

## Technologische Darstellung der Alterungsbeständigkeit von Papier und Karton – Vergleich zwischen Baumwollzellstoff und Holzzellstoff

Datum: 19.09.2008

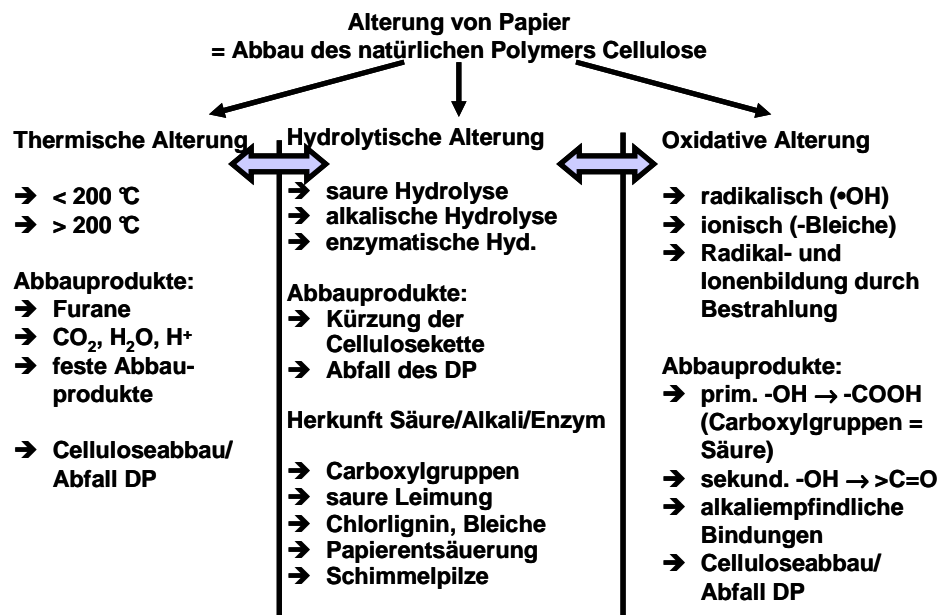
### Zusammenfassung

<b>Ziel</b>	Herausarbeiten der grundsätzlichen Unterschiede zwischen Baumwoll- oder Linterszellstoff im Vergleich zu Holzzellstoff hinsichtlich des zu erwartenden Alterungsverhaltens unter dem Gesichtspunkt der Langzeitarchivierung.
<b>Vorgehen</b>	<p>Zusammenfassende Darstellung, basierend auf Literatur zum Alterungsverhalten von cellulosischen Faserstoffen. Anhand von Beispielkalkulationen wird gezeigt, wie sich unterschiedliche Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit von Papier auswirken.</p> <p>Der Vergleich erfolgt dabei zwischen Baumwoll- oder Linterszellstoffen und hochgebleichten Zellstoffen aus Nadel- und Laubhölzern.</p>
<b>Ergebnisse</b>	<p>Die Alterung der cellulosischen Faser beruht auf einer Spaltung der Cellulosekette durch thermischen (pyrolytischen), hydrolytischen oder oxidativen Abbau. Dabei werden die Cellulosemolekülketten gespalten und damit gekürzt. Der Polymerisationsgrad (DP) nimmt ab. Dies hat Auswirkungen auf die Festigkeit von Papier, das aus Cellulosefasern gefertigt wurde und damit auf seine Dauerhaftigkeit. Cellulose weist in Abhängigkeit von der Herkunft und Erzeugung einen Ausgangs-DP im gebleichten Zellstoff von etwa 500 bis 1200 auf. Bei einem DP von etwa 150 verliert Cellulose seine Bindungs- und Festigkeitseigenschaften im Papier. Das Papier zerfällt beim Berührung oder anderweitigem Gebrauch.</p> <p>Die Geschwindigkeit, mit der diese Abbaureaktionen ablaufen, hängt vor allem von der Temperatur ab, wenn die anderen schädigenden Einflüsse auf ein Minimum abgesenkt werden. Dies erfordert, dass</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• die Bestrahlung durch energiereiches Licht eingeschränkt,</li><li>• der Befall durch Enzym bildende Schimmelpilze verhindert sowie</li><li>• die durch thermischen und oxidativen Abbau gebildeten sauren Verbindungen mittels Säure bindender Füllstoffe (z. B. <math>\text{CaCO}_3</math> als Alkalireserve) im Papier abgefangen und unschädlich gemacht werden und</li><li>• das Papier in sogenannter „Neutralfahrweise“ ohne Anwendung saurer Papieradditive und Zusätze gefertigt wurde.</li></ul> <p>Unter Beachtung dieser Einflüsse bestimmen die Temperatur, der Ausgangs-DP, Papierfeuchtigkeit und sich einstellender pH-Wert das Alterungsverhalten. Hierbei ist zu beachten, dass der Abbau in amorphen Bereichen cellulosischer Faserstrukturen bis zum Erreichen des Levels of DP (LODP) erfolgt. Baumwoll- oder Linterszellstoffe besitzen einen höheren Kristallinitätsgrad als Holzzellstoffe, so dass sie unter gleichen Bedingungen geringer abgebaut werden.</p>

## Alterungsprozesse und Lebensdauer von Papier

### Alterungsmechanismen

Das folgende Bild fasst die Alterungsmechanismen für cellulosische Fasern zusammen. Meist wirken verschiedene Alterungsmechanismen parallel.



Anhand der nachfolgenden quantitativen Analyse der Alterungsmechanismen werden die relevanten Einflussgrößen identifiziert und bewertet. Anhand von Beispielsrechnung werden Unterschiede im Alterungsverhalten deutlich gemacht.

### Gesetzmäßigkeiten - Lebensdauerprognose Papier

Näherungsweise kann unter den Randbedingung eines Papiers bzw. Kartons für Archivierungszwecke die Lebensdauer nach folgenden Gesetzmäßigkeiten prognostiziert werden<sup>1</sup>:

1. Abbaureaktion der Cellulosekette durch Alterungsprozesse: gekennzeichnet durch die Abnahme des DP (Degree of Polymerization, Polymerisationsgrad der Cellulose). Die Gleichung beschreibt die Abnahme der Ausgangscellulose mit dem Ausgangs-DP<sub>0</sub>

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = k \cdot t$$

mit:

DP<sub>0</sub>: initialer DP der eingesetzten Cellulose (Faserrohstoff für Papier)

<sup>1</sup> X. ZOU, T. UESAKA u. N. GURNAGUL: Prediction of paper permanence by accelerated aging: I: Kinetic analysis of the aging process, II: Comparison of the prediction with natural aging results Cellulose 3, 243 - 267 und 269 - 279 (1996) Nr. 4

$DP_t$ : DP nach Reaktionszeit  $t$  (Lebensdauer)  
 $t$ : Reaktionszeit (Lebensdauer)  
 $k$ : temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Cellulose spaltung

2. Abbau der Cellulose erfolgt gemäß einer Reaktion 1. Ordnung. Es gilt das Geschwindigkeitsgesetz nach Arrhenius, das die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Aktivierungsenergie, der Temperatur und den chemischen Randbedingungen im präexponentiellen Faktor  $A$  beschreibt:

$$k = A_a \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

mit:

$k$ : Gleichgewichtskonstante des Celluloseabbaus (Literaturwert)  
 $A$ : präexponentieller Faktor (seine Größe wird durch den Wassergehalt des Papiers und seines pH-Wertes bestimmt)  
 $E_a$ : Aktivierungsenergie der Abbaureaktion (Literaturwert)  
 $R$ : Gaskonstante ( $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ )  
 $T$ : Reaktionstemperatur, Lagertemperatur

3. Nebenbedingungen:

näherungsweise Berechnung des DP aus der jeweils gemessenen Grenzviskositätszahl (GVZ) des eingesetzten Faserstoffs und des präexponentiellen Faktors  $A_a$  aus Versuchsergebnissen der zitierten Literatur. Dabei weichen die aus der Grenzviskositätszahl GVZ ermittelten DP's nach den verschiedenen Autoren deutlich voneinander ab. In unserer Berechnung wandten wir die Berechnung nach IMMERGUT u. a. an, die die pessimistischste Prognose liefern.

$$GVZ = Q' \cdot DP^\alpha \rightarrow DP = (GVZ/Q')^{1/\alpha}$$

nach [MARX u. FIGINI 1978 bzw. GRUBER u. GRUBER 1981]

mit

$$Q' = 0,42 \text{ und } \alpha = 1 \text{ für } DP < 950 \rightarrow DP = GVZ/0,42 \text{ bzw.}$$

$$Q' = 2,28 \text{ und } \alpha = 0,76 \text{ für } DP > 950 \rightarrow DP = (GVZ/2,28)^{1,316}$$

oder

$$DP^{0,85} = 1,1 \cdot GVZ \rightarrow DP = (1,1 \cdot GVZ)^{1/0,85} = (1,1 \cdot GVZ)^{1,176}$$

nach [EVANS u. ELLIS 1987]

oder

$$DP^\alpha = 0,75 \cdot GVZ \rightarrow DP = (0,75 \cdot GVZ)^{1/\alpha} \text{ mit } \alpha = 0,965$$

[nach IMMERGUT u. a., 1953]

Berechnung von  $A_a$ :

$$A_a = A_{a0} + A_{a2} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) + A_{a5} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)$$

mit  $c(\text{H}^+) = -\lg(\text{pH})$  des wässrigen Auszuges und  $c(\text{H}_2\text{O})$  – Gleichgewichtsfeuchte des Papiers sowie den Konstanten für:

$$A_{a0} = 4,54 \cdot 10^9 \text{ 1/d, } A_{a2} = 2,83 \cdot 10^{12} \text{ 1/d und } A_{a5} = 9,85 \cdot 10^{16} \text{ l/(mol} \cdot \text{d)}$$

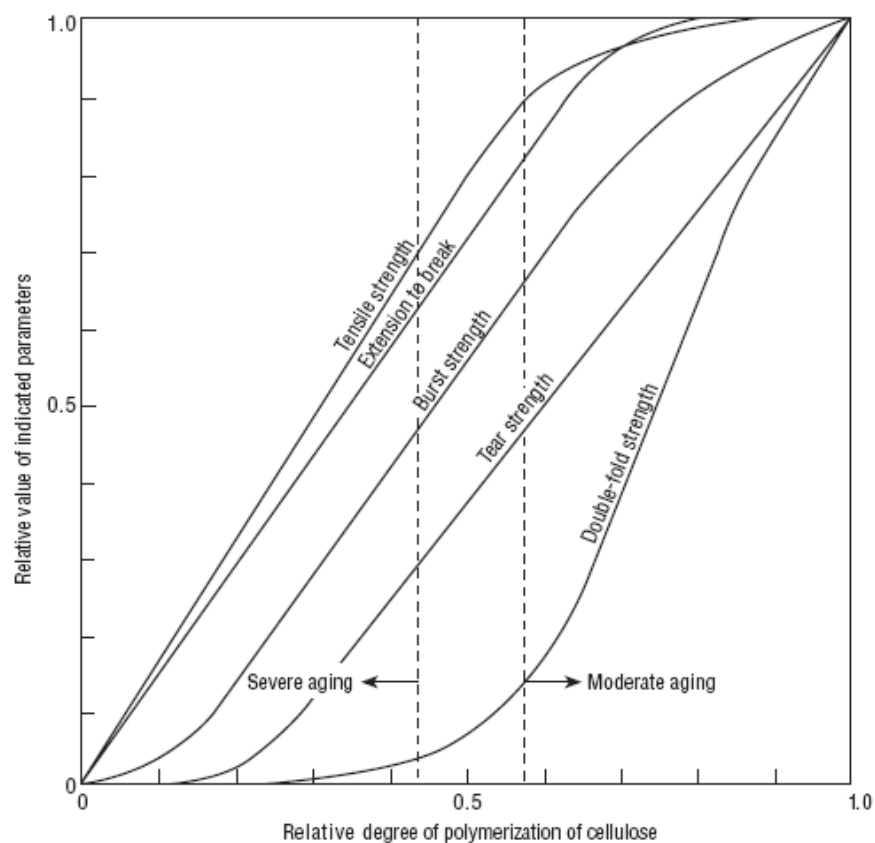
4. Unter Anwendung der oben genannten Gesetzmäßigkeiten ergibt sich näherungsweise folgende Lebensdauer für einen Faserrohstoff:

$$\frac{(1/DP_t) - (1/DP_0)}{t_{\text{Lebensdauer}}} = k = (A_{a0} + A_{a2} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) + A_{a5} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)) \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

$$\text{und damit } t_{\text{Lebensdauer}} = \frac{(1/DP_t) - (1/DP_0)}{A_{a0} + A_{a2} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) + A_{a5} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot e^{-E_a/R \cdot T}}$$

**Auswirkungen  
des Celluloseabbaus  
auf die Festigkeitseigenschaften**

Celluloseabbau führt in unterschiedlichem Maße zur Festigkeitsverminderung. Die Abnahme der relativen Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit vom DP der Cellulose zeigt die folgende Abbildung<sup>2</sup>.



Besonders drastisch wirkt sich Alterung auf die Falzfestigkeit und die Durchreißfestigkeit, also auf die Einzelfaserfestigkeitseigenschaften aus.

<sup>2</sup> nach: Thermal aging of cellulose insulation. IEEE Transactions on Electrical Insulation, E1-12:61-66 (1977)

**Zusammenfassung:  
Einflüsse auf den  
Celluloseabbau**

Aus dieser Darstellung und der Auswertung von Literatur zum Alterungsverhalten von Cellulose zeigt deutlich, dass folgende Größen Einfluss besitzen:

- die Höhe des DP beim Ausgangsfaserstoff und der noch tolerierbare DP nach Alterung (also die nutzbare DP-Spanne)
- die Temperatur während des Alterungsprozesses (geht exponentiell ein)
- die Gleichgewichtsfeuchte und der pH-Wert im alternden Papier

Diese Einflüsse berücksichtigen nicht Einflüsse, die aus der Fertigung und der Verarbeitung (Druckfarben, Klebstoffe usw.) herrühren. Geht man davon aus, dass heute möglichst alle schädliche Einflüsse, die zu einem sauren pH-Wert und einer beschleunigten Oxidation führen vermieden werden, so haben die oben genannten Parameter Einfluss auf das Alterungsverhalten eines cellulosischen Faserstoffes.

Geht man noch davon aus, dass durch den Füllstoff Calciumcarbonat im gefertigten Archivkarton / -papier eine hinreichend große Alkalireserve vorliegt, so haben auch unterschiedliche pH-Werte des Faserstoffs nur marginalen Einfluss auf sein Alterungsverhalten.

Da für Papier die Nutzungsfähigkeit von dessen Festigkeit abhängt, kann auch davon ausgegangen werden, dass für alle Faserstoffe ein annähernd gleicher End-DP nicht unterschritten werden sollte. Dieser wird oberhalb des LODP (Level of DP – DP der Kristallite) anzusiedeln sein. Er sollte für chemisch Zellstoffe etwa bei einem DP von 200 und BW-Zellstoffe etwa bei DP 300 liegen.

Damit wird deutlich, dass letztlich der Ausgangs-DP und die Alterungstemperatur für die Beständigkeit eines Faserstoffs in einem Archivkarton mit hinreichen großer Alkalireserve ausschlaggebend sind. Dabei bestehen kaum Unterschiede zwischen Baumwolle und chemischen Zellstoffen, wenn die nutzbare DP-Spanne vergleichbar ist.

Diese Betrachtung berücksichtigt aber nicht das Festigkeitsverhalten (z. B. Nullreißlänge, Falzfestigkeit, Zug-, Berst- und Durchreißfestigkeit), das zwischen Baumwollzellstoff und Holzzellstoff besteht und auf verschiedenem Niveau liegt.

**Vergleich der  
Zusammensetzung**

In der folgenden Tabelle zeigt als Vergleich der Eigenschaften von gebleichten Papierzellstoffen aus Nadel- (NH) und Laubholz (LH) zu Baumwoll- bzw. BW-Linterszellstoff.

Erläuterung zu Unterschieden und Auswirkungen:

Die Unterschiede zwischen Baumwollzellstoffen und Holzzellstoffen (gebleichte Zellstoffe) sind marginal. Betreffs Alterungsverhalten besitzen beide Faserstofftypen folgende Unterschiede:

- BW-Zellstoff besitzt praktisch keine Hemicellulosen und ist frei von sauren Carboxylgruppen (geringerer Säuregehalt = beständiger).
- Aufgrund höherer Kristallinität und LODP werden BW-Zellstoffe nicht so weit abgebaut, wie Holzzellstoffe. Daraus gefertigte Papiere werden in ihren Festigkeitseigenschaften abweichen. Aufgrund der steifen BW-Fasern kann das auch nachteilig sein.
- Das Fehlen von Lignin und sauren Extraktstoffen ist vorteilhaft. Hat aber

im Vergleich zu gebleichten Holzzellstoffen und bei hinreichender Alkalireserve höchstens marginale Auswirkungen auf die Papiereigenschaften.

- Der Ausgangs-DP von BW-Zellstoffen kann stark in Abhängigkeit seiner Herstellungsweise schwanken. Typen mit hohem Ausgangs-DP sind zu bevorzugen.
- Nadelholz-Kraftzellstoffe werden Vorteile in der Festigkeit aufweisen.
- Beim Einsatz von Laubholzkraftzellstoffen besitzen Eukalyptuszellstoffe aufgrund des geringeren Hemicelluloseanteils im Vergleich zu Birken- und Ahornzellstoff Vorteile.

	gebleichter LH-Papierzellstoff	gebleichter NH-Papierzellstoff	gebleichter Baumwoll- / BW-Linterszellstoff
Cellulose [%]	80 -90	85 -90	> 93
DP	500 - 900	600 - 1100	300 - 1500
LODP	ca. 100 -200		ca. 300
Kristallinitätsindex	ca. 0,60		ca. 0,70
Hemicellulosen [%]	10 - 15	15 - 25	keine
Rest-Lignin	Kappa < 1	Kappa < 1	kein Lignin
Extraktstoffe [%]	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Asche [%]	0,2 – 0,3	0,1 – 0,2	<0,1

#### Beispiele für Alterungsverhalten

Nach den oben genannten Gleichungen wurde das Alterungsverhalten anhand der Haupteinflüsse vorhergesagt. Dabei wurden die im folgenden gezeigten Einflüsse berücksichtigt. Der Ausgangs-DP wurde nach IMMERGUT u.a. aus der GVZ kalkuliert. Dadurch fällt die Lebensdauerprognose für den Faserstoff im Vergleich zu den anderen Autoren pessimistischer aus.

Ausgehend von Standardbedingungen werden Ausgangs-GVZ (bzw. DP) sowie die mittleren Werte für pH-Wert, Gleichgewichtsfeuchte und Alterungstemperatur variiert. Man sieht dabei deutlich, wie sich diese Einflüsse auf die Lebensdauer eines Faserstoffs bis zum Erreichen eines End-DP von 200 bzw. 300 auswirken. Dabei soll der End-DP von 200 für Holzzellstoffe und der von 300 für BW-Zellstoffe stehen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswirkungen eines Austauschs von BW-Zellstoff gegen Holzzellstoff eher gering sind. Der Austausch muss sich dabei an der geforderten Kartonfestigkeit orientieren. Marginale Unterschiede können zur Auswahl des kostengünstigsten Faserrohstoffes genutzt werden.

Diese Darstellung gibt den Trend der verschiedenen Einflüsse auf die Lebensdauer wieder. Die Darstellung zeigt, dass die Alterungstemperatur aufgrund des exponentiellen Einflusses beachtlich ist.

1. Variation der GVZ bzw. des Ausgangs DP

	Standard	Variation der Ausgangs-GVZ (DP)				
<b>GVZ initial [ml/g]</b>	<b>800</b>	<b>1200</b>	<b>1000</b>	<b>600</b>	<b>1000</b>	<b>800</b>
DP initial	757	1152	954	562	954	757
DP(Ende)	200	200	200	200	300	300
pH-Wert	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Papierfeuchte [%]	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
T(Alterung °C) [K]	25	25	25	25	25	25
Lebensdauer [a]	751	834	801	667	467	417

2. Variation pH-Wert

	Standard	Variation pH-Wert des wässrigen Auszuges				
GVZ initial [ml/g]	800	800	800	800	800	800
DP initial	757	757	757	757	757	757
DP(Ende)	200	200	200	200	300	300
<b>pH-Wert</b>	<b>7,00</b>	<b>5,00</b>	<b>6,00</b>	<b>8,00</b>	<b>6,00</b>	<b>5,00</b>
Papierfeuchte [%]	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
T(Alterung °C) [K]	25	25	25	25	25	25
Lebensdauer [a]	751	563	729	753	405	313

3. Variation Gleichgewichtsfeuchte

	Standard	Variation der Gleichgewichtsfeuchte				
GVZ initial [ml/g]	800	800	800	800	800	800
DP initial	757	757	757	757	757	757
DP(Ende)	200	200	200	200	300	300
pH-Wert	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
<b>Papierfeuchte [%]</b>	<b>6,00</b>	<b>10,00</b>	<b>8,00</b>	<b>4,00</b>	<b>6,00</b>	<b>4,00</b>
T(Alterung °C) [K]	25	25	25	25	25	25
Lebensdauer [a]	751	455	567	1112	417	618

4. Alterungstemperatur

	Standard	Variation der mittleren Alterungstemperatur				
GVZ initial [ml/g]	800	800	800	800	800	800
DP initial	757	757	757	757	757	757
DP(Ende)	200	200	200	200	300	300
pH-Wert	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Papierfeuchte [%]	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
<b>T(Alterung °C) [K]</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
Lebensdauer [a]	751	3459	1591	363	884	202