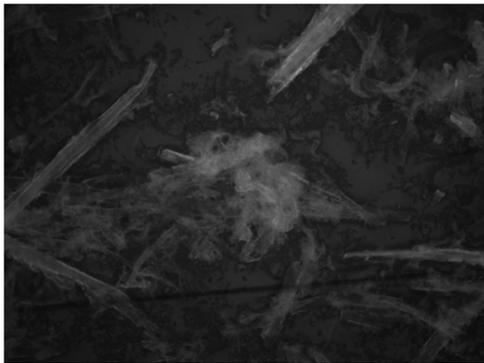


Abb. 65: (II)(a) Schicht 8

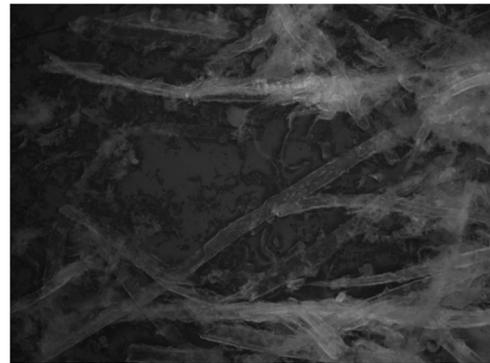


Abb. 66: (II)(b) Schicht 8

Es fielen zwei wesentliche Sachverhalte auf:

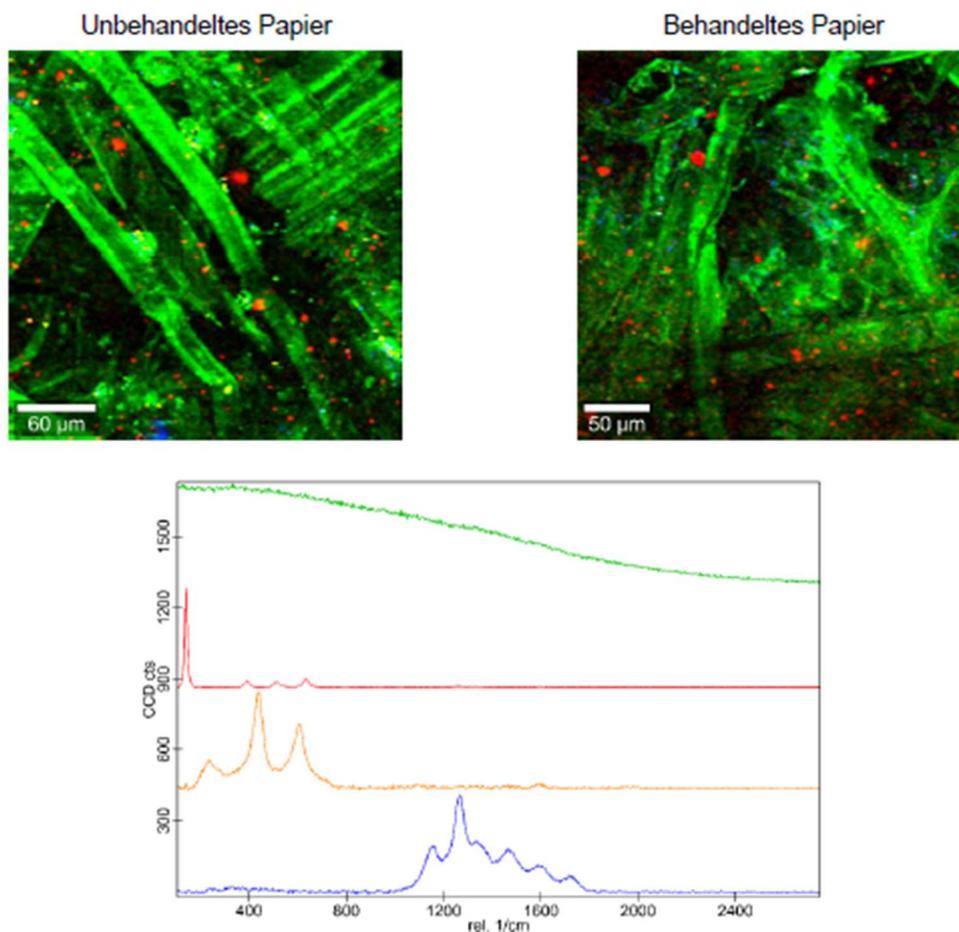
- Anders als erwartet hatte sich zwischen den Fasern kein homogenes Netzwerk aus Celluloseregenerat gebildet. Der Materialeintrag war somit also geringer als angenommen.
- Die vorhandenen Fasern erschienen im Vergleich zur Referenz heller und traten dadurch deutlicher hervor. Die Abscheidung der Cellulose hatte wohl vorrangig direkt und ausschließlich an den vorhandenen Fasern stattgefunden. Eine störende Fluoreszenz von Seiten der IL ist in diesem Bereich nicht zu erwarten.^{[110],[111]}

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.5.2 Ramanmikroskopische Analyse

In Zusammenarbeit mit der Fa. WITec konnten ramanmikroskopische Aufnahmen eines wie unter 3.4.7.4 behandelten Papiers angefertigt werden. Im Folgenden wird ein Textauszug wiedergegeben:^[112]

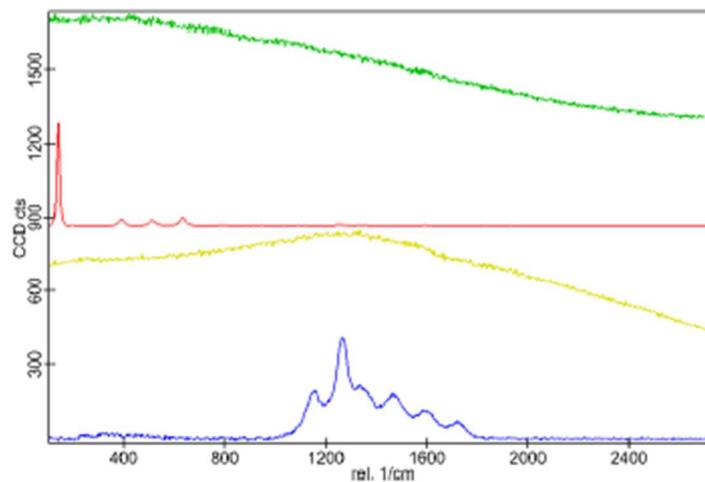
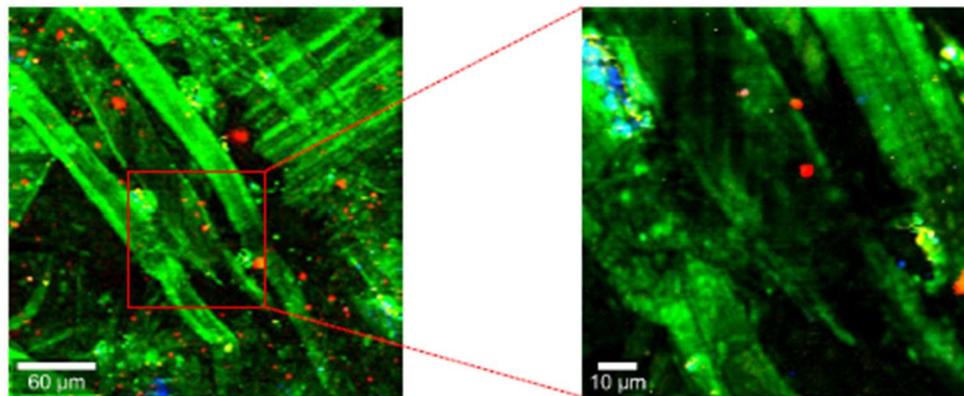
„Die erste spektroskopische Untersuchung zeigt eine starke Fluoreszenz der Papierfasern (grün). TiO₂ (rot, orange für Anatase und Rutil) ist fein verteilt auf beiden Proben zu finden. Daneben konnte eine weitere Komponente (blaues Spektrum) identifiziert werden. Die Fasern im behandelten Papier erscheinen verzweigt und miteinander verbunden zu sein.



Scan Size [µm]	300 x 300	Number of Pixels	180 x 180
Laser power [mW]	22	Total Measurement Time [min]	27

Abb. 67: Berichtauszug 1

Ergebnisdarstellung und -einordnung



Scan Size [μm]	100 x 100	Number of Pixels	250 x 250
Laser power [mW]	21	Total Measurement Time [min]	56

Abb. 68: Berichtauszug 2

Behandeltes und unbehandeltes Papier wurden detailliert vermessen, und die Strukturen anhand ihrer Raman-Signaturen und Fluoreszenzverhalten identifiziert. Beim behandelten Papier fällt vor allem die bessere Vernetzung der Cellulosefasern auf, außerdem konnte ein weiteres Material entdeckt werden.“

Da in den Aufnahmen die Cellulose anhand ihres Spektrums wiedergegeben wird (hier grün), konnte eine Quervernetzung unabhängig von Salzen oder ähnlichem belegt werden. Wie bereits in den fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen gefunden, hat sich die eingebrachte Cellulose auf den Fasern abgeschieden und diese zum Teil vernetzt. Die Identität der „weiteren Verbindung“ konnte nicht geklärt werden. Es handelt sich jedoch, wie auch beim gefundenen Titandioxid, mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Zuschlags- oder Leimungsstoff aus dem Herstellungsprozess.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.6 Zusätzliche Ausrüstung der Behandlungslösung

3.6.1 Antioxidative Ausrüstung

3.6.1.1 Grundlagen und Möglichkeiten

Neben Entsäuerung, Verfestigung und fungizider Behandlung gehört eine Ausrüstung mit Antioxidativen zur Charakteristik einer idealen Papierbehandlung. Auf diesem Gebiet wurden im Vergleich zu den anderen Behandlungsmerkmalen nur wenige Erkenntnisse gewonnen, so dass bislang kein Verfahren als gängig bezeichnet werden kann. Lediglich die Anwendung von Borhydriden beziehungsweise Aminborankomplexen in der restauratorischen Praxis hat eine gewisse Bedeutung erlangt. Daneben findet sich ein Patent, in dem eine Vielzahl von Verbindungen aus den Gruppen Komplexbildner, UV-Absorber, Radikalfänger, Peroxidzersetzer und Reduktionsmittel aufgelistet und eine antioxidative Wirkung postuliert und zu einem sehr geringen Teil nachgewiesen wird. Bezogen auf den *papersave*[®]-Entsäuerungsprozess in HMDO wird in dieser Schrift ein interessanter Vorschlag gemacht. Poly-H-Siloxane, in HMDO gelöst, sollen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu Wasserstoff reagieren, der wiederum alterungsbedingt entstandene Carbonylgruppen reduziert.^[113] Der Alterungsvorgang wäre somit rückgängig gemacht und mindestens weiter verzögert worden. Eine Anwendung, die sich daraus ableitet ist gegenwärtig allerdings nicht bekannt. Deutlich wird jedoch das Wirkspektrum eines möglichen Antioxidans. Dieses kann an allen Stellen eingreifen, wo radikalische Prozesse in Gang gesetzt werden, durch die der Abbau von Celluloseketten gefördert wird.^[114] Im Grunde kann jeder beliebige Radikalfänger eingesetzt werden, der mit einem gegebenen Lösungsmittelsystem kompatibel ist. Dazu können im allgemeinen Phenole oder spezielle lagerbare Verbindungen wie Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) gehören. Letzteres wird auch als Referenzsubstanz für die Messung der Radikalfängeraktivität herangezogen („DPPH Decolorization Assay“).^[115] Allerdings sollte darauf geachtet werden, dass die auszuwählende Verbindung mit dem Charakter der entwickelten Behandlungssequenz in Einklang steht, also aus der Klasse der Naturstoffe stammt.

3.6.1.2 Variation des Anions in Ionischen Flüssigkeiten

Um die Zahl der Komponenten in der Behandlungslösung nicht ohne Not zu erhöhen, bietet es sich an, die antioxidative Eigenschaft dem Anion der IL zuzuweisen. Die Variation des Anions zur

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Absenkung des Schmelzpunktes hat bereits gezeigt, dass ein Ionenaustausch problemlos vorgenommen werden kann. Dabei ist die Palette der in Frage kommenden Substanzen vergleichsweise groß, solange bestimmte Strukturmerkmale vorhanden sind. Dabei handelt es sich meist um ein Phenol, ein Polyphenol oder eine Phenolsäure. Die antioxidative Aktivität variiert dabei stark. So ist beispielsweise Hydroxytyrosol (**4**) etwa 100-mal so aktiv wie Ascorbinsäure (**5**).^[116] Welches Anion man verwendet, wird auch davon abhängen, welche Eigenschaften die resultierende IL dann besitzt, im Speziellen wie sich die Derivatisierung auf das Lösungsvermögen für Cellulose auswirkt. Zusätzlich spielen Nebeneffekte eine Rolle. So wie die meisten aromatischen Verbindungen dieser Klasse führt beispielsweise Kaffeesäure (**6**) bevorzugt und rasch zu Braunfärbungen, wie sie von Tabakblättern bekannt ist.

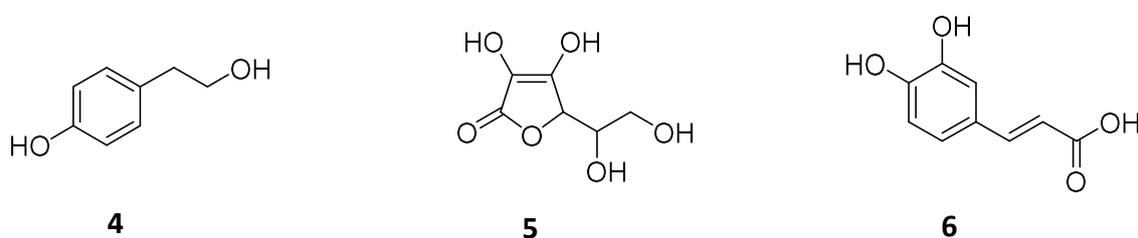


Abb. 69: Strukturen verschiedener Antioxidantien

Vom Butylmethylimidazoliumkation ist auf diesem Themenfeld lediglich das Benzoat bekannt, jedoch nicht vollständig charakterisiert.^[85] Es wurde auch in eigenen Versuchen hergestellt und war bei einem Restwassergehalt von 0.5 % bei Raumtemperatur nahezu fest. Um Vorbehalte eines Anwenders von vornherein zu umgehen, wurde Ascorbinsäure als weiterer Radikalfänger identifiziert. Das 1-Butyl-3-methylimidazoliumascorbat konnte ebenfalls hergestellt werden. Interessanterweise war es bei Raumtemperatur und einem Restwassergehalt von 0.6 % flüssig, wengleich viskos, so dennoch beweglich. Allerdings neigte es auch unter Stickstoff zu einer Verfärbung Richtung orange. Eine deutliche Absenkung des Schmelzpunktes konnte also in beiden Fällen erreicht werden. Allerdings konnte die Lösungsfähigkeit für Cellulose in mehreren Versuchen, auch mit Variation der Temperatur und des Feuchtegehalts der Cellulose, nicht nachgewiesen werden. Da es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich war, ein größer angelegtes screening durchzuführen, muss diese Aufgabe Gegenstand einer eigenständigen Untersuchung werden.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.6.1.3 Eigenschaften von DMSO

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass das im Zuge der Substitution von DMA eingeführte DMSO ein vor allem in Medizin und Genetik bekannter und bewährter Radikalfänger, vor allem für Hydroxylradikale, ist. Daneben wird es als Zusatz in der Kryokonservierung von Transplantationsorganen verwendet.^[117] Es kann somit auf einer fundierten Grundlage durchaus als antioxidativ wirksamer Bestandteil der Verfestigungsbehandlung gesehen werden.

3.6.2 Antimikrobielle Ausrüstung

3.6.2.1 Grundlagen und Möglichkeiten

Neben einer Schädigung des Papiers durch säurekatalysierten Abbau oder radikalische Prozesse ist gerade in Archiven der Befall mit Schimmelpilzen ein Problem. Aufgrund des Zusammentreffens der Faktoren Feuchtigkeit und Schmutzeintrag verringert vor allem unsachgemäße Lagerung die Lebensdauer von Papiermaterial. In erster Linie wird den Schimmelsporen dort ein guter Nährboden für eine Initialbesiedelung geboten, wo Rückenleimungen (basierend auf Stärke und Eiweiß) mit Feuchtigkeit überbeaufschlagt werden. In der Folge breitet sich der Schimmelbefall in Form kleiner Flecken von außen nach innen aus, bis das Material mit einem Schimmelrasen vollständig überzogen ist. Je länger die Belegung mit Schimmel andauert, desto größer ist neben der Schädigung der Leimungen auch der Grad des pilzlichen Abbaus des Papiers an sich, verbunden mit einem enormen Festigkeitsverlust. Eine mögliche Verfärbung durch die Eigenfarbe des Mycels darf dabei als der geringere Schaden angesehen werden.^{[118],[119]}

Ganz allgemein werden als Schimmel jene Pilze bezeichnet, die auf Nahrungsmitteln, Papier, Leder, Textilien und Holz wachsen und diese Materialien dabei abbauen. Von den schätzungsweise 250000 Schimmelpilzarten wachsen etwa 200 bevorzugt auf Papiersubstraten.^[120] Die schlauchförmigen Strukturen (Hyphen), die den Pilz charakterisieren, haben einen Durchmesser von ca. 2 µm – 10 µm und bilden in ihrer Gesamtheit das Myzel. Das vegetative Pilzwachstum lässt sich grob in zwei Phasen einteilen. Die erste Entwicklungsphase ist durch eine stetige Zunahme der Biomasse gekennzeichnet, während der die Hyphen in dauerhaftem Kontakt mit dem Nährmedium stehen. In Antwort auf bestimmte Umweltreize, wie z. B. einer Abnahme des Angebots an Nährstoffen, tritt der Organismus in die sekundäre Phase des Wachstums ein, wobei sich die Sporen (Konidien) und Sporenträger (oft an Lufthyphen) ausbilden.^[121]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Im anschließenden Schritt erfolgt eine Umsetzung von **8** mit einem Alkylhalogenid zum entsprechenden Ammoniumsalz. Ausgehend vom skizzierten Syntheschema wurden entsprechende Versuche unternommen, wobei die Reaktionskontrolle mittels IR erfolgte. Beobachtet wurden die Banden bei 2710 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} . Während des gesamten Verlaufs konnte allerdings keine Änderung in diesem Bereich beobachtet werden. Auch nach mehreren Ansätzen wurde kein Erfolg festgestellt, so dass weitere Bemühungen auf diesem Teilgebiet eingestellt wurden.

3.6.2.3 Variation des Kations und strukturelle Eigenschaften von IL

Da wie erwähnt sowohl Bestrahlung als auch Begasung nicht optimal geeignet sind, wäre eine integrierte lösemittelgestützte Herangehensweise im Zuge der Verfestigungsbehandlung wünschenswert. Das Imidazolgerüst bietet eine Möglichkeit, fungizide Eigenschaften zu transportieren, da eine enge strukturelle Verwandtschaft zu Antimykotika vom Azol-Typ besteht (Abb. 70).^{[127],[128],[129],[130]}

Der bekannteste Vertreter dieser Stoffklasse ist Clotrimazol **9**. Die Verbindung hemmt die Ergosterolsynthese in Pilzen und verursacht in der Folge Schäden an deren Zellwand.^[131] Aus diesem Grund ist das Wirkspektrum sehr breit und deckt auch solche Pilze ab, die in Büchern häufig vorkommen, wie zum Beispiel *Aspergillus niger*.^{[132],[133]} Einige der in Frage kommenden Substanzen gelten sogar als besonders umweltverträglich.^[134]

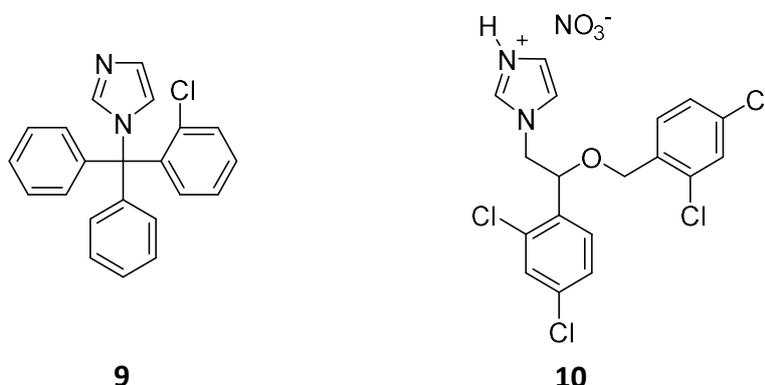


Abb. 70: Strukturen verschiedener Azol-Antimykotika

Interessanterweise existieren auch Derivate, die in ihrer ionischen Form wirksam sind, wie etwa Miconazolnitrat **10**, was eine Anwendung als Lösungsmittel für Cellulose wenigstens vermuten lässt

Ergebnisdarstellung und -einordnung

(Abb. 70).^[135] Im positiven Fall und nach einem Anionentausch, hätte man Fungizid und Antioxidans (s. 3.2.9) auf einem integralen Bestandteil der Verfestigungsbehandlung (dem Celluloselösungsmittel) vereint.

Als Modellsubstanz wurde zunächst Methylclotrimazoliumchlorid (McltCl) aus Methylimidazol und *o*-Chlortritylchlorid in moderater Ausbeute hergestellt. Unabhängig davon ob diese Eigenschaft gegeben ist, muss McltCl aufgrund des hohen Schmelzpunktes als Lösungsmittel für Cellulose ausscheiden. Diese Tatsache wirft die grundsätzliche Frage auf, ob eine Abwandlung der Kationenstruktur in dem Maße notwendig ist. Es steht zu befürchten, dass die Löslichkeit von Cellulose mit den abgewandelten Eigenschaften des Kations nicht verträglich ist. Alternativ wurde daher erwogen, die möglicherweise grundsätzlich gegebene antimikrobielle Eigenschaft Ionischer Flüssigkeiten auszunutzen. Bekannt ist, dass diese Fähigkeit von der Länge der Alkylsubstituenten am Imidazolgerüst abhängt. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit den toxikologischen Befunden, und dort wie hier gilt, dass die Eigenschaften ausgeprägter sind, je höher die Anzahl der Methyleinheiten ist. Die hier eingesetzte Verbindung 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat rangiert damit, von der zu erwartenden Wirkung her gesehen, am unteren Ende in Frage kommender antimikrobieller Imidazolderivate. Da sie bislang im Zusammenhang mit einer Papierbehandlung nicht besprochen wurde, sollten im Folgenden eigene Versuche unternommen werden. Dadurch sollte einen Anhaltspunkt für die antimikrobielle Wirksamkeit gewonnen werden.

3.6.2.4 Versuche mit Schimmelpilzen

Es sollte geprüft werden, ob die Behandlung mit einer Lösung von Viskosefaser (1 Gew.-% in 6 Gew. % BmimOAc/DMSO) und anschließender Regeneration unter HMDO einen Einfluss auf das Wachstum von Schimmelpilzen auf TP5 hat. Einführend wurde bereits dargestellt, dass die für den Befall cellulosischer Materialien in Frage kommenden Schimmelpilze sehr zahlreich sind (Tab. 36). Um eine sinnvolle Auswahl an Pilzen zu gewährleisten, wurde auf etablierte Testverfahren Bezug genommen („Überprüfung bekannter Behandlungsmethoden zur Abwendung von Schäden durch Pilzbefall an Akten“ Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 30. März 1976).

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Gattung <i>Aspergillus</i>	<i>A. chevalieri</i> , <i>A. flavus</i> , <i>A. fumigatus</i> , <i>A. melleus</i> , <i>A. nidulans</i> , <i>A. niger</i> , <i>A. repens</i> , <i>A. restricticus</i> , <i>A. stellatus</i> , <i>A. sydowii</i> , <i>A. terreus</i> , <i>A. ustus</i> , <i>A. versicolor</i> , <i>A. wentii</i>
Gattung <i>Chaetomium</i>	<i>Ch. atrobrunneum</i> , <i>Ch. compsum</i> , <i>Ch. globosum</i> , <i>Ch. indicum</i> , <i>Ch. murorum</i> , <i>Ch. spirale</i>
Gattung <i>Cladosporium</i>	<i>Cl. herbarum</i> , <i>Cl. ladosporioides</i>
Gattung <i>Fusarium</i>	<i>F. oxysporum</i> , <i>F. orthoceras</i>
Gattung <i>Penicillium</i>	<i>P. brevicompactum</i> , <i>P. chrysogenum</i> , <i>P. citrinium</i> , <i>P. corylophilum</i> , <i>P. cyanophilum</i> , <i>P. cyanofulvum</i> , <i>P. cyclopium</i> , <i>P. decumbens</i> , <i>P. glabrum</i> , <i>P. martenseii</i> , <i>P. melegrinium</i> , <i>P. purpurogenum</i> , <i>P. rubrum</i> , <i>P. variable</i>

Tab. 36: Auswahl verbreiteter Schimmelpilzstämmen^{[136],[137]}

Für den Test wurden insgesamt fünf Pilze ausgewählt

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| I. <i>P. chrysogenum</i> | IV. <i>Ch. globosum</i> |
| II. <i>A. versicolor</i> | V. <i>Cl. herbarum</i> |
| III. <i>P. glabrum</i> | |

Im eigentlichen Test wurden verschiedene Fälle unterschieden:

- Vorher behandeltes Rohpapier, danach Beimpfung und Bebrütung („V“)
- Beimpfung eines sterilen Papiers, danach Behandlung („N“)

Zusätzlich wurden Proben zur Kontrolle erstellt:

- Beimpfung eines Rohpapiers und Bebrütung („B“)
- unbeimpftes Rohpapier („R1“)
- unbeimpftes behandeltes Papier („R2“)

Auch auf der Nährmedienplatte wurden zwei Fälle unterschieden:

- Beimpfung der Platte und Auftropfen der Behandlungslösung am selben Ort („+IL“)
- Beschichten der Platte mit Behandlungslösung und Beimpfung („IL-P“)
- Beimpfung einer Platte („P-B“)
- Platte wie geliefert („NEG“)

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Die Papiere der Reihen V, N und B wurden vorgängig dampfsterilisiert. Um ein rasches und optimales Wachstum zu gewährleisten, wurde die Bebrütung auf Sabouraud-Dextrose-Agar bei 24 °C über einen Zeitraum von zehn Tagen durchgeführt und fotografisch nach zwei, vier und zehn Tagen dokumentiert. Die Belegung mit den ausgewählten Pilzen ist dabei folgendermaßen (Abb. 71):

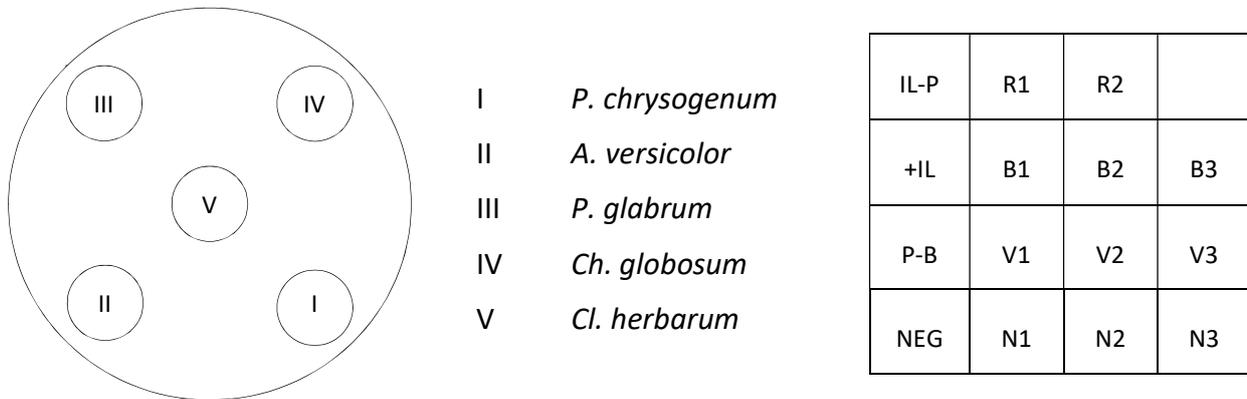


Abb. 71: Belegung der Proben (l.) und Legeschema für Fotografien (r.)

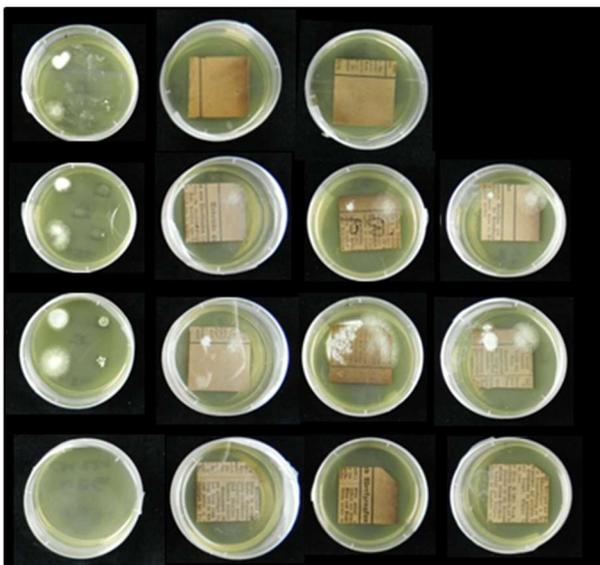


Abb. 72: Testreihe nach zwei Tagen Bebrütung

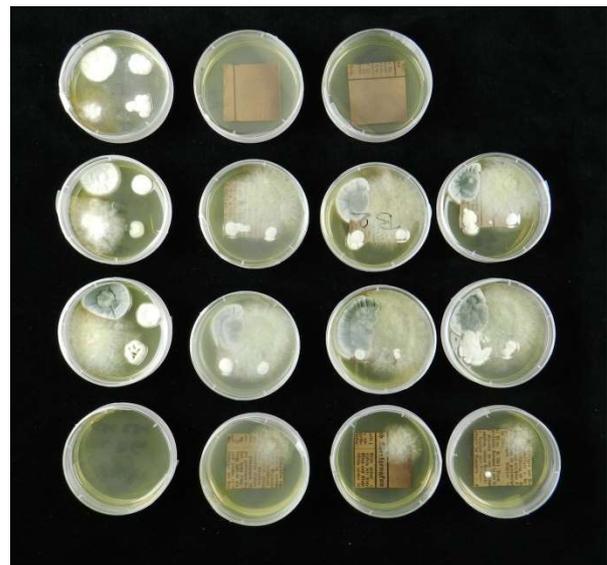


Abb. 73: Testreihe nach vier Tagen Bebrütung

Nach zwei Tagen Bebrütung zeigte sich bereits ein Unterschied im Wachstumsverhalten auf den verschiedenen Substraten (Abb. 72). Während auf den Referenzpapieren und –platten keine Auskeimung zu beobachten war, erschien das Wachstum auf den vorher behandelten Papieren V 1-3 ebenso ausgeprägt wie auf den beimpften Rohpapieren B 1-3. Zu bemerken ist das Fehlen von *P. glabrum* bei B1, was eventuell auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist. *Cl. herbarum* kann auf keinem der Substrate erkannt werden. Auf der parallel durchgeführten Kulturvermehrung zeigt sich

Ergebnisdarstellung und -einordnung

das Wachstum allerdings unvermindert. Ein Versuchsfehler ist an dieser Stelle unwahrscheinlich, so dass für diesen Umstand derzeit keine plausible Erklärung gefunden werden kann. Am ehesten hätte man ein solches Verhalten bei *Ch. globosum* erwarten können, da für diesen Pilz als optimaler Nährboden Stärke-Glucose-Agar und nicht der hier benutzte Sabouraud-Dextrose-Agar verwendet wird. Auf den Platten ohne Papier zeigte sich im Übrigen ein ähnliches Bild. Ein wesentlicher Unterschied konnte allerdings bei den nachbehandelten Papieren festgestellt werden. Nach zwei Tagen konnte bei keinem der aufgebracht Pilze ein Auskeimen beobachtet werden. Erst nach vier Tagen zeigte sich ein im Gegensatz zu den restlichen Proben geringes Wachstum von *Ch. globosum* (Abb. 73). Angesichts der oben erwähnten Unterschiede in den optimalen Nährstoffbedingungen war diese Beobachtung nicht überraschend. Das Auskeimen von *A. versicolor* lediglich auf Probe N3 kann mit dem möglicherweise inhomogenen Auftrag der Keimsuspension begründet werden.

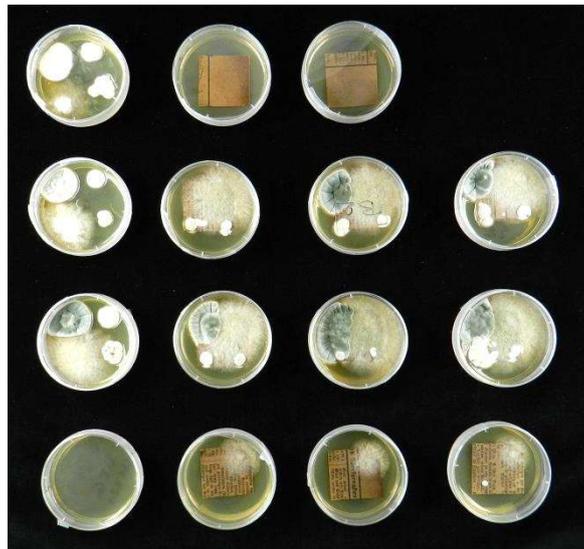


Abb. 74: Testreihe nach zehn Tagen Bebrütung

Nach zehn Tagen Bebrütung hatte sich das Gesamtbild verfestigt (Abb. 74). Nach wie vor zeigte sich auf den Referenzproben kein Wachstum. Auf den Proben N 1-3 hatte sich *Ch. globosum* nicht weiter ausgebreitet, während auf den Übrigen Substraten ein Maximalwachstum erkennbar war. Insgesamt lassen folgende Schlüsse ziehen:

- eine Behandlung in der momentanen Ausgestaltung schützt nicht vor dem Auskeimen von Schimmelpilzen bei Neubefall
- das Wachstum von Schimmelpilzen auf einem befallenen Papier kann durch eine Behandlung in der momentanen Ausgestaltung erheblich gehemmt werden

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Die zweite Beobachtung konnte allerdings nicht letztgültig auf die intrinsischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit zurückgeführt werden, da mehrere Ursachen in Frage kommen. Einerseits wäre es denkbar, dass die aufgetragenen Sporen durch die Behandlung zu einem gewissen Grad ausgewaschen wurden. Da Sporen in realen Substraten wesentlich tiefer in das Fasergeflecht eindringen konnten, muss hier mit einer möglichen Abweichung bei Originalmaterial gerechnet werden, da der Auswaschungsgrad eventuell geringer sein kann. Zudem kann der auf den Pilz wirkende Stress aufgrund der trockenen Lagerung unter HMDO zu einem Absterben geführt haben. Ein solches Verhalten wäre daher auch bei Originalsubstraten denkbar. Insofern könnte durch die Behandlung ein doppelter Effekt erreicht werden, nämlich einerseits ein akutes fungizides Potential durch die Trockenlagerung für 72 h unter HMDO und der Aufbau einer „fungiziden Reserve“ durch den dauerhaften Eintrag der IL in das Papier.

An dieser Stelle kann nur der möglicherweise synergistische Gesamteffekt beurteilt werden, der als neutral einzuschätzen ist, da eine eindeutige Ausprägung nicht zu erkennen ist. Dennoch lässt sich ein fungizides Potential im Grundsatz erkennen, lediglich der isolierte Effekt der IL muss Gegenstand einer eigenständigen Untersuchung werden.

3.6.3 Entsäuerungswirkung der Behandlung

3.6.3.1 Verschiedene Anionen in IL

Die Behandlung mit einer IL, in der das Anion basisch wirken kann, lässt eine Anhebung des Kaltextrakt pH-Wertes in behandelten Substraten vermuten. Da die IL dauerhaft in das Papier eingelagert wird kann sich die basische Wirkung nach Wiederbefeuchtung entfalten, anders als dies in der trockenen Behandlungsumgebung der Fall ist. In dieser Hinsicht ist das Wirkschema mit dem papersave-Prozess vergleichbar. Auch dort führt erst die Rekonditionierung nach der Behandlung zur eigentlichen Neutralisation der vorhandenen Säure. So würde man für das eingesetzte BmimOAc in jedem Fall eine basische Eigenschaft erwarten.

Alternativ dazu wurde nach möglichen anderen basischen IL gesucht, die sich im Zuge einer Behandlung günstig auf den pH-Wert des Papiers auswirken könnten. Es sind unter anderem Hydrogencarbonatsalze mit Imidazoliumkationen bekannt, die technisch verfügbar sind und zur Synthese anderer IL eingesetzt werden („Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis“ – CBILS®).^[138]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Ein Lösungsvermögen für Cellulose ist bislang nicht bekannt. Hydrogencarbonat wäre allerdings aus restauratorischer Sicht interessant, da keine Vorbehalte zu erwarten sind. Mittels Anionentausch nach einem bekannten Protokoll wurde daher aus BmimCl BmimHCO₃ hergestellt.^[84] Gelöst in DMSO wurde ein Blindversuch mit dem Ziel der Veränderung des pH-Wertes durchgeführt.

	DMSO/BmimHCO ₃	DMSO/BmimOAc		DMSO/BmimOAc/danufil Blindversuch		
	Blindversuch	Blindversuch		Heft		
		(a)	(b)	deck	zwischen	Falz
Referenz	4.93	4.22	4.22	5.02	4.76	4.77
behandelt	8.08	4.77	5.28	7.29	6.89	6.67
Referenz gealtert	4.86	4.98	4.95	4.85 ¹	4.86 ¹	4.87 ¹
behandelt gealtert	6.75	5.94	5.65	7.36 ¹	6.47 ¹	6.16 ¹

¹ natürliche Alterung über 6 Monate

Tab. 37: pH-Werte an verschieden behandelten und gealterten Testpapieren

Tatsächlich konnte eine deutliche Anhebung erreicht werden. Auch nach 24 Tagen künstlicher Alterung lag der pH-Wert noch über 6.5 und damit in einem annehmbaren Bereich. Um einen Eindruck vom Verhalten des pH-Wertes in den bisher behandelten Papieren zu bekommen, wurden noch andere Substrate dahingehend untersucht (Tab. 37).

Neben zwei Bogen (a) und (b), mit BmimOAc im Blindversuch behandelt, wurde auch ein Heft nochmals analysiert, dessen Behandlung sechs Monate zurücklag. In allen Fällen steigt der pH-Wert im Zuge der Behandlung an, im Zuge der Alterung in vielen Fällen sogar weiter. Diese Beobachtung entspricht nicht der Erwartung, vor allem da auch der pH-Wert der mitgealterten Referenzprobe ansteigt. Bei der natürlichen Alterung sank der pH-Wert erwartungsgemäß, wobei auch hier die Werte der Referenzproben zum Teil leicht anstiegen. In diesem Fall lag die Abweichung im Rahmen der Messgenauigkeit.

Bei der Hydrogencarbonatbehandlung blieb die Referenz in etwa gleich. Die Veränderung der Referenzproben mag mit einer nicht getrennten Lagerung von Referenz und Probe

Ergebnisdarstellung und -einordnung

zusammenhängen, was jedoch nicht die Steigerung des pH-Wertes beim BmimOAc-Blindversuch im Zuge der Alterung erklärt.

Was die Behandlung mit BmimHCO₃ anbelangt, so war die Steigerung und Beständigkeit des pH-Wertes in etwa mit einer Entsäuerungsbehandlung vergleichbar. In beiden Fällen wurde der pH-Wert nach Alterung um knapp zwei Einheiten gesteigert, auch wenn der absolute Verlust beim Hydrogencarbonat von pH 8.08 auf pH 6.75 im Zuge der Alterung größer war. Basische IL erscheinen also für eine milde Entsäuerungsbehandlung in gewissen Grenzen geeignet.

3.6.3.2 Behandlung und Alterung

Es wurde ein umfassender Versuch mit ausgesondertem Aktenmaterial (Maschinendurchschlag „Landschaftsverbände in Nordrhein-Westfalen“ 1956) unternommen, in dem alle Kombinationen aus Verfestigung, Entsäuerung und Alterung abgedeckt werden sollten.

	Beh.	Ents.	Alterg.	Bruchkraft n. F.	Bruchdehnung. n. F.	pH
R1	-	-	-	13 ± 1.3	0.30 ± 0.08	4.04
R2	-	-	+	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	4.16
1	+	-	-	18 ± 1.1	0.81 ± 0.15	7.44
2	+	-	+	4.4 ± 0.5	0.10 ± 0.01	5.89
3	-	+	-	12 ± 1.8	0.20 ± 0.03	6.38
4	-	+	+	6.1 ± 0.7	0.11 ± 0.01	5.99
5	+	+	-	<i>1.5</i>	<i>0.03</i>	8.85
6	+	+	+	<i>1.5</i>	<i>0.03</i>	7.32

Tab. 38: mechanische Eigenschaften und pH-Werte verschieden behandelter Papiere

Die Behandlung erfolgte nach Vortrocknung bei 60 °C mit einer Lösung von 1 Gew.-% α-Cellulose in 5 Gew.-% BmimOAc/DMSO, anschließend 72 h unter HMDO und Trocknung bei 60 °C. Dafür vorgesehene Proben wurden im Programm „Archiv“ entsäuert, eine Alterung erfolgte nach DIN für 24 Tage. Die Ergebnisse sind oben zusammengefasst (Tab. 38). Von allen Proben wurde der pH-Wert des Kaltextraktes bestimmt.

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Die ohne Alterung deutlichste Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem Referenzpapier **R1** wurde durch die Cellulosebehandlung **1** erzielt, vor allem hinsichtlich der Bruchdehnung, die ansonsten in allen Fällen deutlich sinkt.

Eine bloße Alterung **R2** des völlig unbehandelten Papiers **R1** führte zu einer starken Schädigung, so dass keine Messung mehr vorgenommen werden konnte. Dies traf auch auf die behandelten und entsäuerten Papiere **5 + 6** zu, unabhängig davon, ob diese gealtert wurden oder nicht (lediglich einer der zehn Teststreifen messbar). Hier war eine Entsäuerung **3** vorteilhafter, die Papiere blieben immerhin messbar, wenngleich auch hier die Alterung **4** zur erwarteten Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften führte. Auch bei gealtertem behandeltem Papier **2** und gealtertem entsäuerten Papier **4** schnitt die Entsäuerung besser ab, wenngleich die pH-Werte interessanterweise innerhalb der Messungenauigkeit gleich waren.

Auf den pH-Wert wirkten sich Behandlung und Entsäuerung deutlich verschieden aus, lag der pH-Wert des ungealterten behandelten Papiers **1** mit 7.44 doch um gut eine Einheit über dem des ungealterten entsäuerten Papiers **3**. Absolut nahm jedoch der pH-Wert im Zuge der Alterung beim behandelten Papier stärker ab (**1/2** vs. **3/4**). Denselben Effekt beobachtete man, wenn man den Einfluss einer der Entsäuerung vorgeschalteten Behandlung betrachtet: ohne Behandlung sank der pH-Wert um 6%, mit vorheriger Behandlung um 17% (**3/4** vs. **5/6**). Dennoch lag der Wert nach Alterung im Falle des behandelten Papiers **6** mit 7.32 deutlich über dem nur entsäuerten **4** mit 5.99.

3.7 Vernetzung mittels kovalenter Vernetzungsreaktionen

3.7.1 Grundlagen

Um Cellulose mittels geeigneter Reagenzien kovalent vernetzen zu können, müssen diese zwei Eigenschaften aufweisen. Sie müssen ein elektrophiles Zentrum aufweisen, da Cellulose mit den freien OH-Gruppen nur als Nukleophil fungieren kann. Zudem sollte die Reaktion spontan und vollständig ablaufen, da die Möglichkeiten der Zuführung von Aktivierungsenergie in Form von Wärme durch die Empfindlichkeit des Papiers begrenzt sind. Prinzipiell könnte auch hochenergetische Strahlung dafür eingesetzt werden, der apparative Aufwand ist hierbei jedoch ungleich größer. Eine kovalente Reaktion kann auch zwischen zwei von Cellulose unterschiedlichen Reaktionspartnern stattfinden, so dass sich ein Netzwerk im Papier aufbaut, das nicht oder nur

Ergebnisdarstellung und -einordnung

teilweise mit der Cellulose verknüpft ist. Auch diese Möglichkeit sollte unter dem Gesichtspunkt kovalente Vernetzung betrachtet werden.

Im Hinblick auf den Durchsatz eines Verfestigungsverfahrens sollten die als Verbrauchsgut eingesetzten Reagenzien ohne größere Kosten oder aufwendige Synthesen zugänglich sein. Innerhalb dieser Rahmenbedingungen können drei Stoffklassen benannt werden:

- Oxirane
- Isocyanate
- Silane

Für jede liegen Patente mit dem Ziel Papierverfestigung vor, wobei keines davon zu technischer Reife oder gar einer Massenanwendung gelangte. Im Fall der Oxirane ist dies sicherlich nicht zuletzt ihrer toxikologischen Bedenklichkeit geschuldet, was gerade bei Büchern, die wieder der Benutzung zugeführt werden sollen, problematisch ist. Die Fa. Nitrochemie hat auf diesem Gebiet eine Anzahl alternativer Oxirane getestet, ohne nennenswerte Erfolge zu erzielen.

Isocyanate wurden ebenso in vielen Variationen getestet. Dabei wurde der Gedanke aufgegriffen, länger-kettige Vernetzungsreagenzien zu verwenden, also einen „spacer“ zwischen die reaktiven Enden eines Diisocyanats einzufügen. Dies erschien sinnvoll in Anbetracht der Tatsache, dass eine kurz-kettige Vernetzung zu Versprödungserscheinungen führt. In Abstimmung mit F. Hunter liegen Versuche der Fa. Nitrochemie vor, die zu einem brauchbaren Behandlungsprotokoll führten.^[17]

Silane unterscheiden sich von den beiden vorgenannten Stoffklassen dadurch, dass bei einer Vernetzungsreaktion niedermolekulare Verbindungen, meist Alkohole, freigesetzt werden, die durch Trocknung aus dem Papier entfernt werden müssen. Der Vorteil der Silane liegt darin, dass viele Derivate über das Gebiet der Dichtstoffe technisch zugänglich sind. Zudem sind die erhaltenen Siloxane hinsichtlich ihrer Alterungsbeständigkeit gut untersucht und toxikologisch größtenteils unbedenklich. Auch hier wurden von der Fa. Nitrochemie, zum Teil in Zusammenarbeit mit H. Cheradame, zahlreiche Versuche unternommen. Eine wesentliche Verbesserung der Papiereigenschaften konnte jedoch nicht erreicht werden.^[19]

Ergebnisdarstellung und -einordnung

3.7.2 Isocyanate

Isocyanate reagieren mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu einem Urethan und bilden so eine stabile kovalente Verbindung zwischen oder innerhalb der Cellulosemakromoleküle. Unter Ausschluss von Wasser läuft diese Reaktion bei Raumtemperatur ab. Je höher der Wassergehalt des Reaktionsgemisches bzw. der Cellulose ist, desto mehr Isocyanat hydrolysiert über Bildung der entsprechenden Carbamidsäure und deren Zerfall zum korrespondierenden Amin und Kohlenstoffdioxid. Eine Vernetzung ist bei zu hohem Wassergehalt nicht mehr gegeben, da die Reaktion des Isocyanates mit Wasser rascher verläuft als mit den Hydroxylgruppen der Cellulose. Daher sollte der Wassergehalt der verwendeten Reagenzien so gering wie möglich gehalten werden. Dabei sollte es grundsätzlich ausreichend sein, eine Feuchte von unter 7 Gew.-% einzustellen, da ab diesem Wert die Vernetzungsreaktion bereits zum Teil stattfindet. Der Erfolg der Behandlung sollte jedoch mit sinkender Restfeuchte des Behandlungsgutes steigen. Diese Annahmen wurden experimentell überprüft.

Zunächst sollte ein Anhaltspunkt für die Reaktivität der Cellulose gegenüber Isocyanaten geschaffen werden, um festzustellen, inwiefern eine Vernetzungsreaktion bei der erreichbaren minimalen Restfeuchte tatsächlich abläuft. Aus dem Bereich der Holz- und Klebstoffindustrie sind hier einige wenige Kenntnisse vorhanden, jedoch wurden diese meist unter sehr bestimmten Bedingungen gewonnen, so dass verallgemeinernde Aussagen in Bezug auf Cellulose nicht möglich sind.^{[139],[139b]}

Als Modellsystem für eine Verfestigung wurden Toly-2,4-diisocyanat und mikrokristalline Cellulose ausgewählt, da diese beiden Stoffe in der Literatur oft standardmäßig verwendet werden. So kann aus den Versuchen wenn nicht ein direkter, so doch ein näherungsweise Vergleich zu bekannten Ergebnissen gezogen werden.

Durch Trocknen im Vakuum bei 80 °C wurden bei mikrokristalliner Cellulose eine Restfeuchten von 0.47 %, 1 % und 4.67 % eingestellt.

Um die Cellulose für das Vernetzungsreagenz möglichst zugänglich zu machen, fanden die Versuche einer bekannten Vorschrift folgend in Lösung statt.^[140] Hierzu wurde mikrokristalline Cellulose in 4 % LiCl/DMA (trocken) gelöst und anschließend ein Überschuss Toly-2,4-diisocyanat zugegeben und für 3 h auf 80 °C erwärmt. Die Beobachtungen variierten dabei je nach Feuchte des Ausgangsmaterials. Während man bei den höheren Feuchten nach absaugen und waschen mit

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Aceton jeweils optisch unveränderte Cellulose isolieren konnte, erhielt man bei der niedrigen Feuchte bereits nach 1 h ein festes, gelbliches Gelee. Es lag also nahe, dass die Vernetzung im besten Fall mit minimal feuchten Substraten durchgeführt wird. Veränderte man die Reihenfolge der Stoffzugabe dahin gehend, dass die trockene Cellulose in die LiCl/DMA – TDI – Lösung gegeben wird, so musste man wenig überraschend ein wesentlich schlechteres Lösungsverhalten sowie Klumpenbildung feststellen.

Da offenbar trotz der günstigen Verhältnisse in Lösung eine Vernetzung in nennenswertem Ausmaße erst bei einer Restfeuchte von unter 1 % stattfindet, muss davon ausgegangen werden, dass sie in der geschlossenen Papierstruktur noch weniger begünstigt ist. Zudem ist die Trocknung eines Papiers oder Buches schwieriger als die eines Pulvers, wie es in Form der mikrokristallinen Cellulose vorliegt. Auch *F. Hunter* geht in dem entsprechenden Patent davon aus, dass das Isocyanat in keiner Weise mit der Cellulose reagiert.^[17] Gibt man zum Isocyanat jedoch einen geeigneten Vernetzer (z. B. Polyether, Polyole), synthetisiert man ein Polyurethannetzwerk an der Papierfaser (physikalisch verfestigendes Netzwerk) Da zumindest an der Oberfläche eines getrockneten Papiers das Isocyanat mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren sollte, erhält man letztendlich eine Mischform aus kovalentem und physikalischem Netzwerk im Papier.

Zunächst wurden Vorversuche mit einem schwach geschädigten Papier durchgeführt. Dies beinhaltete die Behandlung der Papiersubstrate mit einer Lösung der Wirksubstanzen in Aceton. Die Lösungen wurden nicht mit Massenäquivalenten von Isocyanat und Vernetzer hergestellt, sondern mit äquivalenten Konzentrationen der jeweiligen Funktionalität. Für die Testserie verwendet wurden:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Desmodur L75 [®] | Tolyl-2,4-diisocyanat/Tolyl-2,6-diisocyanat basiertes Addukt 75 % in Ethylacetat mit 13.3 % Gehalt an verfügbaren Isocyanatgruppen |
| 2. Desmodur E14 [®] | lösemittelfreies Prepolymer auf Basis Tolyl-2,4-diisocyanat/Tolyl-2,6-diisocyanat und Polyether mit 3.3 % verfügbaren Isocyanatgruppen |
| 3. Desmophen 1700 [®] | Poly(di(ethylenglykol)-adipat] mit 1.3 % Gehalt an verfügbaren Hydroxylgruppen |
| 4. Desmophen 670 BA | schwach verzweigter Polyester mit 3.5 % Gehalt an verfügbaren Hydroxylgruppen |

Ergebnisdarstellung und -einordnung

Dabei wurden die Kombinationen 1/3 und 2/4 in vier Stufen von 0.1 %^F bis 0.4 %^F in der Behandlungslösung verwendet (zur Vereinfachung im Folgenden als %^F bezeichnet), wobei eine Endspülung mit Aceton erfolgte, mit folgenden Ergebnissen (Tab. 39):

% ^F	E14/670 BA		L75/1700	
	Gesamtaufnahme (%)	ausgewaschen (%)	Gesamtaufnahme (%)	ausgewaschen (%)
0.1	3.5	- 1.9	14.5	- 2.0
0.2	8.2	- 4.3	38.1	- 2.1
0.3	12.0	- 5.8	31.0	- 7.5
0.4	17.0	- 7.5	85.0	- 1.2

Tab. 39: tabellarische Übersicht über gebundenes Reagenz bezogen auf das Papiergewicht

Die Zusammenhänge sind offensichtlich linear und bestätigten die bekannten Ergebnisse der Fa. Nitrochemie. Dort wurde nach Bestimmung der Doppeltfaltzahl ein vorläufiges Optimum für die Kombination E14/670 BA bei 12 % aufgenommenem Reagenz gefunden. Bezogen auf die hier gewählte Klassifizierung entspricht das 0.2 %^F. Der Unterschied in den Absolutwerten war bedingt durch das gewählte Papiersubstrat. Dadurch bedingt war auch die Feststellung des Optimums, da die Verbesserung bei höheren Konzentrationen unwesentlich war oder sogar eine Verschlechterung eintrat. Auffallend war hier lediglich bei der Kombination E14/670 BA unter der Konzentration 0.4 %^F der geringe Anteil an ausgewaschenem Reagenz bei unvermindert angestiegener Aufnahme. Genau hier zeigt sich ein Problem recht deutlich: ohne Definition eines konkreten Schadfalles lässt sich daraus keine ohne weiteres verwertbare Schlussfolgerung ziehen. Der Unterschied resultierte wahrscheinlich aus der Beschaffenheit des Papiers.

Parallel zu den beschriebenen Versuchen wurden die Mischungen ohne Verdünnung auf Filterpapier aufgebracht und im Trockenschrank bei 50 °C für 6 h ausgehärtet. Keine der Mischungen zeigte dabei befriedigende Ergebnisse. Es kam entweder zu Versprödungen, zu Verharzungen oder zu einer starken Braunfärbung. Es war nicht zu erwarten, dass sich die Komponenten in verdünnter Anwendung grundsätzlich anders verhalten würden. Aus diesem Grund und den aus den vorliegenden Berichten bekannten wurden weitere Bemühungen, das Ziel der Verfestigung mit Reaktivkomponenten zu erreichen, eingestellt.

Hinweis auf ein Patentverfahren

*„Eine Art abergläubischer Furcht verhindert,
das Allerintimste menschlicher Persönlichkeit,
das Denken, auch einem Kollektive zuzusprechen.“^[141]*

4 Hinweis auf ein Patentverfahren

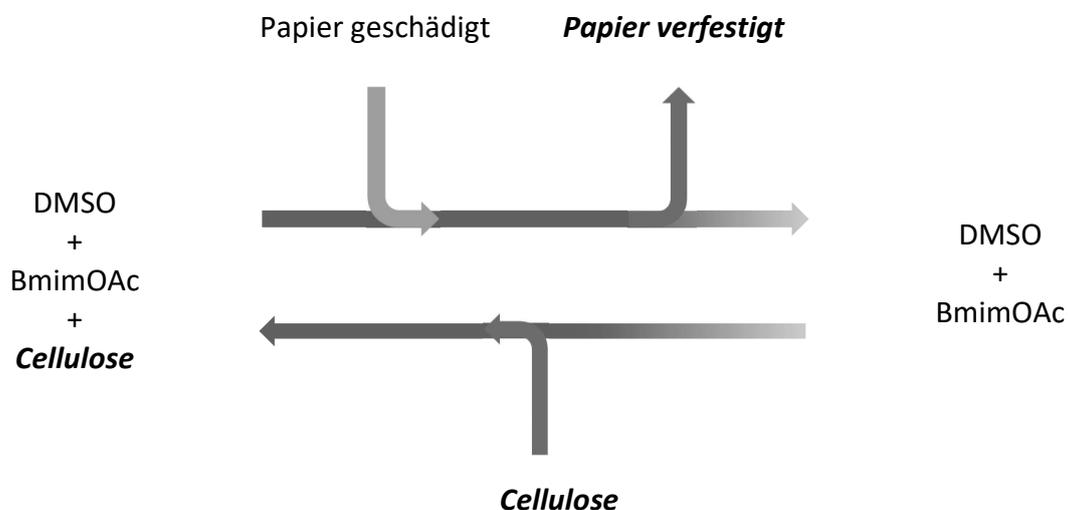
Für Teile dieser Arbeit wurde mit Aktenzeichen EP16205513.1 unter dem Titel *„Verfahren zur Bearbeitung von Material enthaltend Fasern“* ein Antrag auf Erteilung eines Patents gestellt.

Diskussion und Ausblick

„Erstens gibt es wahrscheinlich keine vollständigen Irrtümer,
so wenig wie vollständige Wahrheiten.“^[142]

5 Diskussion und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Grundzüge eines Behandlungsvorgangs für säuregeschädigte Fasermaterialien erarbeitet werden. Ausgangspunkt war die Eigenschaft von Cellulose, bei Veränderung der Lösemittelpolarität kontrolliert auszufallen (Regeneratbildung). Dazu waren, um einen geschlossenen Behandlungsprozess zu konstruieren, zwei Probleme zu lösen. Einerseits musste ein Lösungsmittel für Cellulose gefunden werden, andererseits der Regenerierungsschritt so gesteuert werden, dass keine Seitenverklebungen im Falle einer Buchbehandlung auftreten.



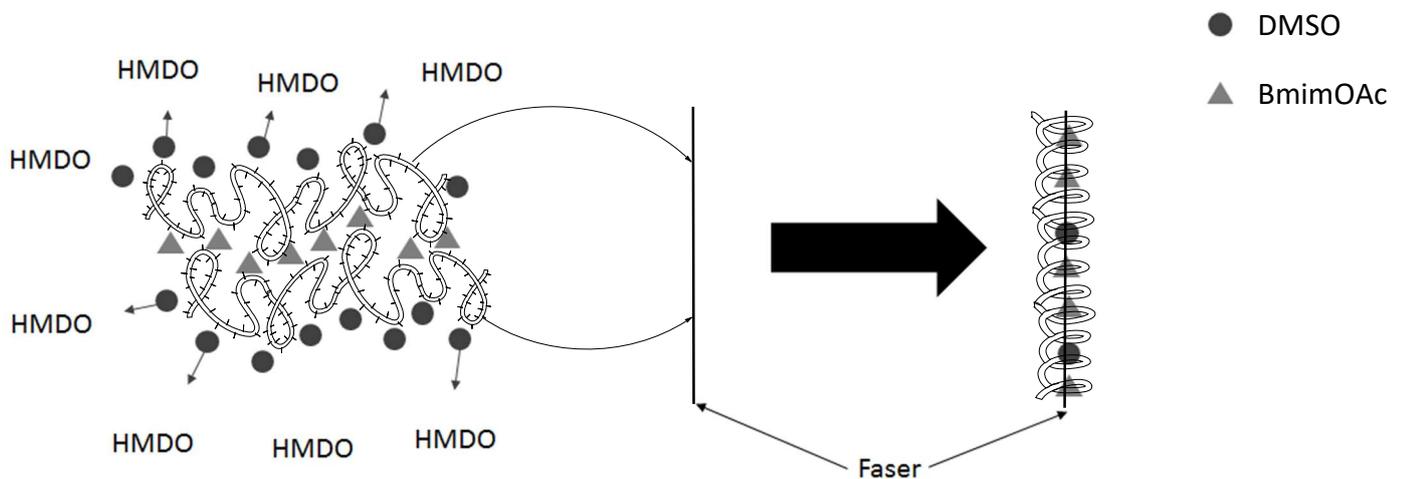
Schema 8: Darstellung eines Kreislaufverfahrens zur Papierverfestigung

Als Lösungsmittel wurden für diesen Zweck Ionische Flüssigkeiten ausgewählt, da sie mehrere Vorteile bieten. Sie sind in engen Grenzen Lösungsmittel für Cellulose und können diese in sehr hohen Konzentrationen bis zu 25 Gew.-% lösen. Diese Lösungen können verdünnt werden, so dass Arbeitslösungen einen relativ niedrigen Gehalt an IL aufweisen. Diese Tatsache ist besonders vorteilhaft, da ein Teil der IL im Zuge einer Faserbehandlung im Fasernetzwerk verbleibt. Hier kommt eine weitere günstige Eigenschaft von IL zum Tragen. In der Faser verbleibender IL können

Diskussion und Ausblick

durch Modifikation der Ionen Funktionalitäten zugewiesen werden. Im vorliegenden Fall gelang dies durch die Einführung des Acetatanions, so dass die Behandlung bis zu einem gewissen Grad neutralisierend auf das Papier wirkte. Das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Gegenkation hat fungizide Eigenschaften, deren Ausprägung allerdings schwach ist. Als Hilfslösungsmittel zur Verdünnung kommt DMSO zum Einsatz, dessen antioxidative Wirkung im Rahmen dieser Arbeit nicht empirisch erprobt werden konnte, wo die Literaturlage allerdings einen solchen Schluss zulässt. Da IL zudem keinen Dampfdruck besitzen, können sie nach erfolgter Behandlung in einem einfachen Schritt abgetrennt und wieder eingesetzt werden. Es ist mit ihnen also möglich, ein Kreislaufsystem aufzubauen, in dem hauptsächlich Cellulose entnommen wird (Schema 8).

Insgesamt wurde so ein Lösemittelsystem konstruiert, das neben der Grundanforderung der Auflösung von Cellulose zusätzlich Ansprüche an Entsäuerung, fungizide und antioxidative Wirksamkeit sowie Kreislauffähigkeit erfüllt. Das erarbeitete System ist als Grundlagenmodell ausreichend und trug dazu bei, substantielle Erkenntnisse zu gewinnen.



Schema 9: Abscheidung von Cellulose auf Fasersubstraten unter HMDO

Da die Möglichkeiten der Derivatisierung Ionischer Flüssigkeiten vielfältig sind, kann hier sicherlich eine Optimierung stattfinden. Beispielsweise wurden thermolabile IL beschrieben, deren Zersetzungsprodukte destillativ wiedergewonnen werden können. Zwar läuft diese Reaktion bei Temperaturen ab, die für Papier ungeeignet sind, doch kann auf diesem Gebiet ein Fortschritt erwartet werden. Unabhängig von möglichen Innovationen wäre es möglich, ein screening von Anionen- und Kationenkombinationen durchzuführen

Diskussion und Ausblick

Theoretische Ansätze sind an dieser Stelle wenig geeignet, da der Lösungsvorgang für Cellulose als nicht restlos verstanden angesehen werden darf und somit auch keine validen Thesen für das Design geeigneter Lösungsmittel vorhanden sind.

Cellulose kann aus der beschriebenen Lösung durch Austausch des Lösemittels ausgefällt werden. Die Affinität des Austauschlösemittels zum Hilfslösemittel und der IL bestimmt dabei die Geschwindigkeit, mit der dieser Regenerationsprozess abläuft. Durch die Kinetik der Regeneratbildung wird auch dessen Morphologie beeinflusst. Im Falle des betrachteten Systems führt der Lösemitteltausch mit einem polaren Antisolvens, beispielsweise Wasser oder Methanol, zu einer raschen und unkontrollierten Ausbildung der Regeneratcellulose und steigert in einem Buchblock das Risiko von Seitenverklebungen. Um diese Gefahr zu umgehen, wurde die Regeneratbildung durch einen Lösemitteltausch hin zu HMDO vorgenommen.

Es zeigte sich, dass die vorher gelöste Cellulose dadurch über mehrere Tage hinweg auf den einzelnen Papierfasern aufwächst und diese gleichmäßig umgibt, da die Abscheidung durch die Diffusion des Hilfslösemittels kontrolliert wird und somit langsam abläuft (Schema 9).

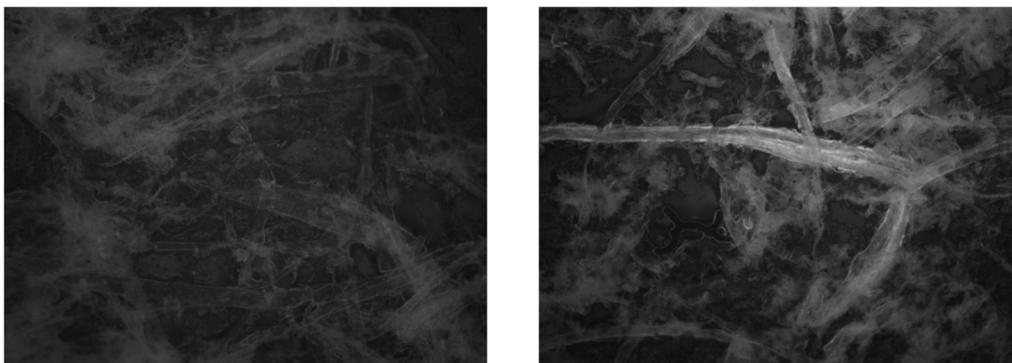


Abb. 75: Behandlung mit fluoreszenzmarkierter Cellulose

Dass die Verteilung der im Zuge der Behandlung eingebrachten Cellulose über den gesamten Buchblock hinweg gleichmäßig ist, konnte durch ramanmikroskopische Aufnahmen behandelter Papiere sowie durch die Erstellung eines Fluoreszenzprofils gezeigt werden (Abb. 75). Für das Fluoreszenzprofil wurde entsprechend markierte Cellulose als Verfestigungsagens eingesetzt. Das so behandelte Papier wurde in mehreren Schichten von der Vorder- bis zur Rückseite unter Einstrahlung einer geeigneten Anregungsfrequenz mikroskopisch begutachtet. Dabei zeigte sich deutlich die Ummantelung der Faserstruktur mit der fluoreszenzmarkierten Cellulose. In den ramanmikroskopischen Aufnahmen war die Situation ebenso erkennbar.

Diskussion und Ausblick

Hier könnten die Messungen zusätzlich in Abhängigkeit verschiedener Behandlungsparameter vorgenommen werden, beispielsweise der Behandlungsdauer oder der Regenerationszeit. Dabei muss allerdings die Verhältnismäßigkeit beachtet werden. Da man bei der Mengenbehandlung von Büchern grundsätzlich von einem sowohl äußerst heterogenen wie anisotropen Substrat ausgehen muss, ist eine einmal gewonnene Erkenntnis nicht ohne weiteres übertragbar. Es darf sogar als unwahrscheinlich gelten, dass sich mit einem spezifischen Substrat gewonnene Anhaltspunkte auf die Mehrzahl der nachfolgenden anwenden lassen.

Unter einer ähnlichen Prämisse muss der Aspekt des Restgehalts an Hilfslösungsmittel und IL im Papier gesehen werden. Das hauptsächlich eingesetzte DMSO trägt mit seinen antioxidativen Eigenschaften zur Charakteristik der Behandlung bei. Ein definierter Restgehalt an DMSO konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden, da die Schwankungen substratbedingt groß waren. Mit IL-Gehalten verhält es sich ähnlich, allerdings wurde hier erwartungsgemäß ein Zusammenhang mit der Konzentration in der Behandlungslösung deutlich. Insofern lässt sich bei der Behandlung mit einer Lösung, die zwischen 3 Gew.-% und 6 Gew.-% IL enthält, der Gehalt im behandelten und getrockneten Papier auf etwa 1 Gew.-% - 2 Gew.-% abschätzen. Sowohl im Hinblick auf den Materialverbrauch in einem Kreislaufprozess als auch aus restauratorischer Sicht müssen diese Gehalte als hoch angesehen werden, so dass weitere Untersuchungen zur Absenkung notwendig sind.

Für die Ausprägung der fungiziden Behandlungseigenschaften sind hohe Restgehalte weniger problematisch, da der so eingebrachte Substanzpuffer die Wirkzeit verlängern kann. Zwar konnte ein hemmender Effekt der Behandlung auf das Wachstum ausgewählter Schimmelpilze beobachtet werden. Eine eindeutige Zuordnung zu einer der enthaltenen Substanzen oder Behandlungsbedingungen war jedoch nicht möglich. Wie bereits bei den Lösungseigenschaften könnte ein screening, in dem verschiedene Kationenstrukturen betrachtet werden, wertvolle Erkenntnisse zu fungiziden Eigenschaften von IL hier und im Allgemeinen liefern. Dabei könnte nicht nur das Wachstum beobachtet werden, sondern über die Stoffwechselsituation des pilzlichen Organismus eine detaillierte Betrachtung der Wirkweise solcher Verbindungen erfasst werden.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind Grundlagen für einen neuartigen Behandlungsprozess, der in dieser Form und mit den gegebenen Gestaltungsmöglichkeiten noch nicht beschrieben wurde. Ein wesentliches Merkmal ist dabei die Behandelbarkeit ganzer Buch in aufgefächerter Form und mit

Diskussion und Ausblick

einer nachweislichen Wirkung auf den gesamten Buchblock. Der Weg zu einem mengentauglichen Verfahren bedarf allerdings noch weiterer Schritte. Dazu gehört zum einen die Anwendung von Fixiermitteln, da die polare Umgebung bei einigen Beschreibstoffen zu Auswaschungen führen kann. Es kann dabei auf ein bekanntes Vorgehen zurückgegriffen werden, in dem negativ geladene Polymere als Fixativ für kationische Farbstoffe verwendet werden, die den Großteil der Druck-, Schreib- und Stempelfarben ausmachen. Sobald eine geeignete Substanz gefunden wurde, kann eine Behandlung größerer Substratmengen in einem entsprechenden Reaktor erfolgen, der es erlaubt, scale-up-Probleme abzuschätzen und zu umgehen. Begleitend sollte die Beurteilung durch eine Fachinstitution vorgenommen werden, um etwaigen restauratorischen Ansprüchen von vornherein gerecht zu werden und das Verfahren so zu gestalten, dass es akzeptiert wird. Eines ist sicher: der Wunsch nach einem umfassenden Mengenverfahren zur Papierverfestigung ist ungebrochen groß.

Experimenteller Teil

„Der Akt des Feststellens ist Anteil des Individuums.“^[143]

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Chemikalien

Lösemittel wurden von *VWR* und *Sigma-Aldrich* bezogen und zum Teil über 4 Å – Molsieb getrocknet, ansonsten verwendet wie geliefert. HMDO wurde von *Nitrochemie Aschau GmbH* zur Verfügung gestellt, ebenso die Entsäuerungslösungen und der verwendete Zellstoff. Viskosefasern stammen von *Kelheim Fibres GmbH*. (Viskose 1 = danufil®1.3 dtex/0.3 mm; Viskose 2 = verdi®1.7 dtex/6 mm). BmimOAc wurde von *IoLiTech* geliefert. Schimmelpilzkulturen wurden über die *DSMZ GmbH* bezogen. Alle restlichen Chemikalien stammen von *Sigma-Aldrich*, *ThermoFischer*, *PCI*, *abcr* und *Merck*. Sabouraud-Dextrose-Agarplatten 4 % wurden von *VWR* bezogen. *Desmophen® 670 BA* von *Bayer MaterialScience* ist ein leichtverzweigter hydroxylhaltiger Polyester in Butylacetat. *Desmodur® L 75* ebenso von *Bayer MaterialScience* ist ein aromatisches Polyisocyanat auf der Basis von Toly-2,4-diisocyanat in Ethylacetat. *Baysilone® Fluid MH 15* ist ein Polymethylhydrogensiloxan mit 15 mmol/g verfügbarem Hydrogenwasserstoff. *Catalyst 540 (Kat 540)* wurde von *Evonik Hanse GmbH* bezogen.

6.1.2 Allgemeine Arbeitsschritte

Cellulosematerialien zur Herstellung von Lösungen wurden im Vakuum bei 100 °C für 1 h getrocknet und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Lösungen von LiCl in DMA wurden durch Erhitzen des Stoffgemisches auf 100 °C hergestellt. LiCl wurde vorher im Vakuum bei 100 °C für 1 h getrocknet. Cellulosische Materialien wurden darin durch kurzzeitiges Erhitzen auf 150 °C und anschließend langsames Abkühlen hergestellt.

Experimenteller Teil

Testpapiere wurden vor der Behandlung bei 55 °C – 60 °C für 24 h – 48 h im Trockenschrank vorgetrocknet. Ausnahmen, in denen eine Trocknung im Exsikkator erfolgte, sind separat beschrieben.

Die Behandlung der Papiere erfolgte bei Raumtemperatur. Auch die Behandlungslösungen wurden nach Herstellung zur Behandlung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Entsäuerung erfolgte in der *papersave*[®]-Anlage der Nitrochemie Aschau GmbH im Programm „Archiv“. Das Material wird dabei vakuumgetrocknet und mit einem Magnesium-Titanalkoholat-Komplex in HMDO behandelt. Anschließend wird das Material kontrolliert wiederbefeuchtet. *Papersave*[®]-Behandlungslösungen („*METE*“) werden nach dem Magnesiumgehalt in g/L ohne Angabe der Einheit unterschieden (z. B. „*METE 30*“).

Eine künstliche Alterung erfolgte nach DIN 5630-3 bei 80 °C und 65 % relativer Feuchte für 24 h bzw. 48 h im Klimaschrank.

6.1.3 Verzeichnis der Testpapiere

-
- | | |
|---|---|
| 1 | Th. Storm „Pole Poppenspüler“ Reclam-Verlag, Stuttgart 1963 |
| 2 | G. Jander, H. Spandau „Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ Springer-Verlag, Berlin 1943 |
| 3 | „Auszüge deutscher Patent-Anmeldungen“ Band III „Chemie“ geschätzt um 1947 |
| 4 | E. Penzoldt „Korporal Mambour“ Reclam-Verlag, Stuttgart 1961 |
| 5 | W. Friedrich „Tabellenbuch für Metallgewerbe“ Creutzsche Verlagsbuchhandlung, Magdeburg 1943 |
| 6 | „Landschaftsverbände“ Maschinendurchschlag, geschätzt 1956 |
| 7 | H. Büchner „Dantons Tod“ Insel-Verlag, Leipzig geschätzt 1912 |
-

Allgemein Streifen gemäß DIN EN ISO 1924-2 als „Streifen“ und alle andersformatigen Materialien als „Bogen“ bezeichnet.

Referenzwerte können bei gleichem Papier verschieden sein, da als „Referenz“ standardmäßig dasselbe Material vermessen wird, also der unbehandelte Teil eines Bogens bzw. daraus geschnittene Streifen. Aufgrund der Verwendung von Originalmaterial sind die Seiten an verschiedenen Stellen eines Buches oder Heftes verschieden in ihren Eigenschaften und damit Referenzwerte aus diesen untereinander ebenso.

Experimenteller Teil

„Gleichgewichtsfeucht“ bezieht sich, ebenso wie „Raumbedingungen“ auf einen Raumzustand von 50 % relativer Feuchte und 20 °C

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 Zugprüfung

Mechanische Zugprüfungen wurden gemäß DIN EN ISO 1924-2 auf einem *Lorentzen & Wettre Tensile Tester* mit Papierteststreifen der Abmessungen 100 mm x 15 mm bei einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min und bei 50 % relativer Feuchte durchgeführt.^[144] Standardmäßig werden fünf Streifen vermessen.

6.2.2 Feuchtebestimmung/Wassergehalt

Die Feuchte der Cellulosematerialien wurde in einem *Mettler-Toledo Stromboli*-System in Verbindung mit einem *Mettler-Toledo C30* Karl-Fischer-Titrator durchgeführt. Wassergehalte der Lösemittel wurden mit einem *Mettler-Toledo C30* Karl-Fischer-Titrator bestimmt.

6.2.3 Farbmessung

Farbmessungen wurden mit einem *ColorLite sph9000*-Gerät kalibriert gegen den BAM-Standard 6E0073a gemessen. Angegeben wird der Übersichtsparemeter ΔE^* als Quadratwurzel aus den Summen der Quadrate der Einzelwerte L , a und b . Die eingesetzten Einzelwerte sind die Differenzen der Werte aus der Messung eines behandelten und eines unbehandelten Papiers.

6.2.4 Kaltextrakt-pH-Wertmessung

Der Kaltextrakt-pH-Wert wurde gemäß ISO 6588-1 mit einer *Mettler-Toledo InLab Routine Pro*-Elektrode an einem *Mettler-Toledo FiveEasy*-Gerät nach Dreipunktkalibrierung bei pH 4.01, pH 7.00 und pH- 9.21 durchgeführt. Dazu werden 2 g Material in Stücken mit ca. 1 cm² Fläche für 1 h bei 20 °C – 25 °C in gereinigtem Wasser gerührt. Nach Filtration wird der pH-Wert des Filtrats bestimmt.

Experimenteller Teil

6.2.5 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem *Varian 640-IR*-Gerät mit eingebauter *GoldenGate-ATR*-Einheit aufgenommen.

6.2.6 Gaschromatographie

Gaschromatographische Analysen wurden auf einer *Macherey & Nagel Optima 1-Poyldimethylsiloxan*-Säule (Innendurchmesser 0.25 μm , Länge 25 m) an einem *PerkinElmer AutoSystem XL* aufgenommen.

6.2.7 UV-Vis-Spektrometrie

UV-Vis-Spektren wurden auf einem *Hach Lange DR6000*-Gerät aufgenommen.

6.2.8 Mikroskopie

Für die Lichtmikroskopie wurde ein *Leica DM1000*-Mikroskop mit 10x – Objektiv verwendet. Für die Fluoreszenzmikroskopie wurde ein *Nikon FN-C LWD* mit Objektiv *Nikon 10x/0.25* sowie eine Kamera *Q-IMAGING RETIGA 200 RV* verwendet.

6.2.9 Viskositätsmessung

Kinematische Viskositäten wurden im Platte-Kegel-setup auf einem *Bohlin Gemini Advanced Rheometer* bei Raumtemperatur aufgenommen.

6.2.10 Bestimmung des Chloridgehaltes

Chloridgehalte wurden auf einem *Metrohm 716 DMS Titrino*-Gerät mit einer 0.1 M AgNO_3 – Lösung bestimmt. Chloridgehalte hydrophober Lösemittel werden durch Messung einer Waschlösung von 100 mL VE-Wasser ermittelt. Chloridgehalte von Papieren werden durch Messung eines Kaltextrakts von 100 mL VE-Wasser ermittelt.

Experimenteller Teil

6.2.11 Bestimmung des Wasserstoffgehalts

Zur Bestimmung des als Si-H gebundenen Wasserstoffgehalt in Hydrogensiloxanen wird eine definierte Probenmasse mit einer ethanolischen Lösung von Kaliumhydroxid (0.75 g KOH in 10 mL EtOH) versetzt und das entstehende Gasvolumen gemessen. Der Wasserstoffgehalt der Probe wird aus den Messwerten berechnet.

Experimenteller Teil

6.3 Versuchsbeschreibungen

6.3.1 Synthesen

6.3.1.1 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumascorbat

Eine mit Amberlyst A-26 OH bestückte Ionenaustauschersäule wird mit 1000 mL einer wässrigen Lösung von 88.1 g (0.05 mol) Ascorbinsäure so lange gespült, bis der pH-Wert des Eluats konstant zwischen pH 1 und pH 2 liegt. Anschließend wird eine Lösung von 8.73 g (0.05 mol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 100 mL Wasser aufgetragen und mit Wasser eluiert, bis der pH-Wert konstant bei pH 6 liegt. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und das Produkt durch azeotrope Destillation mit EtOH am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhält 9.00 g eines zähflüssigen orangefarbenen Öls, das nicht weiter aufgereinigt wird. Bei 60 °C zeigt die Verbindung kein Lösungsvermögen für getrocknete mikrokristalline Cellulose.

6.3.1.2 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbenzoat

Eine mit 300 mL Amberlyst A-26 OH (0.8 mmol/mL Feuchtbettkapazität) bestückte Ionenaustauschersäule wird mit 500 mL einer wässrigen 1 M - Lösung von Benzoesäure so lange gespült, bis der pH-Wert des Eluats konstant zwischen pH 1 und pH 2 liegt. Anschließend wird eine Lösung von 8.73 g (0.05 mol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 100 mL Wasser aufgetragen und mit Wasser eluiert, bis der pH-Wert konstant bei pH 6 liegt. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und das Produkt durch azeotrope Destillation mit EtOH am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhält 8.50 g eines zähflüssigen gelblichen Öls, das nicht weiter aufgereinigt wird. Bei 60 °C zeigt die Verbindung kein Lösungsvermögen für getrocknete mikrokristalline Cellulose.

6.3.1.3 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

8.21 g (0.1 mol, 1 eq.) 1-Methylimidazol werden mit 12.0 g (0.13 mol, 1.3 eq.) 1-Chlorbutan unter Stickstoff in 6 mL Acetonitril zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 h lässt man abkühlen und entfernt das Lösemittel *in vacuo*. Man erhält 13.9 g eines viskosen gelblichen Öls, das nicht weiter aufgereinigt wird.

Experimenteller Teil

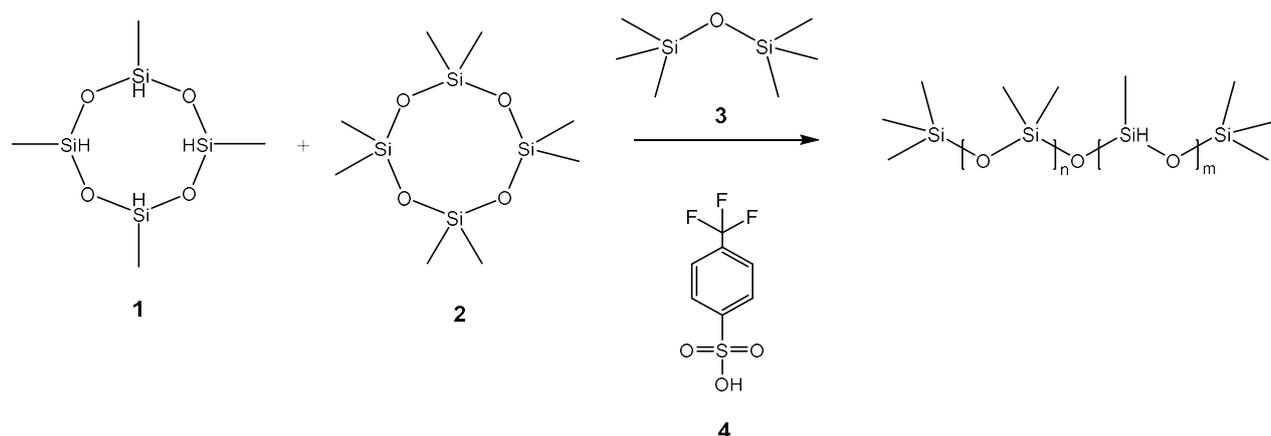
6.3.1.4 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat

Eine mit 300 mL Amberlyst A-26 OH (0.8 mmol/mL Feuchtbettkapazität) wird mit 1000 mL einer methanolischen 1 M - Lösung von Natriumhydrogencarbonat so lange gespült, bis der pH-Wert des Eluats konstant zwischen pH 7 und pH 8 liegt. Anschließend wird eine Lösung von 34.8 g (0.2 mol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 400 mL Methanol aufgetragen und mit Methanol eluiert. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und das Produkt durch azeotrope Destillation mit EtOH am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhält 49.3 g eines zähflüssigen farblosen Öls, das nicht weiter aufgereinigt wird.

6.3.1.5 Darstellung von TCC

1.00 g Lithiumchlorid werden in 25 mL DMA gelöst. Es werden 0.97 g (3.00 mmol) getrockneter mikrokristalline Cellulose (Wassergehalt 1.09 %) zugegeben und innerhalb von 3 h bei 40 °C aufgelöst. Anschließend werden 6.10 g (35.0 mmol) Toluyl-2,4-diisocyanat in 15 mL DMA langsam zugetropft und die Temperatur auf 80 °C erhöht. Nach 3 h lässt man abkühlen und saugt ab. Nach Waschen mit Aceton und Trocknen bei 60 °C im Trockenschrank über Nacht, erhält man einen weißen Feststoff. Der Versuch wird mit mikrokristalliner Cellulose definierter Feuchte (4.67 %) in gleichem Maßstab wiederholt. Auch hier erhält man einen weißen Feststoff.

6.3.1.6 Darstellung von Polydimethyl-H-siloxan

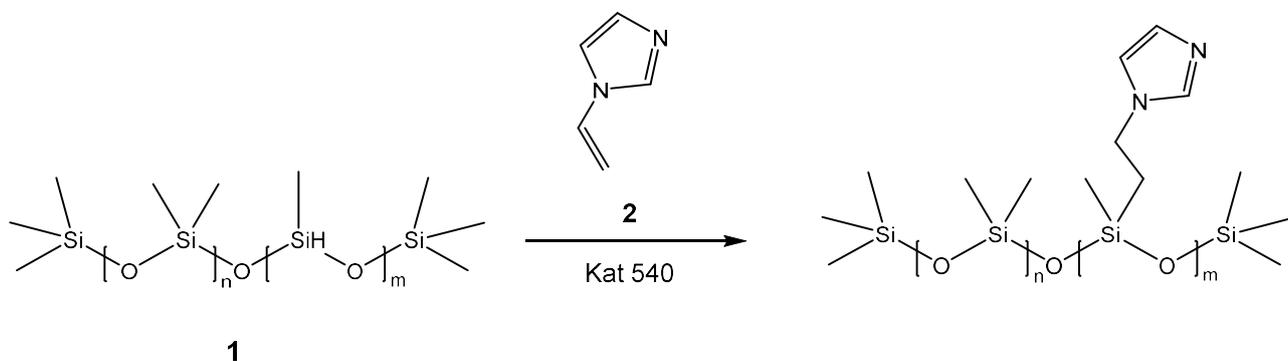


24.1 g (0.1 mol, 3 eq.) Tetramethylcyclotetrasiloxan (**1**), 89.0 g (0.3 mol, 3 eq.) Octamethylcyclotetrasiloxan (**2**) und 0.015 g (0.03 mol-%) HMDO (**3**) werden gemischt und 0.08 g (0.18 mol-%) Trifluormethansulfonsäure (**4**) langsam zugetropft. Man erhitzt auf 75 °C und lässt für 4 h rühren. Nach Abkühlen werden 0.2 g NaHCO₃ zugegeben und über Nacht weitergerührt. Man saugt anschließend über einen Glasfilter ab und destilliert bei 155 °C und 3 mbar. Als Destillat erhält

Experimenteller Teil

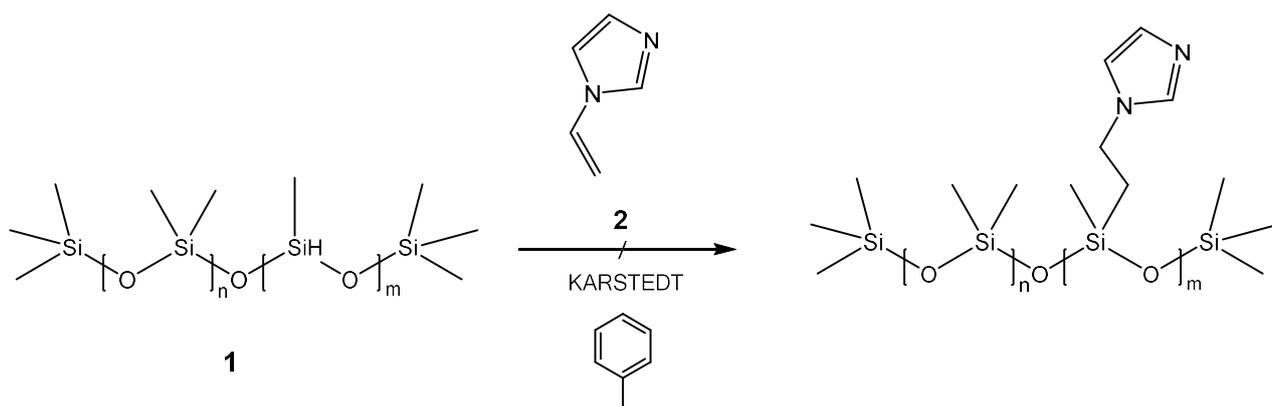
man 4.60 g eines farblosen Öls mit einer kinematischen Viskosität von 308 mPa·s und einem Hydrogenwasserstoffgehalt (als Si-H) von 3.0 mmol/g.

6.3.1.7 Darstellung von Polymethyl-(1-ethyl-1-imidazolyl)-siloxan



9.51 g (0.10 mol, 1.01 eq.) Vinylimidazol (**2**) und 0.001 g (0.18 mol-%) Katalysator 540 werden in 20 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 6.67 g (0.1 mol, 1 eq.) MH15 (**2**) zugegeben und für 20 h gerührt. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und man erhält eine leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit. IR-Spektroskopisch wird die Si-H-Bande verfolgt, deren Intensität abnimmt. Eine dünnschichtchromatographische Analyse zeigt eine Bande bei $R_f = 0.20$ gegenüber der Bande von Vinylimidazol bei $R_f = 0.61$.

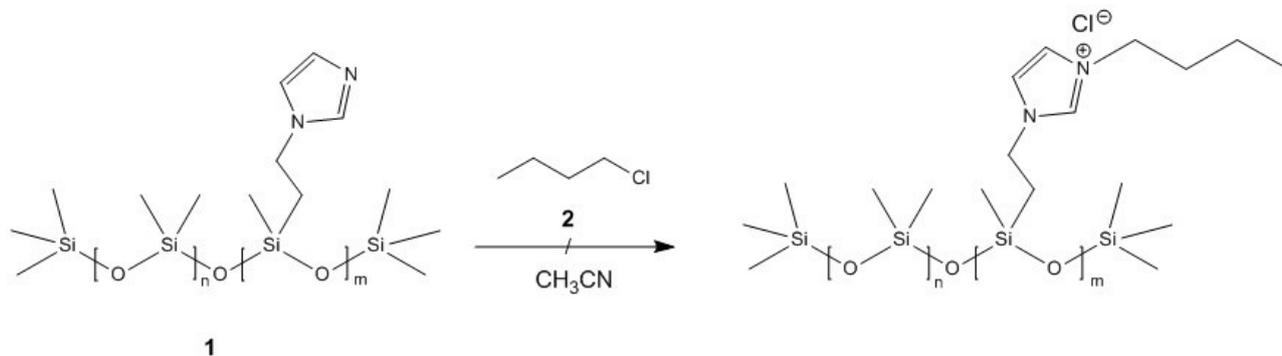
6.3.1.8 Versuch der Darstellung von Polymethyl-(1-ethyl-1-imidazol)-siloxan



1.4 g (15.2 mmol, 1.01 eq.) Vinylimidazol (**2**) und 0.01 g (0.2 mol-%) KARSTEDT-Katalysator werden in 6 mL Toluol gelöst. Anschließend wird auf 90 °C erhitzt und es werden 1.0 g (15 mmol, 1 eq.) MH15 (**1**) zugegeben und für 30 min gerührt. IR-Spektroskopisch wird die Si-H-Bande bei 2160 cm^{-1} verfolgt, deren Intensität auch nach 5 d unverändert ist. Der Versuch wird abgebrochen.

Experimenteller Teil

6.3.1.9 Versuch der Darstellung von Polymethyl-(1-ethyl-1-(2-butylimidazolyl)-siloxanchlorid



2.77 g (18.5 mmol, 1 eq.) Polymethyl-(1-ethyl-1-imidazolyl)-siloxan (**1**) werden in 10 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 2.22 g (24.0 mmol, 1.3 eq) 1-Chlorbutan (**2**) zugegeben und das Gemisch zum Rückfluss erhitzt. nach 24 h wird eine Farbänderung zu orangebraun beobachtet. Da IR-spektroskopisch keine Veränderung des Reaktionsgemisches festgestellt werden kann, wird der Versuch abgebrochen.

Experimenteller Teil

6.3.2 Behandlungen

6.3.2.1 Behandlung 1

Es werden Behandlungslösungen 1 – 4 aus Desmodur L75 und Desmophen 1700 in 25 mL Aceton hergestellt. Je ein Bogen gleichgewichtsfeuchtes TP1 wird für 1 min in die jeweilige Behandlungslösung getaucht. Man lässt für 2 min abtropfen und lagert das Papier auf einem Rost bei Raumbedingungen. Nach 9 Tagen wird das Papier in 50 mL Aceton gespült und die Massenzunahme bezogen auf das unbehandelte Papier sowie die Massenabnahme im Zuge der Spülung bezogen auf das frisch behandelte Papier gemessen.

	BL 1	BL 2	BL 3	BL 4
Desmodur L75	0.19 g	0.38 g	0.57 g	0.75 g
Desmophen 1700	1.92 g	3.85 g	5.77 g	7.69 g

	1	2	3	4
Masse unbehandelt	0.4338 g	0.4357 g	0.4402 g	0.4453 g
Masse behandelt	0.5067 g	0.6142 g	0.6302 g	0.8489 g
Masse behandelt nach Spülung	0.4962 g	0.6018 g	0.5762	0.8250 g

6.3.2.2 Behandlung 2

Ein Bogen TP1 wird gewogen, in drei Teile geteilt und von jedem Teil die Feuchte mittels coulometrischer Messung bestimmt. Anschließend werden alle drei Teile zusammen im Heißluftstrom bei 80 °C getrocknet und die Massenänderung in 1 h – Intervallen gemessen.

	0 h	4 h	5 h	6 h	7 h	12 h
Masse	0.0524 g	0.0500 g	0.0494 g	0.0492 g	0.0492 g	0.0492 g
Feuchte	7.58 %	3.14 %	1.96 %	1.57 %	1.57 %	1.57 %

Experimenteller Teil

6.3.2.3 Behandlung 3

Es werden Behandlungslösungen 1 – 4 aus Desmodur E14 und Desmophen 670 BA in 25 mL Aceton hergestellt. Je ein Bogen gleichgewichtsfeuchtes TP1 wird für 0.5 min in die jeweilige Behandlungslösung getaucht. Man lässt für 0.5 min abtropfen und lagert das Papier auf einem Rost unter Raumbedingungen. Nach 6 Tagen wird das Papier in 50 mL Aceton gespült und die Massenzunahme bezogen auf das unbehandelte Papier sowie die Massenabnahme im Zuge der Spülung bezogen auf das frisch behandelte Papier gemessen.

	BL 1	BL 2	BL 3	BL 4
Desmodur E14	0.75 g	1.5 g	2.25 g	3.0 g
Desmophen 670 BA	0.75 g	1.5 g	2.25 g	3.0 g

	1	2	3	4
Masse unbehandelt	0.4460 g	0.4380 g	0.4412 g	0.4575 g
Masse behandelt	0.4705 g	0.4952 g	0.5254 g	0.5759 g
Masse behandelt nach Spülung	0.4615 g	0.4741 g	0.4948 g	0.5330 g

6.3.2.4 Behandlung 4

Es werden zwei Lösungen von getrockneter mikrokristalliner Cellulose in LiCl/DMA hergestellt. Lösung 1 enthält 2 Gew.-% MCC in 5 Gew.-% LiCl in DMA, Lösung 2 enthält 5 Gew.-% MCC in 9 Gew.-% LiCl in DMA. Anschließend wird je ein vorgetrockneter Bogen TP2 für 5 min in der jeweiligen Lösung getaucht, über einen Glasstab abgestreift, für 1 min in DMA gespült und für 48 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen aus HMDO wird jeder Bogen für 6 h im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Nach 24 h Lagerung bei Raumbedingungen werden Messwerte ermittelt.

	Bruchkraft	Bruchdehnung	Wasseraufnahme	Aspekt	Chloridgehalt
Behandlung 1	40.8 ± 2.6 N	0.76 ± 0.04 %	4.4 %	glatt, trocken	56748 ppm
Behandlung 2	52.7 ± 3.9 N	0.84 ± 0.08 N	14 %	gewellt	89455 ppm

Experimenteller Teil

6.3.2.5 Behandlung 5

Ein Bogen getrocknetes TP2 wird für 5 min in einer Lösung von 2 Gew.-% getrockneter mikrokristalliner Cellulose in 5 Gew.-% LiCl/DMA getränkt und für 1 min in Wasser getaucht. Anschließend wird das Papier für 48 h getrocknet und unter Raumbedingungen vermessen.

Bruchkraft	Bruchdehnung
32.1 ± 6.6 N	0.60 ± 0.14 %

6.3.2.6 Behandlung 6

5 Streifen vorgetrocknetes TP2 werden für 5 min in einer Lösung von 5 Gew.-% LiCl in DMA getränkt, 1 min in HMDO gespült und für 48 h unter HMDO gelagert (Behandlung 1). Daneben werden 5 Streifen vorgetrocknetes TP 2 für 48 h unter HMDO gelagert (Behandlung 2). Zusätzlich werden 5 Streifen TP2 in einer Lösung von 10 Gew.-% MgCl₂ in DMA für 5 min getränkt, 1 min in HMDO gespült und für 48 h unter HMDO gelagert (Behandlung 3). Ebenso werden 5 Streifen vorgetrocknetes TP2 für 5 min in 5 Gew.-% MgCl₂ in DMA getränkt, 1 min in HDMO gespült und für 48 h unter HMDO gelagert (Behandlung 4). Alle Streifen werden entnommen und für 6 h im Trockenschrank getrocknet.

	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3	Behandlung 4
Bruchkraft	25.3 ± 3.6 N	31.5 ± 2.6 N	30.7 ± 4.4 N	29.2 ± 3.9 N
Bruchdehnung	0.66 ± 0.09 %	0.69 ± 0.19 %	0.63 ± 0.11 %	0.76 ± 0.13 %

6.3.2.7 Behandlung 7

5.0 g LiCl werden im Vakuum bei 100 °C für 2 h getrocknet und anschließend innerhalb von 1 h bei 100 °C in 100 g DMA gelöst. Es werden 2.10 g getrocknete mikrokristalline Cellulose zugegeben und das Gemisch kurzzeitig auf 150 °C erhitzt. Man lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen, bis eine klare Lösung vorliegt (kinematische Viskosität bei 22 °C: 58 mPa·s). Je zwei Bogen getrocknetes TP2 sowie getrocknetes TP4 werden für je 5 min in der Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen werden die Papiere für 48 h im Trockenschrank getrocknet. Aus je einem Bogen werden zwei Streifen vermessen. Die Bögen werden für 3 Monate im Exsikkator über Orangegel gelagert und TP2 erneut vermessen.

Experimenteller Teil

	TP2 behandelt	TP4 behandelt	TP2 nach 3 Monaten
Bruchkraft	33.9 ± 3.8 N	15.0 ± 3.1 N	30.3 ± 1.9 N

6.3.2.8 Behandlung 8

3.0 g LiCl werden im Vakuum bei 150 °C für 2 h getrocknet und anschließend innerhalb von 1 h bei 100 °C in 100 g DMA gelöst. Es werden 0.50 g getrocknete mikrokristalline Cellulose zugegeben und das Gemisch kurzzeitig auf 150 °C erhitzt. Man lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen, bis eine klare Lösung vorliegt. Zwei Bogen getrocknetes TP2 werden halbiert und je eine Hälfte für 5 min in der Lösung getränkt, je die andere Hälfte mit 5 Hüben der Lösung je auf der Vorder- und Rückseite besprüht, die halben Bogen über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen werden die Papiere für 48 h im Trockenschrank getrocknet. Parallel werden 5 Streifen getrocknetes TP2 identisch der Tränkbehandlung bearbeitet und analysiert.

	Bruchkraft	Bruchdehnung
sprüh	27.3 ± 4.0 N	0.71 ± 0.19 %
tränk	27.7 ± 3.1 N	0.63 ± 0.04 %
Teststreifen	26.7 ± 6.3 N	0.68 ± 0.10 %

6.3.2.9 Behandlung 9

3.0 g LiCl werden im Vakuum bei 150 °C für 2 h getrocknet und anschließend innerhalb von 1 h bei 100 °C in 100 mL DMA gelöst. Es werden 1.00 g getrocknete mikrokristalline Cellulose zugegeben und das Gemisch kurzzeitig auf 150 °C erhitzt. Man lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen, bis eine klare Lösung vorliegt. Zwei Bogen getrocknetes TP2 werden halbiert und je eine Hälfte für 5 min in der Lösung getränkt, je die andere Hälfte mit 5 Hüben der Lösung je auf der Vorder- und Rückseite besprüht, die halben Bogen über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen werden die Papiere für 48 h im Trockenschrank getrocknet. Parallel werden 5 Streifen getrocknetes TP2 identisch der Tränkbehandlung bearbeitet und analysiert.

Experimenteller Teil

	Bruchkraft	Bruchdehnung
sprüh	26.7 ± 2.3 N	0.78 ± 0.07 %
tränk	26.3 ± 3.1 N	0.62 ± 0.11 %
Teststreifen	29.3 ± 4.1 N	0.65 ± 0.08 %

6.3.2.10 Behandlung 10

7.21 g BmimCl werden auf 80 °C erwärmt und unter Rühren 0.29 g getrocknete mikrokristalline Cellulose zugegeben. Anschließend werden 3.75 g DMA zugesetzt und das Gemisch gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Zwei Bogen TP2 werden in der Lösung für 5 min getränkt und über einen Glasstab abgestreift. Ein Bogen wird unter METE 4.6 für 72 h gelagert und für 48 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet (Behandlung 1). Der zweite Bogen wird für 72 h unter METE 6.0 gelagert, entnommen und für 48 h im Trockenschrank getrocknet (Behandlung 2). Vermessen werden jeweils die Teststreifen.

	Behandlung 1	Behandlung 2
Bruchkraft	42.7 ± 4.0 N	40.0 ± 5.0 N

6.3.2.11 Behandlung 11

Je 10 getrocknete Teststreifen TP2 werden für 5 min in einer Lösung von 5 Gew.-% LiCl in DMA getränkt und für 72 h unter METE 4.6 gelagert (Behandlung 1), für 72 h unter METE 4.6 gelagert (Behandlung 2), für 5 min in einer Lösung von 5 Gew.-% LiCl in DMA getränkt und für 72 h unter METE 6.0 gelagert (Behandlung 3), für 72 h unter METE 6.0 gelagert (Behandlung 4) und für 5 min in einer Lösung von 5 Gew.-% LiCl in DMA getränkt, und für 72 h unter METE 30 gelagert (Behandlung 5) und für 72 h unter METE 30 gelagert (Behandlung 6). Alle Streifen werden im Anschluss für 48 h bei Trockenschrank getrocknet.

	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3	Behandlung 4	Behandlung 5	Behandlung 6
Bruchkraft	47.4 ± 5.2 N	31.7 ± 2.3 N	45.7 ± 8.5 N	32.2 ± 3.1 N	35.7 ± 6.0 N	46.7 ± 10 N

Experimenteller Teil

6.3.2.12 Behandlung 12

10.0 g BmimCl werden auf 80 °C erwärmt und 0.2 g getrocknete mikrokristalline Cellulose zugegeben. Man lässt für 1 h rühren, anschließend abkühlen und gibt 10.0 g Acetonitril zu. Man lässt rühren, bis eine klare Lösung vorliegt. Zweimal 5 Streifen getrocknetes TP2 werden für 20 min in der Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 1 h unter 5 Vol.-% EtOH in HMDO gelagert (Behandlung 1) bzw. für 24 h unter 5 Vol.-% EtOH/HMDO gelagert (Behandlung 2). Alle Streifen werden nach Entnehmen für 24 h im Trockenschrank getrocknet.

	Behandlung 1	Behandlung 2
Bruchkraft	10.4 ± 2.3 N	8.3 ± 2.1 N
Bruchdehnung	1.61 ± 0.20 %	1.62 ± 0.14 %

6.3.2.13 Behandlung 13

1.0 g getrocknete mikrokristalline Cellulose wird innerhalb von 24 h bei 80 °C in 49 g BmimCl gelöst. Drei Bogen getrocknetes TP2 werden für 30 min in der auf 80 °C temperierten Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter 5 Vol.-% EtOH in HMDO (Behandlung 1) bzw. für 72 h unter HMDO (Behandlung 2) bzw. für 30 min unter EtOH (Behandlung 3) gelagert. Der Aspekt der Papiere wird begutachtet:

Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3
Oberfläche matt, unverändert	Oberfläche glänzend, inhomogen belegt	Oberfläche glänzend, inhomogen belegt

6.3.2.14 Behandlung 14

0.5 g getrockneter Zellstoff werden bei 80 °C innerhalb von 20 h unter Rühren in 9.5 g BmimCl gelöst und nach abkühlen mit 10 g DMA unter Rühren verdünnt (Lösung 1). Parallel werden 0.25 g getrocknete mikrokristalline Cellulose und 0.25 g getrockneter Zellstoff unter identischen Bedingungen in 9.5 g BmimCl gelöst und mit 10 mL DMA verdünnt (Lösung 2). Anschließend werden je 5 Streifen getrocknetes TP2 für 5 min in der jeweiligen Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 5 h unter 5 Vol.-% EtOH/HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier für 24 h im Trockenschrank getrocknet (Behandlung 1 und Behandlung 2).

Experimenteller Teil

	Behandlung 1	Behandlung 2
Bruchkraft	25.2 ± 6.5 N	9.1 ± 6.3 N
Bruchdehnung	1.1 ± 0.26 %	1.4 ± 0.16 %

6.3.2.15 Behandlung 15

1 g getrocknete mikrokristalline Cellulose wird zunächst bei 100 °C in 9 g BmimCl aufgelöst. Anschließend lässt man auf 60 °C abkühlen und gibt 40 g DMA in Portionen von 10 g unter Rühren zu (Lösung 1). Mit 1 g getrocknetem Zellstoff wird eine ebensolche Lösung hergestellt (Lösung 2). Zudem stellt man eine analoge Lösung von 0.5 g getrockneter Cellulose und 0.5 g getrocknetem Zellstoff her (Lösung 3). Es werden die kinematischen Viskositäten bei 60 °C gemessen.

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3
kin. Viskosität (60 °C)	0.013 Pa·s	0.115 Pa·s	0.008 Pa·s

Anschließend wird je ein Bogen getrocknetes TP2 für 5 min in der jeweiligen Lösung getränkt, über einem Glasstab abgestreift und für 24 h in einem Gemisch von 5 Vol.-% EtOH in HMDO gelagert. Man trocknet jeden Bogen für 48 h im Trockenschrank.

	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3
Bruchkraft	22.7 ± 5.7 N	22.5 ± 5.4 N	22.3 ± 2.4 N
Bruchdehnung	0.72 ± 0.27 %	0.83 ± 0.34 %	0.81 ± 0.15 %
Chloridgehalt Papier	37 ppm	79 ppm	63 ppm
Chloridgehalt Lagerlösung	405 ppm	557 ppm	354 ppm

6.3.2.16 Behandlung 16

1.0 g getrockneter Zellstoff und 1.0 g getrocknete mikrokristalline Cellulose werden bei 100 °C innerhalb von 24 h in 18 g BmimCl gelöst und die Lösung mit 80 g DMA in Schritten von 10 g verdünnt. Ein halber Bogen getrocknetes TP2 wird für 5 min in der Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier für 48 h

Experimenteller Teil

im Trockenschrank getrocknet. Das HMDO wird mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen und von jeder Waschlösung ein separater Chloridwert bestimmt. Vom behandelten Papier werden pH-Werte und die Farbänderung gegen die unbehandelte Bogenhälfte bestimmt.

Chloridwert Waschung 1	Chloridwert Waschung 2	Chloridwert Waschung 3	Oberflächen-pH- Wert	Kaltextrakt-pH- Wert	Farbwert ΔE^*
< 15 ppm	< 15 ppm	< 15 ppm	3.21	4.14	4.53

6.3.2.17 Behandlung 17

1.0 g getrockneter Zellstoff und 1.0 getrocknete mikrokristalline Cellulose werden bei 100 °C innerhalb von 24 h in 18 g BmimCl gelöst und die Lösung mit 80 g DMA in Schritten von 10 g verdünnt. Zehn Streifen getrocknetes TP2 werden gewogen, für 5 min in der Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen werden die Papiere für 48 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend auf Raumbedingungen konditioniert und erneut gewogen. Streifen 6 – 10 werden vermessen. Streifen 1 – 5 werden für 48 h über Orangegel im Exsikkator getrocknet und sofort nach Entnahme aus dem Exsikkator vermessen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bruchkraft [N]	41.0	44.8	45.6	31.1	53.2	20.9	12.2	10.9	19.7	19.9
Bruchdehnung [%]	0.70	0.82	1.00	0.70	1.05	1.53	1.06	0.96	1.08	1.31
m₀ [g]	0.1414	0.1405	0.1470	0.1414	0.1508	0.1490	0.1327	0.1439	0.1536	0.1542
m_{behandelt} [g]	0.1965	0.1906	0.2010	0.1972	0.2022	0.1859	0.1855	0.1845	0.1956	0.1931
m_{trocken} [g]	0.1889	0.1838	0.1935	0.1898	0.1946	0.1799	0.1799	n. b.	0.1911	0.1864

6.3.2.18 Behandlung 18

1.0 g getrockneter Zellstoff und 1.0 g getrocknete mikrokristalline Cellulose werden innerhalb von 24 h bei 80 °C in 18 g BmimCl gelöst. Anschließend werden 80 g DMA in Schritten von 10 g zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt. 4 Bogen getrocknetes TP2 werden für 5 min in der Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter 1 Vol.-% EtOH in HMDO

Experimenteller Teil

(Behandlung 1) bzw. 2 Vol.-% EtOH in HMDO (Behandlung 2) bzw. 3 Vol.-% EtOH in HMDO (Behandlung 3) bzw. 4 Vol.-% EtOH in HMDO (Behandlung 4) gelagert. Die Bögen werden entnommen und der Chloridgehalt der Regenerierungslösungen per Extraktion bestimmt.

	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3	Behandlung 4
Chloridgehalt	< 15 ppm	43 ppm	124 ppm	157 ppm
Regenerierungslösung				

6.3.2.19 Behandlung 19

2.5 g Viskosefaser 1 und 2.5 g Viskosefaser 2 werden für 90 min bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Nach Abkühlen werden die Fasern mit 45 g BmimCl vermengt und das Gefäß auf 100 °C erhitzt. Es wird so lange gerührt, bis die Lösung homogen ist. Man lässt auf 80 °C abkühlen. Anschließend werden unter Rühren 200 g DMA in Portionen von 10 g zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Je zwei Bogen TP2 entsäuert (e.) und nicht entsäuert (n. e.) werden vorgetrocknet. Anschließend werden die Bogen bei Raumtemperatur für 5 min in die vorbereitete Lösung getaucht und überschüssige Lösung mit einem Glasstab abgestreift. Je ein Bogen entsäuert und nicht entsäuert wird in DMA für 1 min gespült, für 72 h unter HMDO gelagert und schließlich im Trockenschrank bei 60 °C für 48 h getrocknet (a). Parallel wird je ein Bogen entsäuert und nicht entsäuert ohne Spülung für 72 h unter HMDO gelagert und anschließend für 48 h im Trockenschrank getrocknet (b). Ein Bogen wird im Nachgang separat entsäuert und analysiert. Die Massenänderung wird jeweils bezogen auf das gleichgewichtsfeuchte Papier vor und nach der Behandlung bestimmt.

Experimenteller Teil

	(a)		(b)		n. e. dann (a), dann e.
	e.	n. e.	e.	n. e.	
Massenänderung [%]	+ 12	+ 17	+ 26	+33	
pH-Wert	7.85	4.23	7.71	4.17	6.91
Bruchkraft [N]	34.9 ± 3.7	27.8 ± 1.2	21.4 ± 3.5	21.6 ± 1.9	27.4 ± 1.3
Bruchdehnung [%]	0.84 ± 0.11	1.11 ± 0.09	0.80 ± 0.14	1.31 ± 0.04	1.21 ± 0.14
Chloridgehalt Kaltextrakt [ppm]			182	186	
ΔE^*	1.70	1.69	7.96	8.99	10.0

6.3.2.20 Behandlung 20

45 g BmimCl werden in 200 g DMA gelöst. Je zwei Bogen TP2 entsäuert (e.) und nicht entsäuert (n. e.) werden vorgetrocknet. Anschließend werden die Bogen bei Raumtemperatur für 5 min in die vorbereitete Lösung getaucht. Je ein Bogen entsäuert und nicht entsäuert wird in DMA für 1 min gespült, für 72 h unter HMDO gelagert und schließlich im Trockenschrank bei 60 °C für 48 h getrocknet (a). Parallel wird je ein Bogen entsäuert und nicht entsäuert ohne Spülung für 72 h unter HMDO gelagert und anschließend für 48 h im Trockenschrank getrocknet (b). Die Massenänderung wird jeweils bezogen auf das Gleichgewichtsfeuchte Papier vor und nach der Behandlung bestimmt.

	(a)		(b)	
	e.	n. e.	e.	n. e.
Massenänderung [%]	+ 2.5	+ 5.7	+ 20	+ 20
pH-Wert	7.95	4.25	7.61	4.15
Bruchkraft [N]	26.0 ± 8.4 N	28.1 ± 3.9 N	17.3 ± 1.6 N	17.1 ± 0.59 N
Bruchdehnung [%]	0.50 ± 0.18 %	0.87 ± 0.12 %	1.01 ± 0.06 %	1.10 ± 0.06 %
Chloridgehalt Kaltextrakt [ppm]			185 ppm	187 ppm
ΔE^*	0.70	1.46	2.47	3.63

Experimenteller Teil

6.3.2.21 Behandlung 21

5.0 g getrocknete Maisstärke werden mit 45 g BmimCl für 1 h auf 100 °C erhitzt und unter Rühren mit 200 g DMA verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Je ein Bogen entsäuertes (e.) und nicht entsäuertes (n. e.) getrocknetes TP2 wird gewogen und für 5 min in der Lösung getränkt, für 1 min in DMA gespült, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnahme werden die Bögen für 48 h im Trockenschrank getrocknet, auf Raumbedingungen konditioniert und erneut gewogen. Die Bögen werden vermessen und der entsäuerte Bogen zusammen mit einem Referenzpapier für 24 Tage gealtert und daraus eine Farbdifferenz bestimmt. Der nicht entsäuerte Bogen wird nachentsäuert und vermessen.

	e.	n. e.
Bruchkraft	31.9 ± 1.15 N	24.7 ± 1.24 N
Bruchdehnung	0.74 ± 0.07 %	1.24 ± 0.07 %
Chloridgehalt Papier	19 ppm	40 ppm
m₀	2.732 g	2.865 g
m_{behandelt}	3.000 g	3.280 g
Bruchkraft nach Alterung	32.3 ± 1.0 N	-
Bruchdehnung nach Alterung	0.66 ± 0.03 %	-
ΔE* nach Alterung	6.79	-
Kaltextrakt-pH-Wert nach Alterung	6.50	-
Kaltextrakt-pH-Wert nach Entsäuerung	-	8.95
ΔE* nach Entsäuerung	-	6.05
Bruchkraft nach Entsäuerung	-	35.5 ± 2.8 N
Bruchdehnung nach Entsäuerung	-	0.86 ± 0.10 %

6.3.2.22 Behandlung 22

5.0 g Polyvinylalkohol werden mit 45 g BmimCl für 24 h auf 80 °C erhitzt und unter Rühren langsam mit 200 g DMA verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Je ein Bogen entsäuertes (e.) und nicht entsäuertes (n. e.) getrocknetes TP2 wird gewogen und für 5 min in der Lösung getränkt, für 1 min in DMA gespült, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach

Experimenteller Teil

Entnahme werden die Bögen für 48 h im Trockenschrank getrocknet, auf Raumbedingungen konditioniert und erneut gewogen. Die Bögen werden vermessen und der entsäuerte Bogen zusammen mit einem Referenzpapier für 24 Tage gealtert und daraus eine Farbdifferenz bestimmt. Der nicht entsäuerte Bogen wird nachentsäuert und vermessen.

	e.	n. e.
Bruchkraft	34.9 ± 2.7 N	26.0 ± 2.0 N
Bruchdehnung	0.87 ± 0.12 %	0.99 ± 0.12 %
Chloridgehalt Papier	16 ppm	28 ppm
m₀	2.850 g	2.760 g
m_{behandelt}	3.010 g	3.065 g
Bruchkraft nach Alterung	36.5 ± 1.4 N	-
Bruchdehnung nach Alterung	0.71 ± 0.04 N	-
ΔE* nach Alterung	6.58	-
Kaltextrakt-pH-Wert nach Alterung	6.60	-
Kaltextrakt-pH-Wert nach Entsäuerung	-	8.80
ΔE* nach Entsäuerung	-	7.75
Bruchkraft nach Entsäuerung	-	35.0 ± 1.1 N
Bruchdehnung nach Entsäuerung	-	0.93 ± 0.04 %

6.3.2.23 Behandlung 23

6.0 g getrocknetes Chitin werden mit 104 g BmimCl für 24 h auf 100 °C erhitzt und unter Rühren langsam mit 40 g DMA verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Je ein Bogen entsäuertes (e.) und nicht entsäuertes (n. e.) getrocknetes TP2 wird gewogen und für 5 min in der Lösung getränkt, für 1 min in DMA gespült, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnahme werden die Bögen für 48 h im Trockenschrank getrocknet, auf Raumbedingungen konditioniert, erneut gewogen und vermessen.

Experimenteller Teil

	e.	n. e.
Bruchkraft	25.7 ± 2.2 N	15.6 ± 1.2 N
Bruchdehnung	1.12 ± 0.12 %	0.93 ± 0.19 %
Chloridgehalt Papier	64 ppm	55 ppm
m₀	2.835 g	2.830 g
m_{behandelt}	3.350 g	3.680 g
Kaltextrakt-pH-Wert	7.40	4.19
ΔE* nach Entsäuerung	2.20	4.00

6.3.2.24 Behandlung 24

2.50 g getrocknete Viskose 1 und 2.50 g getrocknete Viskosefaser 2 werden in 45.0 g BmimCl bei 80 °C in 20 h gelöst. Nach Abkühlen verdünnt man langsam mit 200 g DMA und lässt bei Raumtemperatur rühren, bis man eine klare Lösung erhält.

Je ein Bogen entsäuertes (e,) bzw. nicht entsäuertes (n. e.), getrocknetes TP2 wird für 5 min in der vorbereiteten Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift und für 1 mi in DMA gespült. Anschließend wird das Papier für 72 h unter HMDO gelagert und nach Entnehmen für 24 h im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet (a). Parallel wird je ein halber Bogen getrocknetes, entsäuertes TP2 für 1min, 2 min, 3 min und 4 min getränkt und ansonsten wie oben beschrieben verfahren (b).

	(a)		(b)			
	e.	n. e.	1 min	2 min	3 min	4 min
pH-Wert	8.28	4.24				
Bruchkraft [N]	33.0 ± 1.0 N	23.0 ± 1.7 N	35.8 ± 1.1 N	34.1 ± 2.7 N	27.0 ± 1.6 N	27.2 ± 1.7 N
Bruchdehnung [%]	0.96 ± 0.06 %	1.00 ± 0.10 %	0.95 ± 0.06 %	0.92 ± 0.14 %	1.06 ± 0.18	0.98 ± 0.08 %
Chloridgehalt						
Kaltextrakt	44 ppm	53 ppm	27 ppm	36 ppm	44 ppm	52 ppm
[ppm]						
Δ E*	0.67	1.15	1.34	2.43	2.38	2.32

Experimenteller Teil

6.3.2.25 Behandlung 25

0.61 g getrocknetes Chitosan werden mit 30.5 g BmimOAc für 24 h auf 80 °C erhitzt und unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Je ein Bogen entsäuertes (e.) und nicht entsäuertes (n. e.) getrocknetes TP2 wird gewogen und für 5 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMA gespült, über einen Glasstab abgestreift und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnahme werden die Bögen für 48 h im Trockenschrank getrocknet.

	e.	n. e.
Bruchkraft	9.2 ± 0.9 N	6.5 ± 0.5 N
Bruchdehnung	1.77 ± 0.26 %	1.84 ± 0.14 %
Kaltextrakt-pH-Wert	8.45	7.62
ΔE* nach Entsäuerung	13.7	14.2

6.3.2.26 Behandlung 26

20.0 g getrocknete Viskose 1 werden in 48.5 g BmimOAc bei 100 °C innerhalb von 24 h gelöst. Anschließend verdünnt man mit 932 g DMA und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. TP6 wird für 1 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Heft für 24 h im Trockenschrank getrocknet.

	Bruchkraft	Bruchdehnung	Kaltextrakt-pH-Wert
unbehandelt	11.2 ± 0.5 N	1.37 ± 0.06 %	4.95
behandelt	8.6 ± 0.6 N	1.35 ± 0.04 %	5.57

6.3.2.27 Behandlung 27

0.40 g getrocknetes Chitosan werden bei 80 °C innerhalb von 24 h in 19.6 g BmimOAc gelöst (Lösung 1). 20.0 g getrocknete Viskosefaser 1 werden parallel in 48.5 g BmimOAc bei 100 °C innerhalb von 24 h gelöst, anschließend verdünnt man mit 932 g DMA (Lösung 2). Man lässt beide Lösungen auf Raumtemperatur abkühlen. Ein Bogen getrocknetes, entsäuertes TP2 (e.) sowie ein Bogen getrocknetes, nicht entsäuertes TP2 (n. e.) werden jeweils in drei Teile geteilt. Je ein Teil e. und n. e. wird für 1 min in Lösung 1 getränkt, für 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert

Experimenteller Teil

(Behandlung 1) bzw. für 1 min in Lösung 2 getränkt, für 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert (Behandlung 2) bzw. für 1 min in BmimOAc getränkt, für 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert (Behandlung 3). Alle Papiere werden nach Entnahme für 24 h im Trockenschrank getrocknet.

Kaltextrakt-pH-Wert	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3
e.	8.44	8.33	8.24
n. e.	6.54	5.28	4.77

6.3.2.28 Behandlung 28

9.0 g getrocknete Viskose 1 und 3.0 g getrockneter Polyvinylalkohol werden innerhalb von 1 h bei 100 °C in 37 g BmimOAc gelöst. Anschließend werden 551 g DMA zugegeben und die Lösung bei 80 °C und über Nacht gerührt. Ein getrocknetes 20-seitiges Heft TP5 wird für 2 min in der Lösung getränkt, für 1 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Heft im Trockenschrank bei 60 °C für 24 h getrocknet. Es werden vom Deckblatt (P1), vom Innenfalzblatt (P2) und von einem Blatt in der Mitte (P3) je 5 Probenstreifen vermessen. Nach 6 Monaten natürlicher Alterung wird die Messung wiederholt.

	Kaltextrakt-pH-Wert Referenz	Kaltextrakt-pH-Wert behandelt	Kaltextrakt-pH-Wert Referenz gealtert	Kaltextrakt-pH-Wert behandelt, gealtert
P1	5.02	7.29	4.85	7.73
P2	4.77	6.67	4.86	6.47
P3	4.76	6.89	4.87	6.16

An P1 wird eine mechanische Analyse vorgenommen.

	Bruchkraft	Bruchdehnung
Referenz P1	33.8 ± 1.0 N	1.00 ± 0.03 %
behandelt P1	24.8 ± 1.7 N	1.06 ± 0.09 %

Experimenteller Teil

6.3.2.29 Behandlung 29

Es werden Lösungen von 6 Gew.-% BmimOAc in DMA (Lösung 1) und von 6 Gew.-% BmimCl in DMA (Lösung 2) hergestellt. Je ein Bogen TP2 wird für 1 min in der jeweiligen Lösung getränkt, für 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert (Behandlung 1 bzw. Behandlung 2). Parallel wird ein Bogen TP2 für 1.5 min in DMA getränkt und für 72 h unter HMDO gelagert (Behandlung 3). Ebenso wird ein Bogen TP2 für 72 h unter HMDO gelagert. (Behandlung 4). Alle Bogen werden anschließend für 24 h im Trockenschrank getrocknet. Ein Bogen wird lediglich auf Prüfklima konditioniert (Behandlung 5).

	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3	Behandlung 4	Behandlung 5
Feuchte	5.62 %	6.09 %	7.82 %	4.52 %	4.49 %
Kaltextrakt-pH-Wert	4.97	4.94	5.56	4.69	4.48

6.3.2.30 Behandlung 30

1.30 g getrocknete Viskose 1 werden bei 90 °C innerhalb von 24 h in 11.4 g BmimOAc gelöst und die Lösung mit 52.3 g DMA verdünnt. Man lässt unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen und erhält eine homogene, klare Lösung. Ein Bogen getrocknetes TP5 wird für 1 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier für 24 h im Trockenschrank getrocknet.

	Bruchkraft	Bruchdehnung	ΔE^*	Wassergehalt	Kaltextrakt-pH-Wert	Masse
Referenz	23.1 ± 2.4 N	0.76 ± 0.20 %	-	6.2 %	4.57	3.147 g
behandelt	28.2 ± 2.6 N	0.85 ± 0.07 %	1.34	4.2 %	6.54	3.399 g

6.3.2.31 Behandlung 31

2.5 g getrocknete mikrokristalline Cellulose werden bei 80 °C innerhalb von 20 h unter Rühren in 20.6 g BmimCl gelöst und nach Abkühlen mit 100 g DMA unter Rühren verdünnt (Lösung 1). Parallel werden 2.5 g getrocknete mikrokristalline Cellulose unter identischen Bedingungen in 20.6 g BmimOAc gelöst und mit 100 g DMA verdünnt (Lösung 2). Anschließend wird je ein halber Bogen

Experimenteller Teil

getrocknetes TP5 für 1 min in der jeweiligen Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift, für 1 min in DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier für 24 h im Trockenschrank getrocknet (Behandlung 1 und Behandlung 2). Der jeweils übrige halbe Restbogen wird nur für 1 min in DMA getränkt und unter HMDO gelagert und ebenso getrocknet (Blindversuch 1 und Blindversuch 2).

	Behandlung 1	Blindversuch 1	Behandlung 2	Blindversuch 2
Bruchkraft	19.5 ± 3.3 N	20.2 ± 2.6 N	19.5 ± 2.5 N	20.0 ± 2.6 N
Bruchdehnung	0.84 ± 2.1 %	0.78 ± 0.17 %	1.04 ± 0.20 %	0.71 ± 0.10 %

6.3.2.32 Behandlung 32

7.50 g getrocknete α -Cellulose wird bei 80 °C innerhalb von 15 min in einem Gemisch von 30.0 g BmimOAc und 240 g DMSO gelöst. Man erhält eine klare, homogene Lösung. Anschließend wird die Lösung mit 500 mL MeOH versetzt und für 1 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Nutsche abgesaugt und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 4.85 g (88 %) der eingesetzten Cellulose mit einem Wassergehalt von 5.3 %. Das Filtrat wird *in vacuo* eingengt und man erhält 334.4 g eines Rückstandes mit einem Wassergehalt von 0.27 %.

6.3.2.33 Behandlung 33

0.4 g getrocknete α -Cellulose werden bei 90 °C in 20 g BmimHCO₃ gerührt. Nach 1 h reduziert man die Temperatur auf 80 °C und lässt für 20 h weiterrühren. Die α -Cellulose liegt unverändert vor, eine Auflösung ist nicht feststellbar.

6.3.2.34 Behandlung 34

0.50 g getrocknete α -Cellulose werden bei 80 °C innerhalb von 24 h in einem Gemisch von 5.0 mL BmimOAc und 47.5 mL DMSO gelöst. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Im Programm „Archiv“ entsäuerte (e.) und nicht entsäuerte (n. e.) Bögen von getrocknetem TP6 werden für 5 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMSO gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach

Experimenteller Teil

Entnahme werden die Papiere für 24 h im Trockenschrank getrocknet und z. T. im Programm „Archiv“ entsäuert und für 24 d gealtert. Es wurden je 6 Streifen vermessen. Bei der mechanischen Messung von Behandlung 5 und 6 konnte jeweils nur ein Wert gemessen werden.

Bearbeitungsreihenfolge →	Behandlung	Entsäuerung	Alterung	Kaltextrakt-pH-Wert	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung
Referenz 1				4.04	26.7 ± 1.8 N	0.59 ± 0.05 %
Referenz 2			x	4.16	0.0	0.0
Behandlung 1	x			7.44	22.8 ± 1.1 N	1.01 ± 0.06 %
Behandlung 2	x		x	5.89	4.4 ± 0.5 N	0.10 ± 0.01 %
Behandlung 3		x		6.38	11.7 ± 1.8 N	0.20 ± 0.03 %
Behandlung 4		x	x	5.99	6.1 ± 0.7 N	0.11 ± 0.01 %
Behandlung 5	x	x		8.85	1.5 N	0.03 %
Behandlung 6	x	x	x	7.32	1.3 N	0.03 %

Referenz 2 sowie Behandlung 2, 4 und 6 wurden erneut für 24 d gealtert und der pH-Wert der Papiere bestimmt.

	Referenz 2	Behandlung 2	Behandlung 4	Behandlung 6
Kaltextrakt-pH-Wert	4.31	5.56	5.46	6.25

6.3.2.35 Behandlung 35

Ein Bogen getrocknetes TP5 wird in einem Gemisch von 20 g BmimHCO₃ und 160 g DMSO für 1 min (Behandlung 1), bzw. 5 min (Behandlung 2) bzw. 10 min (Behandlung 3) bzw. 56 h (Behandlung 4) getränkt, für je 0.5 min in DMSO gespült, mit einer Gummirolle abgequetscht und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier auf der Trockenpresse getrocknet und z.T. für 24 d gealtert. Die Bögen werden halbiert und eine Hälfte für je 24 d gealtert. Von Behandlung 1 werden pH-Werte vor und nach Alterung bestimmt.

Experimenteller Teil

	Behandlung 1 gealtert	Behandlung 1 nicht gealtert
Kaltextrakt-pH-Wert	6.75	8.08

6.3.2.36 Behandlung 36

16.0 g getrocknete α - Cellulose werden innerhalb von 2 h bei 80 °C in einem Gemisch von 91.7 g BmimOAc und 500 g DMSO gelöst. Anschließend werden weitere 200 mL DMSO zugegeben und die Lösung zunächst für 30 min bei 80 °C und weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ein getrocknetes 20-seitiges Heft TP5 wird für 1 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMSO gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Heft auf der Trockenpresse bei 50 °C getrocknet. Es werden vom Deckblatt (P1), von einem Blatt in der Mitte (P2) und vom Innenfalzblatt (P3) je 5 Probenstreifen vermessen. Als Referenz werden je 5 Probestreifen aus einem vergleichbaren Heft herangezogen.

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
Referenz Mittelwert	3.5 ± 0.6 N	0.16 ± 0.03 %	4.70
P1	9.3 ± 1.1 N	0.52 ± 0.11 %	5.99
P2	8.1 ± 2.2 N	0.49 ± 0.21 %	5.50
P3	9.4 ± 2.1 N	0.63 ± 0.26 %	5.66

6.3.2.37 Behandlung 37

16.0 g getrocknete α - Cellulose werden innerhalb von 2 h bei 80 °C in einem Gemisch von 91.7 g BmimOAc und 500 g DMSO gelöst. Anschließend werden weitere 200 mL DMSO zugegeben und die Lösung zunächst für 30 min bei 80 °C und weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in 700 g DMSO eingerührt. Ein getrocknetes 20-seitiges Heft TP5 wird für 1 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMSO gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Heft auf der Trockenpresse bei 50 °C getrocknet. Es werden vom Deckblatt (P1), von einem Blatt in der Mitte (P2) und vom Innenfalzblatt (P3) je 5 Probenstreifen vermessen. Als Referenz werden je 5 Probestreifen aus einem vergleichbaren Heft herangezogen.

Experimenteller Teil

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
Referenz Mittelwert	3.5 ± 0.6 N	0.16 ± 0.03 %	4.70
P1	9.3 ± 2.5 N	0.61 ± 0.23 %	5.03
P2	8.7 ± 2.4 N	0.61 ± 0.28 %	4.80
P3	10.2 ± 1.7 N	0.74 ± 0.21 %	4.73

6.3.2.38 Behandlung 38

25.0 g mikrokristalline Cellulose werden in einem Gemisch von 168.8 g (2.81 mol) Ethylendiamin und 62.5 mL Wasser für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird abgesaugt und der Filtrückstand mit 3 x 30 mL MeOH gewaschen und im Luftstrom für 24 h getrocknet. 0.53 g der so vorbereiteten Cellulose III werden mit 0.008 g (0.014 mmol) 5([4,6-dichlorotriazin-2-yl]amino)fluorescein)-hydrochlorid in 50 mL einer 0.2 M Natronlauge in der Dunkelheit bei RT für 72 h gerührt. Es wird abgesaugt und der Filtrückstand mit VE-Wasser gewaschen, bis das Eluat konstant pH 7 aufweist. Der Feststoff wird im Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 0.27 g eines leicht gelblichen, feinpulvrigen Feststoffes. Die gewonnene Cellulose III wird mit 2.7 g BmimOAc in 10.5 g DMSO innerhalb von 30 min bei 90 °C gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein Bogen getrocknetes TP5 für 1 min in der Lösung getränkt, 0.5 min in DMSO gespült und für 48 h unter HMDO gelagert (Behandlung I a). Ein zweiter ebenso behandelter Bogen wird abweichend unter 1 Vol.-% EtOH in HMDO für 48 h gelagert (Behandlung I b). Die Lösung wird anschließend mit 13.5 g DMSO verdünnt und ein Bogen getrocknetes TP5 für 1 min darin getränkt, 0.5 min in DMSO gespült und für 48 h unter HMDO gelagert (Behandlung II a). Ein zweiter ebenso behandelter Bogen wird abweichend unter 1 Vol.-% EtOH in HMDO gelagert (Behandlung II b). Alle Bögen werden nach Entnahme für 48 h im Trockenschrank getrocknet.

Von den getrockneten Bögen werden mit einem handelsüblichen Klebestreifen (Tesafilm®) durch wiederholtes Aufkleben und nachfolgendes Abziehen Schichten abgenommen, bis das Papier an der bearbeiteten Stelle vollständig delaminert ist. Von allen abgenommenen Schichten werden unter dem Fluoreszenzmikroskop fotografische Aufnahmen angefertigt (s. Anhang).

Experimenteller Teil

6.3.2.39 Behandlung 39

Je 1.0 g getrocknete Viskose 1 wird bei 100 °C in je 10 g BmimCl gelöst und anschließend je 90 g DMSO (Lösung 1) bzw. 90 g DMA (Lösung 2) zugegeben. man lässt jeweils über Nacht bei 80 °C rühren. Je ein Bogen getrocknetes TP5 wird für 1 min in der jeweiligen Lösung getränkt, für 0.5 min in DMSO bzw. DMA gespült und für 72 h unter HMDO gelagert (Behandlung 1 bzw. Behandlung 2). Die Lösungen besitzen jeweils eine kinematische Viskosität von 28 mPa s. Nach Entnehmen wird der Bogen jeweils für 24 h bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet. Parallel wird je ein Bogen TP5 in einer Lösung von 10 g BmimCl in 90 g DMSO (Blindversuch 1) bzw. 90 g DMA (Blindversuch 2) für 1.5 min getränkt und für 72 h unter HMDO gelagert. Die Bögen werden nach Entnehmen für 24 h im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet. Ebenso wird je ein Bogen in DMSO (Lösemittel 1) bzw. DMA (Lösemittel 2) für 1.5 min getränkt und für 72 h unter HMDO gelagert. Die Bögen werden nach Entnehmen für 24 h im Trockenschrank getrocknet.

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
Behandlung 1	8.1 ± 0.9 N	0.55 ± 0.10 %	4.25
Blindversuch 1	5.0 ± 1.6 N	0.65 ± 0.12 %	4.26
Lösemittel 1	5.9 ± 1.1 N	0.59 ± 0.20 %	4.29

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
Behandlung 2	7.1 ± 1.2 N	0.52 ± 0.11 %	4.38
Blindversuch 2	5.8 ± 1.0 N	0.60 ± 0.12 %	4.35
Lösemittel 2	6.1 ± 1.5 N	0.59 ± 0.20 %	4.31

6.3.2.40 Behandlung 40

5.0 g getrocknete Viskosefaser 1 wird innerhalb von 6 h bei 80 °C in 35 g BmimCl gelöst und die Lösung bei 80 °C mit 60 g DMSO verdünnt. Man rührt über Nacht und erhält eine klare Lösung. Ein Bogen getrocknetes TP5 wird für 1 min in der Lösung getränkt, für 0.5 min in DMSO gespült und anschließend für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier im Trockenschrank für 8 h getrocknet.

Experimenteller Teil

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
nach Behandlung	6.4 ± 4.6 N	1.3 ± 1.5 %	4.48
nach Alterung 24 d	4.1 ± 0.3 N	0.5 ± 0.1 %	4.51

6.3.2.41 Behandlung 41

12 g getrocknete Viskose 1 werden innerhalb 1 h bei 80 °C in einem Gemisch von 70 g BmimOAc und 1100 g DMSO gelöst. TP4 wird horizontal in zwei Hälften geteilt und eine Hälfte für 3 d über Orangegel im Exsikkator getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Buch für 5 min in der vorbereiteten Lösung getränkt, für 1 min in DMSO gespült und anschließend für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das halbierte Buch für 3 d im Trockenschrank getrocknet. Es werden vom Deckblatt (P1), vom einem Blatt in der Mitte (P2) und vom Innenfalzblatt (P3) je 10 Probenstreifen vermessen.

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
P1 - Referenz	1.5 ± 2.4 N	0.06 ± 0.10 %	7.93
P2 - Referenz	1.0 ± 2.0 N	0.04 ± 0.08	7.97
P3 - Referenz	3.5 ± 4.0 N	1.0 ± 0.3 %	7.98

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
P1	3.1 ± 3.3 N	0.30 ± 0.34 %	8.31
P2	3.5 ± 2.4 N	1.35 ± 1.10 %	7.68
P3	1.4 ± 1.1 N	0.26 ± 0.24 %	8.65

6.3.2.42 Behandlung 42

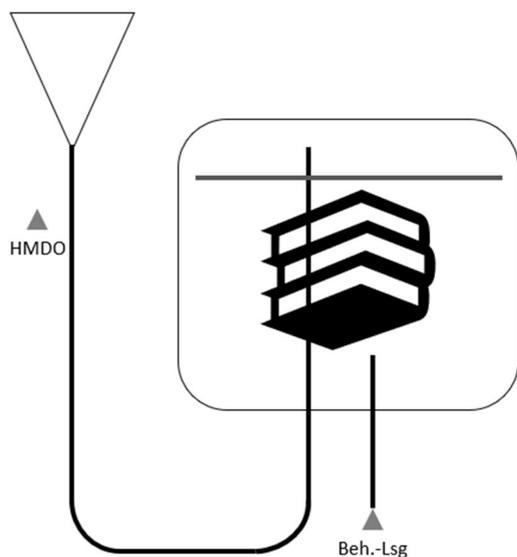
12 g getrocknete Viskose 1 werden innerhalb 1 h bei 80 °C in einem Gemisch von 70 g BmimOAc und 1100 g DMSO gelöst. Ein Streifen TP5 wird für 72 h über Orangegel in einem evakuierten Tropftrichter stehend getrocknet. Das Orangegel wird im trockenen Stickstoffstrom entnommen und der Tropftrichter mit HMDO geflutet. Anschließend wird die Lösung von unten zugeführt, wobei das verdrängte HMDO in einem Ausgleichsgefäß aufgefangen wird. Die Lösung wird wieder abgelassen, dabei wird das im Ausgleichsgefäß befindlich HMDO nachgezogen, so dass nach

Experimenteller Teil

vollständigem Ablassen der Lösung das Papier wieder mit HMDO geflutet ist. Nach 72 h wird das HMDO nach unten abgelassen, der Streifen entnommen und für 1 h im Trockenschrank getrocknet.

Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung
12.4 N	2.7 %

6.3.2.43 Behandlung 43



12 g getrocknete Viskose 1 werden innerhalb 1 h bei 80 °C in einem Gemisch von 70 g BmimOAc und 1100 g DMSO gelöst. TP11 wird im Hochformat stehend horizontal halbiert und die obere Hälfte im Exsikkator über Orangegel für 72 h getrocknet. Anschließend wird die Buchhälfte im Exsikkator für 72 h mit HMDO geflutet, der Exsikkator um 180 ° gedreht und die Lösung von unten zugeführt. Das verdrängte HMDO wird über ein Überlaufrohr, das sich 3 cm oberhalb der Buchkante befindet in ein Ausgleichsgefäß entnommen.

Nach 5 min wird die Lösung wieder abgelassen, das HMDO aus dem Ausgleichsgefäß nachgezogen und nach 72 h wieder abgelassen. Die Buchhälfte wird entnommen und nach Abtropfen auf einem Filtervlies für 72 h über Orangegel im Exsikkator getrocknet. Proben werden aus dem Umschlagblatt (P1), aus einem Blatt zwischen Innenfalz und Umschlagblatt (P2) und aus dem Innenfalz (P3) entnommen.

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
P1 - Referenz	3.4 ± 4.1 N	0.20 ± 0.24 %	4.93
P2 - Referenz	7.2 ± 1.7 N	0.49 ± 0.15 %	4.54
P3 - Referenz	5.0 ± 2.9 N	0.40 ± 0.23 %	4.49

Experimenteller Teil

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
P1	5.0 ± 1.0 N	1.94 ± 0.66 %	6.24
P2	3.8 ± 2.3 N	1.95 ± 1.02 %	6.14
P3	2.9 ± 2.4 N	1.36 ± 1.11 %	6.02

6.3.2.44 Behandlung 44

3.27 g getrocknete Viskosefaser 1 werden innerhalb von 3 h bei 80 °C in einem Gemisch von 19.1 g BmimOAc und 300 g DMSO gelöst. Ein Bogen getrocknetes TP2 wird für 1 min in der Lösung getränkt, über einen Glasstab abgestreift, für 0.5 min in DMSO gespült und für 72 h unter HMDO gelagert. Nach Entnehmen wird das Papier im Trockenschrank für 24 h getrocknet.

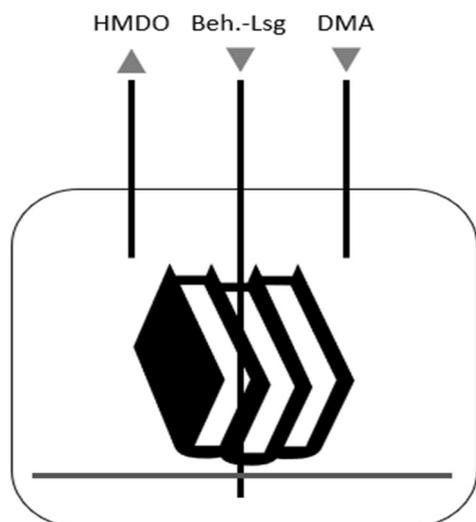
	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert	ΔE*
Referenz	4.2 ± 4.4 N	0.12 ± 0.13 %	4.24	-
behandelt	7.4 ± 2.5 N	0.48 ± 0.18 %	6.30	7.31

6.3.2.45 Behandlung 45

2.50 g getrocknete Viskosefaser 1 und 2.50 g getrocknete Viskosefaser 2 werden in 45.0 g BmimCl bei 80 °C in 20 h gelöst. Nach Abkühlen verdünnt man langsam mit 200 g DMA und lässt bei Raumtemperatur rühren, bis man eine klare Lösung erhält. Je 2 mL Lösung wird mit einem Pinsel sowohl auf abgewittertes als auch frisch gehobeltes Fichtenholz aufgetragen. Die Holzstücke werden kurz in Wasser getaucht und im Trockenschrank bei 60 °C für 24 h getrocknet. Man erhält transparent oberflächengeglättetes Holz.

Experimenteller Teil

6.3.2.46 Behandlung 46



24 g getrocknete Viskose 1 werden bei 80 °C innerhalb von 15 min in einem Gemisch von 120 g BmimOAc und 2300 g DMSO gelöst. TP7 wird für 72 h über Orangegel im Exsikkator getrocknet. Das Orangegel wird im Stickstoffstrom entnommen und das Buch im verschlossenen Exsikkator für 48 h mit HMDO geflutet. Die vorbereitete Lösung wird über ein Tauchrohr von unten zugeführt und das überlaufende HMDO entnommen.

Nach 5 min wird die Lösung innerhalb von 3 min mit DMA verdrängt und das Buch für 72 h mit HMDO geflutet. Das Buch wird entnommen und nach Abtropfen auf einem Filtervlies für 5 h im Trockenschrank und weiterhin 4 d über Orangegel im Exsikkator getrocknet. Proben werden aus dem Umschlagblatt (P1), aus einem Blatt zwischen Innenfalz und Umschlagblatt (P2) und aus dem Innenfalz (P3) entnommen.

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert
P1 - Referenz	3.4 ± 4.1 N	0.20 ± 0.24 %	4.93
P2 - Referenz	7.2 ± 1.7 N	0.49 ± 0.15 %	4.54
P3 - Referenz	5.0 ± 2.9 N	0.40 ± 0.23 %	4.49

	Bruchkraft nach Falzung	Bruchdehnung nach Falzung	Kaltextrakt-pH-Wert	ΔE*
P1	8.2 ± 3.1 N	0.92 ± 0.20 %	5.33	4.44
P2	5.1 ± 1.1 N	0.67 ± 0.23 %	5.62	1.00
P3	7.0 ± 1.5 N	1.00 ± 0.40 %	5.61	0.88

Experimenteller Teil

6.3.2.47 Behandlung 47

Vorbereitung der Kulturen von *Penicillium chrysogenum* (I), *Aspergillus versicolor* (II), *Penicillium glabrum* (III), *Chaetomium globosum* (IV) und *Cladosporium herbarum* (V):

Die Kulturröhrchen werden steril geöffnet, mit 0.5 mL Wasser gefüllt und der Inhalt für 30 min quellen gelassen. Anschließend wird homogenisiert und die halbe Inhaltsmenge auf Agarplatten ausgestrichen, bei 24 °C inkubiert und nach einer Woche tiefkühlgelagert. Die verbliebene Hälfte wird mit 0.5 mL Wasser verdünnt und über Nacht bei 24 °C inkubiert.

Für den Versuch wird TP5 verwendet, das zum Teil im Dampfsterilisator sterilisiert wird. Es werden verschiedene Fällen unterschieden:

- Vorher behandeltes Rohpapier, danach Beimpfung und Bebrütung (V)
- Beimpfung eines sterilen Papiers, danach Behandlung (N)

Zusätzlich werden Proben zur Kontrolle erstellt:

- Beimpfung eines Rohpapiers und Bebrütung (B)
- unbeimpftes Rohpapier (R1)
- unbeimpftes behandeltes Papier (R2)

Auf Agarplatten werden zwei Fälle unterschieden:

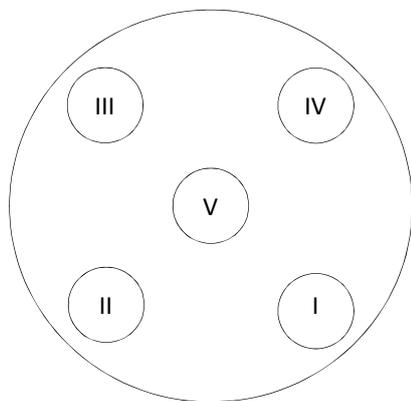
- Beimpfung der Platte und Auftropfen der Behandlungslösung am selben Ort (+IL)
- beschichten der Platte mit Behandlungslösung und Beimpfung (IL-P)
- Beimpfung einer Platte (P-B)
- Platte wie geliefert (NEG)

Von den Spezies B, N und V werden je drei Papiere angefertigt. Folgende Suspensionsmengen werden im Einzelnen aufgebracht:

V	N	B	+ IL	IL-P	P-B
2 µL	2 µL	1 µL	2 µL	2.5 µL	1 µL

Experimenteller Teil

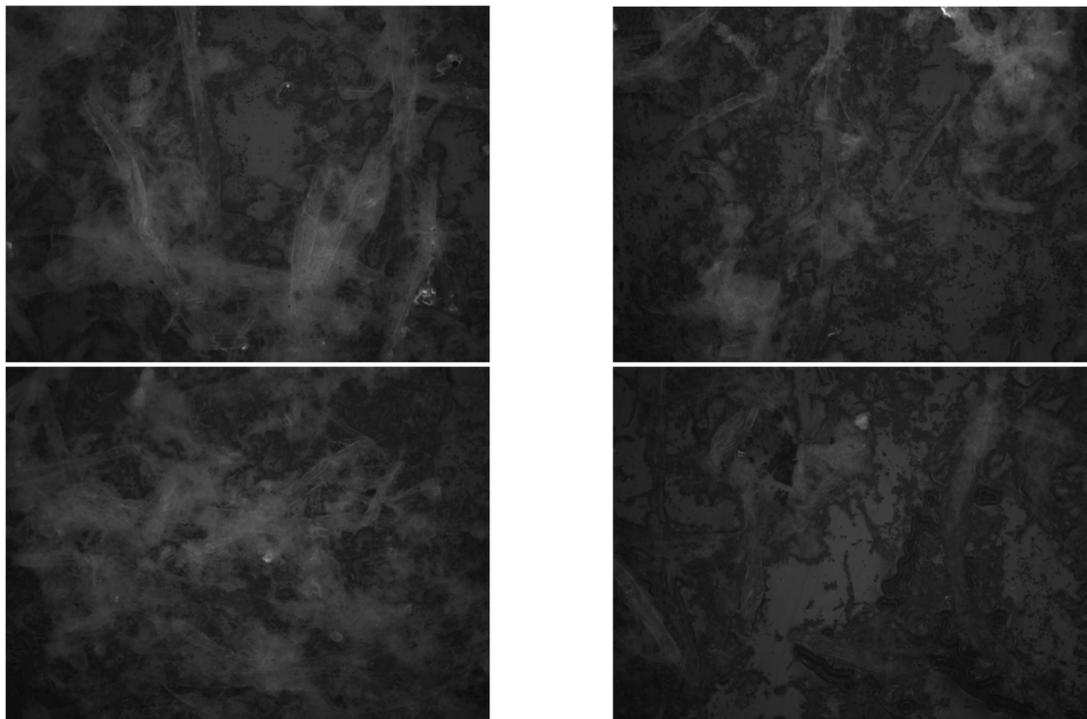
Die beimpften Papiere werden mit der beimpften Seite nach unten auf Agarplatten gelegt, die Platten mit Parafilm® verschlossen und für 10 d bei 24 °C inkubiert. Nach 2 d, 4 d und 10 d werden von den Platten fotografische Aufnahmen angefertigt. Die Belegung der Papiere in den Agarplatten (links) sowie auf den Fotografien ist folgendermaßen:



IL-P	R1	R2	
+IL	B1	B2	B3
P-B	V1	V2	V3
NEG	N1	N2	N3

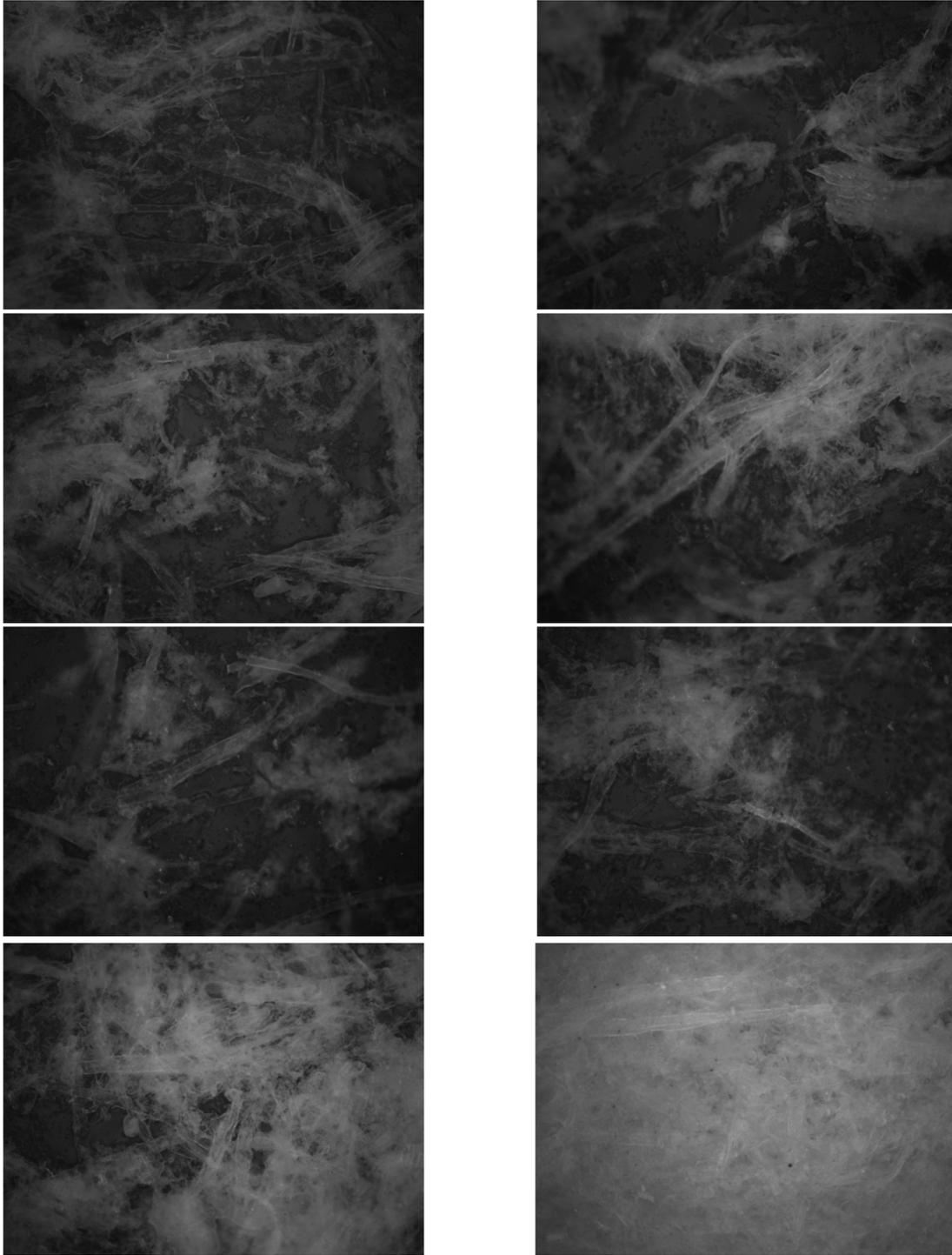
7 Anhang

7.1 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen



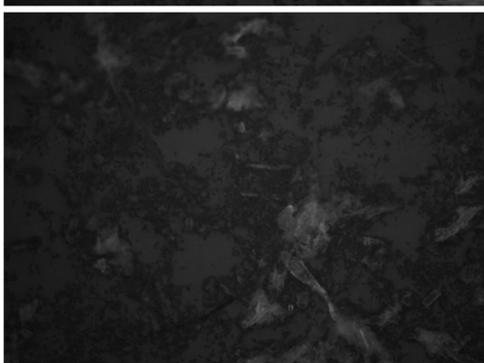
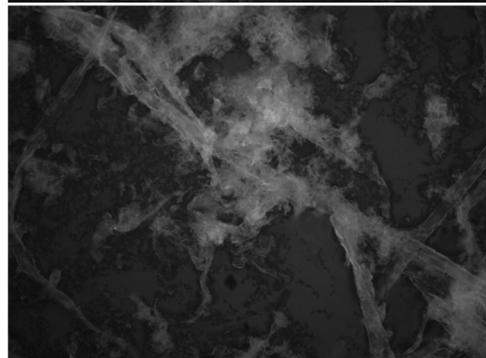
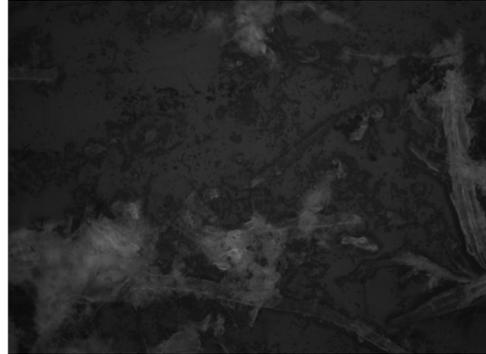
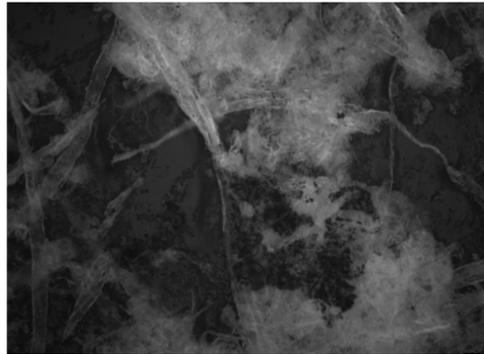
Referenzblatt (II) (Schichten 1 bis 8 von oben links nach unten rechts)

Anhang



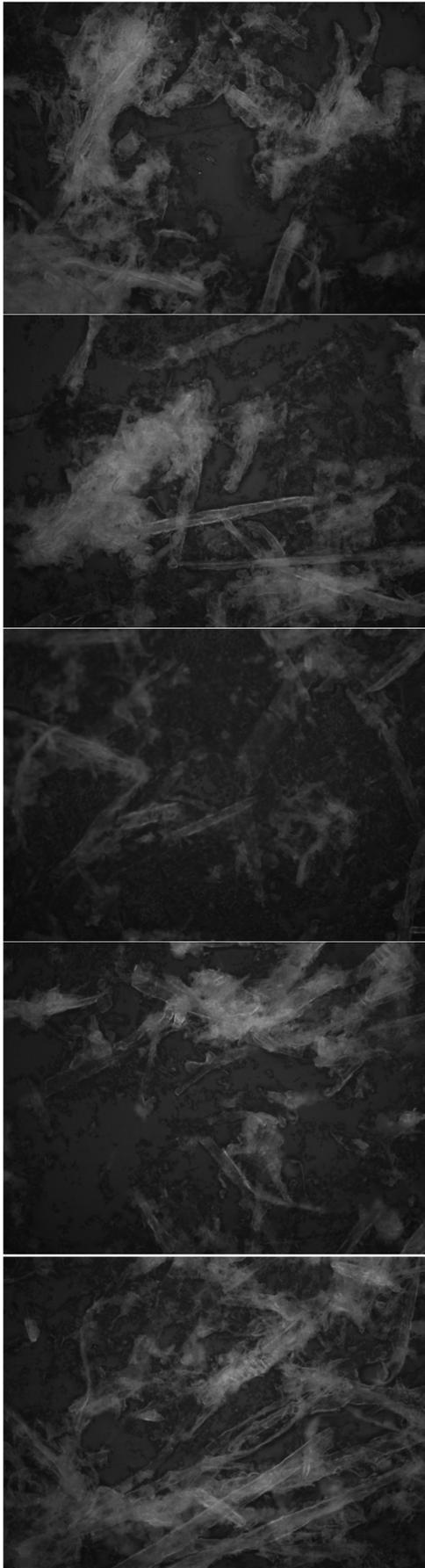
Referenzblatt (I) (Schichten 1,2,3 und 10 von o. l. nach u. r.)

Anhang



Behandlung (I)(a)

Anhang

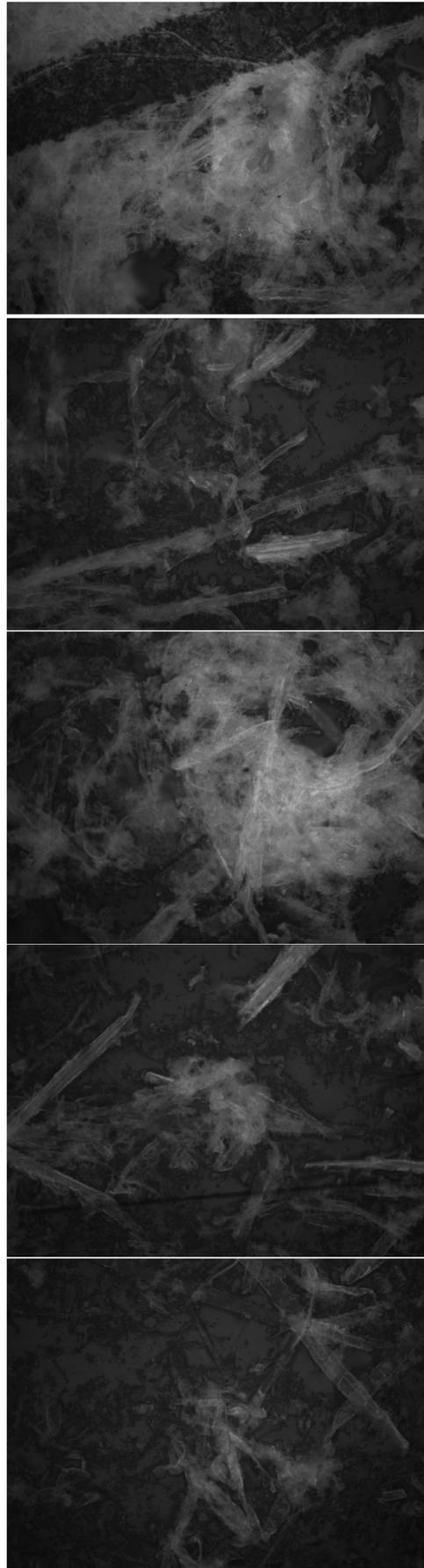


Behandlung (l)(b)

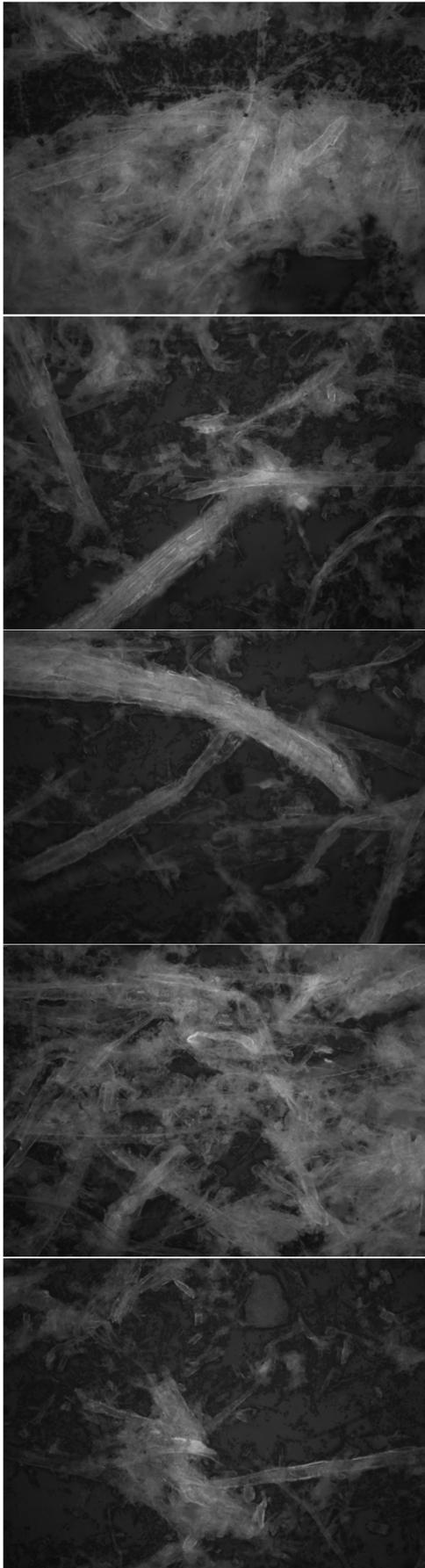
Anhang



Behandlung (II)(a)



Anhang



Behandlung (II)(b)

7.2 Abkürzungsverzeichnis

BmimCl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
BmimOAc	1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat
CBILS	carbonate based ionic liquid synthesis
CFKW	Chlorfluorkohlenwasserstoffe
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO ₂	Dimethylsulfon
DP	degree of polymerization
DTAF	5-([4,6-Dichlortriazin-2-yl]amino)fluorescein
EmimOAc	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HT-IL	High-Temperature Ionic Liquid
HMDO	Hexamethyldisiloxan
IL	Ionic Liquid
IPN	Interpenetrating Polymer Network
IR	Infrarot
MCC	mikrokristalline Cellulose
McltCl	Methylclotrimazoliumchlorid
METE	Magnesium-Titanalkoholat
NIPS	non-solvent-induced phase separation
NMAc	<i>N</i> -Methylacetamid
NMMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
POSS	polyedrische oligomere Silsesquioxane
RT	Raumtemperatur
RT-IL	room-temperature ionic liquid
TCC	tolyl-2,4-diisocyanate crosslinked cellulose
TDI	Tolyl-2,4-diisocyanat
TP	Testpapier
UV	Ultraviolett
ZfB	Zentrum für Bucherhaltung GmbH

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, 10. Auflage, Suhrkamp Verlag, Frankfurt am Main **2015**; S. 70, Z. 26 - 29.
- [2] J. Blechschmidt (Hrsg.), *Taschenbuch der Papiertechnik*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2013**.
- [3] W. Weiß, *Zeittafel zur Papiergeschichte*, Fachbuchverlag, Leipzig, **1983**.
- [4] J. Blechschmidt, *Wochenblatt für Papierfabrikation* **2006**, 10, 569 - 571.
- [5] C. K. Lothar Götsching, *Papier-Lexikon*, Deutscher Betriebswirte-Verlag, Gernsbach, **1999**.
- [6] M. C. Area, H. Cheradame, *BioResources* **2011**, 6, 5307-5337.
- [7] H. Holik, *Handbook of Paper and Board*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] H. Erdtmann, *Svesnk Kem. Tid* **1944**, 56, 2 - 14.
- [9] R. Bohrn, A. Potthast, S. Schiehser, T. Rosenau, H. Sixta, P. Kosma, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 1743-1750.
- [10] N. Terinte, R. Ibbett, K. C. Schuster, *Lenzinger Berichte* **2011**, 89, 118-131.
- [11] R. Bohrn, A. Potthast, T. Rosenau, H. Sixta, P. Kosma, *Synlett* **2005**, 3087-3090.
- [12] Batelle Ingenieurtechnik GmbH "Forschungs- und Entwicklungsarbeiten über alternative Methoden zur Massenentsäuerung von Büchern und Archivalien" Abschlussbericht für die Deutsche Bibliothek, Deutscher Bücherei, Frankfurt am Main **1994**.
- [13] M. Anders, E. Becker, DE 199 216 616, **2000**.
- [14] A. Potthast, K. Ahn, *Cellulose (Dordrecht, Netherlands)* **2017**, 24, 323-332.
- [15] L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, 10. Auflage, Suhrkamp Verlag, Frankfurt am Main **2015**; S. 53, Z. 9 - 10.
- [16] R. D. Smith, US 3 676 055, **1972**.
- [17] D. W. Park, F. R. Hunter, US 19 950 606, **1996**.
- [18] K.-H. Scherer, J. Wittekind, EP 0 582 265, **1993**.
- [19] Rheinmetall AG, *interner Bericht*, **2013**.
- [20] S. Ipert, H. Cheradame, FR 2 825 726, **2001**.
- [21] C. E. Butler, C. C. Mollett, M. L. Burstall, EP 0 218 382, **1986**.

Anhang

- [22] R. S. Wedinger, C. W. Kamiensky, US5 094 888, **1990**.
- [23] H. Schmidt, EP 0 862 671, **1996**.
- [24] A. Stein, W. Wagenknecht, D. Klemm, B. Philipp, *Acta Polymerica* **1992**, 42, 266 - 269.
- [25] M. Anders, K. Bredereck, **DE 10 057 554, 2002**.
- [26] L. Amornkitbamrung, T. Mohan, S. Hribernik, V. Reichel, D. Faivre, A. Gregorova, P. Engel, R. Kargl, V. Ribitsch, *RSC Advances* **2015**, 5, 32950-32961.
- [27] Rheinmetall AG, *interner Bericht*, **2009**.
- [28] L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, 10. Auflage, Suhrkamp Verlag, Frankfurt am Main **2015**; S. 66, Z. 12 - 13.
- [29] M. Paakko, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindstrom, L. A. Berglund, O. Ikkala, *Soft Matter* **2008**, 4, 2492-2499.
- [30] K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 106-126.
- [31] G. A. Vikhoreva, L. S. Gal'braikh, *Fibre Chemistry (Translation of Khimicheskie Volokna)* **1998**, 29, 287-291.
- [32] C. V. Santos, P. M. Tomasula, *Journal of Food Science* **2000**, 65, 227-230.
- [33] T. Heinze, A. Koschella, *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* **2005**, 15, 84-89.
- [34] T. J. Heinze, *Abstracts of Papers, 249th ACS National Meeting & Exposition, Denver, CO, United States, March 22-26, 2015* **2015**.
- [35] ISO 5351/1 "Cellulose in dilute solutions - determination of limiting viscosity number - Part 1: Method in cupri-ethylene-diamine (CED) solution", **1981**.
- [36] J. P. Borges, M. H. Godinho, A. F. Martins, A. C. Trindade, M. N. Belgacem, *Mechanics of Composite Materials (Translation of Mekhanika Kompozitnykh Materialov (Zinatne))* **2001**, 37, 257-264.
- [37] C. L. McCormick, P. A. Callais, B. H. Hutchinson, Jr., *Macromolecules* **1985**, 18, 2394-2401.
- [38] C. Zhang, R. Liu, J. Xiang, H. Kang, Z. Liu, Y. Huang, *Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118, 9507-9514.
- [39] B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, L. Stigsson, B. Lindman, *Cellulose (Dordrecht, Netherlands)* **2012**, 19, 581-587.
- [40] X. Yuan, G. Cheng, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 31592-31607.
- [41] F. Weygand, E. Csendes, *Angewandte Chemie* **1952**, 64, 136.

Anhang

- [42] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4974-4975.
- [43] M. Isik, H. Sardon, D. Mecerreyes, *International Journal of Molecular Sciences* **2014**, *15*, 11922-11940, 11919.
- [44] B. J. C. Duchemin, R. H. Newman, M. P. Staiger, *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1225-1230.
- [45] K. M. Gupta, Z. Hu, J. Jiang, *RSC Advances* **2013**, *3*, 4425-4433.
- [46] G. Mayr, F. Zeppetbauer, T. Zweckmair, D. Bauer, S. Hild, A. Potthast, T. Rosenau, T. Roeder, *Lenzinger Berichte* **2015**, *92*, 53-58.
- [47] H. Harms, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **2003**, *34*, 267-273.
- [48] European Commission *Technology Award for Sustainable Development* **2000**.
- [49] A. Figoli, T. Marino, S. Simone, E. Di Nicolo, X. M. Li, T. He, S. Tornaghi, E. Drioli, *Green Chemistry* **2014**, *16*, 4034-4059.
- [50] R. N. Goldberg, J. Schliesser, A. Mittal, S. R. Decker, A. F. L. O. M. Santos, V. L. S. Freitas, A. Urbas, B. E. Lang, C. Heiss, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, B. F. Woodfield, R. Katahira, W. Wang, D. K. Johnson, *Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *81*, 184-226.
- [51] S.-J. Kim, J. Jang, *Fibers and Polymers* **2013**, *14*, 909-914.
- [52] A. Potthast, T. Rosenau, R. Buchner, T. Roeder, G. Ebner, H. Bruglachner, H. Sixta, P. Kosma, *Cellulose (Dordrecht, Netherlands)* **2002**, *9*, 41-53.
- [53] TAPPI T 231 cm-07 "Zero-span breaking strength of pulp".
- [54] ISO 5626:1993 "Paper-Determination of Folding Endurance".
- [55] DIN 32701 "Information und Dokumentation - Wirksamkeit von Papierentsäuerungsverfahren".
- [56] J. Roehrling, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, A. Borgards, H. Sixta, P. Kosma, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 969-975.
- [57] TAPPI/ANSI T 592 om-14 "Surface pH measurement of paper".
- [58] ISO 6588-1:2012 "Paper, board and pulps -- Determination of pH of aqueous extracts -- Part 1: Cold extraction".
- [59] Westfälische Wilhelms-Universität, *papersave swiss Verfahrenskontrolle* **2012**.
- [60] <http://www.gsk-conservation.de/einzelblattentsaeuerung.htm>, **2015**.
- [61] <http://www.gsk-conservation.de/buchentsaeuerung.htm>, **2015**.

Anhang

- [62] Prof. Dr. Gerhard Winter, *Vorlesung Pharmazeutische Technologie*, **2010**.
- [63] R. S. Mutta, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences* **2014**, 16-18.
- [64] G. Kaur, A. Sharma, B. Banerjee, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 5283-5295.
- [65] A. W. T. King, J. Asikkala, I. Mutikainen, P. Jaervi, I. Kilpelaeinen, *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, 50, 6301-6305, S6301/6301-S6301/6305.
- [66] Z.-J. Chen, H.-W. Xi, K. H. Lim, J.-M. Lee, *Angewandte Chemie, International Edition* **2013**, 52, 13392-13396.
- [67] S. Dorn, F. Wendler, F. Meister, T. Heinze, *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293, 907-913.
- [68] X. Meng, J. Devemy, V. Verney, A. Gautier, P. Husson, J.-M. Andanson, *ChemSusChem* **2017**, 10, 1749-1760.
- [69] A. Xu, Y. Zhang, W. Lu, K. Yao, H. Xu, *Journal of Molecular Liquids* **2014**, 197, 211-214.
- [70] M. Kostag, T. Liebert, O. A. El Seoud, T. Heinze, *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, 34, 1580-1584.
- [71] T. Zhou, L. Chen, Y. Ye, L. Chen, Z. Qi, H. Freund, S. Kai, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 6256-6264.
- [72] J. Yang, J. Li, *Carbohydrate Polymers* **2018**, 181, 264-274.
- [73] siehe "Green Chemistry Award" der Royal Society of Chemistry.
- [74] K. Bittermann, K.-U. Goss, *Chemosphere* **2017**, 183, 410-418.
- [75] C. Zhang, L. Zhu, J. Wang, J. Wang, T. Zhou, Y. Xu, C. Cheng, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, 140, 235-240.
- [76] J. Arning, S. Stolte, A. Boeschen, F. Stock, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chemistry* **2008**, 10, 47-58.
- [77] J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2004**, 58, 396-404.
- [78] X. Dong, Y. Fan, H. Zhang, Y. Zhong, Y. Yang, J. Miao, S. Hua, *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, 86, 155-161.
- [79] C. Zhang, Y. Shao, L. Zhu, J. Wang, J. Wang, Y. Guo, *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2017**, 51, 131-137.
- [80] J.-H. Hwang, H. Park, D. W. Choi, K. T. Nam, K.-M. Lim, *Toxicology in Vitro* **2018**, 46, 194-202.

Anhang

- [81] N. Marangoci, R. Ardeleanu, L. Ursu, C. Ibanescu, M. Danu, M. Pinteala, B. C. Simionescu, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1610-1618, No 1184.
- [82] T. Itoh, H. Hasegawa, K. Nagata, M. Okada, A. Ohsawa, *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 5399-5402.
- [83] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Organic Syntheses* **2003**, *79*, 236-243.
- [84] I. Dinares, C. Garcia de Miguel, A. Ibanez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chemistry* **2009**, *11*, 1507-1510.
- [85] A. Xu, J. Wang, H. Wang, *Green Chemistry* **2010**, *12*, 268-275.
- [86] R. Sescousse, K. A. Le, M. E. Ries, T. Budtova, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 7222-7228.
- [87] N. L. Mai, K. Ahn, Y.-M. Koo, *Process Biochemistry (Oxford, United Kingdom)* **2014**, *49*, 872-881.
- [88] R. Valentine, M. E. Hurtt, S. R. Frame, G. L. Kennedy, Jr., *Inhalation Toxicology* **1997**, *9*, 141-156.
- [89] G. L. Kennedy, *Critical Reviews in Toxicology* **2012**, *42*, 793-826.
- [90] H. Okuda, T. Takeuchi, H. Senoh, H. Arito, K. Nagano, S. Yamamoto, T. Matsushima, *Journal of Occupational Health* **2006**, *48*, 154-160.
- [91] E. Menegola, M. L. Broccia, M. Prati, E. Giavini, *Toxicology in Vitro* **1999**, *13*, 409-415.
- [92] T. Nomiya, K. Omae, C. Ishizuka, T. Yamauchi, Y. Kawasumi, K. Yamada, H. Endoh, H. Sakurai, *International Archives of Occupational and Environmental Health* **2000**, *73*, 121-126.
- [93] G. J. Spies, R. H. Rhyne, Jr., R. A. Evans, K. E. Wetzell, D. T. Ragland, H. G. Turney, T. L. Leet, J. L. Oglesby, *Journal of Occupational and Environmental Medicine* **1995**, *37*, 1102-1107.
- [94] J. J. Kocsis, S. Harkaway, R. Snyder, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1975**, *243*, 104-109.
- [95] K. R. Butterworth, F. M. B. Carpanini, I. F. Gaunt, J. Hardy, I. S. Kiss, S. D. Gangolli, *Food and Cosmetics Toxicology* **1975**, *13*, 15-22.
- [96] J. L. Hanslick, K. Lau, K. K. Noguchi, J. W. Olney, C. F. Zorumski, S. Mennerick, N. B. Farber, *Neurobiology of Disease* **2009**, *34*, 1-10.
- [97] E. E. Vogin, S. Carson, G. E. Cannon, C. R. Linegar, L. F. Rubin, *Toxicology and Applied Pharmacology* **1970**, *16*, 606-612.
- [98] T. T. Lam, T. Vickery, L. Tuma, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, *85*, 25-30.

Anhang

- [99] A. Radhi, K. A. Le, M. E. Ries, T. Budtova, *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 1633-1640.
- [100] A. Xu, L. Cao, B. Wang, J. Ma, *Advances in Materials Science and Engineering* **2015**, 1-5.
- [101] M. M. Jaworska, T. Kozlecki, A. Gorak, *Journal of Polymer Engineering* **2012**, *32*, 67-69.
- [102] T. Heckel, D. D. Konieczna, R. Wilhelm, *Catalysts* **2013**, *3*, 914-921.
- [103] A. Khavari, J.-E. Loeffroth, J. Bergenholtz, M. Nyden, *Carbohydrate Polymers* **2016**, *137*, 480-487.
- [104] T. Rosenau, A. Potthast, G. Ebner, *Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, United States, March 22-26, 2009* **2009**.
- [105] T. Zweckmair, M. Becker, K. Ahn, H. Hettegger, P. Kosma, T. Rosenau, A. Potthast, *Journal of Chromatography A* **2014**, *1372*, 212-220.
- [106] T. Zweckmair, H. Hettegger, H. Abushammala, M. Bacher, A. Potthast, M.-P. Laborie, T. Rosenau, *Cellulose (Dordrecht, Netherlands)* **2015**, *22*, 3583-3596.
- [107] ISO TS 18344:2016 "Effectiveness of paper deacidification processes".
- [108] T. Abitbol, A. Palermo, J. M. Moran-Mirabal, E. D. Cranston, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 3278-3284.
- [109] W. Helbert, H. Chanzy, T. L. Husum, M. Schuelein, S. Ernst, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 481-487.
- [110] X.-W. Chen, J.-W. Liu, J.-H. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 1524-1530.
- [111] S. Cha, T. Shim, Y. Ouchi, D. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 10818-10825.
- [112] WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, *WITec Bericht für die Nitrochemie GmbH*, **2017**.
- [113] M. D. Anders, M. D. Koèevar, J. D. Kolar, D. A. D. Lichtblau, J. Malešič, M. Šala, M. D. Strlič, DE 10 343 047.
- [114] S. Erkselius, O. J. Karlsson, *Carbohydrate Polymers* **2005**, *62*, 344-356.
- [115] O. P. Sharma, T. K. Bhat, *Food Chemistry* **2009**, *113*, 1202-1205.
- [116] G. Metz, *Pharmazeutische Zeitung* **2000**, *145*, 1273-1275,1278.
- [117] E. P. Chetverikova, *Biophysics (English Translation)* **2012**, *57*, 263-269.
- [118] G. M. R. Tröger, D. Blechschmidt, *Zeitschrift für Bibliothekswesen* **1969**, *83*, 342 - 372.
- [119] I. Hödl, *Mikroorganismen auf Papier: Prophylaktische Konservierung, Identifizierung, Desinfektion und Restaurierung*, IADA Preprints **1995**.

Anhang

- [120] B. Klotz-Behrends, *Bibliotheksdienst* **2000**, 34, 47 - 59.
- [121] J. Reiss, *Schimmelpilze: Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [122] R. Fuchs, *Publikationen der Abteilung Museumsberatung* **1997**, 2, 53 - 83.
- [123] E. G. Shockey, A. G. Bolf, P. F. Jones, J. J. Schwab, K. P. Chaffee, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *Applied Organometallic Chemistry* **1999**, 13, 311-327.
- [124] S. Skaria, S. R. Schricker, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2010**, 47, 381-391.
- [125] S.-q. Gong, D. J. Epasinghe, W. Zhang, B. Zhou, L.-n. Niu, H. Ryou, A. A. Eid, A. Frassetto, C. K. Y. Yiu, D. D. Arola, J. Mao, D. H. Pashley, F. R. Tay, *Polymer Chemistry* **2014**, 5, 454-462.
- [126] E. Spyrou, F. G. Schmidt, A. Kuehnle, C. Jost, EP1496062A1 Degussa AG, **2005**, p. 17 pp.
- [127] S. Ye, P. Majumdar, B. Chisholm, S. Staflien, Z. Chen, *Langmuir* **2010**, 26, 16455-16462.
- [128] K. M. Docherty, C. F. Kulpa, Jr., *Green Chemistry* **2005**, 7, 185-189.
- [129] B. F. Gilmore, *Ionic Liquids: Applications and Perspectives* **2011**, 587-604.
- [130] B. Meenatchi, V. Renuga, *International Journal of Current Research* **2014**, 6, 6238-6246, 6239 pp.
- [131] I. J. Sud, D. S. Feingold, *Journal of Investigative Dermatology* **1981**, 76, 438-441.
- [132] C. Meier, K. Petersen, *Schimmelpilze auf Papier, Vol. 1. Auflage*, Der andere Verlag, Tönning, **2006**.
- [133] Rheinmetall AG, *interner Bericht*, **2005**.
- [134] M. Messali, Z. Moussa, Y. Alzahrani Abdullah, Y. El-Naggar Moustafa, S. ElDouhaibi Ahmad, M. A. Judeh Zaher, B. Hammouti, *Chemosphere* **2013**, 91, 1627-1634.
- [135] Europäisches Arzneibuch, *6. Ausgabe*, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart **2008**.
- [136] H. P. Neuheuser, *Bibliothek* **1996**, 20, 194 - 215.
- [137] H. Helwig, *Das Papier* **1953**, 7, 235 - 239.
- [138] R. S. Kalb, E. N. Stepurko, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18, 31904-31913.
- [139] L. Rueda, B. Fernandez d'Arlas, Q. Zhou, L. A. Berglund, M. A. Corcuera, I. Mondragon, A. Eceiza, *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 1953-1960; bF. W. Weaver, N. L. Owen, *Applied Spectroscopy* **1995**, 49, 171-176.

Anhang

- [140] C. Yu, H. Liu, Y. Li, Y. Zu, *Polymer International* **2012**, 61, 994-1001.
- [141] L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, 10. Auflage, Suhrkamp Verlag, Frankfurt am Main **2015**; S. 60, Z. 3 - 5.
- [142] ebd., S. 31, Z. 6 - 8.
- [143] ebd., S 56, Z. 22 - 23.
- [144] DIN EN ISO 1924-2:1995 "*Papier und Papp: Bestimmung von Eigenschaften bei zugförmiger Belastung.*"