

WILFRIED FEINDT

Kunststoffe in der Schriftgutrestaurierung

Unter Kunststoffen versteht man nach einem Vorschlag des Deutschen Normenausschusses Materialien, deren wesentliche Bestandteile aus solchen makromolekularen Verbindungen bestehen, die synthetisch oder durch Abwandeln von Naturprodukten entstehen. Thermoplastische Kunststoffe sind in der Regel unter bestimmten Bedingungen (Wärme und Druck) schmelz- und formbar.

In der über 100jährigen Geschichte der Entwicklung und Nutzung der Kunststoffe sind eine ganze Reihe von ihnen auch für die Restaurierung und Konservierung von Archiv- und Bibliotheksgut eingesetzt worden. Als eines der ersten fand ein abgewandeltes Naturprodukt Verwendung in europäischen Werkstätten: Zapon. Es handelt sich dabei um einen selbstglättenden Lack, der zunächst für den Oberflächenschutz von Metallen verwendet worden war. Für den Einsatz in der Schriftgutrestaurierung wurde der in den USA entwickelte Lack variiert: Kollodiumbaumwolle, eine mit Salpetersäure nitrierte Cellulose, wurde in einem Gemisch von Amylacetat und einem aus Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoff gelöst und mit einem Weichmachergemisch von Öl und Campher versetzt. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel verbleibt an den behandelten Oberflächen ein Lackfilm, der ohne den Weichmacherzusatz schnell verspröden würde, so aber nur langsam unelastisch und splittrig wird.

Die Nitrocellulose (um eine solche handelt es sich hier) war zur Zeit ihres Einsatzes in Archiven und Bibliotheken in den Jahren nach 1890 wegen ihrer Feuergefährlichkeit bereits sehr gefürchtet. Zumal bei der Herstellung und Verwendung von Celluloid, einer nur mit Campher vermengten Nitrocellulose, waren immer wieder Feuer entstanden.

In Archiv- und Bibliothekskreisen traten neben die Befürchtungen wegen der Feuergefahr solche, die auf den beobachteten Veränderungen von Zaponlackierungen beruhten: die Lackschichten hatten sich zum Teil nach kurzer Zeit intensiv gelb verfärbt oder waren brüchig geworden. Man fürchtete, daß bei solchen Veränderungen Salpetersäure frei würde, die als starke mineralische Säure die Cellulose des Papiers und die Eiweißsubstanz des Pergaments zerstören könnte. Außerdem war bekannt, daß bei der Herstellung von Kunstseiden auf Cellulosebasis häufig Flecken, Verfärbungen und Festigkeitsverluste an Fasern entstehen, weil beim Herstellungsprozeß dem Reaktionsge-

misch Schwefelsäure zum Wasserentzug zugesetzt wird, die später Veränderungen in der Cellulosestruktur bewirkt, wenn sie nicht vollständig ausgewaschen werden kann.

Diese Beobachtungen und die sich daraus ergebenden Bedenken gegen den Einsatz von Zapon bei der Restaurierung von Schriftgut wurden bei der St. Galler Internationalen Konferenz zur Erhaltung und Ausbesserung alter Handschriften 1898 und den in den folgenden Jahren durchgeführten Konferenzen deutscher Archivare lebhaft diskutiert.

Der Anregung der St. Galler Konferenz folgend, hatten zunächst in den verschiedenen Bundesstaaten des damaligen Deutschen Reichs Versuche in den Archiven stattgefunden, die sich besonders mit den möglichen Anwendungsbereichen und den dazu notwendigen Variationen des Zapons beschäftigten. Einer der eifrigsten Befürworter war der oldenburgische Archivar Dr. Sello, aus dessen Versuchsserie ich einige Beispiele vorlegen kann.

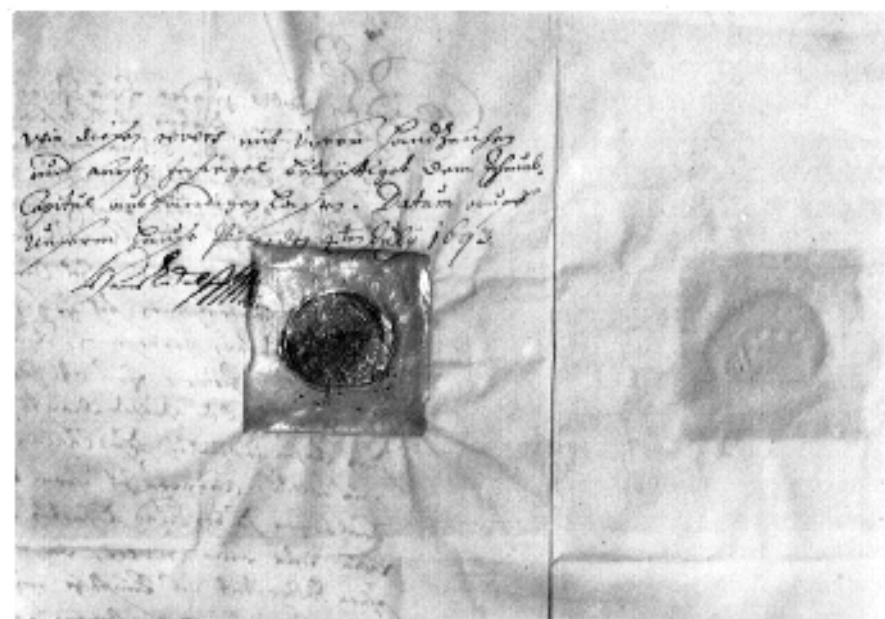


Abbildung 1: Beispiel für die Sicherung eines Siegel's mit einem dünnen Zapon-Blättchen: die Folie ist geschrumpft und vergilbt, hat das Papier in Falten gezogen und durch freierwerdende Mineralsäure die daraufliegende Papiersseite (hier rechts) in Mitleidenschaft gezogen

Landesarchiv Schleswig-Holstein Urk. Abt. 268, 1693 Juli 4; Restaurierung 1903/04

Sie stammen alle aus dem Landesarchiv Schleswig-Holstein, dessen Vorgänger sie im Rahmen einer archivischen „Flurbereinigung“ in den 30er Jahren aus Oldenburg erhalten haben, weil sie vornehmlich das Bistum Lübeck betrafen.

Abbildung 1 zeigt die Verwendung von Zapon bei der Konservierung von Siegeln. Sello selbst hat darüber bereits beim Dresdner Archivtag 1899, also ein Jahr nach der St. Gallener Konferenz, berichtet¹.

Er hatte nach verschiedenen Vorversuchen gefunden, daß nur besonders konzentriertes Zapon für diesen Zweck verwendet werden konnte, da durch den Lösungsmittelgehalt das Wachs der Siegel sich löste, weich wurde und die Konturen der Prägung verschwammen. Die Siegel mußten nach einer Behandlung mit Zapon lange ohne Berührung trocknen. Vermutlich weil Zapon nicht den erhofften Klebe- bzw. Kiteffekt bei der Behandlung brüchiger Siegel zeigte, hat Sello es dann in der Folge zur Siegelrestaurierung abgelehnt².

Aus der Vielzahl der weiteren Versuche, mit Hilfe von Zapon und verschiedenen Stützmaterialien beschädigte Dokumente zu retten, seien die folgenden herausgegriffen:

Ein dünnes Zaponblättchen wurde zum Schutz des Siegels auf einer Papierkunde befestigt³. Der Film ist heute spröde, vergilbt und vermutlich wegen der Weichmacherverluste so geschrumpft, daß das Papier rundherum Falten geworfen hat. Den zerstörenden Einfluß von freiwerdender Salpetersäure oder Schwefelsäureresten kann man auf der Rückseite und der in direktem Kontakt stehenden zweiten Seite des Dokuments an der braunen Färbung gut erkennen (Abbildung 1).

Sello hat beschädigtes Pergament ausgebessert, indem er einen Pergamentstreifen mit einer verdünnten Zaponlösung imprägnierte und dann mit Hilfe einer konzentrierten Lösung am Objekt befestigte. Der Streifen ist heute spröde, hart und stärker gegilbt als das Pergament.

Ähnlich sind die Erscheinungen, die als Folge der Verwendung von glanzaponiertem Japanpapier auftreten. Der Glanz wirkt störend, die zaponierten Flächen sind vergilbt, wenn auch noch geschmeidiger als das Pergament vom vorhergehenden Beispiel (Abbildung 2).

Sello verglich auch das Einlegen beschädigter Objekte zwischen Celluloid- und Gelatinetafeln. Die Kanten wurden mit Papierstreifen verschlossen. Heute sind die Celluloidtaschen vergilbt, spröde und splittig, während die Gelatineblätter kaum vergilbt und noch elastisch sind. Unter dem Einfluß von Feuchtigkeit sind allerdings Unebenheiten an den Gelatinetafeln entstanden.

¹ Restaurator Supl. Nr. 1, 1969, S. 49

² Vorträge bei den Archivtagen 1902 u. 1904. In: Korrespondenzblatt des Gesamtvereins der Deutschen Geschichts- und Altertumsvereine 50 (1902) S. 200ff. und 52 (1904) Sp. 439ff.

³ Vgl. Beschreibung bei Sello. In: Korrespondenzblatt ... 50 (1902) S. 200



Abbildung 7: Beispiel für Pergamentrausbesserung mit glanz zepoliereten Japanpapier; das Pergament ist labig geworden, der Glanz der Streifen behindert die Lesefähigkeit (hier zur Verdeutlichung ohne Polarisationsfilter aufgenommen), die Streifen sind brüchig und vergilbt

Landesarchiv Schleswig-Holstein, Abr. 400 IV E 1 fol. 56; Restaurierung 1903/04

Bei einem weiteren Versuch wurde Lyoner Seidenchiffon mit Hilfe von Zapon am Pergament befestigt. Das Gewebe hat seine stützende Funktion bisher behalten, jedoch zeigt die behandelte rechte Seite des Pergamentblattes deutlich die Spuren von nun 75 Jahren natürlicher Alterung: das dünn aufgestrichene Zapon ist vergilbt.

Das Ausmaß der Probleme der Verwendung von Zapon ist schließlich noch einmal deutlich an einer damit restaurierten Lage eines Pergamentkodexes zu erkennen. Die mit Zapon getränkten und verklebten Japanpapiere und Pergamente sind heute vergilbt, so steif und zäh, teilweise auch spröde, daß das mit den Klimaschwankungen arbeitende Pergament im Übergangsbereich zwischen behandelten und unbehandelten Stellen stark beansprucht wird.

Auf die Gefahren der Zaponverwendung für Schreibstoffe, besonders moderne Tinten und alle mit Öl angeriebenen Farben, die durch die Lösungsmittel auslaufen, hat Sello in seinem Bericht beim Düsseldorfer Archivtag 1902 selbst hingewiesen⁴.

Zapon war zunächst für die Imprägnierung von Generalstabskarten gegen Nässe und Moder in Sachsen erprobt worden. Eine sächsische Materialuntersuchungsanstalt hatte die Wirksamkeit von Zapon für den gedachten militärischen Zweck bestätigt. Die Archivare verhielten sich nach Bekanntwerden der Methode jedoch abwartend, was z. B. Sello auf dem Danziger Archivtag 1904 lebhaft beklagte.

Auf Grund der eingangs geschilderten Überlegungen über die möglichen Folgen einer Behandlung mit einem Nitrocelluloselack wurde 1907 mit der für notwendig erachteten wissenschaftlichen Nachprüfung der Bedenken begonnen. Die Untersuchungen wurden beim Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde von Dr. Frederking begonnen – bei dem direkten Vorläufer derjenigen Behörde in Berlin, die heute als Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) noch eine Reihe von Forschungsvorhaben zur Untersuchung von Konservierungs- und Restaurierungsmethoden durchführt.

Das Ergebnis der über 3 Jahre dauernden Versuche war für die Anhänger des „Zaponierens“ unter den Archivaren niederschmetternd. Neben der leichten Brennbarkeit des Materials wurden alle befürchteten Auswirkungen auf die behandelten Objekte bestätigt. Frederking selbst hat von der Anwendung des Zapons im Archiv in seinem Vortrag auf dem Archivtag 1910 dringend abgeraten und statt dessen die Verwendung von Cellit, einem Celluloseacetatlack, empfohlen⁵.

Dieser Lack enthielt Zusätze von Acetessigester und Campher als Weichmacher und wurde bei den damals durchgeführten Alterungsversuchen im Labor

⁴ a. a. O. S. 200

⁵ Vgl. Korrespondenzblatt ... 58 (1910) Sp. 578–590

als wesentlich beständiger als Zapon beurteilt. Es wurde auch eine Fabrik gefunden, die den Lack in der von Frederking entwickelten Zusammensetzung herstellen wollte.

Um die in Laboratoriumsversuchen an modernen Papieren verschiedener Qualität gefundenen Werte und die Erfahrungen aus der Anwendung der Lacke vergleichen zu können und um die besonderen Wünsche der anwendenden Institutionen kennenzulernen, versandte das Materialprüfungsamt 1911 und 1920 Rundschreiben an über 150 Archive und Bibliotheken. Es wurde vor allem um Mitteilung der Erfahrungen mit Cellit gebeten. Das Rundfrageergebnis war dürftig: eine kleine Zahl von Instituten hatte weiter Zapon zur Restaurierung von Schriftgut verwendet, wenige die von Frederking empfohlene Cellitlösung ausprobiert. Fast ein Drittel der Angeschriebenen antwortete nicht, über 100 befragte Stellen zeigten deutliches Desinteresse an Restaurierungsarbeiten, indem sie die Frage nach der Notwendigkeit von Ausbesserungsarbeiten an Beständen in ihren Häusern verneinten⁶.

Wenig später begann man in den USA mit entsprechenden Untersuchungen. 1928 untersuchten die Kongreßbibliothek und das National Bureau of Standards die Möglichkeiten von Tauch- und Spritzaufträgen von Celluloseacetat auf Papier. Außerdem wurde die Papierbeschichtung mit Cellophan (regenerierter Cellulose) erprobt. Beide Verfahren erwiesen sich als unzureichend für die Buchrestaurierung: der Auftrag von Celluloseacetat ergab keine ausreichende Festigkeit der behandelten Papiere, während die Folie zu unbeständig war.

In Zusammenarbeit mit der Herstellerfirma wurden 1933–1934 Versuche zur Einsiegelung mit einer seit 1930 auf dem amerikanischen Markt vertriebenen Celluloseacetatfolie unternommen, die vom National Bureau of Standards schließlich empfohlen wurde.

Bereits zwei Jahre später wurde im Nationalarchiv eine dampfbeheizte 750-t-Pressen installiert und weitere zwei Jahre später eine kleinere hydraulische Presse beschafft, 1958 schließlich als Ergänzung eine Zylinderpresse. Als Trennmittel zwischen den Laminaten wurden zunächst polierte verchromte Stahlbleche, später Metallgewebe aus Phosphorbronze und seit 1954 ausschließlich Teflontgewebe verwendet.

Die zu laminierenden Stücke wurden beidseitig mit Celluloseacetatfolie versehen und zur Verstärkung seit den 50er Jahren außerdem beidseitig mit einem Seidenpapier belegt. Die Folie wurde bei etwa 150°C zum Schmelzen gebracht und unter 200–500 Pfund Druck je Quadratzoll 2–2,5 Minuten gepreßt.

⁶ Vgl. H. Frederking: Archivalienkonservierung. In: Der Papier-Fabrikant (1931) S. 121

Ebenfalls in den 30er Jahren wurde von Barrow eine Presse entwickelt, die mit kleinerem apparativem Aufwand auskam. Bei diesem Laminator wird ein Sandwich aus Langfasergewebe – Folie – Objekt – Folie – Langfasergewebe zwischen thermostatisch kontrollierten Heizplatten 25 Sekunden lang auf 150°C erhitzt und erst danach zwischen zwei rotierenden Zylindern bei entsprechendem Druck zusammengepreßt. Beim Durchlaufen der Stahlrollen werden Luftblasen zwischen Papier und Folie weggequetscht. Um ein Verwerfen der Blätter nach der Lamination zu verhindern, werden diese schließlich über Nacht noch in einer Presse zwischen Pappen belassen.

Drei weitere Verfahren der Einbettung in Acetatfolie sollen noch erwähnt werden:

Bei der Einbettung der brandgeschädigten Archivalien von der Burg Trausnitz wurde in Zusammenarbeit mit Fa. Ullstein, München, folgendes System entwickelt: die großteils an den Rändern beschädigten Blätter wurden auf ein größeres, dünnes Papier gelegt, das einen Rahmen bildete. Auf Blatt und Rahmen wurde bei entsprechendem Druck und entsprechender Hitze eine Acetatfolie aufgesiegelt, die als Rollenmaterial mit den Dokumenten danach auf einen Zylinder aufgewickelt wurde. Dann riß man das Seidenpapier ab, soweit es hinter dem Dokument lose war. In einem zweiten Siegelvorgang wurde dann auch die zweite Seite des Dokumentes mit Folie bedeckt⁷.

Das einfachste Einbettungsverfahren wurde 1953 in Indien entwickelt. Ein aus Japanpapier, Celluloseacetatfolie und Dokument gebildetes Sandwich wird durch Betupfen mit Aceton miteinander verbunden. Das Celluloseacetat wird für kurze Zeit zu einer gallertartigen Masse und verbindet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Objekt und Japanpapier fest. Um Faltenbildung zu vermeiden, wird das laminierte Blatt zwischen Wachspapieren eingepreßt⁸.

In Deutschland wird meines Wissens zur Zeit nur eine für die Lamination geeignete Celluloseacetatfolie hergestellt (Fa. Lonza, Weila. R.). Daneben gibt es eine Selbstklebefolie auf Celluloseacetatbasis (Symbolux, Fa. Neschen, Bückeburg). Die Folie ist mit einem Klebergemisch aus Acrylaten und Methacrylaten beschichtet.

Vorübergehend wurde von der Fa. Neschen auch eine Klebefolie für die Verarbeitung auf der Hennecke-Maschine hergestellt (Symbolux 1250). Mit dieser Kaschiermaschine wurden Archivalien beidseitig mittels zweier beheizter Walzen eingebettet. Dazu wurde zunächst Genotherm verwendet, nachdem die Untauglichkeit dieser PVC-Folie erkannt war, Ultraphan, eine Celluloseacetat-

⁷ B. Zittel: Der Großbrand auf der Burg Trausnitz in Landshut. In: Archivalische Zeitschrift (1965) S. 167 ff.

⁸ Y. P. Kathpalia: Conservation and restoration of archive materials. UNESCO, Bull. Paris (1973) S. 135 ff.

folie. Der Vorteil der Hennecke-Maschine lag in der relativ hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit von 600–800 Blatt je Stunde, ein Nachteil in der nur bis Folioformat reichenden Arbeitsbreite.

Ein Kunststoff, der gern von Restauratoren benutzt wurde, da seine chemische Neutralität und seine guten Alterungseigenschaften ihn zur Einbettung geeignet erscheinen ließen, war die Alito-Haut, später, nach Übergang der Produktion an die Fa. Henkel, Prela-Haut. Die Produktion wurde 1972 wegen zu geringen Absatzes eingestellt. Chemisch handelte es sich dabei um je ein aus Acrylsäure und Alkohol hergestelltes Polyacrylat in der Träger- und in der Klebstoffschicht. Das Material war weichmacherfrei, bei geringer Dicke sehr schmiegsam und neigte wegen seiner vom Trägerpapier herrührenden Oberflächenstruktur kaum zur Lichtreflexion. Probleme entstanden, weil kaschierte Blätter unter Druck zum Verblocken neigten. Außerdem war das Material verhältnismäßig teuer.

Folien auf Acrylatbasis werden in der Bundesrepublik Deutschland gegenwärtig nur im Institut für Buchrestaurierung an der Bayerischen Staatsbibliothek München verwendet.

Von den Naturwissenschaftlern wird Polymethylmethacrylat (PMMA) auch ohne Stabilisierungszusätze zu den Kunststoffen mit hoher Beständigkeit gezählt⁹.

Für Einzeleinbettungen geeignet, nicht für die maschinelle Verarbeitung, sind Folien auf Polyäthylenterephthalat (PETP) – und Polycarbonat (PC) – Basis. Mit der Bezeichnung Filmolux S ist eine Polyäthylenterephthalatfolie von der Fa. Neschen erhältlich, die als Klebstoffschicht ein Polyacrylatgemisch trägt. Über die Alterungseigenschaften dieser Folie ist von der BAM 1962 ein Gutachten erstellt worden, in dem sowohl der unbeschichteten Folie (also dem Polyäthylenterephthalat) als auch dem fertigen Produkt (mit Klebstoffschicht) gegenüber celluloseacetatbeschichteten Laminaten in der Verarbeitung und den physikalischen Prüfwerten bessere Eigenschaften nachgewiesen wurden. Störend ist bisher der Glanz. Versuche, eine matte Folie gleichen Typs herzustellen, scheiterten. Ungünstig für den Einsatz in der Massenrestaurierung dürfte sich auch der Preis auswirken.

Über Polycarbonatfolien, etwa das weichmacherfreie Pokalon der Lonzawerke, liegen keine Erfahrungen im Restaurierungseinsatz vor.

Betrachten wir nun den Einsatz von Polyäthylenfolie (PE) in der Schriftgutrestaurierung. Dazu wird z. B. im Ungarischen Nationalarchiv in Budapest der in Jugoslawien in Anlehnung an das Barrow'sche System entwickelte Imprägna-

⁹ Vgl. B. Doležel: Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi. Hrsg. v. C. M. von Meysenbug. München-Wien (1978) S. 209 ff.

tor verwendet. Mit PE-Folien belegte Archivalien werden soweit erhitzt, daß das Polyäthylen wie ein dünnflüssiger Klebstoff in die mürbe Papierstruktur eindringt und gewissermaßen eine Schutzhülle für die Fasern bildet. Mit Metallwalzen am Ausgang der Presse werden verbliebene Luftbläschen ausgepreßt. Nur bei Bedarf wird dort ein wenig geleimtes Seidenpapier zur Verstärkung aufgeschweißt. Wenn ohne Seidenpapier gearbeitet wird, hat man den Vorteil, daß das eingesunkene Polyäthylen nicht aufträgt und damit Aktenbände oder Bücher nicht oder nur unwesentlich dicker werden¹⁰. In einem ähnlichen Verfahren wird im Niedersächsischen Staatsarchiv Bückeburg in Polyäthylen eingebettet.

Wurde bisher nur ein Einsatzbereich von Kunststoffen in der Schriftgutrestaurierung – die Lamination – betrachtet, so soll im folgenden ein weiteres Feld dargestellt werden. Kunststoffe können zur Festigung auch als Lösungen aufgetragen werden, härten auf der Oberfläche oder im Verbund des Schriftträgers aus und verstärken so die Objekte. Eine theoretische, bisher noch nicht in der Restaurierungspraxis erprobte Möglichkeit ergibt sich daraus, daß man die Objekte mit einer Monomerlösung behandeln und diese dann durch geeignete Maßnahmen am Objekt polymerisieren könnte. Solche Polymerisation *in situ* wird im Labormaßstab bei der Verkapselung von Cellulosefasern mit Polyäthylen bereits erprobt¹¹.

Seit langem werden dagegen in der Restaurierung von Schriftgut Polymerlösungen zur Festigung verwendet. Da sind einmal die wasserlöslichen Celluloseäther, Restauratoren besser mit ihren Namen Methylcellulose (MC) und Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC) vertraut. Diese abgewandelten Naturstoffe werden gern zur Leimung geschwächerer Papiere verwendet, aber auch wegen der guten Klebkraft zur Herstellung von Verbindungen zwischen Papieren eingesetzt. Die getrockneten, oberflächlichen Filme der Celluloseäther besitzen zudem den Vorteil, daß sie durch Wasser wieder gequollen und abgewaschen werden können. In der Papierindustrie macht man sich bei der Leimung mit NaCMC die Wasserunlöslichkeit des Aluminiumsalzes der CMC zunutze, indem ein Zellstoff-Leim-Gemisch mit Aluminiumsulfat versetzt wird. Dabei schlägt sich der Celluloseäther ohne Verluste an der Cellulosefaser nieder. Ob dieser Effekt auch bei der Anwendung von NaCMC in der

¹⁰ Hasznos, L.: Reinigung, Desinfektion und Entsäuerung als kombinierter Arbeitsprozeß bei der Massenrestaurierung. In: B. Poschmann (Bearb.). Massenrestaurierung = Veröffentlichungen der Nieders. Archivverwaltung Heft 30, Göttingen (1972) S. 35 ff.

¹¹ Vgl. z. B. Fisa, B., Revol J. F. und Marchessault, R. H.: Physical and mechanical properties of polyethylene-encapsulated paper. In: Tappi 59 (1976) H. 8, S. 88–91

Restaurierung moderner Papiere Einfluß auf die Alterungseigenschaften hat?¹² Zur Festigung werden brüchige Papiere in verschiedenen Werkstätten mit Polyamidlösungen bestrichen. Über die geringe Alterungsbeständigkeit unstabiler Polyamide wird weiter unten berichtet.

Die Anwendung von Polyvinylacetatlösungen hat sich seit dem 2. Int. Graphischen Restauratorenkongress in Wien 1972 noch nicht durchsetzen können. Neben den Problemen, die sich aus der schlechten Ausrüstung der meisten Restaurierungswerkstätten ergeben – mit Regnal muß unter dem Abzug gearbeitet werden – stehen Fragen nach der Alterungsbeständigkeit der Polymerlösung, die Mischungen verschiedener Polyvinylacetale enthält, wohl weil ein Polyvinylacetatmischpolymerisat als Ausgangspunkt bei der Herstellung verwendet wurde. Angaben über Weichmachergehalte habe ich ebensowenig finden können, wie Untersuchungsergebnisse von anderen künstlichen Alterungsmethoden, als der von Hayworth oder Baer et al. geschilderten trockenen Ofenalterung¹³.

Auf die Verwendung von Polyvinylacetat (PVAC), Polyvinylalkohol (PVAL) und verschiedener Acrylate zum Zwecke des Nachleimens brüchiger Papiere und zum Kleben soll an dieser Stelle nur verwiesen werden. Über die Beständigkeit dieser Kunststoffe gibt es Veröffentlichungen, jedoch wird dem Restaurator die Wahl des geeigneten Kunststoffes unter dem Gesichtspunkt der Alterungsbeständigkeit nicht erleichtert, weil mit Ausnahme der Arbeiten von Baer et al. keine vergleichenden Untersuchungen vorliegen¹⁴.

Ich habe mich bisher noch nicht mit der Chemie der Kunststoffe befaßt. Wenn ich das im folgenden kurz darzustellen versuche, bitte ich um Entschuldigung, wenn manches sicherlich einfach formuliert ist und in Bereiche geht, mit deren Begriffen der Leser schon längst umgehen kann.

Atome sind die chemisch nicht weiter zerlegbaren, kleinsten Bausteine der Materie. Ihrer Natur nach sind fast alle bestrebt, mit anderen Atomen Bindungen einzugehen. Stoffe oder Materie aus nur einer Art Baustein werden als Elemente mit Kennbuchstaben bezeichnet, die dem Lateinischen entnommen sind. Eine Verbindung mehrerer Atome wird Molekül genannt. Moleküle

¹² Vgl. Klaus, W., Krause, P. W. u. Wurm, H.: Zur Vernetzung von wasserlöslichen Celluloseäthern. In: Deutsche Farben-Zeitschrift 26 (1972) S. 101; Grössmann, F., Dörr, H. W.: Tylose bei der Papierherstellung und Papierveredlung. In: Der Papiermacher 19 (1969) S. 156; Raff, R. A. V. et al.: Archives document preservation. In: Northwest Science 40, Vol. 1 (1966) S. 17; ders.: Archives document preservation II. In: Northwest Science 41, Vol. 4 (1967) S. 184

¹³ Vgl. Hayworth, C. B.: Die Restaurierung von schadhafte und säurehaltigen Papieren mit Regnal-7-Lösung. In: 2. Int. Graph. Restauratorenkongress 1971 = Biblos-Schriften 69, Wien (1972) S. 65 ff.; Baer, N. S. et al.: The aging behavior of impregnating agent-paper systems as used in paper conservation. In: Restaurator Vol. 2, Nr. 1 (1972) S. 5 ff.

¹⁴ Vgl. Restaurator 2 (1972/1975) S. 55 ff. und 121 ff.

sind auch die Grundbausteine unserer Kunststoffe. Die Kunststoffe bestehen aus Makromolekülen, die sich aus den Grundbausteinen, den Monomeren, zusammensetzen: sie sind Polymere. Die zur Kunststoffherstellung notwendigen Monomere werden aus Erdöl, Erdgas und Kohle gewonnen und technisch mit Katalysatoren und unter Zusatz weiterer Reagenzien zu Kunststoffen umgesetzt. Die Zahl der im polymeren Endprodukt enthaltenen Monomere gibt den Polymerisationsgrad an.

Entsprechend ihrem Molekülaufbau können Kunststoffe unterschieden werden:

a) Thermoplastische Kunststoffe, die nahezu beliebig oft ohne Strukturveränderung erwärmt, abgekühlt und gedehnt werden können, bestehen aus langen, fadenförmigen und nicht vernetzten Molekülketten.

b) Duroplaste sind ausgehärtet starr und können nicht wieder erweicht werden. In ihnen sind die Makromoleküle, die meist aus fließbaren Vorprodukten gewonnen werden, mit räumlich starker Vernetzung angeordnet.

c) Zwischen den Thermoplasten und den Duroplasten stehen, am Grad der Vernetzung der Molekülketten gemessen, die Elastomere. Sie haben vereinzelte Bindungen zwischen den Molekülen, so daß sie nur noch begrenzt dehnbar sind und leicht in ihre ursprüngliche Form zurückschnellen können.

Die Härte oder Weichheit, besonders der Thermoplaste, läßt sich beeinflussen, indem man zwischen die engliegenden geknäuelten Molekülfäden sozusagen ein Schmiermittel gibt: den Weichmacher, meist eine öartige Flüssigkeit. Wenn die Weichmacher keine chemische Verbindung mit dem Kunststoffmolekül eingehen, ist ihr Verbleib an einer bestimmten Stelle des Moleküls und im Kunststoff nicht gesichert. Sobald sie aus dem Material austreten, können sie an Bild und Schrift erhebliche Veränderungen hervorrufen – ein Vorgang, der von den verschiedensten zunächst auch in Archiven benutzten PVC-Folien her bekannt sein dürfte.

Fast alle Kunststoffe lassen sich mit Estern von Mono- und Dicarbonsäuren sowie Phosphorsäureestern in der dargestellten Art äußerlich weichmachen. Eine Ausnahme bilden die Polyamide. Um eine dauernde Änderung der Eigenschaften eines Kunststoffs zu erzielen, werden Kunststoffe durch die „Copolymerisation“ verschiedener Monomere erzeugt. Diese innere Weichmachung bietet aber nicht die große Variationsbreite der äußeren.

Zwei thermoplastische Kunststoffe für die Lamination von Schriftgut sollen noch einmal betrachtet werden.

Acetatfolie gewinnt man, indem Acetylcellulose in Aceton gelöst wird. Diese Lösung wird mit entsprechenden Weichmachern versetzt und durch einen Gießkopf auf ein in einem beheizten Trockenraum laufendes, endloses Metallband gegossen. Das Lösungsmittel verdampft. Die entstehende Folie

wird abgezogen und aufgewickelt. Sie ist je nach der Glätte des Metallbandes beidseitig glänzend oder einseitig matt.

Bei der Herstellung von *Polyäthylenfolien* wird das Ausgangsmaterial in einem sog. Extruder erhitzt und durch einen Schneckentrieb in eine Düse gepreßt, hinter der das Material an der Luft sofort wieder abkühlt und erstarrt. Wenn dazu eine Ringdüse verwandt wird, durch die in der Mitte zusätzlich ein starker Luftstrom geführt wird, entsteht ein Folienschlauch, den man durch Trennen zu einer breiten Folienbahn bis zu 4 m Breite umwandeln kann.

Acetylcellulose bzw. Celluloseacetat gewinnt man durch die Veresterung der Cellulose. Dabei werden die Glukosebausteine der Cellulose an ihren freien Alkoholgruppen durch Essigsäure verändert. Celluloseacetat wird mit unterschiedlichen Weichmachern hergestellt, die jeweils bestimmte Eigenschaften der dehnbaren, nicht elektrisch aufladbaren, glasklaren Folie verändern, so z. B. den Schmelzpunkt für Laminationsfolien erniedrigen. Über die chemischen und physikalischen Eigenschaften und Veränderungen der Celluloseacetatfolien sind vor allem in den USA umfangreiche Versuchsreihen angestellt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß die Folie im Restaurierungsbereich einsetzbar ist.

Dabei bleibt zu berücksichtigen, daß der Weichmachergehalt der Folie mit zunehmender Alterung abnimmt, diese also versprödet – egal, welchen Weichmacher man gewählt hat. Ebenso treten bei Alterungsversuchen in feuchtem Sauerstoff Veränderungen auf.

In der Arbeit von Wilson u. Forshee (*Preservation of documents by lamination*. NBS Monograph 5, Washington 1959) wurde daher eine allgemeine Zusammensetzungsformel für archivtaugliche Celluloseacetatfolien und eine zugehörige Skala physikalischer und chemischer Mindestbedingungen entwickelt, die solche Folien erfüllen müssen. Für die Zusammensetzung wird z. B. gesagt: 73 Gew % Celluloseacetat – Weichmacher: 25 % (5 % Triphenylphosphat, 20 % Dimethylphthalat) – Säurepuffer 0,5 % (Magnesiumacetat) – UV-Absorber 1 % – Oxidationsschutzmittel 0,5 %. Das Celluloseacetat muß entsprechend einem amerikanischen Standard nahezu säurefrei sein (unter 0,005 %).

Daß die Lamination mit Celluloseacetat nicht unproblematisch ist, obwohl dieses auch in gealtertem Zustand durch Lösungsmittel vom Objekt entfernt werden kann, zeigen neuere Veröffentlichungen aus der Library of Congress. Dort ist von Vergilbung und Brüchigwerden 15–20 Jahre alter Lamine mit Celluloseacetat die Rede und der deshalb eingeführten Praxis des Einschlagens von Dokumenten in Polyesterfolien, wobei der Rand von einem mit Acrylatkleber beschichteten Band verschlossen wird¹⁵.

¹⁵ Poole, F. G.: Current lamination policies of the Library of Congress. In: *The American Archivist* 39, Nr. 2 (1976) S. 157 ff.

Wenden wir uns nun dem Polyäthylen zu. Der Grundbaustein ist das Äthylenmolekül, ein Grundprodukt der Petrochemie. Bei Hitze, Druck und geringem Sauerstoffzusatz wird Hochdruckpolyäthylen, in Gegenwart von Katalysatoren und geringem Druck Niederdruckpolyäthylen gebildet. Hochdruckpolyäthylen ist bei Zimmertemperatur weich und schmiegsam. Es wird vorwiegend zu Folien verarbeitet. Niederdruckpolyäthylen ist hart und hat eine größere Dichte, es wird zur Herstellung von Flaschen und Leitungsrohren, aber auch zur Folienherstellung verwendet. Polyäthylen zeichnet sich durch eine inerte Oberfläche aus, was das Aufbringen einer Klebstoffschicht auf die selbsttragende Folie nur nach Vorbehandlung möglich macht. Außerdem ist es beständig gegen Wasser, Säuren, Laugen und viele Lösungsmittel. Mit zunehmender Dichte nehmen auch die physikalischen Festigkeitswerte und die thermische Beständigkeit zu, Flexibilität und Transparenz nehmen dagegen ab.

Über Alterungseigenschaften von Hochdruckpolyäthylen kann grundsätzlich gesagt werden: es ist gegen reine Temperatursteigerungen unempfindlich. Ein Abbau der Kettenmoleküle tritt erst weit oberhalb des Schmelzpunkts über 300°C auf. Aber Polyäthylen ist bei hohen Temperaturen besonders oxidationsempfindlich. Schon in der Produktion können bei Zutritt von Luftsauerstoff Störungen auftreten. Die Erscheinungen werden gesteigert, wenn gleichzeitig Lichteinfall zu photochemischer Oxidation führt. Die Folien werden dann schnell hart und spröde, zeigen Oberflächenrisse und vergilben. Lichteinwirkung allein verursacht nur sehr langsame Veränderungen. Freiluftbewitterungsversuche in den Tropen haben unter den dort höheren Temperaturen und starker Sonnenbestrahlung nur langsamen Abbau des Polyäthylens gezeigt. Der Oxidationsvorgang kann durch geringen Zusatz hochmolekularer Antioxidationsmittel bedeutend verlangsamt werden¹⁶. Bei Zimmertemperaturen in unseren Magazinen, bei in einem geschlossenen Archivband verringertem Luftzutritt und nur an den Rändern möglichem Lichteinfall sind bisher aus der Praxis der Restaurierung keine Schwierigkeiten bekannt geworden. Allerdings wird in Budapest erst seit 1958, in Zagreb seit 1961 und in Bückeburg seit 1968 mit Polyäthylen restauriert.

Ich möchte nun noch einige Hinweise auf die bei der Zerstörung von Polymeren auftretenden Reaktionen geben. Die Depolymerisation kann durch Energiezufuhr bewirkt werden. Für eine Vielzahl von Bindungen in Polymeren hat man die zur Spaltung erforderliche Energie bestimmt. Sie reicht von 875 kJ/mol bei der Nitrilgruppe ($C\equiv N$) bis hinunter zu nur 222 kJ/mol bei der Amidgruppierung ($C-N$). Vereinfacht kann man sagen, daß für einen großen Teil der Polymere die aus der Sonnenstrahlung kommende Energie ausreicht,

¹⁶ Vgl. Doležel a. a. O. S. 45–93, 338 ff., 392–429

um zur Zerstörung der Großmoleküle wesentlich beizutragen. Dabei spielt es keine Rolle, an welcher Stelle des Moleküls die Energieaufnahme stattfindet, weil die Energie am Molekül entlang zur schwächsten Stelle transportiert werden kann. Die Energieaufnahme einiger Bindungen in Kunststoffmolekülen reicht zwar zur Selbstzerstörung nicht aus, es wird aber durch Energieübertragung damit die Dissoziation anderer Bindungen beschleunigt. Betrachten wir das Beispiel der Polyamide (Nylon, Perlon). Die Amide enthalten eine typische Molekülkonfiguration —CONH— . Die darin enthaltene Carbonylgruppe —C=O absorbiert etwa 385 kJ/mol aus dem Licht, zerfällt selbst erst bei rund 730 kJ/mol, kann aber die —C—N— -Bindung (Dissoziationsenergie 222 kJ/mol) und die C—C -Bindung (Dissoziationsenergie 335 kJ/mol) zerstören (vgl. Doležel, S. 5–11, 224f.).

Beim Vergleich mit einem linearen Polyester, etwa dem Polyäthylenterephthalat, fällt auf, daß dort zwar ebenfalls durch die Carbonylgruppe Energie aufgenommen werden kann, diese aber nicht ausreicht, die im Molekül vorhandene C=C -Doppelbindung zu spalten. Es ist nur die C—C -Bindung betroffen, deren Dissoziationsenergie größer ist als die der C—N -Bindung der Amide. Deshalb erfolgt der fotochemische Abbau des Polyesters langsamer als der des Amids.

Ähnlich den Einflüssen des Lichts sind die Polymere auch Sauerstoff, Ozon, Wärme, Wasser und den gasförmigen Verunreinigungen der Atmosphäre ausgesetzt und zeigen je nach chemischer Konstitution unter diesen Einflüssen schneller oder langsamer Veränderungen ihrer Eigenschaften. Das äußert sich zum Beispiel in Farbänderungen und Verringerung oder Vergrößerung der Elastizität in Abhängigkeit von Zu- oder Abnahme vernetzter und damit kristalliner Bereiche in den Makromolekülen. Die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffs sind zunächst besonders an der Oberfläche zu beobachten. Die in der Schriftgutrestaurierung verwendeten Folien und Festigungs- bzw. Klebemittel sind von so geringer Dicke, daß entsprechende Änderungen der mechanischen Eigenschaften sich sehr bald auszuwirken beginnen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der für die Restaurierung erforderlichen Kunststoffe kann man beschreiben. Für den Augenblick ihrer Anwendung am Objekt lassen sich durch gezielte Forschung in Laboren und Industrie möglicherweise Kunststoffe entwickeln. Darüber hinaus bleibt es aber die Aufgabe von Bibliothekaren, Archivaren und Restauratoren, das Augenmerk der Forscher und Erfinder in der Naturwissenschaft auf das zentrale Problem der Alterungsbeständigkeit zu lenken – auch unter dem Gesichtspunkt der Kosten sonst möglicherweise mehrfach auszuführender Restaurierungsarbeiten. Zwei Gesichtspunkte dürfen dabei jedoch nicht außer acht gelassen

werden: a) Aussagen über die Lebensdauer neuer Produkte können bis heute nur in Relation zu anderen Materialien, nie absolut gemacht werden. b) In der Naturwissenschaft und der Kunststoffindustrie selbst sieht man einen entscheidenden Nachteil der Kunststoffe in ihrer relativ geringen Alterungsbeständigkeit. Insoweit bleibt bei allen Verbesserungen durch weitere Forschung ein Rest Skepsis bei den Anwendern in der Restaurierung angebracht. Wir wollen und müssen Dokumente, vor allem ihren Inhalt, über Jahrhunderte erhalten und können dabei nur mit unzulänglichen Mitteln arbeiten, wenn wir nicht so utopische Forderungen erfüllen wollen, wie sie Cameron einmal ironisch formulierte:

Staub- und wirkstofffreie Luft, totale Dunkelheit, konstante Temperatur von 15–20°C, konstante relative Luftfeuchtigkeit von 50–60%, erschütterungsfreie Gebäude, Schallschutz, Abwesenheit aller Organismen (einschließlich des Menschen), auf hohem Land gelegenes, feuersicheres Gebäude, ausgearbeitete Pläne zur Kontrolle der Sicherheitssysteme und Zusammenarbeit mit dem Allmächtigen¹⁷.

¹⁷ Zitiert nach Wessel, C. J.: Environment factors affecting the permanence of library materials. In: *The Library Quarterly* 40 (1970) S. 41