

Kölner Beiträge  
zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut  
Digitale Edition  
Band 6

## **Papiere mit optischen Aufhellern – Minderung der Fluoreszenz durch Restaurierungsverfahren**

Helen Peters

2024  
CICS (Cologne Institute of Conservation Sciences)  
Köln

Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und  
Kulturgut Digitale Edition, Band 6  
2024

Herausgeber:  
Technische Hochschule Köln  
Cologne Institute of Conservation Sciences (CICS)  
Ubierring 40, D-50968 Köln

Satz / Realisierung des Layouts: Helen Peters; Andrea Pataki-Hundt

[DOI: 10.57683/EPUB-2741](https://doi.org/10.57683/EPUB-2741)

[URN: urn:nbn:de:hbz:832-epub4-27417](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:832-epub4-27417)

Dieser Band basiert auf der Masterarbeit von Helen Peters (2023), betreut durch  
Prof. Dr. Andrea Pataki-Hundt und Bert Jaček, M.A.

© Helen Peters

## Kurzzusammenfassung

Wasserbasierte Restaurierungsverfahren stehen im Verdacht, die Langzeitstabilität von Papieren, die optische Aufheller (engl. optical brightening agents, kurz OBAs) beinhalten, negativ zu beeinflussen. Grund dafür ist eine Farb- und Fluoreszenzveränderung, die bei Papieren mit OBAs im Bereich einer verso aufgetragenen Montierung auftreten. Es wird die These aufgestellt, dass durch das Eindringen von Wasser OBAs im Papier gelöst werden, wodurch der lichtbedingte Zerfall der Aufhellermoleküle katalysiert wird. Ziel der Masterarbeit ist es, die Eignung von etablierten wasserbasierten Restaurierungsverfahren an Papieren mit OBAs zu untersuchen. Hierfür werden drei wässrige Verfahren auf zwei Papieren mit OBAs angewendet und einer künstlichen Lichtalterung unterzogen. Da die Polarität von Wasser ausschlaggebend für das Schadensbild zu sein scheint, werden in den Testreihen ebenfalls zwei Alkohole geringerer Polarität getestet. Die Auswertung erfolgt optisch sowie quantitativ mittels digitaler Bildanalyse, Farbmessungen und Reflexionsmessungen der Probepapiere. Die Untersuchungen ergaben, dass die Farbstabilität der Papiere nach einer wässrigen Behandlung reduziert wird. Nach der Lichtalterung kommt es zu einer Verschiebung des Farbtons und Verringerung der Fluoreszenz im behandelten Areal. Als Grund dafür wird der beschleunigte Zerfall der OBAs erkannt. Das Schadensphänomen verstärkt sich mit steigender Polarität des Lösemittels und wird in seiner Intensität von der Papierzusammensetzung beeinflusst. Während die verringerte Fluoreszenz der Probepapiere bereits optisch sichtbar ist, lassen sich die Farbveränderungen ausschließlich messtechnisch dokumentieren.

## Abstract

Conservation treatments, which are based on water, are suspected to have a negative influence on the long-term stability of papers including optical brightening agents (OBAs). A change of colour and fluorescence occurs in areas of a water-based mounting applied on papers with OBAs. It is hypothesised that water dissolves the optical brightening agents of the paper fibre and triggers the light-induced decay of the brightener molecules. The objective of the thesis is to investigate the suitability of established water-based conservation treatments on papers including OBAs. Therefore, three kinds of aqueous treatments are applied to two papers with OBAs and subjected to artificial light ageing. Since the polarity of water seems to be decisive for the damage, two alcohols of lower polarity are also tested. The evaluation is carried out optically as well as quantitatively by digital image analysis, colour measurements and reflectance spectroscopy. The experiments showed that light stability of the papers is reduced after aqueous treatments. Light ageing causes a shift in colour and a reduction in fluorescence in the treated area. The accelerated decay of the brightening agents is said to be the reason for this. The damage intensity intensifies with increasing polarity of the solvent and is influenced by paper compositions. While the reduced fluorescence of the sample papers is already optically visible, the colour changes can only be documented by measurement.

## Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Andrea Renate Pataki-Hundt und Dipl.-Rest. Bert Jacek M.A. bedanken, die meine Arbeit betreut und mich bei der Auswahl der Methodik unterstützt und inspiriert haben.

Ebenfalls möchte ich den Unternehmen Hahnemühle und Blankophor meinen Dank aussprechen, die die Umsetzung meiner Forschungsreihe mit Probematerialien unterstützt haben.

Ein besonderer Dank geht zudem an Dr. Bernd Hauschel (Head of Technology bei Blankophor) und Harald Kafitz (Manager CC Self-Adhesive & Flexpack Solutions bei Sappi Europe), die mir bei der Einordnung des Schadensphänomens ratend zur Seite standen, sowie an Dr. Doris Oltrogge, Dr. Anne Sicken und Charlotte Hoffmann vom Cologne Institute of Conservation Sciences, die mich bei der Umsetzung der Untersuchungsverfahren beraten und unterstützt haben.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Freunden und meiner Familie einen herzlichen Dank ausrichten. Ich danke Kaja Wegener M.A. und Christina Vieth M.A. für den regen Austausch und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Meinem Bruder Dr. Robin Peters und meinem Vater Dipl.-Volkw. sozw. R. Michael Wenz-Peters danke ich für ihre moralische Unterstützung, meiner Mutter Hiltrud Peters für die Betreuung meiner Kinder und ebenso meinen Kindern Simon, Felix und Liz für ihr Verständnis und ihre Nachsicht, wenn meine Arbeitstage lang und mein Geduldsfaden kurz waren. Ein herzlicher Dank geht an Susanne Beermann, die mich stets motiviert und meine Ansprüche an mich selbst auch gerne einmal rationalisiert hat.

1	Einleitung .....	8
2	Problemstellung.....	9
3	Forschungsstand / Optische Aufheller im Papier .....	11
3.1	Anwendung und Funktion .....	11
3.2	Lichtechtheit und Ausbluten .....	15
4	These und Forschungsfrage .....	18
5	Methodik und Material.....	18
5.1	Papiere .....	19
5.1.1	Lösemittel.....	20
5.1.2	Bindemittel .....	22
5.2	Künstliche Lichtalterung .....	23
5.3	Auswertungsverfahren .....	24
5.3.1	Digitale Bildanalyse .....	25
5.3.2	Farbmessung.....	27
5.3.3	Reflexionsmessung.....	29
5.4	Probenaufbau und Testreihenplan .....	32
6	Ergebnisse .....	34
6.1	Testreihe 1: Tropfentest .....	35
6.1.1	Nach der Behandlung.....	36
6.1.2	Nach anschließender Lichtalterung.....	40
6.1.3	Auswertung .....	44
6.2	Testreihe 2: Bindemittelauftrag .....	46
6.2.1	Nach der Behandlung.....	46
6.2.2	Nach anschließender Lichtalterung.....	51
6.2.3	Auswertung .....	56
6.3	Testreihe 3: Lösemittelbad .....	57
6.3.1	Nach der Behandlung.....	58

6.3.2	Nach anschließender Lichtalterung.....	62
6.3.3	Auswertung.....	66
7	Auswertung.....	68
7.1	Farb- und Fluoreszenzveränderungen durch Wasser.....	69
7.2	Polarität der Lösemittel.....	71
7.3	Penetration der Bindemittel.....	73
7.4	Papiersorten.....	73
7.5	Weitere Beobachtung.....	74
8	Fazit und Ausblick.....	75
9	Verzeichnis und Listen.....	77
9.1	Literaturverzeichnis.....	77
9.2	Abbildungsverzeichnis.....	80
9.3	Diagrammverzeichnis.....	82
9.4	Material- und Geräteliste.....	89

# 1 Einleitung

Die Weiterentwicklung künstlerischer Materialien führt auch zu neuen Schadensphänomenen und stellt gleichzeitig RestauratorInnen immer wieder vor neue Herausforderungen. Die vorliegende Masterarbeit befasst sich mit einem solchen zeitgenössischen, noch unerforschten Schadensphänomen an modernen Grafikpapieren. Die Arbeit thematisiert die Auswirkungen von wasserbasierten Restaurierungsverfahren auf Papiere, die optische Aufheller beinhalten. Als optische Aufheller werden Additive aus der Papierindustrie bezeichnet, welche durch ihre fluoreszierenden Eigenschaften die Weiße eines Papiers erhöhen. Bei diesen hochweißen Papieren kommt es aktuell vermehrt zu einem Schadensphänomen, welches mit einer Farb- und Fluoreszenzveränderung einhergeht. Ursache für diese Veränderungen scheint ein Wirkungsverlust der im Papier enthaltenen optischen Aufheller zu sein. Die Farb- und Fluoreszenzveränderung des Papiers treten hierbei partiell auf der Vorderseite der Papiere auf, in Arealen, in denen zuvor eine wasserbasierte Montierung durchgeführt wurde. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Fragen, ob wasserbasierte Restaurierungsverfahren einen negativen Einfluss auf die Fluoreszenz von Papieren mit optischen Aufhellern haben und ob der alterungsbedingte Zerfall von optischen Aufhellern durch eine zuvor durchgeführte wässrige Behandlung beschleunigt wird. Ziel der Arbeit ist es, die Auswirkungen von wässrigen Behandlungen auf Papiere mit optischen Aufhellern und deren Lichtstabilität zu benennen. Da die hohe Polarität von Wasser eine Variable in dem zu untersuchenden Schadensbild zu sein scheint, wird neben der wässrigen Behandlung ebenfalls die Behandlung mit niedrig polaren organischen Lösemitteln betrachtet. Es werden drei Testreihen aufgestellt, welche konventionelle lösemittelbasierte Restaurierungsverfahren simulieren und in der Einwirkdauer und der Penetration der Lösemittel variieren. Untersucht werden hierbei die Auswirkungen auf die Farbe und Fluoreszenz der Papiere unmittelbar nach der Behandlung. Durch eine anschließende künstliche Lichtalterung sollen die Auswirkungen auf die Lichtstabilität der optischen Aufheller ermittelt werden. Für die Auswertung der Ergebnisse wird die Fluoreszenz der Papiere mittels einer digitalen Bildanalyse gemessen, der Weiß- und Gelbgrad der Proben verglichen und die Wirkung der optischen Aufheller mittels der Farbspektren der Papiere überwacht.



Im ersten Kapitel der Arbeit wird die Problemstellung vertieft. Im Anschluss wird die Funktion und das Anwendungsgebiet von optischen Aufhellern im Papier erläutert und der aktuelle Forschungsstand zu Wirkungsverlust und Ausblutverhalten von optischen Aufhellern vorgestellt. Basierend darauf wird eine These für das Schadensphänomen aufgestellt und die Forschungsfrage definiert. In dem Kapitel Material und Methodik wird das verwendete Probenmaterial vorgestellt und die für die Auswertung ausgewählten Lichtalterungs- und Untersuchungsverfahren diskutiert. Es folgt die Präsentation der Forschungsergebnisse mit einer anschließenden Auswertung. Abschließend wird im Fazit diskutiert, ob die Forschungsfrage mit der ausgewählten Methodik hinreichend bearbeitet werden konnte und ein Ausblick auf möglichen weiteren Forschungsbedarf gegeben.

## 2 Problemstellung

Wasser ist in der Papierrestaurierung das bevorzugte Lösemittel. Es ist umweltfreundlich, nicht toxisch, leicht verfügbar und hat sich bei der Behandlung von Papierobjekten bewährt. Durch die Weiterentwicklung in der Papierherstellung finden immer mehr Additive Anwendung, welche die Eigenschaften der Papiere optimieren sollen. Die Auswirkungen auf diese Additive durch wasserbasierte Restaurierungsverfahren sind nicht immer ausreichend geklärt. Darunter fällt auch die Verwendung von fluoreszierenden Farbstoffen, sogenannte optische Aufheller (engl. optical brightening agents, kurz OBAs). In der Grafikrestaurierung tritt vermehrt ein Schadensbild auf, bei dem es zu einer Farb- und Fluoreszenzveränderung bei Papieren mit OBAs gekommen ist. Hier kommt es durch einen partiellen Verlust der aufhellenden Wirkung der OBAs zu einer gelb-stichigen Farbveränderung der eigentlich hochweißen Papiere. Da in den gelblich verfärbten Arealen unter ultravioletter Strahlung keine blaue Fluoreszenz der optischen Aufheller mehr zu erkennen ist, könnte eine mögliche Erklärung der durch den Abbau der optischen Aufheller hervortretende ursprüngliche Farbton des Papiers sein. Die Farb- und Fluoreszenzveränderungen treten partiell auf der Vorderseite der Grafik auf, in Bereichen, in denen verso eine Montierung mittels Nassklebeband aufgebracht wurde. Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurde das Schadensphänomen reproduziert und der negative Einfluss von stärkebasierten Nassklebebändern

auf Papiere, die OBAs enthalten, belegt.<sup>1</sup> In der Arbeit wurden vier konventionelle Nassklebebänder unterschiedlicher Hersteller auf Velin-Papiere verschiedener Grammaturn aufgebracht und anschließend einer künstlichen Lichtalterung unterzogen. Es konnte eine erhebliche Verringerung der Fluoreszenz im Areal der Hinterklebung dokumentiert werden. Der Fluoreszenzverlust beschränkt sich hierbei auf die Vorderseite des Papiers, die dem Licht ausgesetzt war (siehe Abb. 1). Die allgemeine Lichtalterung der optischen Aufheller wurde durch die vorherige Behandlung mittels eines Nassklebebandes katalysiert und es kam mitunter zu einer partiellen Weißgradverringern um 58 Punkte<sup>2</sup>. Ausschlaggebend für den beschleunigten Fluoreszenzverlust scheint die Kombination einer wasserbasierten Behandlung mit anschließender Lichteinwirkung zu sein. Damit stehen wasserbasierte Restaurierungsverfahren im Verdacht, einen negativen Einfluss auf die fluoreszierenden Eigenschaften und auf die Lichtstabilität von Papieren, die optische Aufheller beinhalten, zu haben. Da Wasser das populärste Lösemittel in der Papierrestaurierung ist, hätte dies drastische Auswirkungen auf die Restaurierungsmaßnahmen von Papieren, die optische Aufheller beinhalten. Eine besondere Brisanz besteht darin, dass das Schadensphänomen verzögert, nach längerer Lichteinwirkung auftritt – der Schaden ist für die Restaurierenden somit bei der Bearbeitung nicht zu erkennen. Die Relevanz dieser Studie zeigt sich auch durch die Vielzahl aktueller Fragen rund um das Thema des partiell gesteigerten Alterungsverhaltens von optisch-aufgehellten Papieren auf einem Internetforum für Restauratoren.<sup>3</sup> Eine Präsentation des Schadensphänomens bei einer Tagung des International Council of Museums, Committee for Conservation (ICOM CC) in Basel 2019<sup>4</sup> stieß ebenfalls auf großes Interesse.

---

<sup>1</sup> PETERS 2020 (unveröffentlichte Quelle).

<sup>2</sup> Der Weißgrad bestimmt die Helligkeit eines Papierses. Mit steigender Helligkeit nimmt der Weißgrad zu. Papiere ohne optische Aufheller haben durchschnittlich einen Weißgrad von 90 Punkten. Werden dem Papier optische Aufheller zugegeben, erzielen sie einen Weißgrad von bis zu 150 Punkten.

<sup>3</sup> Eintrag im global conservation Forum (Stand Juni 2023).

<sup>4</sup> Auf der Tagung ICOM CC 2019 in Basel hat die Autorin in Zusammenarbeit mit Dipl. Rest. Philipp Kochendörfer, Dipl. Rest. Dirk Ferlmann (Atelier für Papierrestaurierung, Köln) und Dr. Andrea Pataki-Hundt (Cologne Institute of Conservation Sciences) einen Vortrag zum Schadensbild gehalten.

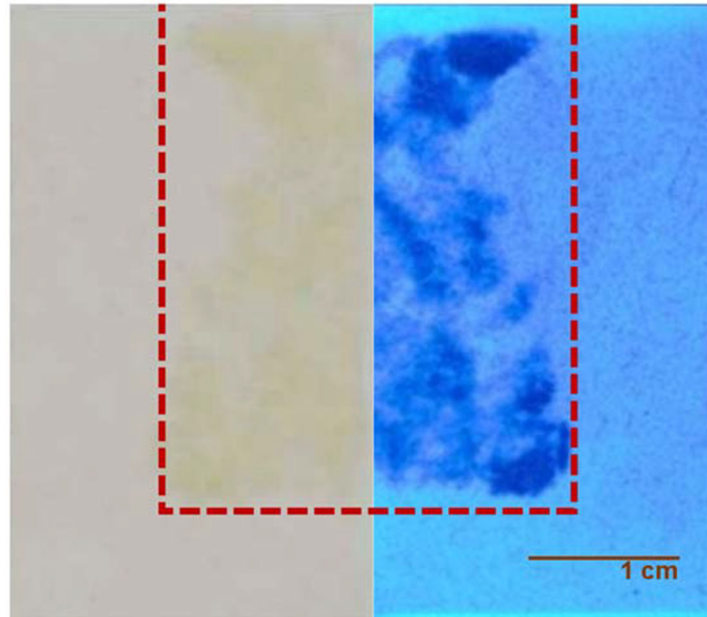


Abbildung 1: Partielle Farb- und Fluoreszenzveränderung auf einem Papier mit optischen Aufhellern. Zu sehen ist eine Detailansicht eines Grafikpapiers mit OBAs, bei welchem verso ein Nassklebeband aufgetragen wurde und anschließend eine künstliche Lichtalterung durchgeführt wurde. Die Position des Nassklebebandes ist rot markiert. Die Aufnahme wurde links unter Tageslichtbedingungen, rechts unter ultravioletter Strahlung (350 nm-400 nm) aufgenommen. Im Bereich des Nassklebebandes kam es recto zu einer deutlichen gelben Verfärbung. In der Gegenüberstellung mit der Ansicht unter ultravioletter Strahlung ist in dem Areal ebenfalls eine deutliche Minderung der Fluoreszenz zu erkennen.

### 3 Forschungsstand / Optische Aufheller im Papier

Um die Auswirkungen von wässrigen Behandlungen auf Papieren mit optischen Aufhellern besser einordnen zu können, wird im folgenden Kapitel die Anwendung und Funktion von Papieren mit OBAs betrachtet und der aktuelle Forschungsstand von Lichteinheit und Ausblutverhalten wiedergegeben.

#### 3.1 Anwendung und Funktion

Optische Aufheller wurden für die Textilindustrie entwickelt und finden seit Mitte des 20. Jahrhunderts vermehrt Anwendung in der Papierindustrie. Dabei werden die Aufheller direkt dem Faserpulp beigefügt oder in Leimung und Strich auf das Papier aufgebracht. Ziel der Anwendung ist es, den Weißgrad des Papierprodukts zu erhöhen. Dafür macht sich die Papierindustrie die fluoreszierenden Eigenschaften der optischen Aufheller zunutze. In der Papierindustrie hat sich die Verwendung von Derivaten der Diamino-Stilben-

Disulfonsäure (DAS) als Aufheller etabliert.<sup>5</sup> Dieser farblose Stoff absorbiert Strahlung im nicht sichtbaren Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm – mit einem Absorptionsmaximum bei 380 nm – und emittiert die Strahlung im sichtbaren blauen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 500 nm.<sup>6</sup> Diese stokesche<sup>7</sup> Verschiebung von absorbierter und emittierter Strahlung in einer höheren Wellenlänge wird als Fluoreszenz bezeichnet.<sup>8</sup> Durch die Fluoreszenz wird die Summe der emittierten Strahlung des Produktes erhöht und das Papier erscheint weißer. Zudem wird durch die Erhöhung der emittierten Strahlung im blauen Wellenlängenbereich der natürliche Gelbton des Papiers kompensiert. In Diagramm 1 ist ein Strahlungsspektrum eines Papiers mit optischen Aufhellern dem Spektrum eines Papiers, welches keine optischen Aufheller besitzt, exemplarisch gegenübergestellt. Die gestrichelte Linie zeigt dabei den Einflussbereich der optischen Aufheller an. Dabei reduziert sich die Intensität der reflektierten Strahlung im ultraviolettem Wellenlängenbereich gegenüber einem Papier ohne OBAs. In diesem Wellenlängenbereich absorbiert der optische Aufheller die Strahlung. Durch die Stokes-Verschiebung wird die im ultraviolettem Wellenlängenbereich absorbierte Strahlung anschließend im höheren blauen Wellenlängenbereich emittiert. Dadurch ist bei dem Papier mit optischen Aufhellern eine deutlich stärkere Strahlungsintensität im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 500 nm zu messen als bei einem Papier ohne OBAs.

---

<sup>5</sup> Vgl. BLECHSCHMIDT 2013, S. 247.

<sup>6</sup> Vgl. SIEGRIST et al. 2003, S. 427.

<sup>7</sup> Die stokesche Verschiebung ist nach dem Physiker George G. Stokes benannt, der als Erster erkannte, dass es zu einer Verschiebung der Wellenlängen von absorbierter und emittierter Strahlung kommt.

<sup>8</sup> Vgl. ULLMANN 1979, S. 460.

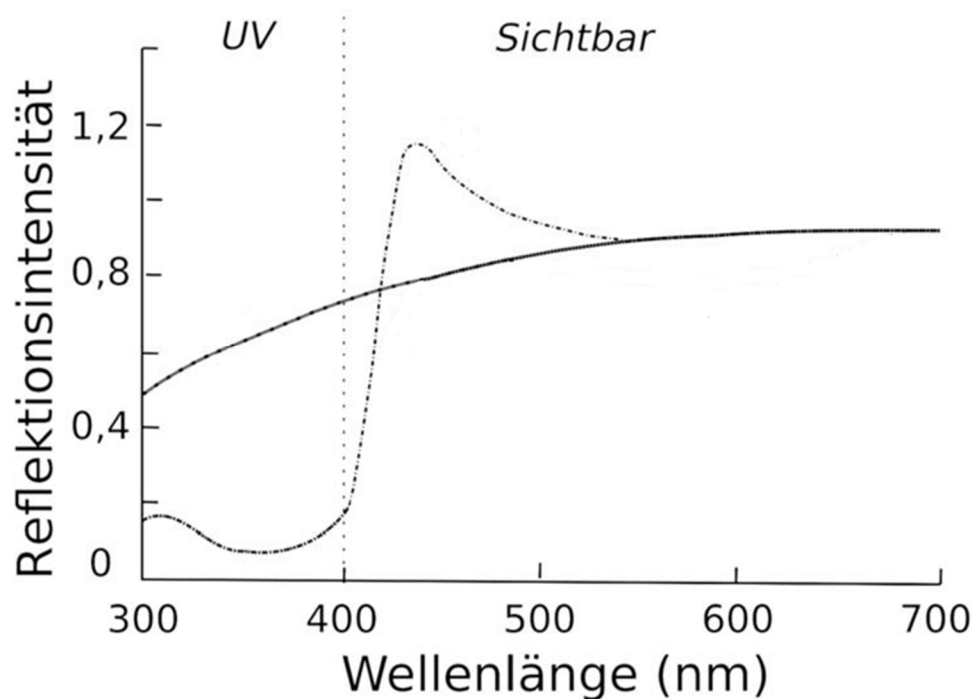


Diagramm 1: Reflexionskurve von einer gebleichten Cellulosefaser (schwarze Linie) und einer Cellulosefaser mit optischen Aufhellern (gestrichelte Linie) im Vergleich. Die Strahlungsintensität der Faser mit OBAs sinkt bei 300 nm – 400 nm und steigt bei 400 nm – 500 nm gegenüber der gebleichten Faser. Grund dafür ist die durch den Aufheller erhöhte Absorption im ultraviolettem und Emission im blauen Wellenlängenbereich.

Dass optische Aufheller fluoreszieren, ist durch ihren chemischen Aufbau begründet. Der Basisbaustein aller fluoreszierenden Aufheller ist das Stilben. Stilben ist eine ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung mit der Summenformel  $C_{14}H_{12}$ .<sup>9</sup> Die Nutzung der fluoreszierenden Eigenschaften des Stilbenderivats zur Erhöhung des Weißgrades, ist jedoch an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Denn die Besonderheit des Stilbenderivats liegt in seiner Konfigurationsisomerie. Während das Stilbenderivat in linearer trans-Konfiguration fluoresziert, bleibt es in der gewinkelten cis-Konfiguration reaktionslos (vgl. Abb. 2). Da die nicht fluoreszierende cis-Konfiguration jedoch die energiereichere und somit natürlich angestrebte Form des Derivates ist,<sup>10</sup> muss das Stilbenderivat in der linearen Anordnung gehalten werden, um von den fluoreszierenden Eigenschaften zu profitieren. Dies wird durch die Bindung an eine Trägersubstanz, Carrier genannt, erzielt. Finden optische Aufheller in der Papiermasse Anwendung, dient die Cellulosefaser selbst als Carrier. Für das Aufziehen auf die Faser werden dem

<sup>9</sup> Vgl. GOLLNISCH 2010, S. 35.

<sup>10</sup> Vgl. GÜSTEN 1964, S. 1-3.

Stilben funktionelle Gruppen angehängt, unter anderem die Sulfonsäuregruppen.<sup>11</sup> Während das Stilben ausschlaggebend für die Fluoreszenz der optischen Aufheller ist, beeinflussen die funktionellen Sulfonsäuregruppen die Wasserlöslichkeit, die Beständigkeit gegenüber Säuren und das Aufziehverhalten der Aufheller auf die Cellulosefaser. Diese Eigenschaften werden durch die Anzahl der Sulfonsäuregruppen gesteuert. Bei dem in der Papiermasse vorrangig angewandten Disulfotyp sind dem Stilben zwei Sulfonsäuregruppen als funktionelle Gruppe angehängt. Durch die geringe Anzahl der Sulfogruppen und die große Struktur des Aufhellermoleküls, kann der Disulfo-Aufheller substantiv auf die Faser aufziehen. Dies geschieht ohne weitere Hilfsmittel, weswegen substantive Farbstoffe auch als Direktfarbstoffe bezeichnet werden.<sup>12</sup> Für die Färbung wird das Stilbenderivat in verdünnter Flotte der Fasersuspension beigefügt. Der Färbeflotte wird neben Farbstoff und Wasser Natriumsalz als Elektrolyt zugefügt, um die in Wasser anionische Oberfläche der Cellulosefaser zu neutralisieren und somit die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen anionischem Aufheller und der Cellulosefaser zu verringern. Während des Färbevorgangs diffundiert der Farbstoff durch die amorphen Bereiche der Cellulosefaser und bindet sich mittels intermolekularer Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte, an die Cellulose-Hydroxylgruppen.<sup>13</sup> Nach der Bindung liegt das Aufhellermolekül im intermicellaren Bereich der Cellulose fest gebunden in linearer trans-Form vor. Die Wasserlöslichkeit und die Säurebeständigkeit des Disulfo-Stilbens ist gering,<sup>14</sup> die Lichtstabilität gut. Im folgenden Kapitel wird der aktuelle Forschungsstand zu den Eigenschaften des Aufhellers vorgestellt.

---

<sup>11</sup> Vgl. SIEGRIST et al. 2003, S. 430-440.

<sup>12</sup> Vgl. GUIDO, SCHELZ 1989, S. 231.

<sup>13</sup> Vgl. ULLMANN 1982, S. 639-640.

<sup>14</sup> Vgl. BLECHSCHMIDT 2013, S. 246-247.

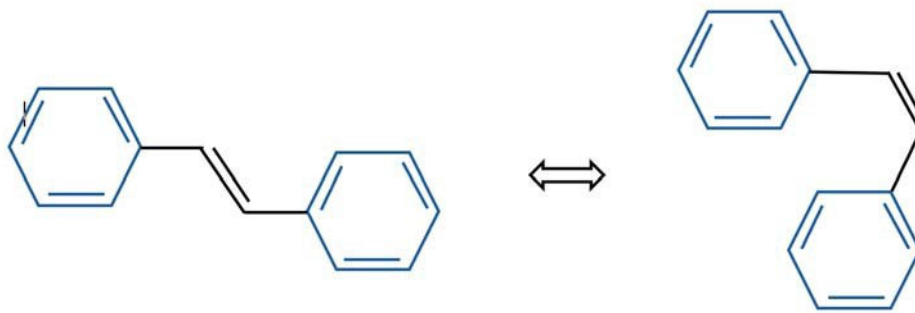


Abbildung 2: Konfiguration des Stilben als lineares trans-Stilben (links) und gewinkeltes cis-Stilben (rechts).

### 3.2 Lichtechtheit und Ausbluten

In der Papierrestaurierung ist die Forschung zu Papieren mit optischen Aufhellern gering. Die verwendete Literatur stammt daher vornehmlich aus Quellen, die der Verbesserung des Papierproduktes dienen. So stellt die allgemeine Lichtbeständigkeit von optischen Aufhellern in der Papierindustrie ein bekanntes Problem dar.<sup>15</sup> Durch Strahlungseinwirkung konfiguriert das Stilbenderivat in einer fotochemischen Reaktion in die energiereichere cis-Konfiguration.<sup>16</sup> Damit wird der Aufheller durch Strahlungseinwirkung nicht zerstört, verliert jedoch seine fluoreszierenden Eigenschaften und damit seinen Nutzen in dem Papierprodukt. Mehrere Forschungsberichte widmen sich dem Lichtalterungsverhalten von Papieren mit dem Standardaufheller DAS und deren Optimierung. In diesen Forschungsprojekten wurden Papiere mit OBAs einer künstlichen Lichtalterung ausgesetzt und anschließend die Auswirkung der Lichtalterung auf den Weißgrad der Papiere untersucht. Hierbei wird bereits nach wenigen Stunden Bestrahlungsdauer eine Reduzierung des Weißgrades um mindestens zehn Weißgradpunkte gemessen. Verantwortlich für diese Farbveränderung soll dabei der Zerfall der optischen Aufheller sein.<sup>17</sup> In einem weiterem Forschungsprojekt wird nach einer Bestrahlungsdauer von 150 Stunden gar eine maximale Weißgradreduzierung von 40 Punkten verzeichnet. Auch hier wurde der Wirkungsverlust der optischen Aufheller für den reduzierten

<sup>15</sup> Vgl. SIEGRIST et al. 2003, S. 430 – 440.

<sup>16</sup> Vgl. BRANDT 2011, S. 49.

<sup>17</sup> Vgl. BRANDT 2011, S. 49.

Weißgrad verantwortlich gemacht.<sup>18</sup> Diese Forschungen basieren jedoch alle auf die allgemeine Stabilität von optischen Aufhellern gegenüber Lichteinwirkung. Publierte Forschungen zu einer partiell beschleunigten Lichtalterung der Aufheller sind nicht bekannt.

Für das Ausblutverhalten von optischen Aufhellern gibt es wiederum Belege aus der Papierrestaurierung. Wetzel<sup>19</sup> beschäftigt sich mit der Frage, ob optische Aufheller, die in Fotopapieren enthalten sind, während der wässrigen Entwicklungsbäder ausgewaschen werden. Ebenfalls untersucht sie, ob optische Aufheller von einem Fotopapier, während der wässrigen Entwicklungsbäder, in ein anliegendes Fotopapier, welches keine optischen Aufheller besitzt, migrieren können. Hierfür führt sie Testreihen durch, in denen sie Fotopapiere mit OBAs einzeln und zusammen mit Fotopapieren ohne OBAs in ein Entwicklerbad legt. Für die Auswertung betrachtet sie die Papiere unter ultravioletter Strahlung und identifiziert die optischen Aufheller durch ihre spezifische Fluoreszenz. Wetzel dokumentiert bei den Papieren mit OBAs eine deutliche Fluoreszenzverringerng nach dem Bad. Ebenfalls sind fluoreszierende Rückstände in der Entwicklerlösung zu finden. Damit bestätigt Wetzel, dass optische Aufheller während eines Wasserbades ausgespült werden können. Nach der anschließenden Trocknung berichtet Wetzel über eine verstärkte Fluoreszenz der Papiere. Sie geht dabei davon aus, dass die optischen Aufheller, während des Abdampfens des Wassers, an die Papieroberfläche migriert sind. Bei den Fotopapieren, die keine OBAs enthielten, war, laut Wetzel, nach dem gemeinsamen Bad partiell eine deutliche Fluoreszenz zu erkennen. Hier hält sie fest, dass die optischen Aufheller während der Nassbehandlung in ein Papier ohne OBAs migrieren. Dies geschieht, laut Wetzel, jedoch nur in den Bereichen, in denen das Fotopapier ohne OBAs direkten Kontakt zu dem Papier mit OBAs hatte. Eine Messung der Weißgrade zeigte keine nennenswerten Veränderungen auf. Jedoch berichtet sie, dass sich die Fluoreszenz nach einer sechsmonatigen Lagerung der Blätter in einem geschlossenen Ordner optisch verstärkt hat. Wetzel betont abschließend, dass weiterer Forschungsbedarf bei der Langzeitstabilität von optischen Aufheller nach einer wässrigen Behandlung besteht.

---

<sup>18</sup> Vgl. LECLERC / FLIEDER 1992, S. 257-262.

<sup>19</sup> Vgl. WETZEL 2005, S. 73-76.



Die Forschungsergebnisse von Wetzel werden von Cohen<sup>20</sup> bestätigt. Cohen untersuchte ebenfalls das Auswaschverhalten von optischen Aufhellern aus Papieren und die Migration der Aufheller in anliegende Papierobjekte. Hierfür legte sie Grafikpapiere mit OBAs für sechs Zeitintervalle von einer Minute bis sechs Stunden in ein Wasserbad. Gleiches wiederholte sie gemeinsam mit Papieren, die keine OBAs enthielten. Die Auswertung wurde über die Fluoreszenz der Aufheller unter ultravioletter Strahlung vorgenommen und fotografisch festgehalten. Cohen dokumentiert bereits nach einer einminütigen Wässerung eine Fluoreszenzminderung des Papiers mit OBAs. Ebenfalls ist, laut Cohen, nach einer Minute bereits eine Migration der Aufheller in ein anliegendes Papiermedium festzuhalten. Cohen kommt zu dem Resultat, dass optische Aufheller während eines Wasserbades aus einem Papier ausgespült werden, oder in ein anliegendes Papier migrieren. Deswegen rät Cohen von wässrigen Behandlungen an Papieren, die OBAs beinhalten, ab und plädiert für eine nötige Sensibilisierung in der Papierrestaurierung.

Im Zuge eines Forschungsprojekts aus der Papierindustrie, welches sich mit der Wechselwirkung von Polykationen und optischen Aufhellern beschäftigt, wird eine für die Arbeit interessante Äußerung getroffen. Hier stellt Linhart einen Zusammenhang zwischen einem Wirkungsverlust der optischen Aufheller und der Behandlung mit unterschiedlichen Lösemitteln fest. Nach Linhart reduziert sich die fluoreszierende Wirkung der Aufheller mit steigender Polarität des Lösemittels und ist damit in Wasser besonders hoch.<sup>21</sup>

Dass optische Aufheller während eines Wasserbades anteilig aus dem Papier ausgewaschen werden, ist damit belegt. Bei den Auswirkungen der wässrigen Behandlung auf die Langzeitstabilität der verbliebenen Aufheller bestehen jedoch noch Forschungslücken. Ebenfalls die Auswirkung einer partiellen Wassereinwirkung ist noch nicht untersucht. In dem folgenden Kapitel wird eine These zu den Auswirkungen von wässrigen Behandlungen auf Papiere mit OBAs aufgestellt und die Forschungsfrage ausformuliert.

---

<sup>20</sup> Vgl. COHEN o.J., S. 3-5.

<sup>21</sup> Vgl. LINHART 2005, S. 4.

## 4 These und Forschungsfrage

Der Forschungsstand belegt zwei Eigenschaften der optischen Aufheller, die für die Forschungsfrage hohe Relevanz haben: das Auswaschen durch Wasser und den Fluoreszenzverlust durch Lichteinwirkung. Durch den Einfluss von Wasser werden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Aufhellermolekül und Papierfaser gelöst. Damit verliert der Aufheller seine Bindung zum Carrier. Laut Forschungsstand ist dieser jedoch Voraussetzung, für das Verharren des Moleküls in der fluoreszierenden trans-Konfiguration. Es besteht die Möglichkeit, dass der Aufheller bei Wasserkontakt seinen Halt an die Papierfaser verliert und sich nach anschließender Lichteinwirkung in seine nicht fluoreszierende Konfiguration übergeht. Damit wäre die Lichtalterung des Aufhellers beschleunigt und es käme partiell zu einem verstärktem Fluoreszenzverlust in Bereichen mit vorangegangenem Wasserkontakt.

Aus Forschungsstand und These ergibt sich die Frage, in welchem Maße wasserbasierte Restaurierungsverfahren die Farbigkeit und Lichtbeständigkeit von Papieren mit optischen Aufhellern beeinflussen. Diese Frage soll in der vorliegenden Arbeit behandelt werden. Ziel der Arbeit ist es, die Eignung von etablierten wasserbasierten Restaurierungsverfahren an Papieren, die OBAs beinhalten, zu untersuchen. Die Arbeit dient der Risikominimierung bei wasserbasierten Behandlungen an Papieren mit optischen Aufhellern.

## 5 Methodik und Material

Um die Auswirkungen von wasserbasierten Restaurierungsverfahren auf die Lichtstabilität von Papieren, die OBAs beinhalten, zu untersuchen, werden drei Testreihen geplant. Die Testreihen sind so aufgebaut, dass die Einwirkungsintensität von Wasser mit jedem Durchlauf ansteigt. Unterschiedliche Restaurierungsmethoden wie partielle Feuchtigkeitseinwirkung, eine Behandlung im Wasserbad und eine Verklebung werden betrachtet. Entscheidend für die Wahl dieser drei Testreihen ist die unterschiedliche Penetration und Einwirkzeit des Wassers auf die Papiere. Je länger das Lösemittel einwirken kann, umso höher sollten die Auswirkungen auf die optischen Aufheller sein.

Bei den aufgestellten Testreihen werden ausschließlich die Auswirkungen auf die optischen Aufheller betrachtet. Die Auswirkungen auf das Materialgefüge der

Papiere, die mit jeder Feuchtigkeitseinwirkung einher gehen, sind für die Behandlung der Forschungsfrage nicht von Interesse.

In den folgenden Kapiteln wird zu Beginn das ausgewählte Probenmaterial vorgestellt. Weiter wird die Verwendung der künstlichen Lichtalterung erläutert, welche zur Testung der Langzeitlichtstabilität der optischen Aufheller herangezogen wird. Anschließend werden die ausgewählten Auswertungsverfahren vorgestellt. Nach der Methodik wird der Aufbau der Probekörper erläutert und der Testreihenplan aufgestellt. Eine Liste der verwendeten Geräte und Materialien wird in Kapitel 9.4 zusammengestellt.

## 5.1 Papiere

Für die Probekörper werden zwei Papiersorten herangezogen – ein Velin-Papier der Firma Jupp (nachfolgend mit Jupp bezeichnet) und ein Büttenpapier von Hahnemühle (nachfolgend mit Hah. bezeichnet). Die Wahl eines Velin-Papier beruht auf den bisherigen Erfahrungen mit dem vorgestellten Schadenphänomens. Bei jeder Grafik, bei dem es zu einem partiellen Fluoreszenzverlust im Bereich einer verso aufgebrauchten Montierung kam, handelte es sich um ein Velin-Papier. Ebenfalls für die Untersuchung der Bachelorarbeit, über die Auswirkung von Nassklebebändern auf die Lichtstabilität von optischen Aufhellern, wurden Velin-Papiere für die Testreihen verwendet (vgl. Kapitel 2: Problemstellung). Während optische Aufheller bei Velin-Papieren häufig Anwendung finden, ist ihre Verwendung bei Büttenpapieren eher selten. Doch auch hier werden optische Aufheller eingesetzt, um den gewünschten Papierton zu erzielen, weswegen neben dem Velin-Papier ein Büttenpapier in die Testreihe mit aufgenommen wird. Mit dem Büttenpapier soll exemplarisch untersucht werden, ob die offene Faserstruktur und die geringere Anzahl von Füllstoffen Auswirkung auf die Testreihen haben. Beide Papiere besitzen eine Grammatur von 100 g/m<sup>2</sup>. Diese Grammatur hat sich bei Voruntersuchungen als geeignet erwiesen, da die Reaktion der Aufheller mit zunehmender Grammatur der Papiere sinkt.<sup>22</sup> Bei beiden Papieren wurden bei der Herstellung optische

---

<sup>22</sup> Getestet wurde die Lichtstabilität von optischen Aufhellern, nach dem Auftragen von Nassklebebändern, bei Papieren mit einer Grammatur von 80 g/m<sup>2</sup>, 100 g/m<sup>2</sup>, 120 g/m<sup>2</sup> und 200 g/m<sup>2</sup>. Die Grammatur zeigt sich bei Voruntersuchungen als Variable bei der Lichtbeständigkeit optischer Aufheller. Je höher die Grammatur, desto geringer die Auswirkungen der Montierung auf die optischen Aufheller nach einer künstlichen Lichtalterung. Es wird davon ausgegangen, dass das Bindemittel des Klebebandes mit

Aufheller in den Pulp hinzugefügt. Die Aufheller sind damit homogen im Papiervlies verteilt. Unter ultravioletter Strahlung weisen beide Papiere die charakteristische blaue Fluoreszenz auf. Dabei wirkt die Intensität der Fluoreszenz des Büttenpapiers geringer als bei dem Velin-Papier. Vermutlich wurde für den gewünschten Farbton eine geringere Menge an optischen Aufhellern dem Papier hinzugegeben.

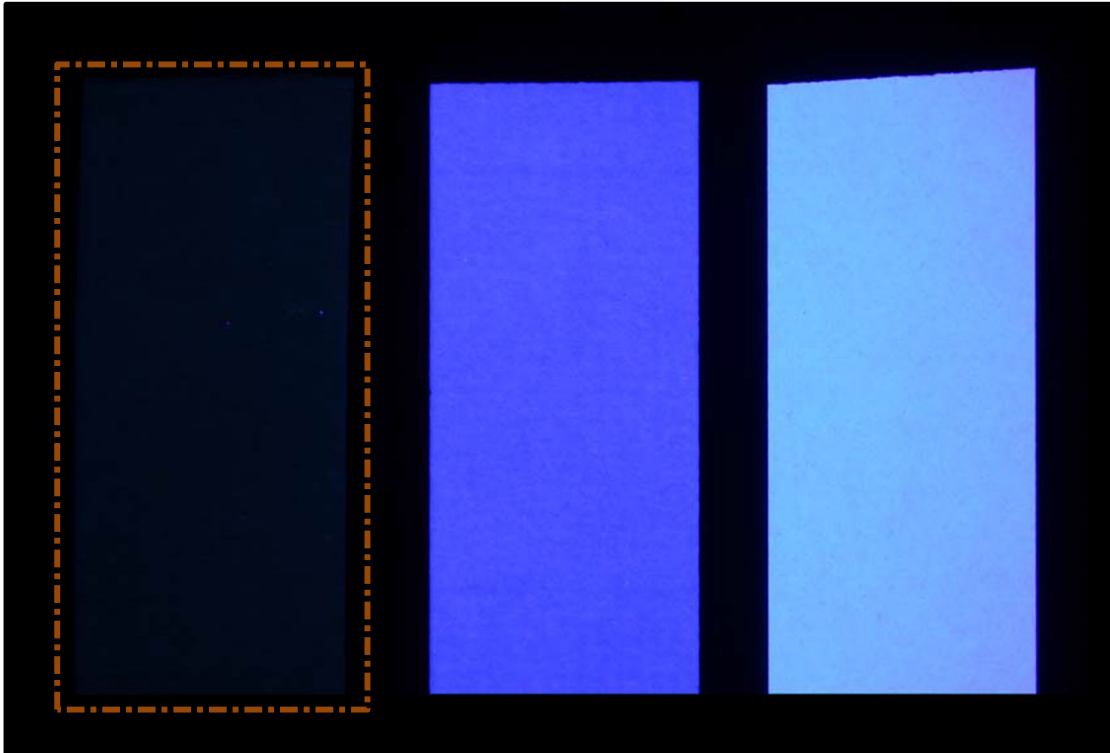


Abbildung 3: Probepapiere unter ultravioletter Strahlung im Wellenlängenbereich von 340 nm bis 400 nm. Links als Referenz ein Papier ohne optische Aufheller, mittig das Probepapier von Hahnemühle (Hah.) und rechts das Probepapier von Jupp. Bei beiden Probepapieren ist im Gegensatz zu der Referenz eine deutliche blaue Fluoreszenz zu erkennen. Bei dem Probepapier Jupp wird durch die Bestrahlung im ultravioletten Bereich mehr Strahlung reflektiert als beim Papier Hah.

### 5.1.1 Lösemittel

Die Forschungsfrage basiert auf der Verwendung von Wasser als Lösemittel. Doch auch die Eigenschaften von Wasser können je nach Temperatur und Mineralstoffgehalt variieren. Deshalb werden für die Testreihen zwei

---

zunehmender Papierstärke nicht bis an die Vorderseite des Papiere gedungen ist und die Lichtstabilität der Aufheller in diesen Papieren somit weniger beeinflussen konnte. PETERS 2020 (unveröffentlichte Quelle).

Wasservarianten herangezogen, demineralisiertes Wasser und angereichertes Wasser. Bei demineralisiertem Wasser werden, wie der Name bereits besagt, Mineralstoffe wie Natrium und Calcium aus dem Wasser entzogen. Dadurch gerät Wasser aus seinem natürlichen Gleichgewicht und neigt dazu, eine höhere Menge an Substanzen aus Papieren zu extrahieren als herkömmliches Wasser.<sup>23</sup> Diese Eigenschaft wird in der Papierrestaurierung genutzt, sobald vermehrt wasserlösliche Substanzen aus einem Papier herausgelöst werden sollen. Somit ist bei demineralisiertem Wasser ein vermehrter Einfluss auf die optischen Aufheller zu erwarten als bei angereichertem Wasser, bei dem das gereinigte, demineralisierte Wasser wieder mit Calcium und Magnesium angereichert wurde. Das demineralisierte sowie das angereicherte Wasser wird mit einer Temperatur von 20 C° verwendet.

Laut der aufgestellten These werden durch Wasser die Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte zwischen Aufhellermolekül und Cellulosefaser gelöst. Grund dafür ist die große Polarität und hohe Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen von Wasser. Damit sollte mit abnehmender Polarität des Lösemittels eine geringere Auswirkung zu erwarten sein. Ebenfalls ist davon auszugehen, dass die Retentionsdauer und die Penetration der Lösemittel in das Faservlies die Auswirkungen beeinträchtigen. Wasser besitzt eine hohe Polarität, verbleibt durch seine geringe Flüchtigkeit lange in dem Faservlies und besitzt aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung eine geringe Penetrationstiefe.<sup>24</sup> Um die Variablen der Polarität, Retention und Penetration zu untersuchen und damit auch mögliche Alternativen zu der Verwendung von Wasser zu testen, werden zwei weitere in der Papierrestaurierung etablierte Lösemittel für die Testreihen herangezogen - Ethanol und n-Butanol. Mit 4,3 P bei Ethanol und 3,9 P bei Butanol ist die Polarität der beiden Alkohole geringer als von Wasser.<sup>25</sup> Ebenfalls die Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen ist bei beiden Alkoholen geringer als bei Wasser. Da die Anzahl der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen, als Wechselwirkung mit den stärksten Anziehungskräften, für den Löseprozess ausschlaggebend ist, sollten die Auswirkungen auf die optischen Aufheller bei einer Behandlung mit Ethanol und Butanol geringer ausfallen als bei der

---

<sup>23</sup> Vgl. BANIK / BRÜCKLE 2015, S. 59.

<sup>24</sup> Vgl. PIETSCH 2002, S. 98.

<sup>25</sup> Vgl. PIETSCH 2002, S.44, S.63, S. 98.

Behandlung mit Wasser. Ethanol und Butanol besitzen durch ihre hohe Flüchtigkeit eine geringe Retentionszeit. Die Einwirkdauer ist damit erheblich geringer als bei Wasser. Durch ihre geringe Oberflächenspannung besitzen die beiden Alkohole jedoch eine hohe Penetrationstiefe und dringen damit schneller in das Faservlies ein. In Tabelle 1 werden die Eigenschaften der Polarität, die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen, der Retentionsdauer und der Penetrationsstärke der verwendeten Lösemittel gegenübergestellt.

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösemittel

	Polaritätsfaktor (P)	Wasserstoffbrückenbindungen in %	Verdunstungszahl $VZ_{\text{Ether}=1}$	Viskosität in mPas
Demineralisiertes Wasser		54%	80	0,952
Angereichertes Wasser	10,2	54%	80	0,952
Ethanol	4,3	46%	8,3	0,7468
n-Butanol	3,9	41%	33	3,638

### 5.1.2 Bindemittel

In einer weiteren Testreihe sollen die Auswirkung einer Verklebung auf die optischen Aufheller in den Probepapieren simuliert werden. Als Lösemittel dienen wie zuvor Wasser, Ethanol und n-Butanol. Durch das Einbringen der Lösemittel in ein Bindemittel, ändert sich jedoch das Retentionsverhalten der Lösemittel. Eine längere Retentionsphase geht mit einer längeren Einwirkungszeit des Lösemittels auf das Papiervlies einher und kann dadurch Auswirkungen auf die Versuchsreihe haben. Ein negativer Einfluss des Bindemittels selbst wird nicht erwartet.

Als Bindemittel finden Weizenstärke und das Cellulosederivat Hydroxypropylcellulose Anwendung. Ausschlaggebend für die Wahl sind die Relevanz der Bindemittel als Klebstoffe in der Papierrestaurierung und ihre Löslichkeit in den ausgewählten Lösemitteln. Kleister aus Weizenstärke findet aufgrund seiner Langzeitstabilität, guten adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften und leichte Verarbeitbarkeit am häufigsten Anwendung in der Papierrestaurierung. Für Klebungen wird er in einer Konzentration von 10 % mit

demineralisiertem Wasser angesetzt. Da Weizenstärke in Alkohol unlöslich ist, wird zudem Hydroxypropylcellulose als Bindemittel für die Testreihe verwendet. Ausschlaggebend für die Wahl von Hydroxypropylcellulose ist deren Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Ethanol und n-Butanol. Damit ermöglicht das Bindemittel einen direkten Vergleich der Lösemittel in der aufgestellten Testreihe.

## 5.2 Künstliche Lichtalterung

Um die Auswirkungen der Lösemittel auf die Lichtstabilität der optischen Aufheller zu untersuchen, werden die Probepreparate einer künstlichen Lichtalterung unterzogen. Hierfür werden die Proben für mehrere Stunden einer erhöhten Strahlungsstärke ausgesetzt. Für die Testreihen wurden zwei Lichtalterungskammern mit unterschiedlichen Strahlungsverteilungen getestet. Bei Erster handelt es sich um das Tischgerät Suntest CPS+® von ATLAS mit Xenonbogenstrahler, bei Zweiter um den Lichtalterungsschrank UV Test® von ATLAS ausgestattet mit Leuchtstoffröhren mit einer Wellenlänge von 340 nm. Die Proben beider Lichtalterungsvarianten wurden anschließend, in einer Vorprüfung, verglichen. Die Gegenüberstellung ergab, dass die Bestrahlung über den gesamten Strahlungsbereich von 300 nm bis 800 nm durch den Xenonbogenstrahler einen stärkeren Einbruch der Fluoreszenz der Probepapiere hervorruft als die Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 275 nm bis 400 nm mittels der UV-Strahler.<sup>26,27</sup> Für die Testreihe wird deswegen die Lichtalterungskammer Suntest CPS+® mit Xenonbogenstrahler und 600 W/m<sup>2</sup> verwendet.

Um die Laufzeit der Lichtalterung zu bestimmen, wird ein weiterer Probelauf mit unterschiedlichen Zeitintervallen durchgeführt. Ziel des Probelaufs ist es, das zu simulierende Schadensbild bestmöglich hervorzuheben. Während des Bestrahlungszeitraumes soll der allgemeine Fluoreszenzverlust der optischen Aufheller bereits auftreten, jedoch nicht so weit fortgeschritten sein, dass keine

---

<sup>26</sup> Da die Voruntersuchungen zu den Lichtalterungsvarianten zeigen, dass die Strahlungseinwirkung von Xenonbogenstrahlern, welche in der Bestrahlungsverteilung dem des natürlichen Sonnenlichts am nächsten kommen, stärkere Lichtalterungserscheinungen hervorrufen als die hochenergetischen UV-Strahler wird eine weitere Testreihe aufgestellt. Hierfür werden Probepapiere aller drei Testreihen für ein Jahr an ein Fenster angebracht. Damit sollen die Auswirkungen der natürlichen Sonneneinstrahlung in Innenräumen getestet werden. Da die Laufzeit der Testreihe noch nicht abgeschlossen ist, wird diese Testreihe in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt.

<sup>27</sup> Vgl. ATLAS GUIDEBOOK, S. 43 und S. 49.

Wirkung der Aufheller mehr zu erkennen ist. Die Auswertung des Probelaufs zeigt, dass für das Velin-Papier Jupp eine Bestrahlungsdauer von 50 Stunden für die Auswertung des Schadenbildes am besten geeignet ist. Für das Büttenpapier Hah. wurde die Bestrahlungsdauer auf zwei Stunden festgelegt. Nach einer Bestrahlung von zwei bzw. 50 Stunden sind noch ausreichend optische Aufheller vorhanden, um einen möglichen Unterschied im Alterungsverhalten von behandelten und unbehandelten Bereichen zu erkennen. Dass die Bestrahlungsdauer für das Probepapier Hah. verkürzt werden muss, um das Schadensphänomen bestmöglich wiederzugeben, kann durch den vermutlich geringeren Anteil von optischen Aufhellern in dem Probepapier bedingt sein.

### 5.3 Auswertungsverfahren

Die Präsenz und die Funktion von optischen Aufhellern lassen sich am deutlichsten durch ihre charakteristische blaue Fluoreszenz nachweisen. Somit werden die Auswertungsverfahren auf dieses optische Nachweisverfahren ausgerichtet. Inwieweit die Testreihen die Funktion der Aufheller beeinflusst haben, wird durch die Betrachtung unter ultravioletter Strahlung, kombiniert mit einer digitalen Bildanalyse, dokumentiert. Zudem wird mit dem faseroptischen Diodenarray-Spektrometer TIDAS E® von J&M Analytics die Intensität der reflektierten Strahlung im Wellenlängenbereich 380 nm und 435 nm gemessen. In diesen Wellenlängen besteht die höchste Strahlungsabsorption bzw. -emission der optischen Aufheller. Eine Änderung der Strahlungsintensität ermöglicht somit Rückschluss auf die Aufhellerfunktion. Da der Einsatz von optischen Aufhellern dazu, dient den Weißgrad von Papieren durch ihre blaue Strahlungsemission zu erhöhen, wird in einem weiteren Untersuchungsverfahren der Weißgrad der behandelten Proben ermittelt, sowie ihre Blau-Farbpositionierung im CIE L\*a\*b\*-Farbraum. Die Messung des Weißgrades und der Farbpositionierung wird mithilfe des Hand-Spektralphotometers Check 3® von Data Color durchgeführt. Es wurden zudem der Nachweis von optischen Aufhellern mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossenen EDX-Detektor, durch die Pyrolyse-Gaschromatografie mit Massenspektroskopie und durch die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie für die Auswertung in Betracht gezogen, welche sich im Vorversuch jedoch für die Fragestellung als nicht aussagekräftig erwiesen.



### 5.3.1 Digitale Bildanalyse

Die Betrachtung unter ultravioletter Strahlung bringt die Auswirkung der Behandlung auf die optischen Aufheller am deutlichsten zum Vorschein. Hier wird der Fluoreszenzverlust der optischen Aufheller deutlich sichtbar (vgl. Abb. 5). Da die visuelle Beurteilung des Schadens immer subjektiv ist, wird ein digitales Messverfahren hinzugezogen, welches für die Beurteilung von Oberflächenverletzungen bei beschichteten Objekten entwickelt wurde.<sup>28</sup> Angelehnt an DIN 21227-2:2006 werden die digitalen Aufnahmen in einem Bildverarbeitungsprogramm farbanalytisch ausgewertet. Die Aufnahme der Probe wird dafür in ein Graustufenbild umgewandelt. Dadurch wird das Bild auf die grundlegende Aussage minimiert, helle Bereiche fluoreszieren, dunkle Bereiche fluoreszieren nicht. Durch die anschließende Messung des Mittelwertes  $K^{29}$  im Bereich des behandelten Probepapieres erfolgt die Darstellung der Messungen im Punktdiagramm (vgl. Diagramm 2). Anschließend findet die Umwandlung der Aufnahme in ein Binärbild statt. Hierfür wird die Aufnahme zuerst wieder in ein Graustufenbild umgewandelt. Anschließend wird durch einen Schwellwertfilter ein schwarz-weißes Bild erstellt. Hierbei wird ein Helligkeitswert, auch Schwellenwert genannt, festgelegt. Alle Graupixel, die heller als der Schwellenwert sind, werden in Weiß konvertiert, alle, die dunkler als der festgelegte Schwellenwert sind, in Schwarz. Im Gegensatz zu dem Graustufenbild gibt es hier keinen fließenden Verlauf der Farbtöne. Dadurch wird der partielle Fluoreszenzverlust deutlich hervorgehoben und lokalisiert (vgl. Abb. 8 und Abb. 9). Die Umwandlung der Bildaufnahme in ein Binärbild ist vor allem für die Testreihen eins und zwei von besonderem Interesse, da hier die Auswirkungen partieller Lösemittelbehandlungen betrachtet werden (vgl. Kapitel 5.4). Bei einer vollflächigen Behandlung, wie in der dritten Testreihe durchgeführt, ist eine Umwandlung der Aufnahmen in ein Binärbild nicht aussagekräftig, da dieses homogen schwarz erscheinen würde. Die Bildanalyse wird mit GIMP 2.10.32 durchgeführt. Die Analyse findet bei einer Auflösung von 72 ppi und 8 Bit Bildgenauigkeit statt. Damit werden die Bilddateien in 256 Grauwerten wiedergegeben, wobei Schwarz den Grauwert 0 und Weiß den Grauwert 255 entspricht. Der Schwellenwert für das Binärbild wird auf 128

---

<sup>28</sup> Vgl. DIN EN ISO 21227-2:2006.

<sup>29</sup> Mit dem K-Wert wird die Graustufe der Pixel bestimmt. Der K Wert gibt dabei den prozentuellen Schwarzanteil an. K 0% steht damit für Weiß und K 100% für Schwarz.

festgelegt. Damit werden alle Grauwerte unterhalb 128 Weiß und alle oberhalb des Schwellenwertes Schwarz dargestellt. Die gemessenen Bildausschnitte werden auf 5 mm x 5 mm festgelegt.

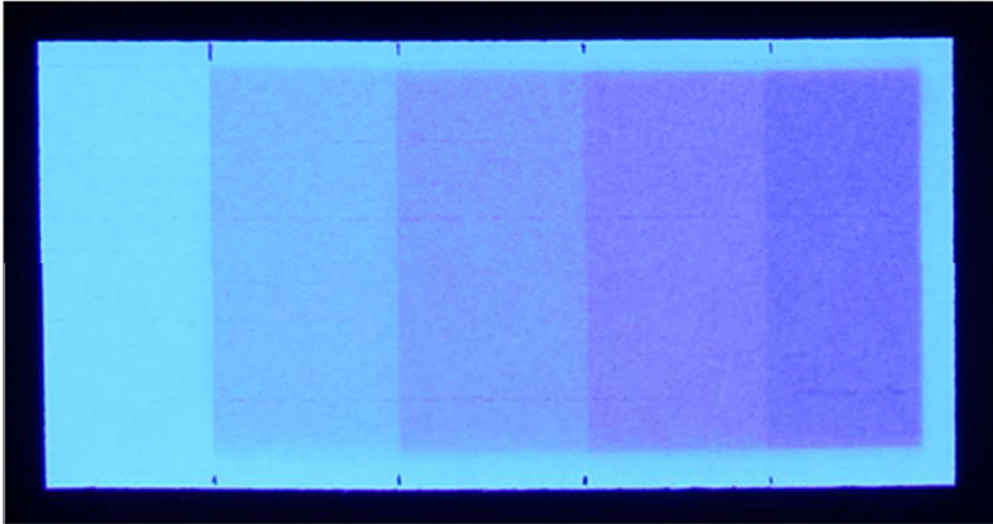


Abbildung 4: Papier Jupp unter ultravioletter Strahlung nach gestaffelter Lichtalterung. Das Papier wurde von links nach rechts für 0 Stunden, 50 Stunden, 80 Stunden, 100 Stunden und 120 Stunden einer künstlichen Lichtalterung ausgesetzt. Die charakteristische hellblaue Fluoreszenz der optischen Aufheller nimmt mit zunehmender Bestrahlungssauer ab.

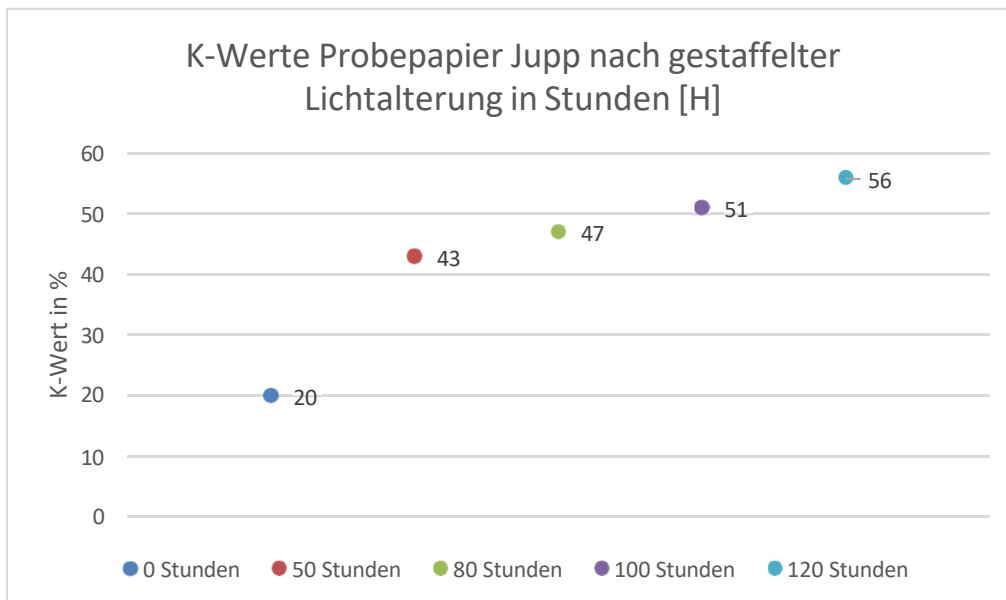


Diagramm 2: K-Werte, die aus der Abbildung 5 nach dem Umwandeln in Graustufen gemessen wurden. Die K-Werte steigen mit zunehmender Lichtalterung an und spiegeln damit die Verringerung der Fluoreszenz wider.

Eine wichtige Voraussetzung für die digitale Bildanalyse ist die Standardisierung der fotografischen Bedingungen. Hierfür wird eine Aluminium-Kassette mit UV-Strahlern ausgestattet und die Kamera über eine Aussparung im Deckel ausgerichtet. Damit wird verhindert, dass fremde Lichtquellen die Aufnahmen beeinflussen und sichergestellt, dass die Ausleuchtung der Papierproben konstant bleibt. Da aufnahmebedingte Farbabweichungen eine anschließende digitale Bildanalyse verfälschen, wird immer eine Farbkarte mit fotografiert. Durch die Farbkarte wird das Bildmaterial bei der anschließenden Bildverarbeitung kalibriert.

Bei der verwendeten Lichtquelle handelt es sich um acht UV-Leuchtstoffröhren TL-D von Philips mit dem Farbcode 108 und je 18 Watt, mit einer emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 350 nm – 400 nm.<sup>30</sup> Die Strahler und die Kamera haben einen Abstand von 40 cm zur Probe. Fotografiert wird mit einer Canon 700E. Die Verschlusszeit ist auf 1/10 Sekunden eingestellt, die Blende auf F5.0 und ISO auf 100.

### 5.3.2 Farbmessung

Zu der digitalen Messung erfolgt eine Farbmessung mit dem Hand-Spektralphotometer Check 3 von Data Color. Hierbei wird die von dem Probekörper emittierte Strahlung ermittelt und in ein dreidimensionales Diagramm eingeordnet, dem L\*a\*b\*-Farbraum. Anhand der Farbposition kann weiter der Weiß- und Gelbgrad der Probepapiere ermittelt werden. Während der Weißgrad die Helligkeit eines Papierses bestimmt, betitelt der Gelbgrad die Farbposition auf der Gelb-Blau-Achse im L\*a\*b\*- Farbraum. Die Bestimmung des CIE-Weißgrads erfolgt nach DIN 11475<sup>31</sup> und die Bestimmung des Gelbgrades erfolgt nach DIN 6167<sup>32</sup>. Beide Messungen werden unter der Normlichtart D65<sup>33</sup> und dem Normbeobachter 10°<sup>34</sup> im Farbsystem CIE-2000 vorgenommen. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mit dem Programm Data Color Tools. Gemessen wird die Vorderseite der Probekörper im Bereich des zuvor

---

<sup>30</sup> Vgl. DATENBLATT PHILIPS.

<sup>31</sup> Vgl. DIN ISO 11475:2019-04.

<sup>32</sup> Vgl. DIN 6167:1980.

<sup>33</sup> Die Normlichtart D65 simuliert die Farbwirkung bei natürlicher Sonneneinstrahlung. Als Lichtquelle findet eine Xenonbogenlampe Anwendung.

<sup>34</sup> Bei dem Normbeobachter 10° wird ein Ausschnitt von 10 mm Durchmesser beleuchtet. Die Messblendengröße hat hierbei einen Durchmesser von 6,5 mm.

behandelten Arealen. Für die Messungen werden die Proben auf einen schwarzen Karton platziert. Der Untergrund ist damit bei allen Messungen identisch. Da in DIN 6167 und DIN 11475 keine Angaben über die Anzahl an Probemessungen gegeben wird, werden drei Messungen je Probekörper durchgeführt und anschließend das arithmetische Mittel gebildet. Die Weiß- und Gelbgrade der Probekörper werden zur Auswertung in einem Diagramm gegenübergestellt und verglichen. In Diagramm 3 und Diagramm 4 sind exemplarisch die Weiß- und Gelbgradmessungen des Probepapiers Jupp nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern dargestellt. Der Weißgrad der Papiere sinkt dabei mit zunehmender Bestrahlungsdauer, während der Gelbgrad der Proben mit zunehmender Bestrahlungsdauer ansteigt. Laut DIN 11475 wird eine Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten einzuberechnen.<sup>35</sup>

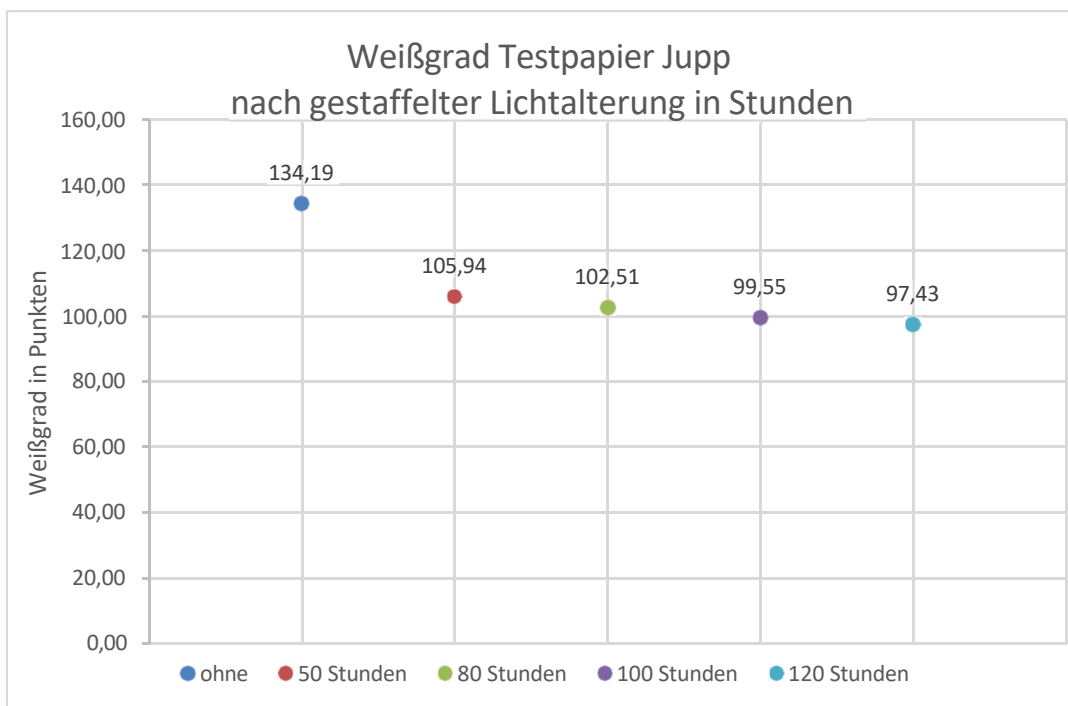


Diagramm 3: Weißgradmessungen des Papiers aus Abbildung 5. Mit steigender Bestrahlungsdauer sinkt der Weißgrad der Papiere.

<sup>35</sup> Vgl. DIN ISO 11475:2019-4, S. 12.

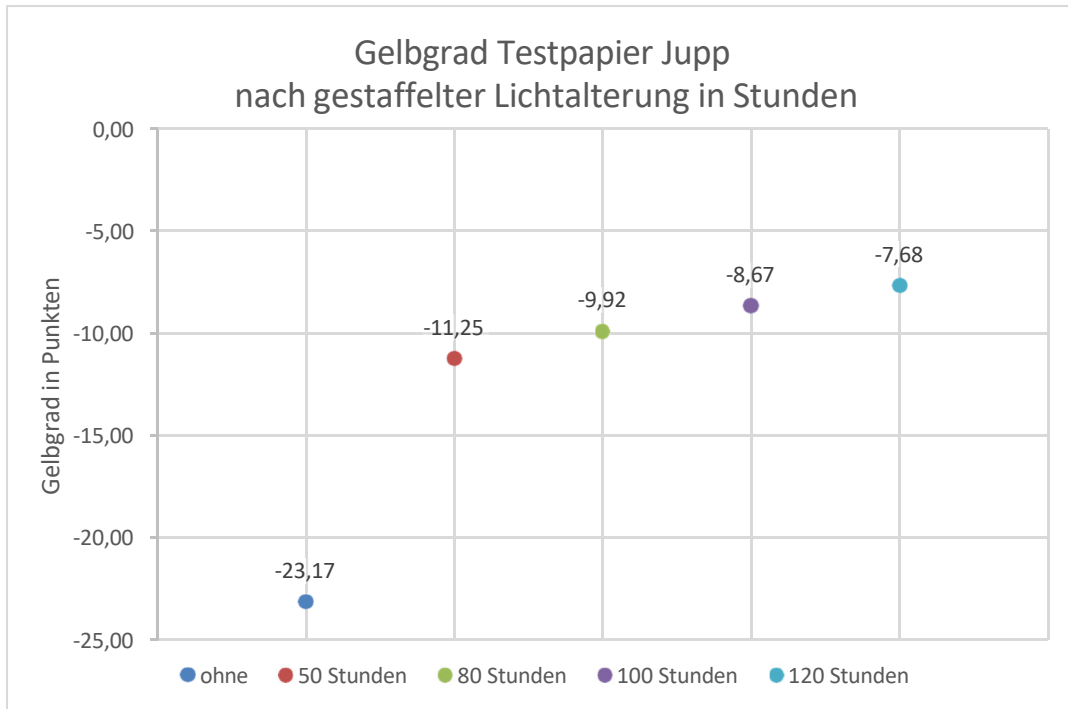


Diagramm 4: Gelbgradmessung des Papiers aus Abbildung 5. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer steigt der Gelbgrad des Papiers.

### 5.3.3 Reflexionsmessung

Als weiteres Untersuchungsverfahren wird die Reflexionsmessung im Wellenlängenbereich von 380 nm und 435 nm hinzugezogen. Mit Zugabe von optischen Aufhellern verändert sich die reflektierte Strahlung von Papieren. Durch die Fluoreszenz der Aufheller nimmt die Strahlung im ultravioletten Wellenlängenbereich ab, während die Strahlung im blauen Wellenlängenbereich gegenüber einem Papier ohne optische Aufheller zunimmt (vgl. Diagramm 1, S. 13). Die geringste Strahlungsreflexion ist dabei bei 380 nm, die höchste bei 435 nm zu messen. Die Intensität der reflektierten Strahlung in diesen Wellenlängenbereichen lässt somit auf die Fluoreszenz der Aufheller schließen. Nimmt die Intensität der reflektierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm zu und im Wellenlängenbereich von 435 nm ab, spricht das für eine reduzierte Fluoreszenz des Aufhellers. In Diagramm 5 ist die Intensität der reflektierten Strahlung bei 380 nm vom Probepapier Jupp nach unterschiedlicher Lichtalterungsdauer abgebildet. Mit zunehmender Alterungsdauer erhöht sich die reflektierte Strahlung im ultravioletten Bereich. Hier wird folglich weniger Strahlung von dem optischen Aufheller absorbiert. Diagramm 6 veranschaulicht die Intensität der reflektierten Strahlung derselben Papiere bei 435 nm. Hier sinkt die reflektierte Strahlung mit ansteigender Bestrahlungsdauer. Da das

Aufhellermolekül weniger Strahlung im ultravioletten Bereich absorbiert, wird hier auch weniger Strahlung emittiert.

Die Reflexionsmessungen werden mit dem faseroptischen Diodenarray-Spektrometer (engl: fiber optic reflectance spectroscopy, kurz FORS) Tidas E von J&M Analytic durchgeführt. Als Beleuchtung dient eine Halogenlampe mit Strahlungsemission von 300 nm – 1100 nm.<sup>36</sup> Gemessen wird die reflektierte Strahlung der Proben im Wellenlängenbereich von 350 nm – 530 nm. Für die Auswertung werden anschließend die Einzelmesswerte bei 380 nm und 435 nm wiedergegeben. Die gemessene Fläche des FORS liegt unter 1 mm<sup>2</sup>, weswegen es bei strukturierten Oberflächen wie Papier leicht zu Messschwankungen kommen kann.<sup>37</sup> In einem Vorversuch konnten diese Schwankungen dokumentiert werden. Bei der Messung der reflektierten Strahlung bei 435 nm, nach einer vorangegangenen Bestrahlung des Probepapiers Jupp von 120 Stunden kam es zu einer Schwankung der Messwerte um 0,04 bei identischem Messbereich (vgl. Diagramm 6). Um das in der späteren Auswertung mit einzukalkulieren wird ein Toleranzbereich von  $\pm 0,05$  bei den Messergebnissen festgelegt.

---

<sup>36</sup> Vgl. DATENBLATT TIDAS E J&M Microsystems.

<sup>37</sup> Freundliche mündliche Mitteilung von Dr. Oltrogge (Cologne Institute of Conservation Sciences).

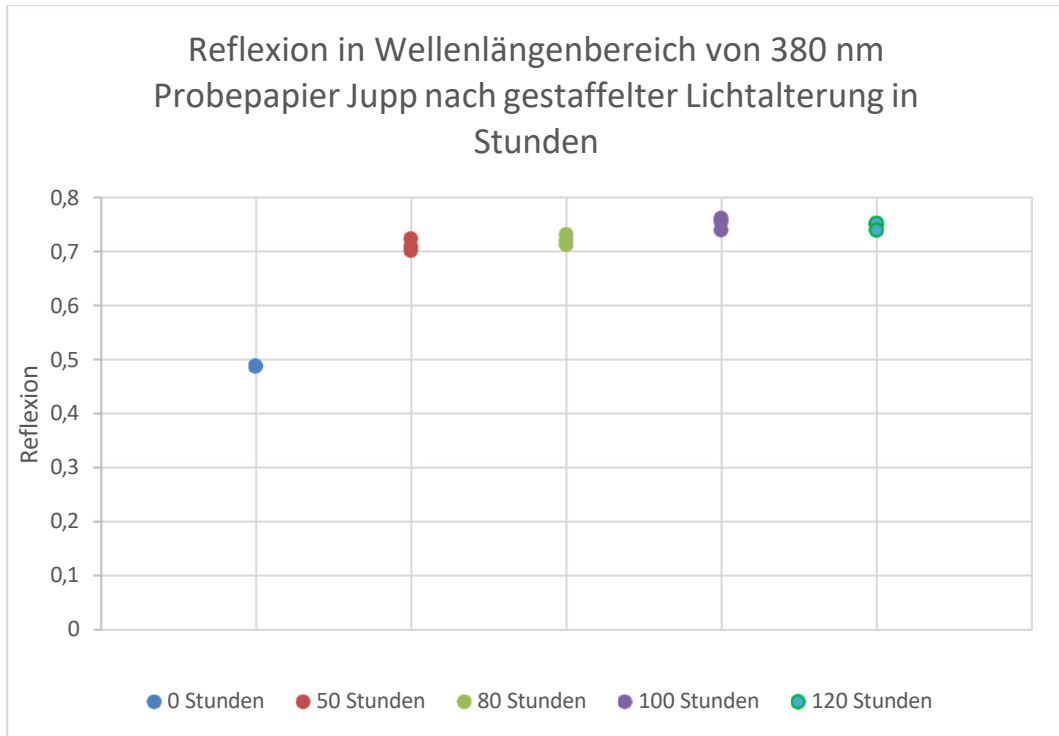


Diagramm 5: Reflektierte Strahlung bei 380 nm des Velin-Papiers Jupp nach unterschiedlicher Lichtalterungsdauer. Für jede Bestrahlungsdauer wurden drei Messungen durchgeführt. Die Intensität der reflektierten Strahlung steigt mit zunehmender Lichtalterung.

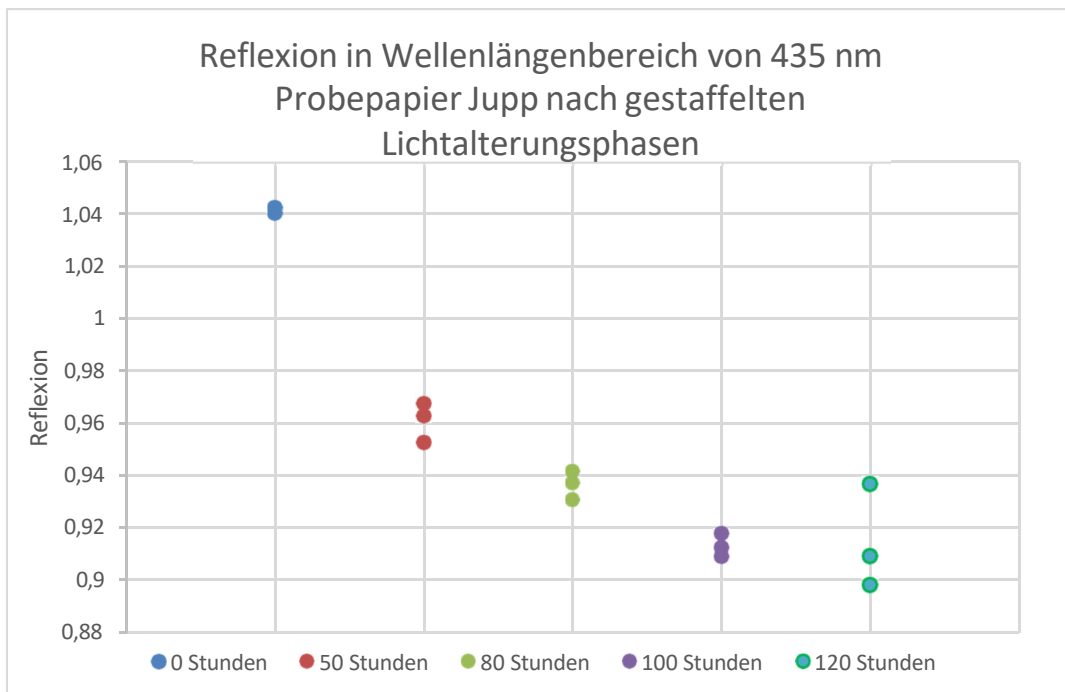


Diagramm 6: Reflektierte Strahlung bei 435 nm des Velin-Papiers Jupp nach unterschiedlicher Lichtalterungsdauer. Die Intensität der reflektierten Strahlung sinkt mit zunehmender Lichtalterung.

## 5.4 Probenaufbau und Testreihenplan

Für die Bearbeitung der Forschungsfrage sind drei Testreihen geplant. Die Testreihen bauen wegen der stetig steigenden Einwirkdauer der Lösemittel aufeinander auf. Während in der ersten Testreihe die Retentionszeit der Lösemittel während eines Tropfentests gering ist, wird die Retentionszeit der Lösemittel in der zweiten Testreihe durch das Auftragen eines Bindemittels leicht erhöht, die Penetration der Lösemittel in das Papiervlies hingegen verringert. In der dritten Testreihe wird durch ein Lösemittelbad die maximale Penetration und Retentionsdauer erreicht.

Die Probepapiere werden für alle Testreihen auf eine Größe von 5 x 7 cm zurechtgeschnitten und mit einem Bleistift verso an der rechten Unterkante mit einem Testreihen Kürzel versehen. Die Aufstellung der Kürzel ist in Tabelle 2 erläutert. Sobald sich die Lösemittel verflüchtigt haben, werden die Probepapiere unter ultravioletter Strahlung fotografiert, um die Auswirkungen der Lösemittel auf die Fluoreszenz zu dokumentieren. Es folgt die digitale Auswertung der UV-Fotografien mittels des Bildbearbeitungsprogramms Gimp. Zusätzlich werden die Reflexionsmessung und die Farbmessung im L\*a\*b\*-Farbraum in den behandelten Arealen durchgeführt. Durch diesen Messdurchlauf werden die allgemeinen Auswirkungen der Behandlungen auf die Farbe und die Fluoreszenz der Probepapiere ausgewertet.

Anschließend werden die Proben aller Testreihen für zwei bzw. für 50 Stunden in die Lichtalterung gegeben. Nach der künstlichen Lichtalterung werden die Proben erneut unter ultravioletter Strahlung fotografiert. Die Reflexions- und Farbmessungen werden in den behandelten und lichtgealterten Bereichen wiederholt. Bei diesem Messvorgang wird ermittelt, ob die vorangegangene Behandlung Einfluss auf die Lichtstabilität der optischen Aufheller nimmt.

Um eine aussagekräftige Auswertung zu ermöglichen, werden für jedes Probenmaterial je 12 identische Probekörper angefertigt. Folgend wird die genaue Herstellung der Präparate für die einzelnen Testreihen erläutert:

### Testreihe 1: Tropfentest

Für die erste Testreihe werden auf beide Probepapiere mittig an drei Punkten je 1 ml Lösemittel aufgetragen. Das Areal, in dem die Lösemittel aufgetragen



werden, wurde vorab mit einem Bleistift umrandet. Damit wird der behandelte Bereich für die späteren Messungen gekennzeichnet.

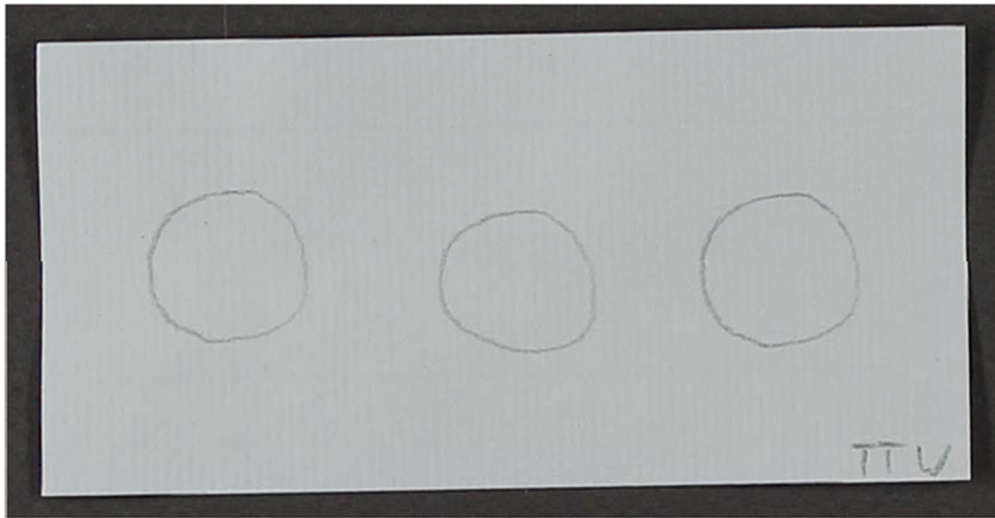


Abbildung 5: Probekörper vom Tropfentest auf dem Probepapier Hah. Die Bereiche des Lösemittelauftrags sind mit Bleistift gekennzeichnet.

#### Testreihe 2: Bindemittelauftrag

Für die zweite Testreihe wird ein 10 %iger Weizenstärkekleister in demineralisiertem Wasser angesetzt. Das Bindemittel Hydroxypropylcellulose wird mit einer Konzentration von 5 % in den Lösemitteln demineralisiertes Wasser, Ethanol und Butanol angesetzt. Um eine Klebung zu simulieren, werden die Bindemittel auf einen 1,2 cm breiten Japanpapierstreifen (Hinging 20 g/m<sup>2</sup>) gestrichen und dieser anschließend mittig auf der Rückseite der Papierproben aufgebracht. Durch die mittige Positionierung ist eine maximale Grenzfläche von behandelter und unbehandelter Fläche gegeben, welches eine partielle Farb- und Fluoreszenzveränderung bestmöglich hervorhebt. Nachdem die Papiere beschwert getrocknet sind, wird die erste Fotodokumentation und Farbmessung durchgeführt. Anschließend werden die Papiere zu 40 % mit Aluminiumfolie abgedeckt. Das abgedeckte Areal dient anschließend als Referenz. Nach einer künstlichen Lichtalterung von zwei bzw. 50 Stunden wird die fotografische Dokumentation und die Farbmessungen der Probekörper wiederholt.

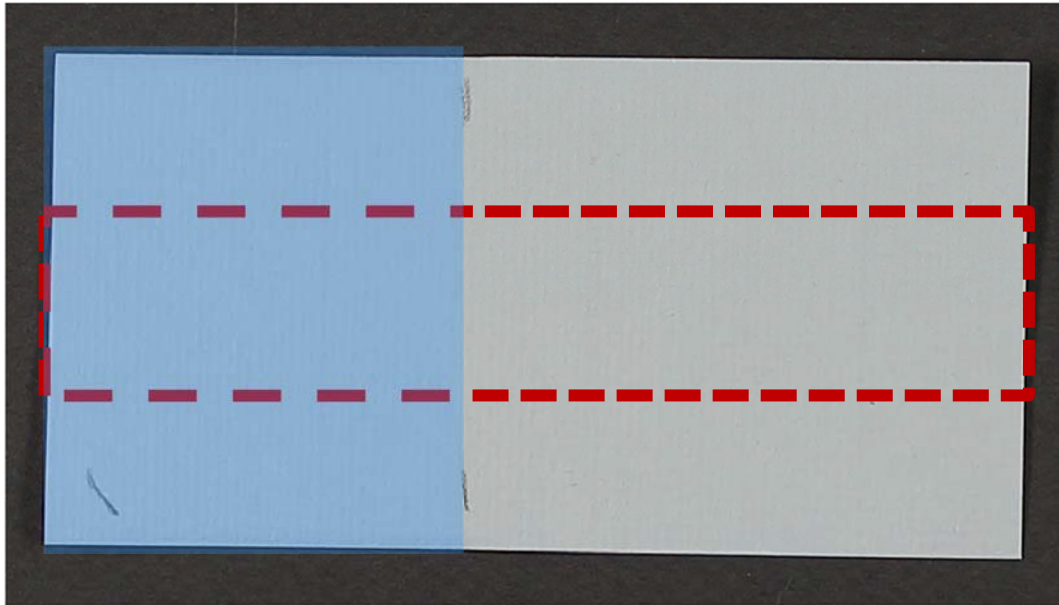


Abbildung 6: Aufbau der Probekörper für Bindemittelauftrag. Die Verklebung wurde auf der Rückseite des Papiers vorgenommen (hier rot markiert). Die Vorderseite des Probekörpers wird vor der künstlichen Lichtalterung teilweise mit Aluminiumfolie abgedeckt (hier blau markiert).

### Testreihe 3: Lösemittelbad

Für das Lösemittelbad werden die Probepapiere einzeln in eine Keramikschale mit Wasser bzw. organischen Lösemitteln gelegt. Die Keramikschale wird während des Bades abgedeckt. Hierdurch wird zum einen dem Abdampfen der flüchtigen Alkohole entgegengewirkt und zum anderen die Einstrahlung von Licht verhindert. Diese sollte laut Hersteller dringend vermieden werden, sobald die optischen Aufheller sich in einer gelösten Form befinden.<sup>38</sup> Die Probepapiere verbleiben für 30 Minuten in dem Wasser- bzw. Lösemittelbad. Nachdem die Präparate getrocknet sind und die erste Fotodokumentation und Farbmessung durchgeführt wurde, werden die Papiere teilweise mit Aluminiumfolie abgedeckt und anschließend in die Lichtalterung gegeben.

## 6 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Messergebnisse der einzelnen Testreihen vorgestellt und ausgewertet. Die einzelnen Testreihen sind dabei in die Messergebnisse vor und nach der künstlichen Lichtalterung unterteilt. Dadurch soll die differenzierte Betrachtung der direkten Auswirkungen der Behandlung

---

<sup>38</sup> Freundliche mündliche Mitteilung von Dr. Bernd Hauschel (Blankophor).

und der Auswirkungen auf die Lichtstabilität ermöglicht werden. Die Messergebnisse der Testreihen werden in Punktdiagrammen veranschaulicht. Ein Beispiel für die Darstellung der Messwerte in Punktdiagrammen wird in den jeweiligen Kapiteln der Analyseverfahren gegeben. Für die Messungen direkt nach der Behandlung dient ein unbehandeltes und ungealtes Papier derselben Papierart als Referenz. Für die Messungen nach der anschließenden Lichtalterung dient ein unbehandeltes Papier derselben Papiersorte als Referenz, welches mit den Proben die künstliche Lichtalterung durchlaufen hat. Da die Messergebnisse von Gelb- und Weißgrad negativ miteinander korrelieren, werden nur die Weißgradmessungen als Diagramm abgebildet. Die Diagramme der Reflexionsmessungen bei den Wellenlängen 380 nm und 435 nm werden ebenfalls angehängt. Da sich die Messwerte bei der Reflexionsmessung meist im Bereich der Standardabweichung bewegen, werden diese nicht in Diagrammen dargestellt.

Um die Aufstellung der Messergebnisse möglichst übersichtlich zu gestalten, werden die Ergebnisse in Stichpunkten wiedergegeben. Die Aufreihung der Ergebnisse folgt dabei dem Modell:

- optische Einordnung unter Tageslicht
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung
- K-Werte der Probekörper
- Weißgrade der Probekörper
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm

Anschließend werden die Messergebnisse für jede Testreihe einzeln ausgewertet. Eine abschließende Auswertung und Gegenüberstellung aller Testreihen werden in Kapitel 7 vorgenommen.

## 6.1 Testreihe 1: Tropfentest

Hier werden die Messergebnisse für die erste Testreihe, bei dem die Auswirkung eines partiellen Lösemittelauftrags getestet wird, aufgeführt. Zuerst werden die Ergebnisse für die Messungen direkt nach dem Lösemittelauftrag aufgelistet, anschließend die der Messungen nach einer künstlichen Lichtalterung. In den ersten beiden Unterkapiteln werden die Messergebnisse in Stichpunkten wiedergegeben und durch Diagramme veranschaulicht. In dem dritten Unterkapitel wird eine Auswertung der Messergebnisse für die erste Testreihe

gegeben. Hier werden die Auswirkungen der einzelnen Lösemittel betrachtet und die Ergebnisse beider Probepapiere verglichen. Zudem werden die Auswirkungen unmittelbar nach dem Lösemittelauftrag und die Auswirkungen nach einer anschließenden Bestrahlung gegenübergestellt.

### 6.1.1 Nach der Behandlung

Die Untersuchungsverfahren an dem Probepapier Jupp unmittelbar nach dem Lösemittelauftrag erzielen folgende Ergebnisse:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu beobachten
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: keine Veränderungen in der Fluoreszenz zu erkennen
- K-Werte der Probekörper: alle Lösemittel im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,5$  %, alle Lösemittel außer Butanol zeigen die Tendenz zu einem höheren K-Wert (vgl. Diagramm. 7)
- Weißgrade der Probekörper: Abweichungen im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten; Probekörper mit Ethanol tendieren eher zu einem höheren Weißgrad, Proben von Wasser und demineralisiertem Wasser weisen vermehrt geringeren Weißgrad auf, starke Streuung der Weißgradmessungen an den Proben von Butanol, Mittelwert gleicht dabei nahezu dem der Referenz (vgl. Diagramm. 8).
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: bei Wasser und demineralisiertem Wasser kommt es vereinzelt zu einer höheren Strahlungsreflexion im Wellenlängenbereich von 380 nm im Vergleich zur unbehandelten Referenz, welche den Toleranzbereich von  $\pm 0,05$  überschreiten
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: Strahlungsreflexion bei 435 nm liegt bei allen Lösemitteln im Bereich der Standardabweichung von 0,05, Proben von Wasser neigen zu einer verringerten Reflexionsintensität, Probekörper von Ethanol tendieren zu einer höheren Intensität.

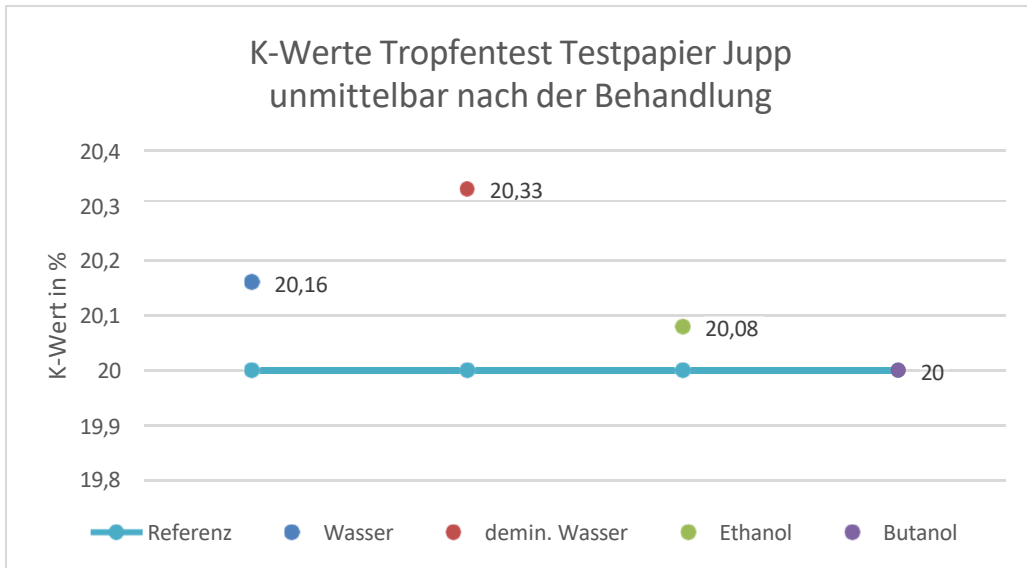


Diagramm 7: K-Werte, Papier Jupp, Tropfentest nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Die Proben von Wasser, demin. Wasser und Ethanol zeigen einen erhöhten K-Wert auf, übersteigen dabei jedoch nicht den Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ . Die K-Werte von den Probekörpern, die mit Butanol behandelt werden, entsprechen mit 20 der unbehandelten Referenz.

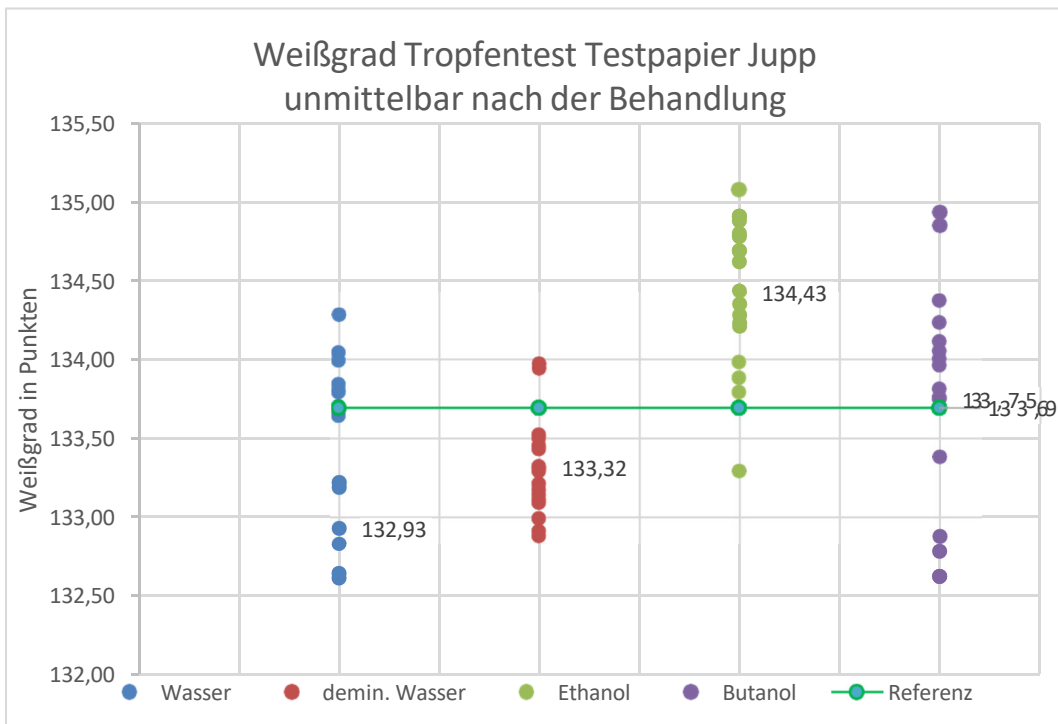


Diagramm 8: Weißgrad, Papier Jupp, Tropfentest nach der Behandlung. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Die Probekörper aller Lösemittel befinden sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Während die Messpunkte von Wasser und demin. Wasser zu einem niedrigeren Weißgrad tendieren, neigen die Probekörper, die mit Ethanol behandelt wurden, zu einem höheren Weißgrad.

Die Untersuchungen an dem Probepapier Hah. ergaben Folgendes:

- optische Einordnung unter Tageslicht: optisch keine Farbveränderungen zu beobachten.
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: optisch keine Veränderung der Fluoreszenz zu erkennen.
- K-Werte der Probekörper: Verringerung des K-Wertes über den Bereich der Standardabweichung hinaus bei den Proben von Wasser und demineralisiertem Wasser, Bild im Bereich des behandelten Areals ist heller als bei der unbehandelten Referenz (vgl. Diagramm 9)
- Weißgrade der Probekörper: Abweichungen des Weißgrades der Probekörper befinden sich im Toleranzbereich, Probekörper von Wasser und demineralisiertem Wasser tendieren zu geringerem Weißgrad, Probekörper von Butanol neigen zu höherem Weißgrad (vgl. Diagramm 10).
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: Intensität der reflektierten Strahlung bei 380 nm bei Ethanol im Bereich der Standardabweichung, Strahlung bei den Probekörpern von Wasser und demineralisiertem Wasser deutlich erhöht, bei Butanol hingegen verringert.
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: Messungen bei Ethanol befinden sich im Toleranzbereich, Intensität bei Wasser und demineralisiertem Wasser deutlich erhöht, bei Butanol deutlich verringert.

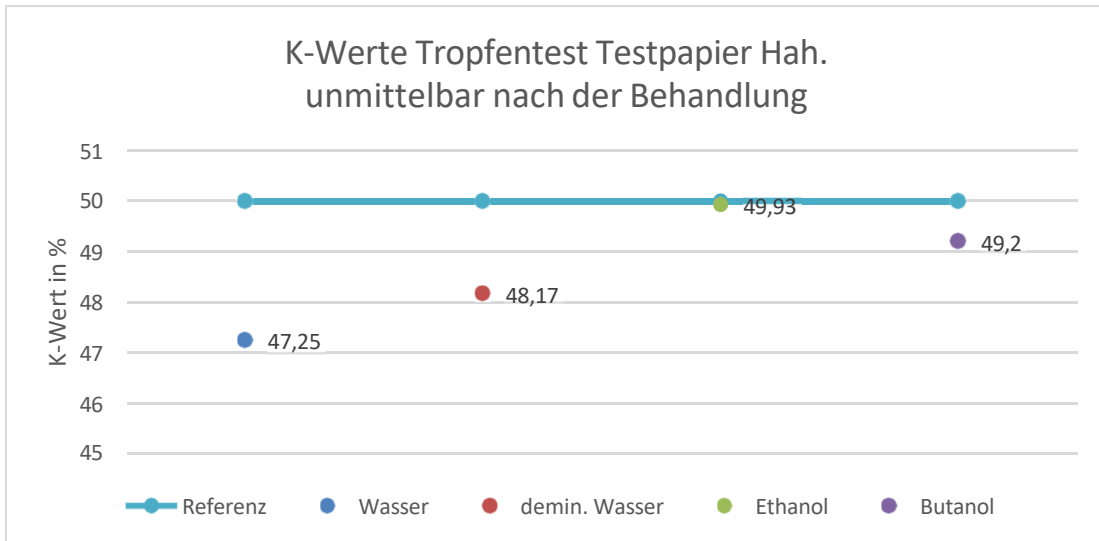


Diagramm 9: K-Werte, Papier Hah., Tropfentest nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Alle Messwerte der Proben zeigen einen reduzierten K-Wert an. Bei den Proben Ethanol und Butanol befindet sich die Abweichung im Toleranzbereich von  $\pm 1,5 \%$ . Bei Wasser und demin. Wasser ist eine Verringerung des K-Wertes um bis zu 2,75 % zu verzeichnen.

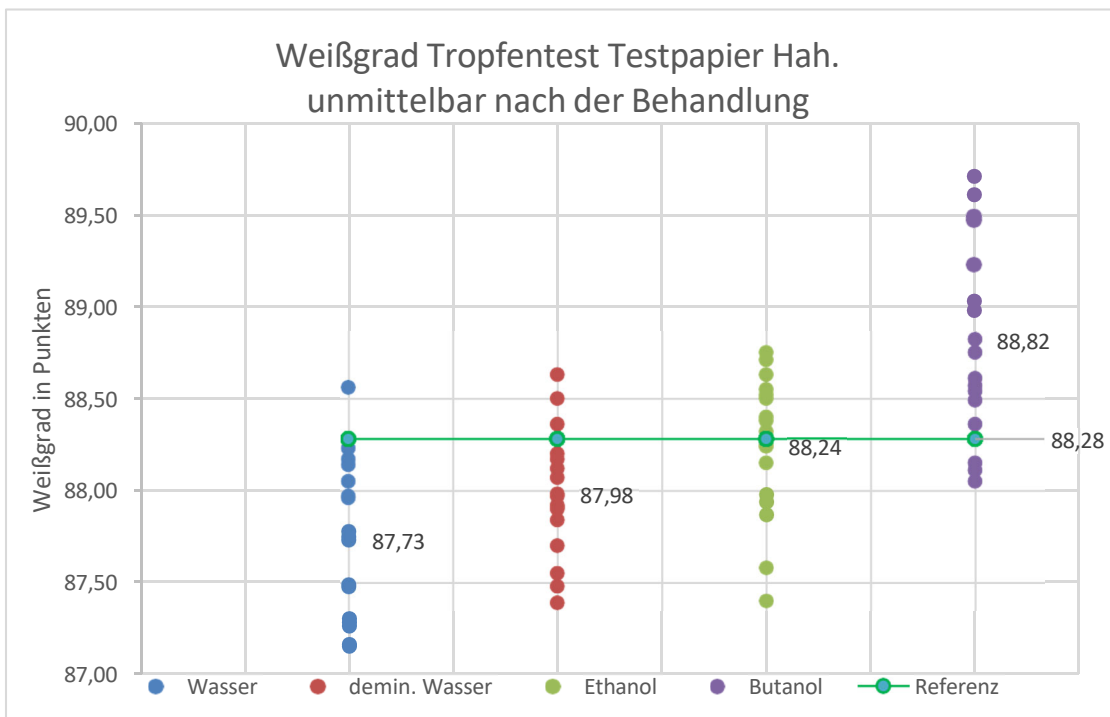


Diagramm 10: Weißgrad, Papier Hah., Tropfentest nach der Behandlung. Abgebildet sind die Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Alle Messwerte liegen im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Die Messwerte von Wasser und demin. Wasser tendieren zu einem reduzierten Weißgrad, die von Butanol zu einem erhöhten.

### 6.1.2 Nach anschließender Lichtalterung

Auch bei gleichbleibenden Alterungsbedingungen kann es immer zu Schwankungen in dem Alterungsverhalten kommen. Daher werden für die gealterten Proben nicht die vollen Weißgrad- und K-Werte angegeben, sondern die Differenz zu dem jeweiligen Referenzpapier, welches mit den Proben die Lichtalterung durchlaufen hat.

Die Untersuchungen für das Probepapier Jupp ergaben Folgendes:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine optisch erkennbaren Farbveränderungen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: optisch bereits starke Veränderungen in der Fluoreszenz erkennbar, deutliche Reduzierung der Fluoreszenz bei den Probekörpern Wasser und demineralisiertem Wasser im behandelten Areal (vgl. Abb. 8 und Abb. 9), vollflächige reduzierte Fluoreszenz bei Butanol, bei den Proben von Ethanol optisch keine Fluoreszenzveränderung zu erkennen
- K-Werte der Probekörper: alle Messungen ergaben einen höheren K-Wert und befinden sich außerhalb der Standardabweichung, größte Verdunkelung bei Wasser, gefolgt von den Proben mit demineralisiertem Wasser (vgl. Diagramm 11).
- Weißgrade der Probekörper: Reduzierter Weißgrad bei allen Lösemitteln, Proben von Ethanol bewegen sich im Bereich der Standardabweichung, Proben von Wasser, demineralisiertem Wasser und Butanol deutlich darunter, höchste Reduzierung des Weißgrades bei den Probekörpern von Wasser (vgl. Diagramm 12).
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: bei Ethanol und Butanol im Toleranzbereich, bei Wasser und demineralisiertem Wasser reflektierte Strahlung erhöht
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: bei allen Proben verringert, jedoch im Bereich der Standardabweichung, bei den Probekörpern von demineralisiertem Wasser liegen zwei Messwerte knapp außerhalb des Toleranzbereiches.



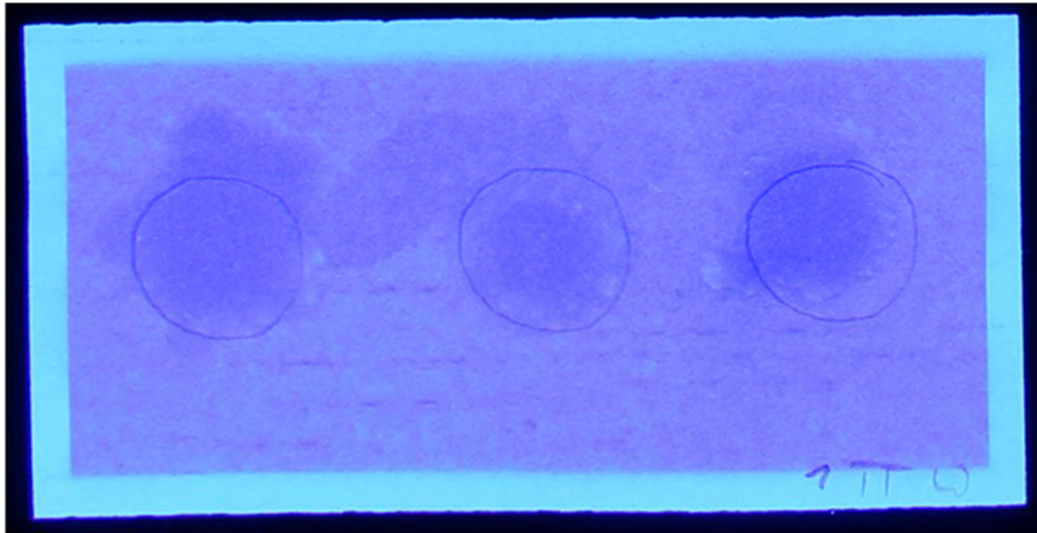


Abbildung 7: Fluoreszenz von Probepapier Jupp im Tropfentest mit Wasser nach künstlicher Lichtalterung unter UV-Strahlung. Die stark fluoreszierende, helle Rahmung ist durch die Halterung der Papiere während der Lichtalterung bedingt. Hier kam es zu keiner Lichteinwirkung. Das Papier hat nach der Bestrahlung insgesamt an Fluoreszenz verloren. Die Areale, in denen Wasser aufgetragen wurde, sind mit Bleistift umrandet. Hier ist eine deutlich geringere hellblaue Fluoreszenz zu erkennen als in dem unbehandelten Umfeld.

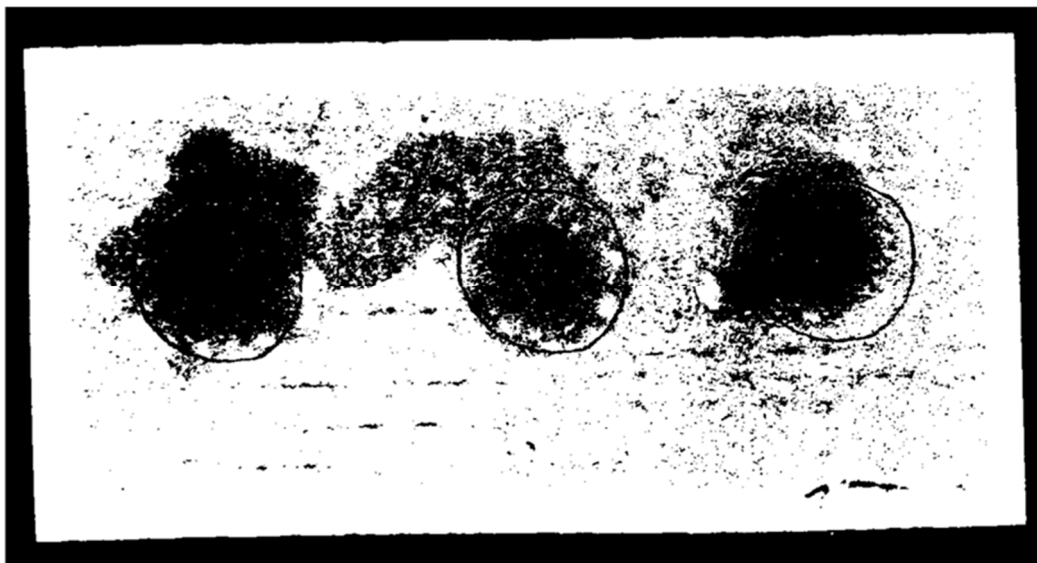


Abbildung 8: Durch die Umwandlung der UV-Aufnahme aus Abb. 8 in ein Binärbild wird der partielle Fluoreszenzverlust hervorgehoben.

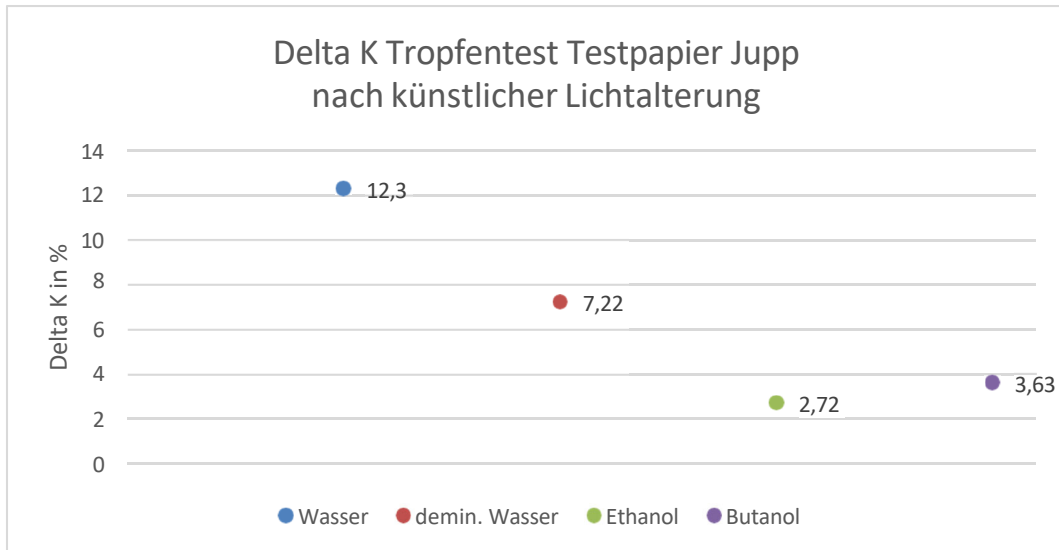


Diagramm 11: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert oberhalb des Toleranzbereichs gestiegen. Den höchsten Anstieg verzeichnet Wasser mit +12,3.

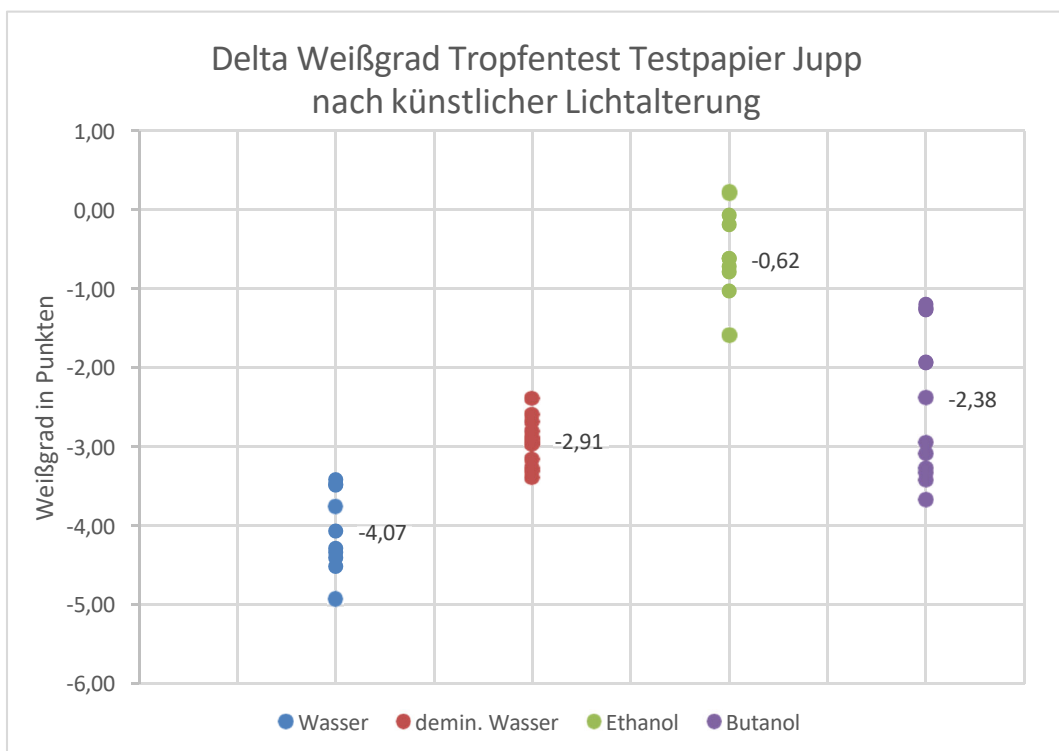


Diagramm 12: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Alle Proben weisen eine geringere Weiße auf. Während die Abweichung bei Ethanol innerhalb der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten liegt, überschreiten demin. Wasser und Butanol diese. Die stärkste Verringerung der Weiße ist bei Wasser mit durchschnittlich -4,07 Weißgradpunkten zu verzeichnen.

Bei den Probekörpern Hah. sind die Untersuchungsergebnisse wie folgt:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: keine Fluoreszenzveränderungen zu sehen
- K-Werte der Probekörper: Anstieg bei allen Proben, Werte bei Wasser, demineralisiertem Wasser und Butanol im Toleranzbereich, Abweichung des K-Werts von Ethanol mit +1,6 knapp darüber (vgl. Diagramm 13)
- Weißgrade der Probekörper: bei allen Proben gesunken, lediglich bei den Proben von Wasser liegt die Abweichung des Weißgrades mit durchschnittlich -1,54 Weißgradpunkten außerhalb der Standardabweichung (vgl. Diagramm 14)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: bei allen Proben im Bereich der Standardabweichung
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: bei allen Proben im Bereich der Standardabweichung

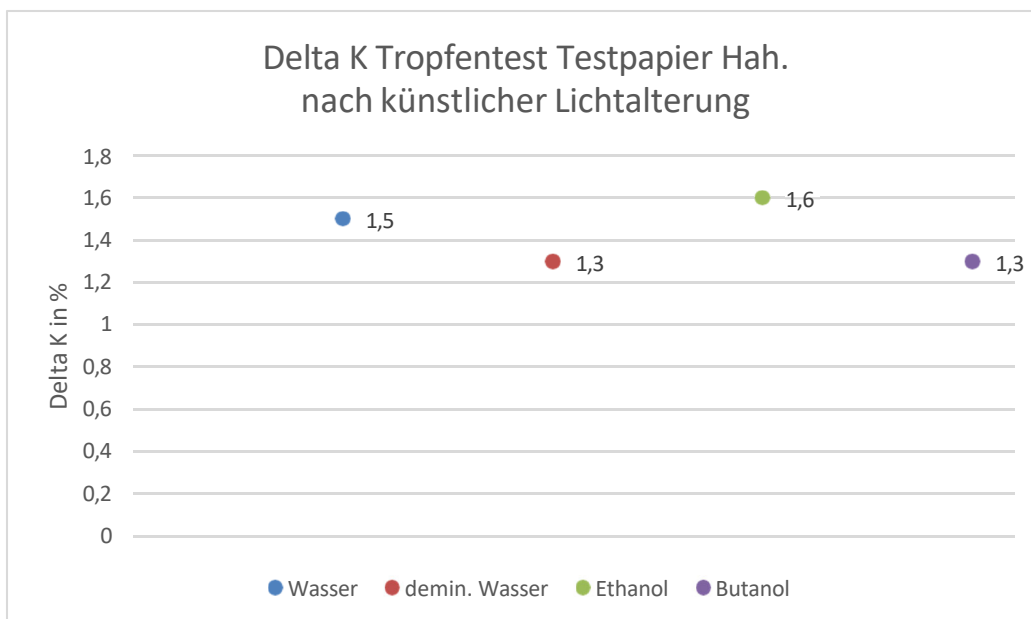


Diagramm 13: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert gestiegen, wobei sich lediglich die Messungen von Ethanol mit +1,6 knapp oberhalb des Toleranzbereiches bewegen.

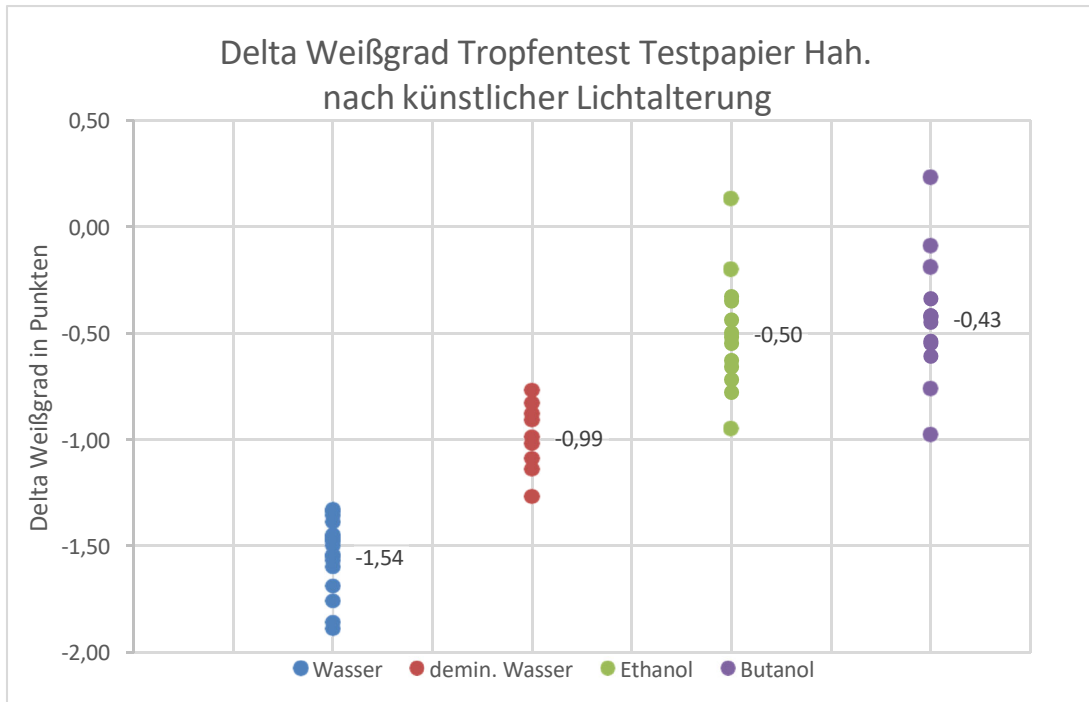


Diagramm 14: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Alle Proben weisen eine geringere Weiße auf, wobei lediglich die Proben von Wasser mit einer Reduzierung um durchschnittlich -1,54 Punkten die Standardabweichung überschreiten.

### 6.1.3 Auswertung Tropfentest

Die Ergebnisse der Untersuchungsverfahren sind größtenteils deckungsgleich und können als Grundlage für die Auswertung herangezogen werden.

Optisch war weder bei den Proben mit dem Papier Jupp noch auf den des Papiers Hah. eine Farb- oder Fluoreszenzveränderung unmittelbar nach der Behandlung zu erkennen. Auch die Messwerte mittels der digitalen Bildbearbeitung, des Weißgrades und der Reflexionsintensität befanden sich im Bereich der Standardabweichung. Dennoch ist mit der Verteilung der Messwerte meist eine deutliche Tendenz der Messabweichungen in einen höheren bzw. niedrigeren Bereich zu erkennen. Die Interpretation dieser Abweichungen ist nicht eindeutig. Bei den Proben von Wasser und demineralisiertem Wasser auf dem Papier Jupp ist durch den erhöhten K-Wert und den verringerten Weißgrad die Tendenz zu einer Fluoreszenzverringerng zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigen die Probekörper von Wasser und demineralisiertem Wasser mit dem Papier Hah. einen sinkenden K-Wert. Hier ist durch die gestiegene Helligkeit eine verstärkte Fluoreszenz zu erkennen. Diese Schwankungen erfolgen unabhängig

von der Papierart und dem aufgetragenen Lösemittel. Es kann ein Hinweis darauf sein, dass sich die optischen Aufheller von der Faser gelöst haben und entweder an die Papieroberfläche oder tiefer in das Papiervlies migriert sind. Durch das Migrieren an die Papieroberfläche würden mehr Aufheller vorliegen und die Fluoreszenz dementsprechend ansteigen. Wenn die Aufheller jedoch tiefer in das Papiervlies gespült werden, verringert sich ihre Anzahl an der Papieroberfläche und damit die Fluoreszenz.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen unmittelbar nach der Behandlung ist nach einer anschließenden künstlichen Lichtalterung eine erhebliche Verringerung der Fluoreszenz bei allen Messwerten abzulesen. Bei dem Probepapier Hah. liegen die Messwerte dabei meist im Toleranzbereich und die Fluoreszenzminderung ist gering. Die Proben der Papiersorte Jupp weisen jedoch sowohl optisch als auch messtechnisch eine gravierende Reduzierung der Fluoreszenz auf. Die Messung des Weißgrades hat bei Wasser eine Verringerung um bis zu -5 Weißgradpunkte ergeben. Der K-Wert ist dafür bei Wasser um 12,3 angestiegen, was eine Verdunkelung des Bildmaterials im Bereich des Tropfentests anzeigt. Diese Verdunkelung deutet auf eine starke Verringerung der Fluoreszenz hin, die auch optisch unter ultravioletter Strahlung zu erkennen ist. Damit hat sich das Lichtalterungsverhalten des Papiers nach einem partiellen Wasserauftrag deutlich verschlechtert. Die Bereiche, in denen das Papier Jupp Wasserkontakt hatte, zeigen einen erheblich höheren Fluoreszenzverlust als die unbehandelte, künstlich gealterte Referenz. Dies weist darauf hin, dass der lichtbedingte Zerfall der optischen Aufheller durch die vorangegangene wässrige Behandlung beschleunigt wurde. Ähnlich sieht es bei den Proben mit demineralisiertem Wasser auf dem Probepapier Jupp aus. Hier sind die negativen Auswirkungen der Behandlung geringer als bei Wasser, aber auch bereits optisch unter UV-Strahlung erkennbar. Die Auswirkungen von einer Behandlung mit Ethanol und Butanol sind nur messtechnisch, nicht optisch, zu erfassen, wobei die Reduzierung der Weiße und die Verringerung der Fluoreszenz den Messungen zufolge bei Ethanol geringer ausfällt als bei Butanol. Die These, dass die niedrige Polarität von Butanol die geringsten Auswirkungen auf die optischen Aufheller zur Folge habe, ist damit in der ersten Testreihe nicht bestätigt. Die Ergebnisse der ersten Testreihen bestätigen jedoch, dass die Lichtstabilität der Aufheller durch eine zuvor durchgeführte wässrige Behandlung partiell katalysiert wird und

dass die negativen Auswirkungen von Wasser höher sind als bei den beiden Alkoholen

## 6.2 Testreihe 2: Bindemittelauftrag

In diesem Unterkapitel werden die Messergebnisse der zweiten Testreihe aufgeführt. Hierbei werden die Auswirkungen einer Klebung auf Papiere mit optischem Aufheller unmittelbar nach der Behandlung und nach einer anschließenden Lichtalterung betrachtet. Bei den Messungen und Fotografien wurde immer das Japanpapier, welches bei der Klebung auf die Probekörper aufgebracht wurde, unter das Referenzpapier gelegt. Hierdurch werden die Untergrundverhältnisse für Probe und Referenz angeglichen. Die Wiedergabe der Ergebnisse folgt der Gliederung von Kapitel 6.1: zuerst werden die Ergebnisse der Messungen direkt nach dem Bindemittelauftrag aufgelistet, anschließend die nach einer darauffolgenden künstlichen Lichtalterung. Nachdem in den ersten beiden Unterkapiteln die Messergebnisse in Stichpunkten wiedergegeben und mit Diagrammen veranschaulicht werden, folgt im dritten Unterkapitel eine Auswertung der Messergebnisse. Hier werden die Auswirkungen der einzelnen Bindemittel betrachtet, die Ergebnisse beider Probepapiere verglichen und die Auswirkungen unmittelbar nach dem Lösemittelauftrag und die nach einer anschließenden Bestrahlung gegenübergestellt.

### 6.2.1 Nach der Behandlung

Die Untersuchungen der Proben mit dem Papier Jupp liefern unmittelbar nach dem Bindemittelauftrag folgende Ergebnisse:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: keine Fluoreszenzveränderungen zu erkennen
- K-Werte der Probekörper: Werte aller Probekörper sind niedriger als die der Referenz – die Fotografien im Bereich der Behandlung somit alle heller, Werte von WSK und G/Butanol liegen dabei noch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ , Messwerte von G/Wasser und G/Ethanol übersteigen diesen mit einer Abweichung von bis zu 2 Punkten (vgl. Diagramm 15)

- Weißgrade der Probekörper: Durchschnittswerte und die Mehrzahl der Einzelmesswerte bewegen sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten, lediglich vier der zwölf Messungen an den Proben G/Butanol weisen einen leicht geringeren Weißgrad außerhalb der Standardabweichung auf, bei G/Butanol starke Streuung der Messpunkte auffällig (vgl. Diagramm 16)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: nimmt bei allen Proben ab, bleibt jedoch im Toleranzbereich von  $\pm 0,05$
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: nimmt bei allen Proben ab, Überschreiten des Toleranzbereiches vereinzelter Messwerte bei allen Proben, bei G/Butanol überschreiten alle Messwerte knapp den Toleranzbereich

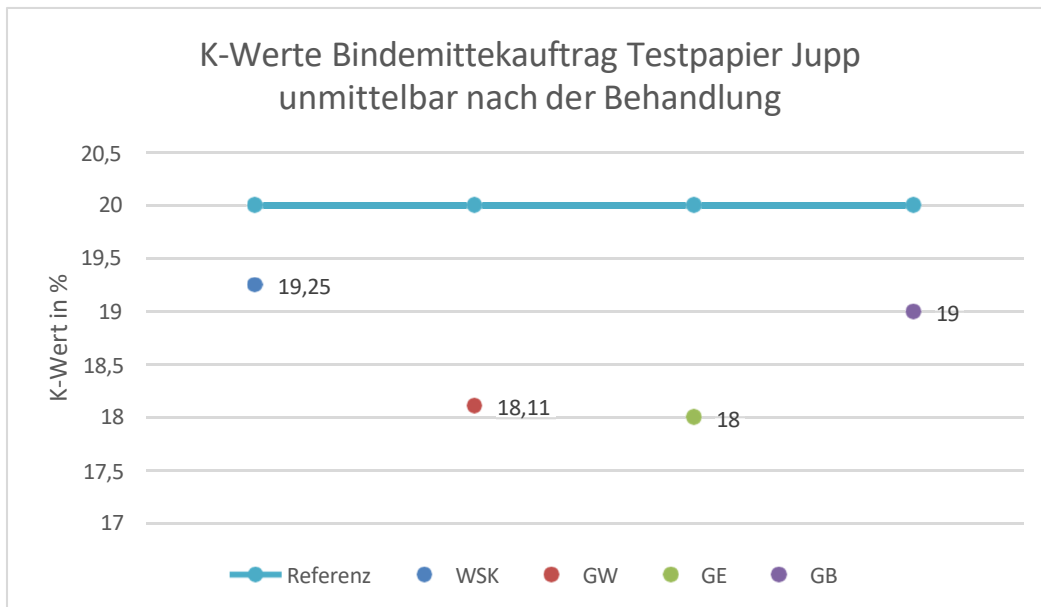


Diagramm 15: K-Werte, Papier Jupp, Bindemittelauftrag nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Weizenstärke (WSK) sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (GW), in Ethanol (GE) und in Butanol (GB) gegenüber der unbehandelten Referenz. Alle Messwerte der Proben weisen einen reduzierten K-Wert auf. Die Proben mit GW und GE übersteigen dabei den Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ .

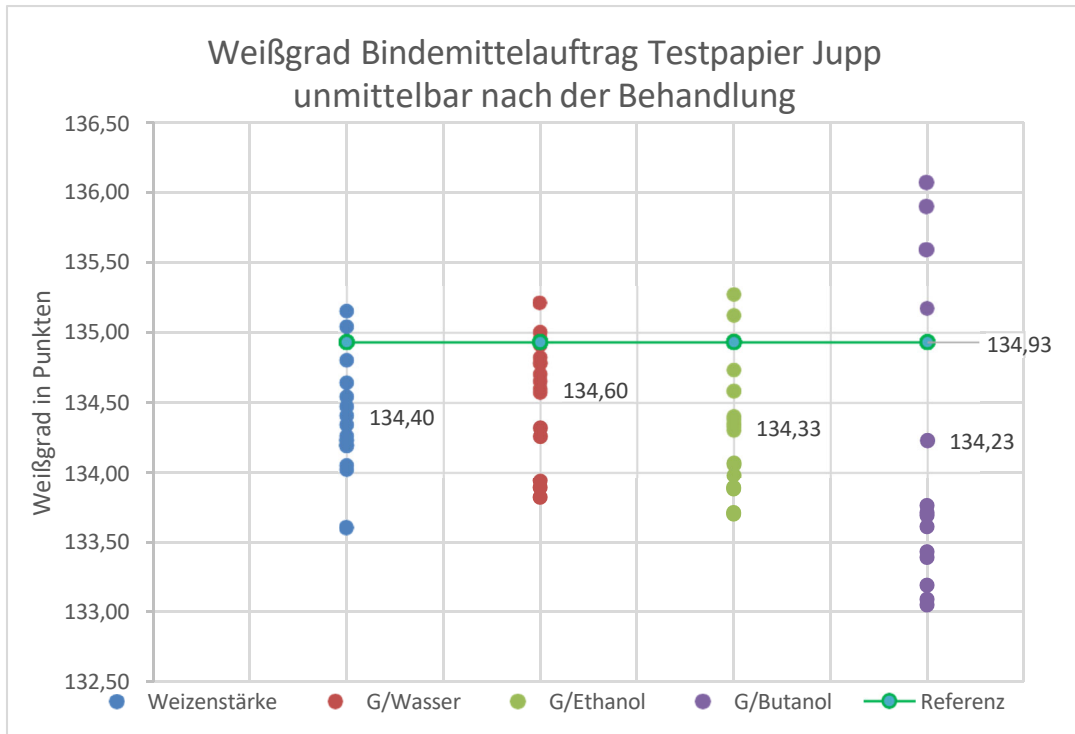


Diagramm 16: Weißgrad, Papier Jupp, Bindemitteltest nach der Behandlung. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Weizenstärke sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), in Ethanol (G/Ethanol) und in Butanol (G/Butanol) gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Alle Proben befinden sich mit Einzelmessungen und Mittelwerten im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Lediglich vier Messpunkte von G/Butanol überschreiten diesen.

Die Untersuchungen mit dem Probepapier ergaben unmittelbar nach dem Bindemittelauftrag folgendes:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: scheinbar leichter Anstieg der Fluoreszenz bei einzelnen Probekörpern mit G/Ethanol und Weizenstärkekleister (vgl. Abb. 11), bei den Proben von G/Wasser und G/Butanol keine Fluoreszenzveränderungen zu erkennen
- K-Werte der Probekörper: gemindert bei allen Proben, Proben von G/Ethanol und G/Butanol an der Grenze des Toleranzbereiches, Proben von WSK und G/Wasser überschreiten diesen mit einer Reduzierung des K-Wertes um bis zu 2,53 Punkten (vgl. Diagramm 17)
- Weißgrade der Probekörper: bei allen Proben Tendenz zu geringerem Weißgrad, Durchschnitt bei allen Bindemitteln im Bereich der



Standardabweichungen, bei G/Wasser, G/Ethanol und G/Butanol bei einzelnen Messungen leicht überschritten (vgl. Diagramm 18)

- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: Verringerung bei allen Proben, Messungen alle im Toleranzbereich von  $\pm 0,05$  ausgenommen je ein Messwert bei G/Wasser und einer bei G/Butanol
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: sinkt bei allen Proben, befindet sich jedoch im Toleranzbereich.

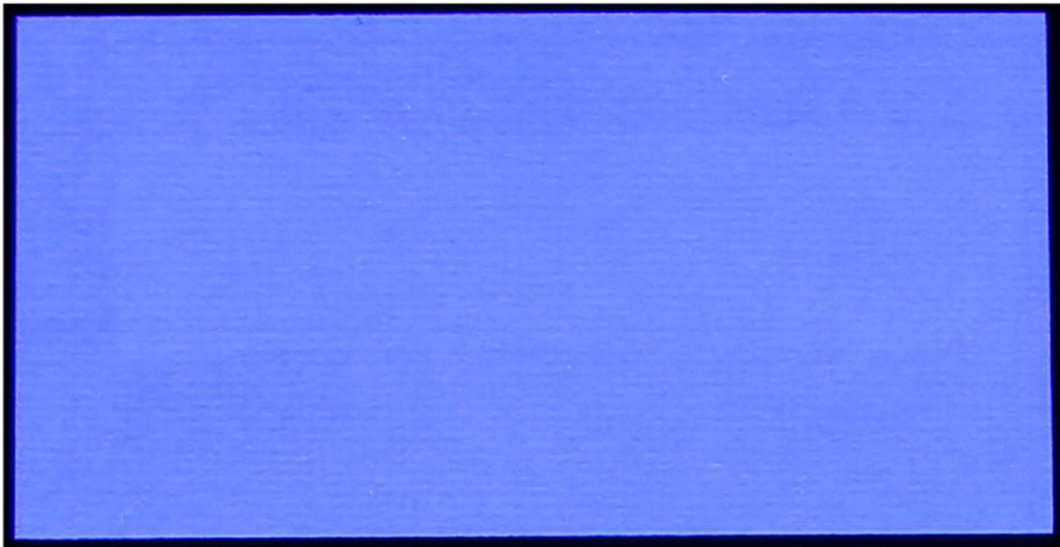


Abbildung 9: Probepapier Hah. mit Weizenstärkekleister unmittelbar nach der Behandlung unter ultravioletter Strahlung. Im Areal der verso aufgetragenen Klebung scheint das Papier heller als im umgebenden Bereich.

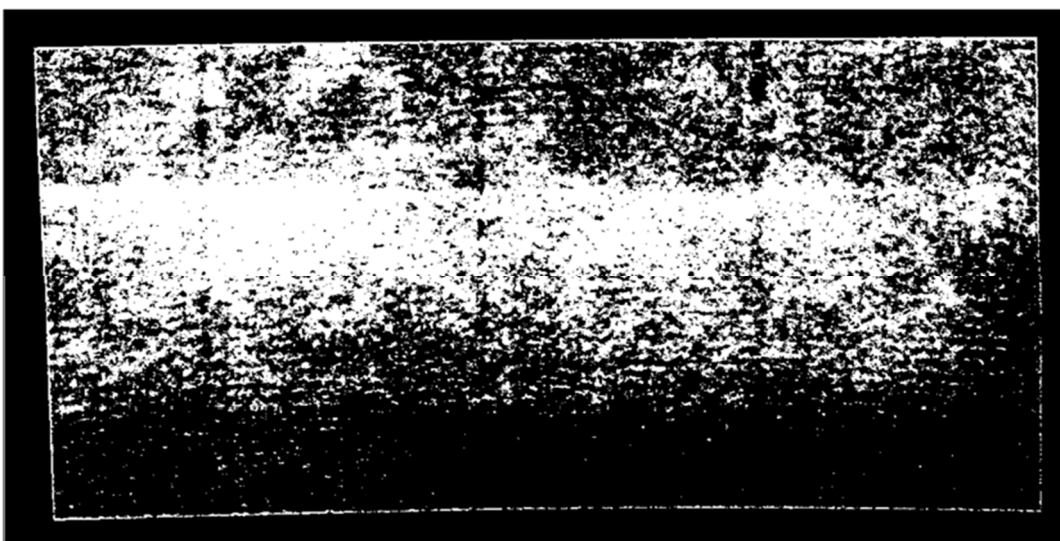


Abbildung 10: Durch die Umwandlung der UV-Aufnahme von Abb. 10 in ein Binärbild wird eine erhöhte Fluoreszenz im Bereich der Hinterklebung lokalisiert.

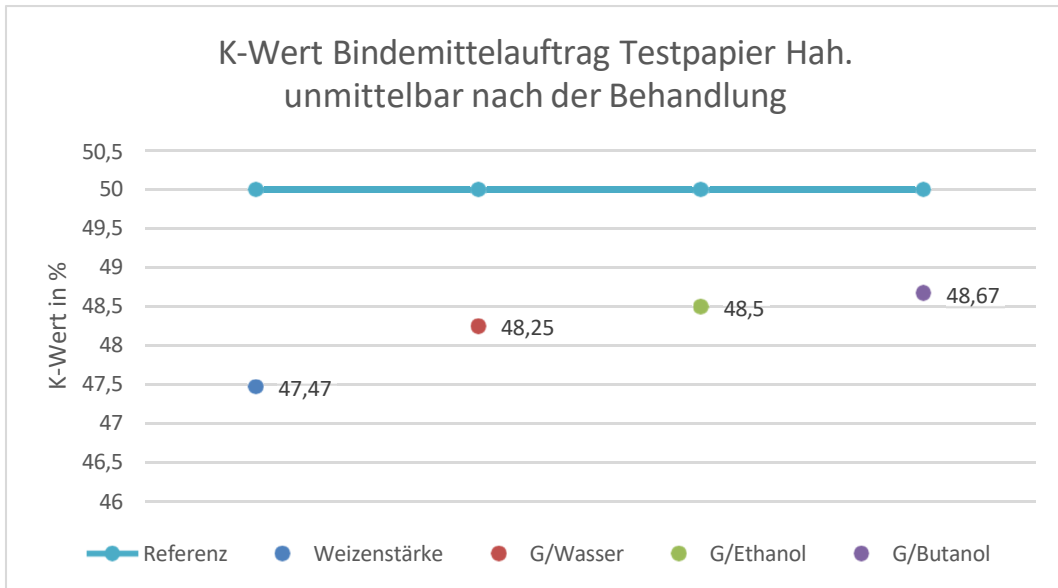


Diagramm 17: K-Werte, Papier Hah., Bindemittelauftrag nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Weizenstärke sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), in Ethanol (G/Ethanol) und in Butanol (G/Butanol) gegenüber der unbehandelten Referenz. Alle Messwerte der Proben zeigen einen reduzierten K-Wert. Während sich die Proben mit G/Ethanol und G/Butanol gerade noch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  befinden, wird dieser bei Weizenstärke und G/Wasser mit einer Abweichung von -2,53 bzw. -1,75 überschritten.

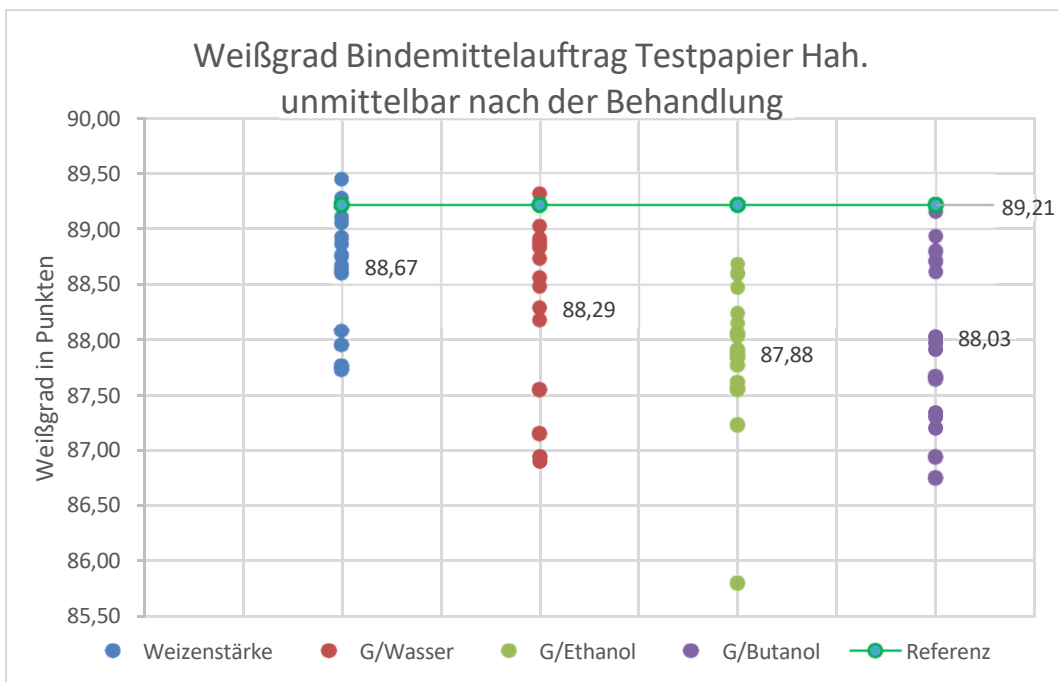


Diagramm 18: Weißgrad, Papier Hah., Bindemitteltest nach der Behandlung. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Weizenstärke, sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), in Ethanol (G/Ethanol) und in Butanol (G/Butanol) gegenüber der unbehandelten Referenz. Die Proben aller vier Materialgruppen tendieren zu einem reduzierten Weißgrad, bewegen sich im Durchschnitt aber innerhalb der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten.

## 6.2.2 Nach anschließender Lichtalterung

Die Messergebnisse für die Probekörper mit dem Papier Jupp sind wie folgt:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: bei den Probekörpern mit G/Ethanol und G/Butanol optisch keine partielle Fluoreszenzveränderung zu erkennen, bei den Probekörpern mit Weizenstärkekleister scheinbar leichte Verringerung der Fluoreszenz im Bereich der verso aufgetragenen Verklebung, deutlich partieller Fluoreszenzverlust bei allen Probekörpern mit G/Wasser im behandelten Areal - Papier erscheint unter UV-Strahlung partiell weniger hell. Optische Einschätzung durch digitale Bildverarbeitung bestätigt (vgl. Abb. 14).
- K-Werte der Probekörper: Anstieg bei allen Proben, lediglich die Probekörper mit G/Butanol noch im Toleranzbereich, größter Anstieg bei den Proben mit G/Wasser mit +5,8, gefolgt von den Proben mit Weizenstärke mit +4,8 Punkten (vgl. Diagramm 19)
- Weißgrade der Probekörper: Verringerung bei allen Proben, Proben mit G/Butanol im Rahmen der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten, Proben mit G/Ethanol meist außerhalb der Standardabweichung mit einem Durchschnittswert von -1,93 Punkten, Einzelmesswerte der Proben mit G/Wasser und Weizenstärke alle deutlich oberhalb der Standardabweichung, größte Abweichung zur gealterten Referenz liegt bei beiden Bindemitteln bei einem Einzelmesswert von -4,9 Weißgradpunkten, Probekörper mit G/Wasser mit einer Verringerung des Weißgrades um -4,23 Punkte weisen stärkste Abweichung auf (vgl. Diagramm 20)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: bei den Proben mit G/Butanol und G/Ethanol keine Abweichung außerhalb des Toleranzbereiches, bei Weizenstärke und G/Wasser Intensität der reflektierten Strahlung deutlich angestiegen, höchster Anstieg bei G/Wasser mit Einzelmesswerten mit bis zu +0,1
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: bei allen Probekörpern im Toleranzbereich, Einzelmesswerte dabei sehr nah an der gealterten Referenz, Tendenz zu einem Anstieg bzw. Abfall der Strahlungsintensität ist nicht zu erkennen

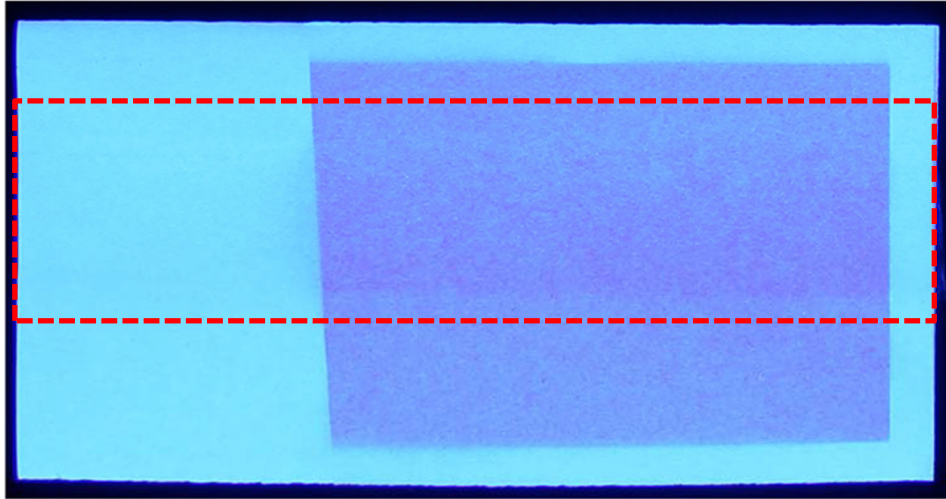


Abbildung 11: Probepapier Jupp mit Hydroxypropylcellulose in Wasser unmittelbar nach der Behandlung unter ultravioletter Strahlung. Der Bereich der Hinterklebung ist rot gekennzeichnet. Hier ist die Fluoreszenz des Papiers dunkler als im umgebenden Bereich.

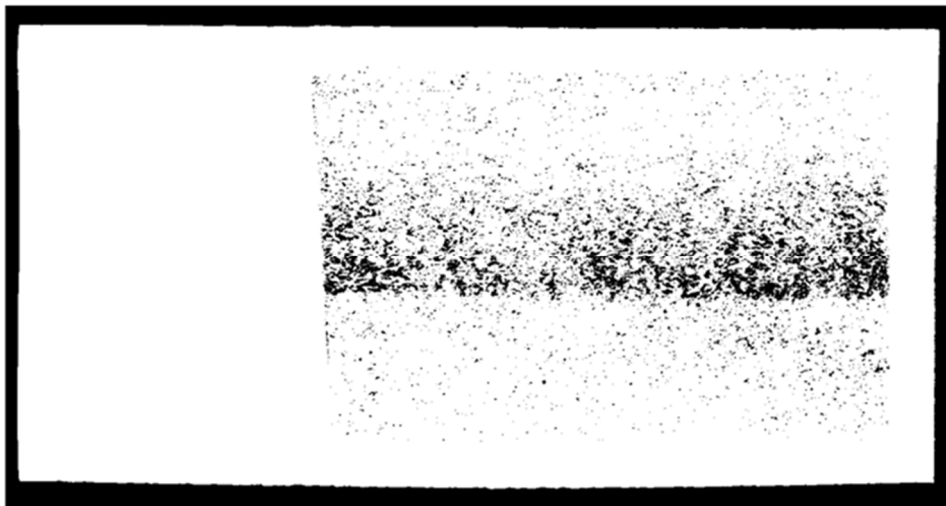


Abbildung 12: Durch die Umwandlung der UV-Aufnahme von Abb. 11 in ein Binärbild wird der partielle Fluoreszenzverlust hervorgehoben.

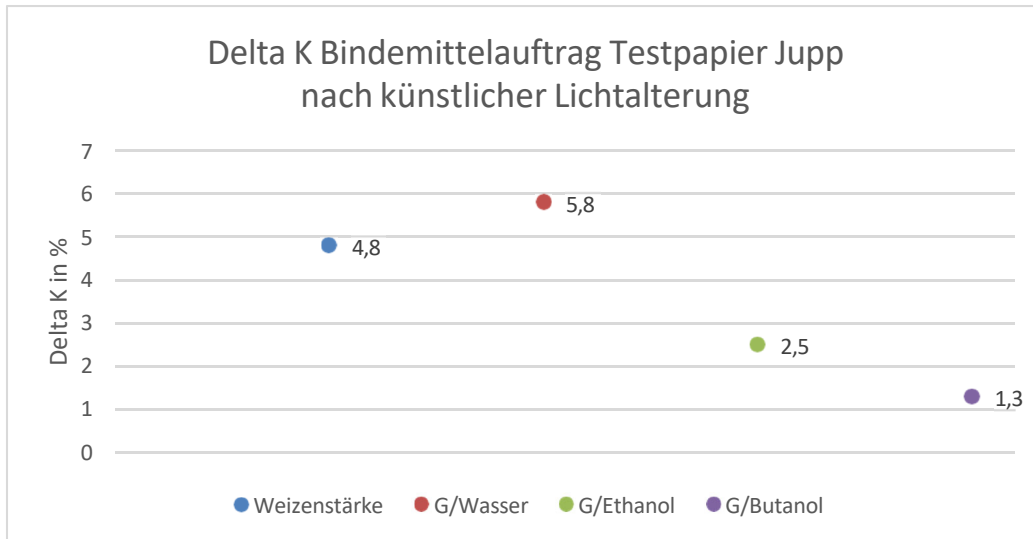


Diagramm 19: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp bei Bindemittelauftrag nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben mit Weizenstärke und Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), Ethanol (G/Ethanol) und Butanol (G/Butanol) zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert gestiegen. Den höchsten Anstieg verzeichnet G/Wasser gefolgt von Weizenstärkekleister. Bei G/Ethanol ist der Anstieg deutlich geringer, bei G/Butanol noch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ .

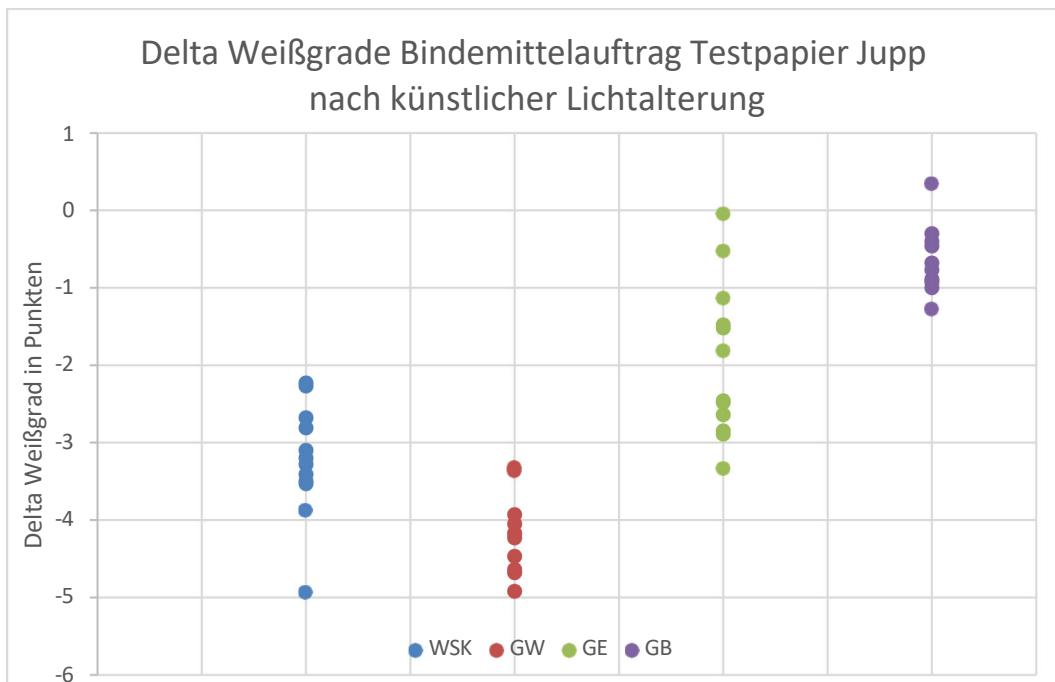


Diagramm 20: Verschiebung der Weißgrade auf dem Papier Jupp bei Bindemittelauftrag nach künstlicher Lichtalterung. Dargestellt sind die Abweichungen von den Proben mit Weizenstärke (WSK) und Hydroxypropylcellulose in Wasser (GW), Ethanol (GE) und Butanol (GB) zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Bei allen Proben ist der Weißgrad nach der Lichtalterung stärker gesunken als bei der unbehandelten, gealterten Referenz. Während sich die Messungen bei GB im Bereich der Standardabweichung befinden, überschreiten die Proben von WSK, GW und GB diesen.

Die Probekörper mit der Papiersorte Hah. zeigen nach der künstlichen Lichtalterung folgende Untersuchungsergebnisse:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: keine Veränderungen in der Fluoreszenz zu erkennen
- K-Werte der Probekörper: leichter Anstieg bei allen Probekörpern, Probekörper mit Weizenstärke und G/Butanol bleiben im Toleranzbereich, K-Werte von G/Wasser mit +1,9 und von G/Ethanol mit +1,7 leicht darüber (vgl. Diagramm 21)
- Weißgrade der Probekörper: sinken bei allen Proben, bleiben aber durchschnittlich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten (vgl. Diagramm 22)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: Proben mit G/Ethanol und G/Butanol zeigen geringere Strahlungsintensität, Proben mit Weizenstärkekleister und G/Wasser einen höhere, Messwerte von G/Wasser und G/Ethanol bleiben im Bereich der Standardabweichung, die Proben von G/Butanol überschreiten diesen minimal, mit einer durchschnittlichen Verringerung der Strahlung um -0,058, Erhöhung der reflektierten Strahlung bei den Proben von Weizenstärke um durchschnittlich +0,07 Punkte gegenüber der gealterten Referenz
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: ähnlich denen bei 380 nm, Proben von G/Wasser und G/Ethanol im Toleranzbereich, Anstieg der Strahlung bei Weizenstärke über diesen hinaus, Reduzierung der Strahlung bei den Proben von G/Butanol um durchschnittlich -0,08.

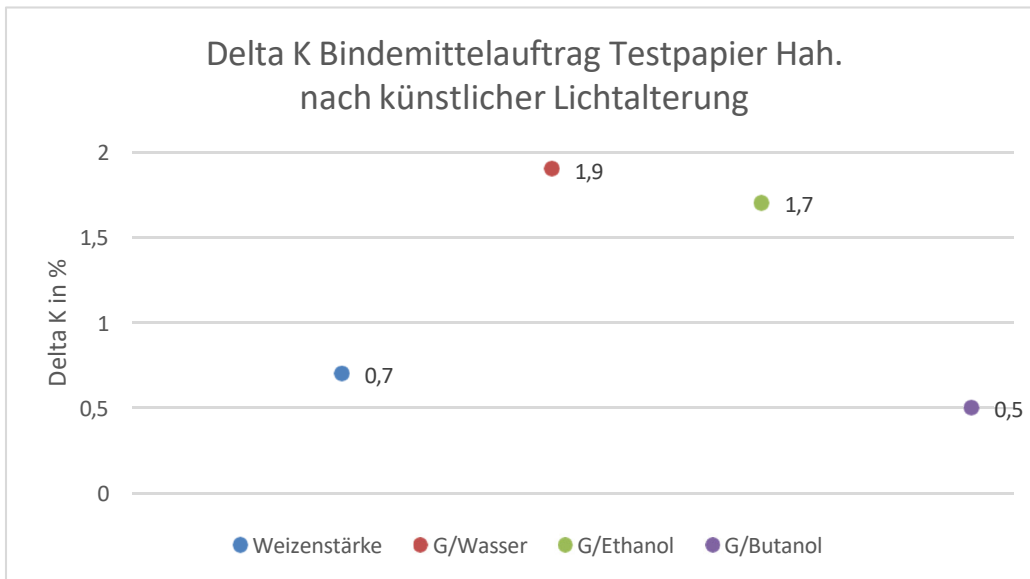


Diagramm 21: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Hah. bei Bindemittelauftrag nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben mit Weizenstärke und Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), Ethanol (G/Ethanol) und Butanol (G/Butanol) zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert gestiegen. Während sich die Proben von Weizenstärke und G/Butanol im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  bewegen, überschreiten die Proben von G/Wasser und G/Ethanol diesen.

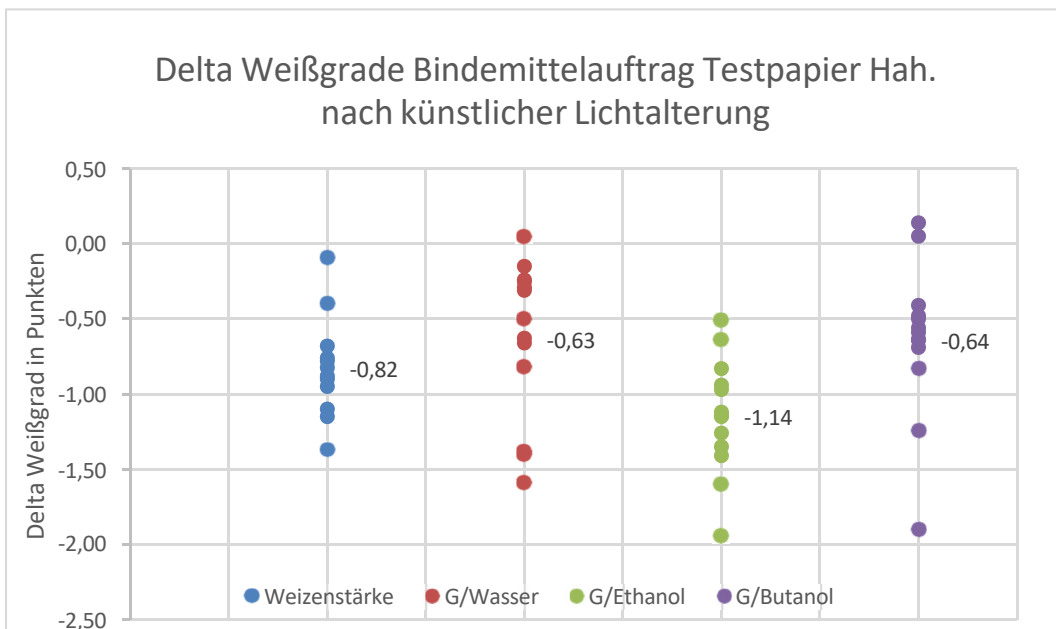


Diagramm 22: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Hah. bei Bindemittelauftrag nach der künstlichen Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Die Mittelwerte der einzelnen Probegruppen sind rechts neben den Messwerten aufgeführt. Alle Proben weisen eine geringere Weiße auf, bewegen sich jedoch im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten.

### 6.2.3 Auswertung Bindemittelauftrag

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der zweiten Testreihe in Zusammenhang zueinander gestellt und interpretiert.

Unmittelbar nach dem Auftrag der einzelnen Bindemittelgemische ist optisch weder bei den Probekörpern mit der Papiersorte Hah. noch bei den mit der Sorte Jupp eine Farbveränderung zu erkennen. Bei den Proben der Papiersorte Hah. ist unter ultravioletter Strahlung vereinzelt eine leicht gesteigerte Fluoreszenz zu beobachten. Diese erste optische Einschätzung wird von den K-Werten der Proben bestätigt. Die geringeren K-Werte sprechen dafür, dass die behandelten Bereiche heller sind als die Referenz, die Fluoreszenz somit partiell zugenommen hat. Obwohl bei den Proben mit der Papiersorte Jupp optisch keine Fluoreszenzveränderung festzustellen war, zeigen die Messungen auch hier bei allen Proben einen reduzierten K-Wert. Vermutlich ist die Veränderung der Fluoreszenz für das menschliche Auge hier nicht wahrnehmbar, da die Papiersorte Jupp sehr viel mehr Strahlung emittiert als die Papiersorte Hah. - die Fluoreszenzveränderung damit womöglich überstrahlt wird. Die Minderung der reflektierten Strahlung bei 380 nm deutet ebenfalls auf einen Anstieg der Fluoreszenz hin, da optische Aufheller in diesem Wellenlängenbereich ihre maximale Strahlungsabsorption besitzen. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen des Weißgrades und der reflektierten Strahlung bei 435 nm eine reduzierte Helligkeit der Proben auf – bei dem Probepapier Jupp ebenso wie bei dem Probepapier Hah. Die Messungen befinden sich mehrheitlich im Bereich der Standardabweichung, zeigen jedoch eine deutliche Tendenz und werden deswegen in der Interpretation berücksichtigt. Eine Erklärung hierfür kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Die erhöhte Fluoreszenz im Areal der Klebung spricht dafür, dass optische Aufheller an die Papieroberfläche migriert sind. Ein Zusammenhang zwischen den Auswirkungen und den einzelnen Bindemitteln ist nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungsverfahren nach der anschließenden Lichtalterung der Probekörper zeigen eine deutliche Tendenz. Während bei allen Proben der Papiersorte Jupp der Weißgrad sinkt, steigen die K-Werte synchron an und ebenfalls die reflektierte Strahlung bei 380 nm steigt. Dies spricht dafür, dass die Fluoreszenz im Bereich der Klebung stärker gesunken ist als bei der unbehandelten Referenz. Bei den Klebungen mit



G/Wasser sind die Auswirkungen am stärksten und auch optisch unter ultravioletter Strahlung erkennbar. Bei den Probekörpern mit Weizenstärke ist vereinzelt optisch ebenfalls eine Fluoreszenzveränderung zu erkennen und auch die Messwerte ähneln denen von G/Wasser. Bei Ethanol ist die Minderung der Fluoreszenz den Messungen nach deutlich geringer als bei Weizenstärke und G/Wasser. Die Proben mit G/Butanol zeigen die geringste Minderung der Fluoreszenz und überschreiten dabei auch nicht den Toleranzbereich der Messverfahren. Damit ist in dieser Testreihe eine deutliche Zuordnung zu dem Schadensbild und dem Probematerial gegeben. Wie in der These aufgeführt sinken die Auswirkung auf die Lichtstabilität der Aufheller mit sinkender Polarität der Lösemittel. Zudem zeigen die Proben mit Hydroxypropylcellulose in Wasser einen höheren Einfluss auf die Fluoreszenzminderung, als die mit Weizenstärkekleister in Wasser. Das kann für den in Kapitel 5.1.2 aufgestellte These sprechen, dass durch die geringere Kettenlänge des Bindemittels das Lösemittel Wasser tiefer in das Papiervlies transportiert wird als bei Weizenstärke. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Auswirkung der Klebung optisch nicht durch eine Farbveränderung im behandelten Areal zu erkennen ist.

### 6.3 Testreihe 3: Lösemittelbad

Das Kapitel stellt die Untersuchungsergebnisse für die dritte Testreihe vor. In dieser wurden die Probepapiere in ein Bad der ausgewählten Lösemittel gegeben, die Einwirkungsintensität und -dauer damit gegenüber den vorherigen Testreihen erhöht. Im ersten Unterkapitel werden die Ergebnisse für die Messungen direkt nach dem Lösemittelbad aufgelistet, im zweiten anschließend die der Messungen nach einer anschließenden künstlichen Lichtalterung. Die Messergebnisse werden dabei in Stichpunkten wiedergegeben und durch Diagramme veranschaulicht. Im dritten Unterkapitel wird eine Auswertung der Messergebnisse dieser Testreihe vorgenommen. Hier werden die Auswirkungen der einzelnen Lösemittel betrachtet und die Ergebnisse beider Probepapiere werden verglichen. Zudem werden die Auswirkungen unmittelbar nach dem Lösemittelauftrag und die Auswirkungen nach einer anschließenden Bestrahlung gegenübergestellt.

### 6.3.1 Nach der Behandlung

Die Proben mit der Papiersorte Jupp ergaben unmittelbar nach dem Lösemittelbad Folgendes:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu beobachten
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: bei den Proben mit Ethanol und Butanol keine Veränderung der Fluoreszenz erkennbar, einzelne Proben von demin. Wasser und Wasser zeigen leicht geringere Fluoreszenz gegenüber der unbehandelten Referenz
  - o Betrachtung der Lösemittel unter UV-Strahlung zur Kontrolle der möglichen Ausspülung optischer Aufheller während des Bades: keine Fluoreszenz erkennbar bei Butanol und Ethanol, bei für das Bad verwendete Wasser und demineralisiertem Wasser Fluoreszenz erkennbar (vgl. Abb. 18)
- K-Werte der Probekörper: Verringerung der K-Werte bei den Proben von Ethanol und Butanol, jedoch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ , Erhöhung der K-Werte über den Toleranzbereich bei den Proben von Wasser (+1,75 %) und demin. Wasser (+2,33 %) (vgl. Diagramm 23) - beide Papiere sind damit bei den Bildaufnahmen unter ultravioletter Strahlung dunkler als das unbehandelte Referenzpapier
- Weißgrade der Probekörper: bei Wasser und demin. Wasser im Durchschnitt gesunken, bei Ethanol und Butanol gestiegen, Abweichungen bei Wasser, Ethanol und Butanol im Bereich der Standardabweichung, bei demin. Wasser mit einer durchschnittlichen Verringerung von -2,56 Weißgradpunkten überschritten (vgl. Diagramm 24)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: keine Veränderung bei Ethanol und Butanol, Proben von Wasser und demin. Wasser zeigen vermehrte Strahlungsabgabe, primär bei demin. Wasser
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: sinkt bei allen Proben, bleibt aber im Toleranzbereich von  $\pm 0,05$

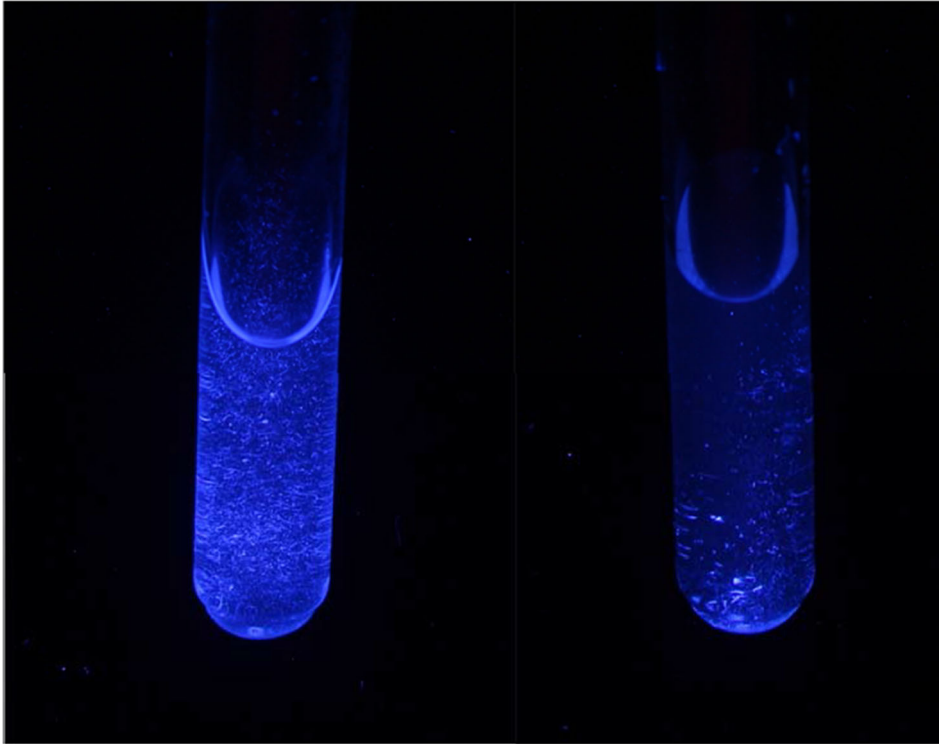


Abbildung 13: Lösemittel aus Bad unter ultravioletter Strahlung. Links ist eine Probe des für das Bad verwendeten, demineralisierten Wassers zu sehen, rechts des angereicherten Wassers. Beide zeigen unter ultravioletter Strahlung eine helle, blaue Fluoreszenz. Bei demineralisiertem Wasser ist diese intensiver als bei dem angereicherten Wasser.

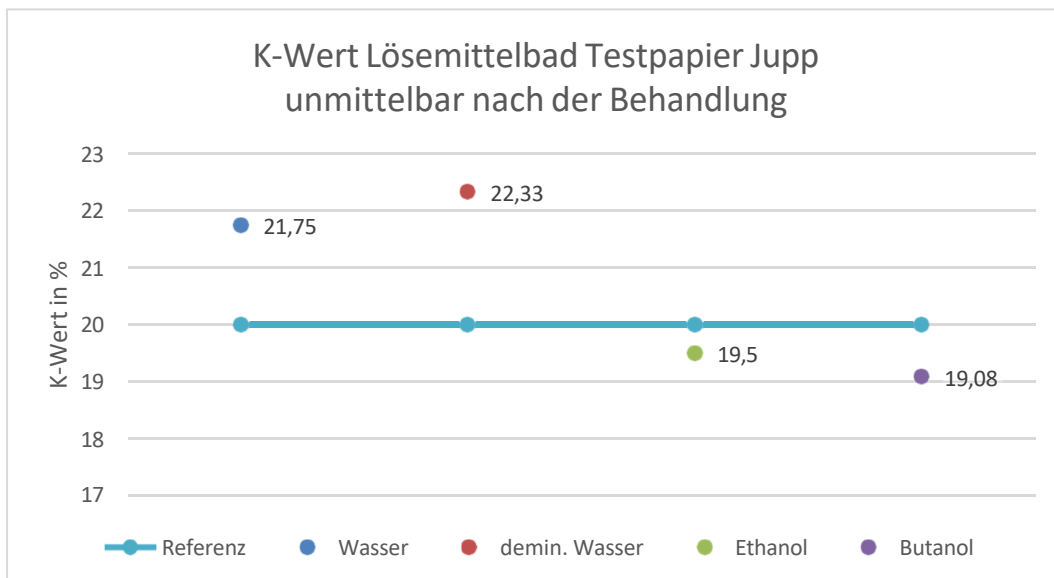


Diagramm 23: K-Werte, Papier Jupp, Lösemittelbad nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Die Proben von Wasser und demin. Wasser zeigen einen erhöhten K-Wert auf. Bei den Proben von Ethanol und Butanol hat sich der K-Wert reduziert.

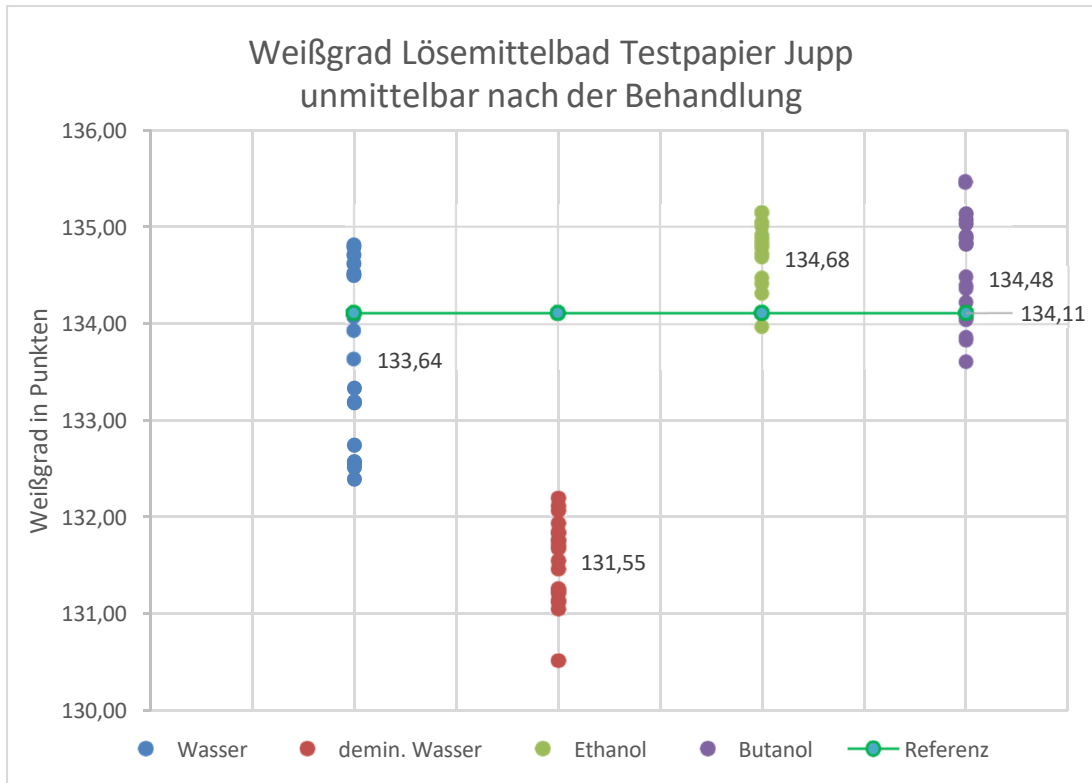


Diagramm 24: Weißgrad, Papier Jupp, Lösemittelbad. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Die Probekörper der Lösemittel Wasser, Ethanol und Butanol befinden sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Alle Einzelmesswerte der Proben mit demin. Wasser liegen, mit einer durchschnittlichen Verringerung von  $-2,56$  Punkten, außerhalb.

Bei den Proben auf der Papiersorte Hah. erbrachten die Untersuchungsverfahren unmittelbar nach dem Lösemittelbad folgende Ergebnisse:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: keine Veränderung erkennbar
  - o Betrachtung der Lösemittel unter UV-Strahlung zur Kontrolle der möglichen Ausspülung optischer Aufheller während des Bades: keine Fluoreszenz erkennbar
- K-Werte der Probekörper: verringerte K-Werte bei allen Proben, jedoch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  (vgl. Diagramm 25)

- Weißgrade der Probekörper: Proben von demin. Wasser verteilen sich gleichmäßig um den Weißgrad der Referenz, Weißgrad der Proben mit Wasser, Ethanol und Butanol steigt an, höchster Anstieg mit durchschnittlich +1,43 bei Ethanol dessen Messwerte vereinzelt den Bereich der Standardabweichung überschreiten (vgl. Diagramm 26)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: bei allen Proben im Toleranzbereich von  $\pm 0,05$ , Messungen bei Wasser und demin. Wasser neigen zu einer niedrigeren Intensität, Messungen bei Ethanol und Butanol neigen zu einer höheren Strahlungsintensität
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: alle Proben im Toleranzbereich, keine Tendenzen zu einer höheren bzw. niedrigeren Strahlungsintensität erkennbar

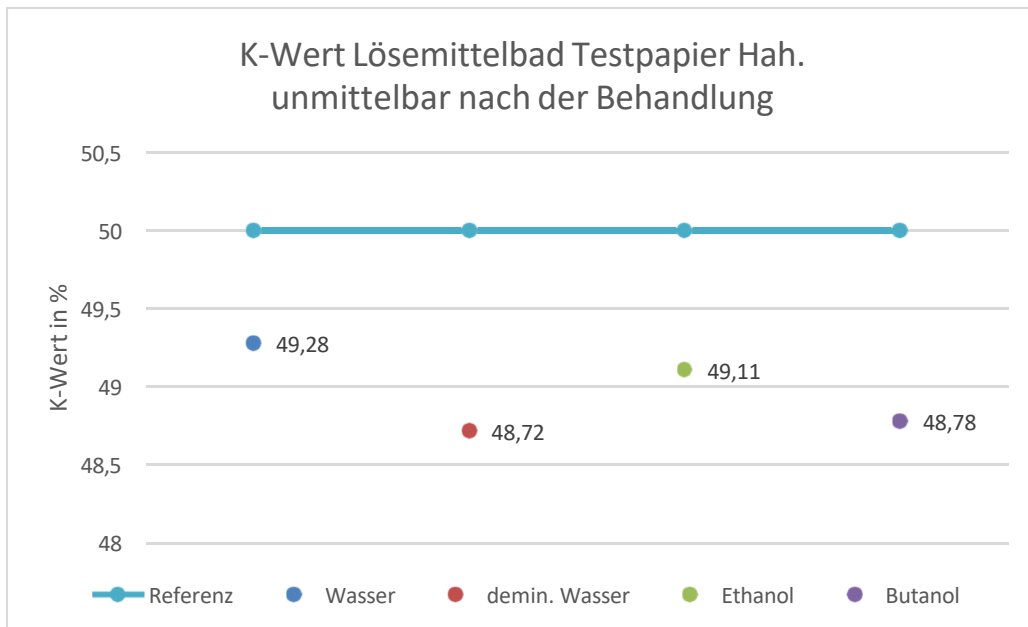


Diagramm 25: K-Werte, Papier Hah., Lösemittelbad. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Bei allen Proben hat sich der K-Wert verringert, den Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  aber nicht überschritten.

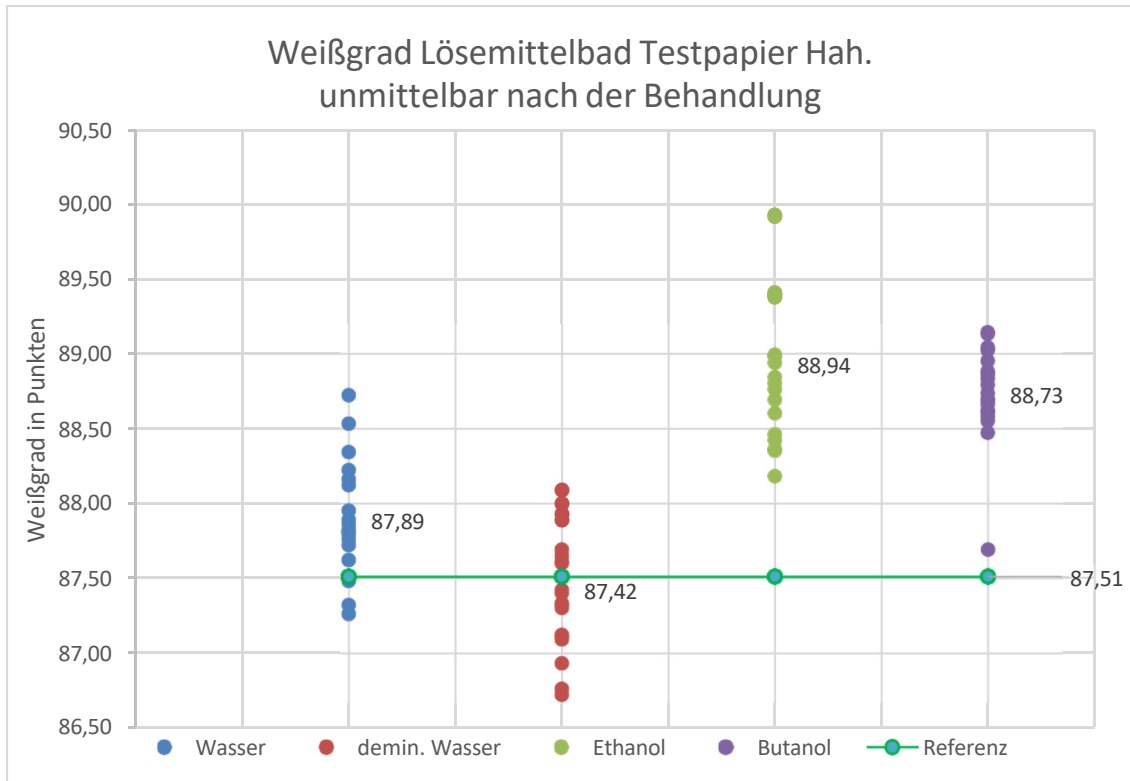


Diagramm 26: Weißgrad, Papier Hah., Lösemittelbad. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Die Probekörper der Lösemittel Wasser, demin. Wasser und Butanol befinden sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Bei den Proben mit Ethanol wird der Toleranzbereich mit Einzelmesswerten und auch mit einem Mittelwert von  $+1,43$  knapp überschritten.

### 6.3.2 Nach anschließender Lichtalterung

Nach einer anschließenden Lichtalterung von 50 Stunden ergeben die Proben mit dem Papier Jupp folgende Untersuchungsergebnisse:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderung der behandelten und gealterten Probekörper gegenüber der unbehandelten, gealterten Referenz zu erkennen
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: Proben mit demin. Wasser und Wasser zeigen eine deutlich schwächere Fluoreszenz gegenüber der Referenz, bei den Proben von Ethanol und Butanol ist optisch keine Fluoreszenzveränderung zu erkennen
- K-Werte der Probekörper: Werte der Proben mit demin. Wasser und Wasser sind mit  $+9,5$  und  $+11,3$  deutlich angestiegen, Proben von

Ethanol und Butanol verzeichnen eine leichte Verringerung der K-Werte– mit -0,4 befinden sich diese aber deutlich im Toleranzbereich (vgl. Diagramm 27)

- Weißgrade der Probekörper: bei Wasser und demin Wasser gesunken, Proben von Wasser mit einem Mittelwert von -1,3 im Toleranzbereich, Proben von demin. Wasser überschreiten diesen mit -4,14 deutlich, Proben mit Ethanol weisen mit durchschnittlich +1,29 eine Steigung des Weißgrades auf, keine relevante Veränderung bei den Proben von Butanol gegenüber der Referenz (vgl. Diagramm 28)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: deutlicher Anstieg bei den Proben mit Wasser (bis zu +0,105) und mit demin. Wasser (bis zu +0,135), Intensität bei den Proben mit Ethanol und Butanol tendenziell gesunken, Messwerte befinden sich mit einem Maximum bei -0,04 aber bei beiden im Toleranzbereich
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: gesunken, jedoch im Toleranzbereich von  $\pm 0,05$ .

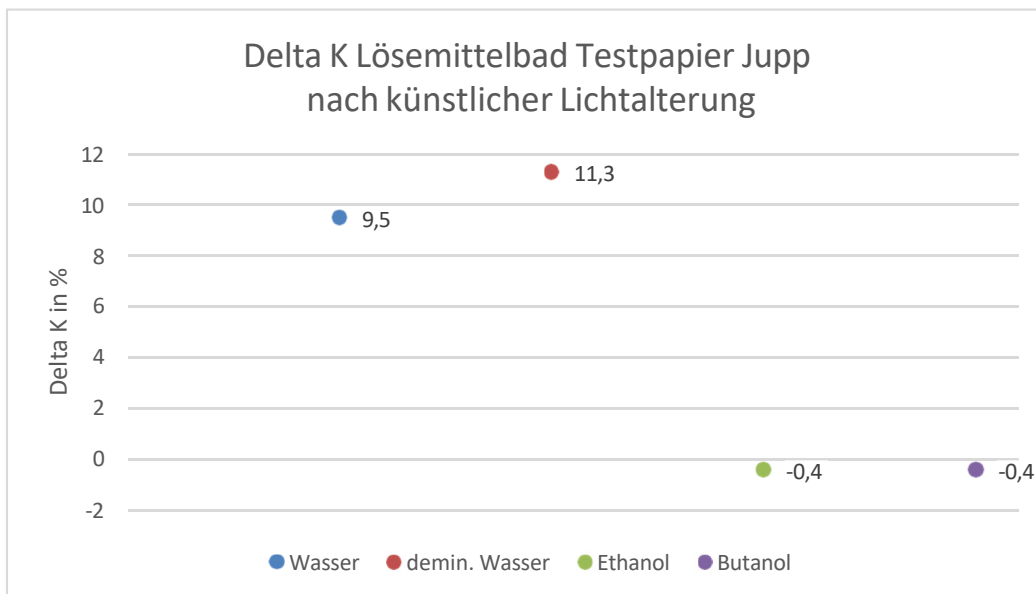


Diagramm 27: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp nach Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen der Proben. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Während die Probekörper von Wasser und demin. Wasser eine deutliche Steigung der K-Werte anzeigen, steigen die Probekörper von Ethanol und Butanol nur minimal in den Werten und bleiben dabei im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ .

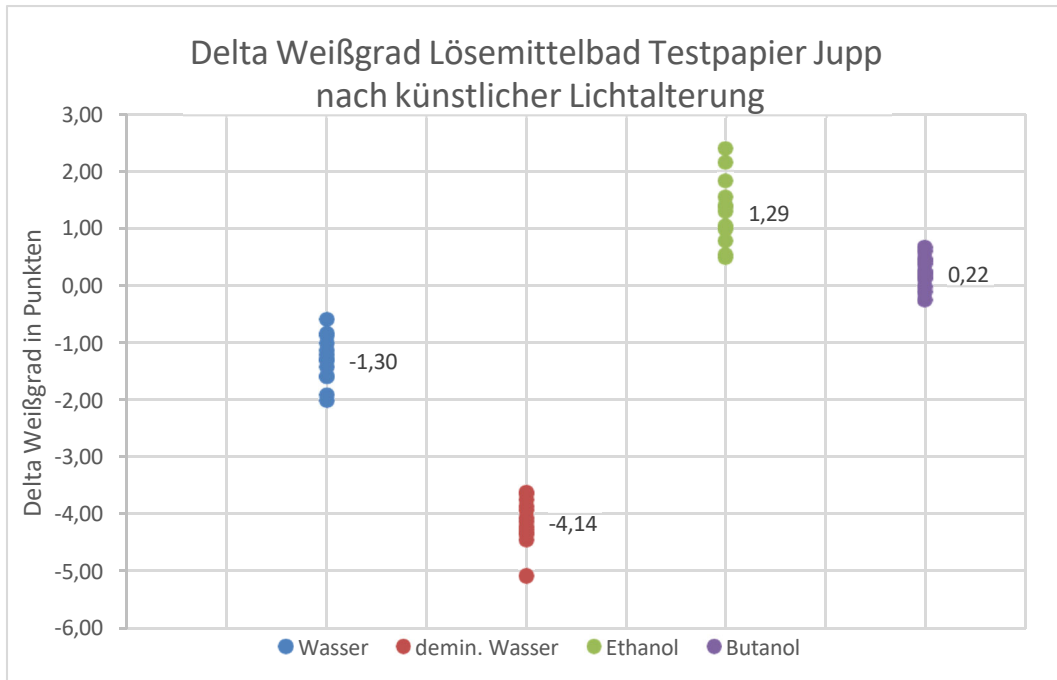


Diagramm 28: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Jupp nach dem Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Die Proben von Wasser und demin. Wasser weisen einen geringeren Weißgrad auf. Die größte Abweichung gegenüber der gealterten Referenz ist dabei bei demin. Wasser mit einem Mittelwert von  $-4,14$  Weißgradpunkten zu messen. Die Proben von Ethanol und Butanol tendieren zu einem höheren Weißgrad. Während der Anstieg bei Butanol minimal ist liegen Einzelmesswerte bei Ethanol bei bis zu  $+2,4$  Weißgradpunkten. Der Mittelwert der Messungen liegt bei Ethanol jedoch ebenso wie bei Butanol im Bereich der Sandartabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten.

Bei den Probekörpern mit der Papiersorte Hah. kam es in der Testreihe nach einer an das Lösemittelbad anschließenden künstlichen Lichtalterung mit einer Dauer von 2 Stunden zu folgenden Untersuchungsergebnissen:

- optische Einordnung unter Tageslicht: keine Farbveränderungen zu beobachten
- optische Einordnung unter ultravioletter Strahlung: keine Veränderung der Fluoreszenz gegenüber der gealterten Referenz festzustellen
- K-Werte der Probekörper: Werte sind bei allen Proben angestiegen, höchster Anstieg bei den Proben von Wasser mit einer Zunahme von  $+2,95$  gegenüber der Referenz, Proben von demin. Wasser und Butanol haben mit einer Zunahme von  $+2,2$  und  $+2,25$  eine ähnliche Abweichung, geringster Anstieg mit  $+1,75$  bei den Proben von Ethanol (vgl. Diagramm 29)



- Weißgrade der Probekörper: minimaler Anstieg der Weiße bei den Proben von Ethanol und Butanol, bleibt aber deutlich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$ , Proben von Wasser und demin. Wasser überschreiten diesen mit  $-1,96$  und  $-1,51$  als Mittelwert leicht (vgl. Diagramm 30)
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm: Intensität bei Wasser sinkt, Intensität bei demin. Wasser und Ethanol gleicht der der Referenz, leichte Steigung der Intensität bei Proben von Butanol, alle Probekörper bleiben innerhalb des Toleranzbereiches von  $\pm 0,05$
- Reflexion der Strahlung im Wellenlängenbereich von 435 nm: Tendenzen wie bei Wellenlängenbereich von 380 nm, Intensität bei Wasser sinkt, Intensität bei demin. Wasser und Ethanol gleicht der der Referenz, leichte Steigung der Intensität bei Proben von Butanol, alle Probekörper bleiben innerhalb des Toleranzbereiches von  $\pm 0,05$

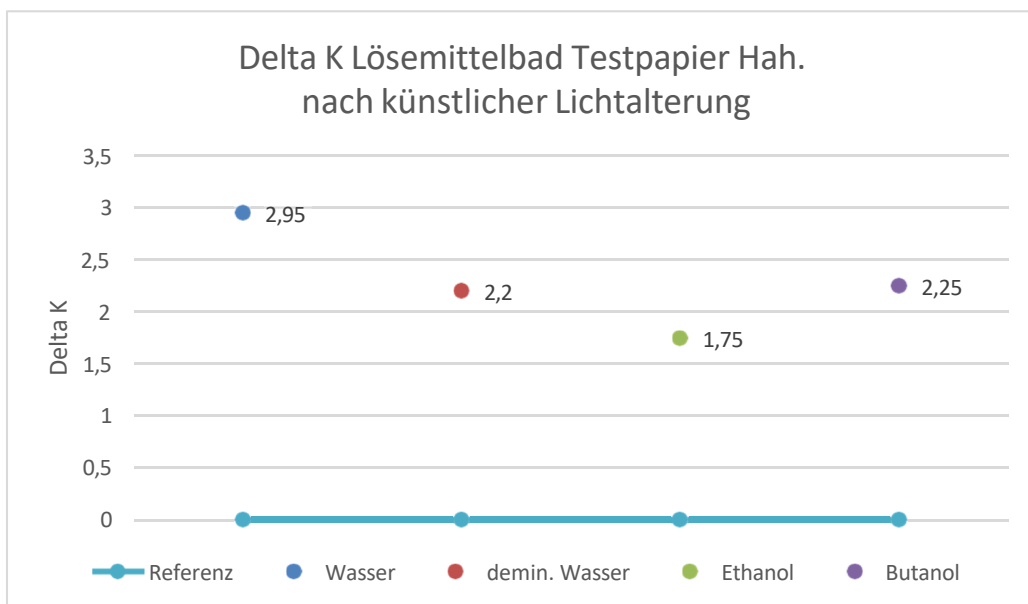


Diagramm 29: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Hah. nach Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen der Proben. Die gealterte Referenz steht für Delta K 0. Alle Proben weisen einen erhöhten K-Wert außerhalb des Toleranzbereiches auf. Der größte Anstieg ist mit  $+ 2,95$  bei den Proben von Wasser zu messen, gefolgt von demin. Wasser und Butanol. Die Probekörper von Butanol weisen mit einem Anstieg von  $+1,75$  die geringste Abweichung gegenüber der gealterten Referenz auf.

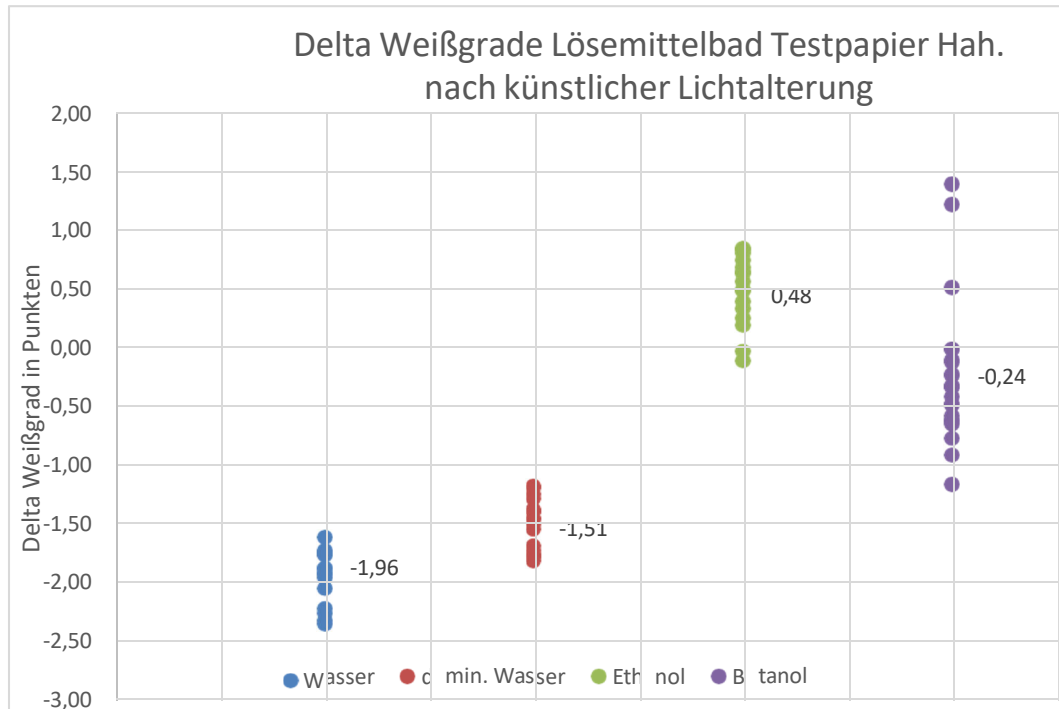


Diagramm 30: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Hah. nach dem Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Während bei den Proben von Ethanol und Butanol nur eine minimale Abweichung der Weiße gegenüber der Referenz zu messen ist, sinkt der Weißgrad der Proben von Wasser und demin. Wasser deutlich. Bei den Proben von Wasser kommt es dabei zu einer Verringerung der Weiße um durchschnittlich -1,96 Weißgradpunkte, bei demin. Wasser um durchschnittlich -1,51 Punkte.

### 6.3.3 Auswertung

In keinem der einzelnen Untersuchungsverfahren kam es zu starken Schwankungen bei den Einzelmesswerten. Die Messergebnisse sind somit gut für eine Auswertung geeignet. In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse der dritten Testreihe in Zusammenhang zueinander gestellt und interpretiert.

Nach dem Lösemittelbad zeigen die Proben mit dem Papier Jupp bei allen Untersuchungsverfahren dieselbe Tendenz. Bei den Proben mit demin Wasser und Wasser steigen die K-Werte, während der Weißgrad sinkt und die Strahlungsintensität bei 380 nm zunimmt. All diese Messungen weisen auf eine reduzierte Aufhellerwirkung hin. Dies wird ebenfalls optisch mit einer geringeren Fluoreszenz zu bestätigen. Die hellblaue Fluoreszenz des für das Bad

verwendeten Wassers zeigt deutlich, dass optische Aufheller aus dem Papier ausgespült wurden. Bei Ethanol und Butanol konnte dies anhand der Daten nicht festgestellt werden. Es kommt jedoch zu einem Transport innerhalb des Papiervlieses. Die leicht gesunkenen K-Werte und gestiegene Weiße können durch ein Migrieren der Aufheller an die Papieroberfläche bedingt sein. Bei den Proben mit der Papiersorte Hah. kam es ebenfalls zu keinen Rückständen von optischen Aufhellern - weder in Wasser noch bei den Alkoholen. Die gestiegenen Weißgrade und gesunkenen K-Werte deuten an, dass optische Aufheller an die Papieroberfläche migriert sind.

Bei den Untersuchungsergebnissen für die Proben nach der Lichtalterung muss bei den Proben von Jupp mit Wasser und demin. Wasser die bereits während der Wässerung reduzierte Aufhelleranzahl berücksichtigt werden. Doch auch nach Abzug der Referenzabweichungen vor der Lichtalterung hat sich die Lichtstabilität der Proben deutlich verschlechtert. Kam es beispielsweise bei dem Papier Jupp nach dem Bad in demineralisiertem Wasser zu einem Anstieg des K-Werts um +2,33 Punkte, waren es nach der darauffolgenden Lichtalterung sogar +11,3. Dies ergibt auch nach Abzug der zuvor gemessenen Verschiebung eine Verdunkelung von +8,97 K. Kalkuliert man den vor der Lichtalterung niedrigeren K-Wert der Alkohole ebenfalls bei den Messergebnissen nach der Alterung ein, kommt es auch bei Ethanol und Butanol zu einer Verschiebung des K-Werts um +0,52. Gleiches gilt für die Proben vom Papier Hah: Die zuvor gesunkenen K-Werte, welche eine hellere Fluoreszenz andeuten, steigen im Vergleich zu den Referenzwerten. Addiert man hier die Verschiebung vor der Lichtalterung mit ein, kommt es zu einem Anstieg um +3,5 K bei demineralisiertem Wasser und +3,65 K bei Wasser. Die Interpretation der Messwerte bei den Proben des Büttenpapiers Hah. ist jedoch nicht eindeutig, da sich die Aussagen der Untersuchungsverfahren in einigen Fällen widersprechen. So sinkt der K-Wert von demineralisiertem Wasser nach dem Bad am tiefsten im Vergleich zu den Proben der anderen Lösemittel. Beim Weißgrad ergibt sich jedoch für dieselben Probenkörper eine Tendenz zur Weißgradverringering. Während der gesunkene K-Wert auf eine stärkere Fluoreszenz beim Bildmaterial spricht, deutet der reduzierte Weißgrad das Gegenteil an. Damit sind die Proben des Papiers Hah. vor der Lichtalterung nicht eindeutig auszuwerten.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass bei dem Papier Jupp neben dem Ausspülen der Aufheller durch die Behandlung mit Wasser und demin. Wasser eine Verringerung der Lichtstabilität der Aufheller auftritt. Die Auswirkungen eines Lösemittelbades von Ethanol und Butanol sind durch ihre geringen Messwertverschiebungen nicht aussagekräftig. Die Proben des Papiers Hah. können vor der Lichtalterung nicht eindeutig ausgewertet werden. Die Messungen nach der künstlichen Alterung weisen jedoch auf eine verstärkte Lichtalterung durch alle vier Lösemittel gegenüber der Referenz hin.

## 7 Gesamtauswertung

Abschließend werden alle drei Auswertungen der Testreihen zusammengefasst und interpretiert. Um den Bezug zu den anfangs aufgestellten Thesen zu verdeutlichen, werden diese zu Beginn der Auswertung noch einmal zusammengefasst. Anschließend werden die Forschungsergebnisse den Thesen zugeordnet. Während der Bearbeitung der Probekörper kam es zu Beobachtungen, die nicht im direkten Zusammenhang mit der Forschungsfrage stehen. Diese Beobachtungen werden abschließend ebenfalls in diesem Kapitel aufgeführt.

Die Arbeit widmet sich dem Verdacht, dass es durch wasserbasierte Restaurierungsverfahren zu einer partiellen Farb- und Fluoreszenzveränderung bei Papieren mit optischen Aufhellern kommt. Sie befasst sich mit der Frage, ob durch eine wässrige Behandlung der lichtinduzierte Zerfall von optischen Aufhellern beschleunigt wird. Es wurde die These aufgestellt, dass sich die Aufhellermoleküle durch das eingebrachte Wasser von der Papierfaser, ihrem Carrier, lösen. Die gelösten Aufhellermoleküle gehen, laut These, bei darauffolgender Lichteinwirkung in ihre nicht fluoreszierende cis-Konfiguration über. Dieser Vorgang hätte einen verstärkten Fluoreszenzverlust und Gelbfärbung in dem behandelten Bereich zur Folge. Da das Lösen der Aufheller durch das Trennen von Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräften verursacht wird, wird die Hypothese aufgestellt, dass Lösemittel mit niedrigerer Polarität als Wasser eine geringere Auswirkung auf die optischen Aufheller haben. Als weiterer Faktor werden die Penetrationsintensität und die Einwirkdauer der wässrigen Behandlung festgelegt. Laut These steigen die negativen Auswirkungen, je länger das Wasser bzw. Lösemittel in dem Papiervlies verbleibt und je tiefer es in selbiges eindringt.

## 7.1 Farb- und Fluoreszenzveränderungen durch Wasser

Optisch konnte bei keiner der drei Testreihen eine Farbveränderung nach einer Behandlung mit Wasser festgestellt werden. Weder unmittelbar nach der Behandlung noch nach einer anschließenden Lichtalterung kam es zu einer gelblichen Verfärbung, die mit dem bloßen Auge zu erkennen war.

Messtechnisch ist jedoch eine Farbveränderung zu verzeichnen. Hinweise liefern hier die Weiß- und Gelbwerte. In Diagramm 31 werden exemplarisch die Weißgradverschiebungen der Proben mit Wasser aus allen Testreihen dargestellt. Dabei werden zudem die Messergebnisse vor und nach der künstlichen Lichtalterung gegenübergestellt. Unmittelbar nach dem Einwirken von Wasser befinden sich die Verschiebungen innerhalb des Bereichs der Standardabweichung. Nach einer anschließenden Lichtalterung verringern sich die Weißwerte bei jeder Testreihe. Die Weiße der Papiere hat sich im höheren Maße als bei der unbehandelten, gealterten Referenz reduziert. Synchron dazu steigen die Gelbgrade der Papiere verstärkt an. Damit ist eine Farbveränderung der Papiere ins Gelbe, nach einer wässrigen Behandlung mit anschließender Lichtalterung, messtechnisch nachweisbar.

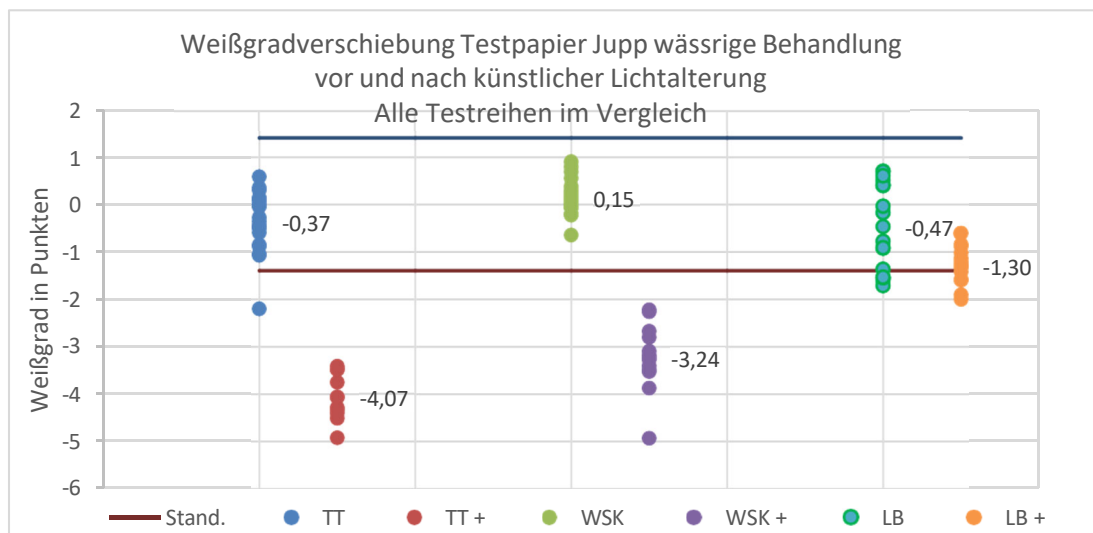


Diagramm 31: Weißgradverschiebung nach wässriger Behandlung und anschließender Lichtalterung – eine Gegenüberstellung der Testreihen. Dargestellt sind die Weißgradverschiebungen der ersten (TT), zweiten (WSK) und dritten (LB) Testreihe mit dem Probepapier Jupp vor und nach (+) der Lichtalterung. Die Verschiebung zeigt die Differenz der Weißgrade gegenüber der unbehandelten bzw. unbehandelten jedoch lichtgealterten Referenz. Der Bereich der Standardabweichung (Stand.) von  $\pm 1,4$  Punkten ist durch horizontale Linien gekennzeichnet. Während die Weißgradverschiebungen unmittelbar nach der Behandlung mit Wasser gering ausfallen, ist nach einer anschließenden Lichtalterung eine deutliche Verringerung der Weißgrade zu erkennen.

Die Minderung der Weiße und die Verschiebung in den gelblichen Farbbereich geht, laut These, von einem Fluoreszenzverlust der optischen Aufheller aus. Die Untersuchungen unter ultravioletter Strahlung bestätigen diesen Verdacht. In den mit Wasser behandelten Arealen ist bereits optisch eine verringerte hellblaue Fluoreszenz zu erkennen. Die K-Werte bestätigen den ersten subjektiven Eindruck. Die Fotografien wurden unter UV-Strahlung aufgenommen, anschließend in Graustufen konvertiert und in den behandelten Bereichen der K-Wert gemessen. Ein erhöhter K-Wert steht damit für eine dunklere Bildfläche und somit eine geringere Fluoreszenz. Die Veränderungen der K-Werte der wässrig behandelten Proben sind in Diagramm 32 gegenübergestellt. Dargestellt ist die Verschiebung der K-Werte zur unbehandelten bzw. unbehandelten, gealterten Referenz. Direkt nach der Behandlung ist lediglich nach dem Wasserbad eine Erhöhung des K-Wertes zu verzeichnen. Nach einer anschließenden Lichtalterung ist der K-Wert bei allen Testreihen in den behandelten Arealen stärker angestiegen als bei der Referenz. Der Anstieg der K-Werte spiegelt die Verringerung der Fluoreszenz in diesen Bereichen wider und bestätigt damit die optische Wahrnehmung. Die optischen und messtechnischen Ergebnisse deuten damit stark auf eine beschleunigte Lichtalterung der Aufheller nach einer wässrigen Behandlung hin. Der Anstieg nach dem Wasserbad kann mit einem Auswaschen der Aufhellermoleküle begründet werden. Das Auswaschen von optischen Aufhellern ist bereits belegt und wird auch hier bestätigt. Das für das Wasserbad verwendete Wasser zeigt nach der Behandlung eine deutlich hellblaue Fluoreszenz unter ultravioletter Strahlung (vgl. Abb. 18). Es kann davon ausgegangen werden, dass sich in dem Wasser Aufhellermoleküle befinden, die aus dem Papier gelöst wurden. Hier ist bei demineralisiertem Wasser eine intensivere Fluoreszenz zu erkennen als beim angereicherten Wasser. Die K-Werte steigen bei dem Bad mit demin. Wasser ebenfalls stärker an als bei angereichertem Wasser. Das spricht für die These, dass demineralisiertes Wasser aufgrund seines Ionendefizits mehr Aufhellermoleküle löst als angereichertes Wasser.

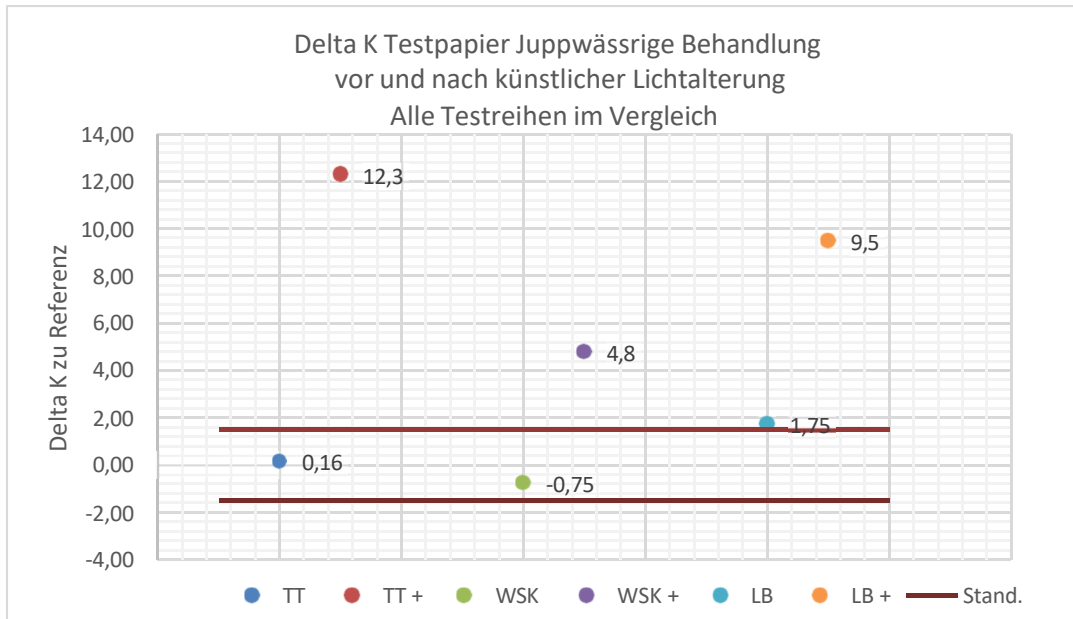


Diagramm 32: Differenz der K-Werte nach wässriger Behandlung und anschließender Lichtalterung – eine Gegenüberstellung der Testreihen. Dargestellt sind die Verschiebungen des K-Wertes der ersten (TT), zweiten (WSK) und dritten (LB) Testreihe mit dem Probepapier Jupp vor und nach (+) der Lichtalterung. Die Verschiebung zeigt die Differenz der K-Werte gegenüber der unbehandelten bzw. unbehandelten, lichtgealterten Referenz. Der Bereich der Standardabweichung (Stand.) von  $\pm 1,5$  Punkten ist durch horizontale Linien gekennzeichnet. Während die Differenzen der K-Werte unmittelbar nach der Behandlung mit Wasser gering ausfallen, ist nach einer anschließenden Lichtalterung ein deutlicher Anstieg der K-Werte zu erkennen. Lediglich bei dem Bad in Wasser (LB) ist bereits vor der Lichtalterung eine Erhöhung des K-Wertes oberhalb der Standardabweichung zu verzeichnen.

## 7.2 Polarität der Lösemittel

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass bei Wasser eine stärkere Auswirkung auf das Auswaschen und auf die Lichtstabilität der optischen Aufheller zu erwarten ist, als bei Ethanol und Butanol. Die Ergebnisse der Testreihe drei zeigen unmittelbar nach der Behandlung deutlich, dass optische Aufheller durch ein Wasserbad ausgespült wurden. Bei Bädern mit Ethanol und Butanol ist kein Hinweis auf ein Ausspülen von OBAs in den Untersuchungsmethoden zu finden. Dies deutet darauf hin, dass bei der Behandlung mit Ethanol und Wasser weniger Aufhellermoleküle von der Papierfaser gelöst werden als bei der Behandlung mit Wasser. Ob das mit der Polarität der Lösemittel zusammenhängt, kann nicht eindeutig geklärt werden. Auffallend ist, dass nach einer Behandlung mit Ethanol und Butanol häufig ein leicht erhöhter Weißgrad zu verzeichnen ist. Eine Erklärung dafür wäre, dass die

Aufheller von der Papierfaser gelöst wurden und durch das Abdampfen der Lösemittel an die Papieroberfläche transportiert wurden. Die erhöhte Anzahl der optischen Aufheller an der Papieroberfläche könnte wiederum den geringen Fluoreszenzverlust nach einer darauffolgenden Lichtalterung beeinflussen. In dem Tropfentest weisen die Proben von Ethanol beispielsweise einen gestiegenen Weißgrad unmittelbar nach der Behandlung auf (vgl. Diagramm 33). Das spricht für eine höhere Anzahl von optischen Aufhellern an der Papieroberfläche. Nach einer anschließenden Lichtalterung sinkt der Weißgrad nur minimal. Bei Butanol zeigen die Einzelmesswerte sowohl gestiegene als auch gesunkene Weißgrade nach der Behandlung. Nach einer anschließenden Lichtalterung sinken die Weißgrade der Proben über den Bereich der Standardabweichung hinaus. Womöglich hat die höhere Anzahl der optischen Aufheller an der Papieroberfläche bei den Proben von Ethanol die Auswirkungen der Lichteinwirkung reduziert. Diese Vermutung kann und soll in vorliegender Arbeit nicht weiter untersucht werden. Festzuhalten bleibt, dass in allen Testreihen sowohl unmittelbar nach einer wässrigen Behandlung als auch nach einer anschließenden Lichtalterung eine deutlich höhere Auswirkung zu erkennen ist als bei den beiden Alkoholen.

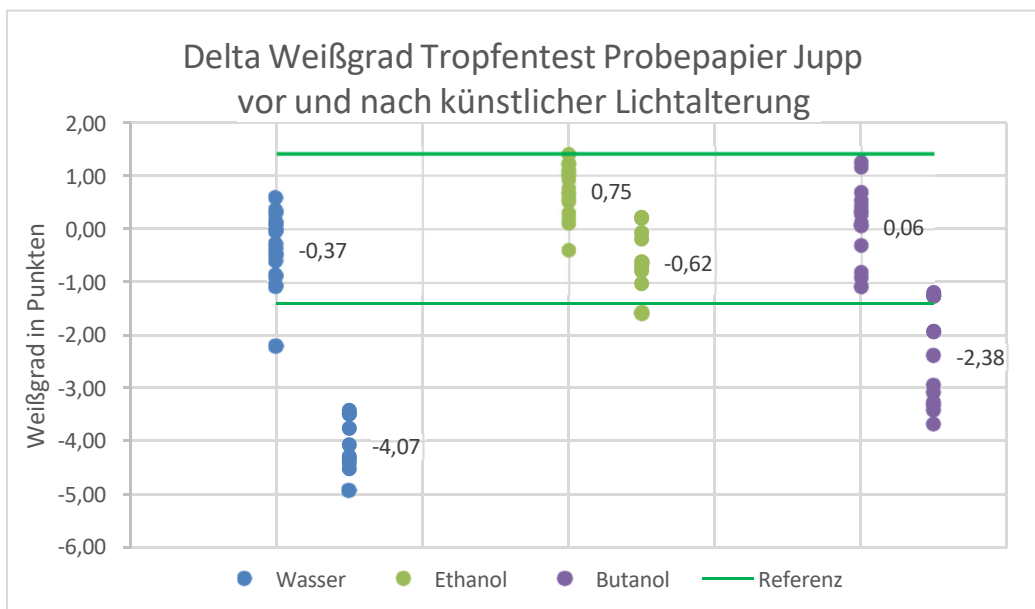


Diagramm 33: Gegenüberstellung der Weißgradverschiebungen von Wasser, Ethanol und Butanol auf dem Probepapier Jupp. Links sind bei den jeweiligen Lösemitteln die Messwerte unmittelbar nach der Behandlung, rechts nach einer anschließenden Lichtalterung dargestellt. Als Linie ist der Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  gekennzeichnet. Unmittelbar nach dem Auftrag von Ethanol steigt der Weißgrad um durchschnittlich 0,75 Punkte an. Nach einer anschließenden Lichtalterung sinkt der Weißgrad bei Ethanol um lediglich -0,62 Punkte.



### 7.3 Penetration der Bindemittel

Bei den Bindemitteln wurde die These aufgestellt, dass Weizenstärke in Wasser geringere Auswirkungen auf die Lichtstabilität der optischen Aufheller hat als Hydroxypropylcellulose in Wasser. Grund dafür sei die höhere Penetration des Bindemittels und damit des Wassers in das Papiervlies durch die niedrigere Viskosität von Hydroxypropylcellulose. Diese Vermutung wird in der zweiten Testreihe bestätigt. Sowohl der Weißgrad als auch der K-Wert zeigen bei Hydroxypropylcellulose in Wasser stärkere Verschiebungen als bei Weizenstärke in Wasser (vgl. Diagramm 19 und Diagramm 20). Bei beiden Bindemitteln deuten die Messwerte eine reduzierte Lichtstabilität der optischen Aufheller im Areal der Klebung an. Diese fallen bei Hydroxypropylcellulose in Wasser stärker aus als bei Weizenstärke. Da es sich um dasselbe Lösemittel handelt, scheint hier die Eindringtiefe des Lösemittels in das Papiervlies Einfluss auf die Ergebnisse zu nehmen.

### 7.4 Papiersorten

Vergleicht man die Messergebnisse der Probekörper des Velin-Papiers Jupp mit denen des Büttenpapiers Hah. fällt auf, dass die Auswirkungen der Behandlungen bei Jupp um einiges stärker sind. Im Gegenteil zu den Proben von Jupp befinden sich die Messwerte der Probekörper Hah. vor und nach der Lichtalterung meist im Bereich der Standardabweichung oder überschreiten diesen nur geringfügig. Das kann mit der geringeren Anzahl von optischen Aufhellern in dem Büttenpapier zusammenhängen. Die Anzahl weiterer Additive und Füllstoffe, welche die Papiereigenschaften bedingen, kann ebenfalls Auswirkungen haben. Da die genaue Rezeptur der Papiere nicht bekannt ist, kann hierzu keine weitere Aussage getroffen werden. Auffällig bei den Proben des Büttenpapiers sind die häufig auftretende Erhöhung des Weißgrades und die Verringerung des K-Wertes nach Einwirkung der Lösemittel. Hier kann von einer verstärkten Fluoreszenz nach dem Auftrag ausgegangen werden. Eine mögliche Erklärung ist die Lösung der Aufheller durch die Behandlung, ein daran anschließender Transport derer an die Papieroberfläche und letztendlich die Wiedereinbindung in die Faser. Nach der künstlichen Lichtalterung verringert sich auch hier der Weißgrad und der K-Wert erhöht sich im Vergleich zur unbehandelten, gealterten Referenz. Damit ist auch hier von einer beschleunigten Lichtalterung in den behandelten Arealen auszugehen.

## 7.5 Weitere Beobachtung

Durch einen Handhabungsfehler wurde eine weitere Beobachtung während der Masterarbeit gemacht, der ebenfalls kurz vorgestellt werden soll. Bei einer verworfenen Testreihe auf Büttenspapier waren nach der künstlichen Lichtalterung deutliche partielle Fluoreszenzverluste zu erkennen. Diese scheinen durch Fingerabdrücke verursacht zu sein. In Abbildung 19 ist ein Referenzpapier von Hah. zu sehen. Das Papier hat ohne vorherige Behandlung mit der zweiten Testreihe die künstliche Lichtalterung durchlaufen. Während vor der Lichtalterung keine Veränderung in der Fluoreszenz zu erkennen sind, ist nach der Lichtalterung ein deutlicher Fluoreszenzverlust und ebenfalls eine leicht gelbliche Farbveränderung in Bereich der Fingerabdrücke zu erkennen. Dieser tritt nicht nur in dem bestrahlten Areal auf, sondern auch in dem abgedeckten Bereich, der kleiner Lichteinwirkung ausgesetzt war. Der Schweiß von den Fingern scheint hier die Fluoreszenz der Aufheller zu beeinflussen. Es ist bekannt, dass saure Additive in der Papierfaser - wie Lignin - die Langzeitstabilität von optischen Aufhellern negativ beeinflussen.<sup>39</sup> Damit hat vermutlich Schweiß mit einem pH-Wert von ca. 4,5 ebenfalls einen negativen Einfluss auf optische Aufheller. Die Beobachtung zeigt zumindest deutlich die Relevanz von Schutzhandschuhen bei der Bearbeitung von Papieren mit optischen Aufhellern.

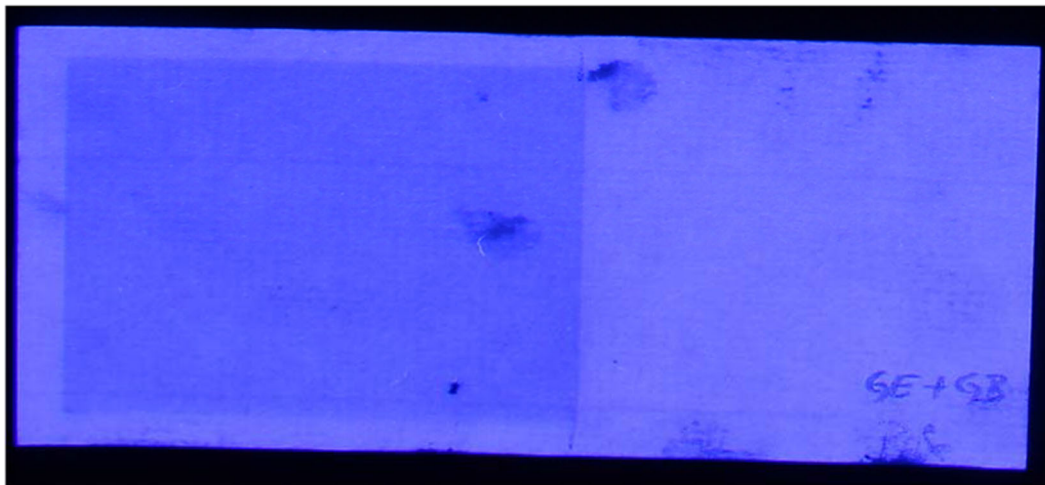


Abbildung 14: Probepapierpapier Hah. nach künstlicher Lichtalterung unter ultravioletter Strahlung. Links war das Papier der Strahlung ausgesetzt, rechts mit Aluminiumfolie abgedeckt. Neben der allgemeinen Fluoreszenzverringering auf der linken Seite sind dunkle Flecken auf dem gesamten Papier verteilt. Bei den Flecken handelt es sich um Fingerabdrücke, in deren Bereich die Fluoreszenz deutlich reduziert wurde.

<sup>39</sup>Vgl. ERHARD / GÖTZE 2003, S. 13.

## 8 Fazit und Ausblick

Die Forschungsfrage, ob wasserbasierte Restaurierungsverfahren die Lichtstabilität von Papieren, die optische Aufheller beinhalten, negativ beeinflussen, muss nach den Forschungsergebnissen bejaht werden. Die Untersuchungen zeigen, dass es zu einer Farb- und Fluoreszenzveränderung der Probepapiere nach einer wässrigen Behandlung und anschließender Lichtalterung kommt. Die behandelten Areale des Papiers weisen nach der künstlichen Lichtalterung erhöhte lichtbedingte Alterungsphänomene auf als die unbehandelten Bereiche. Hier sind ein deutlicher Fluoreszenzverlust und eine Verschiebung des Farbtons ins Gelbe zu messen. Während die Farbverschiebung für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar ist, wird die Verringerung der Fluoreszenz bereits optisch deutlich hervorgehoben. Die Ergebnisse der Masterarbeit bestätigen die aufgestellte These, dass der lichtbedingte Zerfall von optischen Aufhellern durch Wassereinwirkung katalysiert wird. Der Einfluss der Polarität auf das Schadensphänomen wurde ebenfalls bestätigt. So fällt das Schadensbild bei den Lösemitteln Ethanol und Butanol geringer aus als beim hochpolaren Wasser. Die Ergebnisse der Untersuchungsverfahren zeigen zudem, dass die Auswirkungen von Wasser mit unterschiedlichen Anwendungsverfahren variieren. Beim partiellen Auftrag von Wasser ist nach der Behandlung kein Einfluss auf die Aufhellerwirkung festzustellen. Nach einer anschließend Lichtalterung ist hier hingegen der höchste Lichtzerfall der Aufheller in den durchgeführten Testreihen zu dokumentieren. Im Wasserbad werden bereits während der Nassbehandlung optische Aufheller aus dem Papier gewaschen, wodurch die Fluoreszenz der Papiere deutlich reduziert wird. Die Lichtstabilität der im Papier verbliebenen Aufheller wurde zudem verringert. Wurde Wasser mit einem Bindemittel in das Papier eingebracht, ist ebenfalls die Lichtstabilität der Papiere gesunken. Der damit einhergehende partielle Fluoreszenzverlust fiel jedoch geringer aus als bei den anderen beiden Anwendungsverfahren.

Während bei vorangegangenen Forschungen der Focus auf dem Auswaschen von optischen Aufhellern lag, wurden in dieser Arbeit die Spätfolgen einer wässrigen Behandlung aufgezeigt. Zudem wurden neben der Anwendung von Wasser im Bad auch zwei weitere Anwendungsbereiche mit partiellen Wassereinfluss betrachtet. Die ausgewählte Methodik zeigte sich für die

Beantwortung der Forschungsfrage als geeignet. Die Untersuchungsverfahren lieferten einheitliche Ergebnisse, wobei die optische Betrachtung unter ultravioletter Strahlung, die digitale Bildanalyse und die Messung der Weißgrade das Schadensbild am deutlichsten hervorhoben. Das ausgewählte Material zeigt deutlich die Grenzen der Untersuchung auf. Die Intensität des Schadensbilds variiert stark je nach Papierart und Zusammensetzung. Die Forschungsergebnisse können somit nicht bedenkenlos auf andere Papiere übertragen werden. Die Strahlungsquelle zeigt sich bei dem lichtbedingten Schaden ebenfalls als Variable. Dabei schritt bei einem breitem Strahlungsspektrum von 280 nm bis 850 nm der Alterungsprozess schneller voran als bei einer Bestrahlung, die sich lediglich im hochenergetischen ultravioletten Bereich bewegte. Damit kann das Schadensbild während des natürlichen Alterungsprozesses deutlich von den vorgestellten Ergebnissen abweichen. Hier würde eine Langzeitstudie, in denen Papiere mit optischen Aufhellern nach einer wässrigen Behandlung verschiedenen Lichtarten ausgesetzt sind, weiteren Aufschluss bieten. Weiterer Forschungsbedarf besteht bei der Verwendung von thermisch reaktivierten Klebstoffen. Hierdurch könnte vollständig auf die Verwendung von Lösemitteln bei einer Verklebung verzichtet werden. Da sich die vorliegende Arbeit auf die Prävention des Schadens konzentriert, bleibt die Frage zu notwendigen konservatorischen und restauratorischen Maßnahmen bei vorliegendem Schaden. Es bleibt offen, ob wasserbasierte Verklebungen abgenommen werden müssen, oder lieber auf dem Objekt verbleiben sollten. Unklar bleibt vorerst auch, welchen Einfluss Klimaschwankungen auf den Schaden haben und ob ausgespülte bzw. nicht mehr fluoreszierende Aufheller durch neue ersetzt werden sollten, da sie zu den Originalbestandteilen der Papierobjekte gehören.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass durch die vorliegende Arbeit ein negativer Einfluss auf die Langzeitstabilität von Papieren, die optische Aufheller beinhalten, durch wasserbasierte Restaurierungsverfahren bestätigt wird. Um diesen Folgeschäden einer Restaurierung vorzubeugen, ist dringend eine Sensibilisierung für diese fluoreszierende Papieradditive in der Papierrestaurierung notwendig. Eine erste Identifizierung von optischen Aufhellern unter ultravioletter Strahlung sollte bei Papierprodukten ab Mitte des 20. Jahrhunderts zur Routinemaßnahme bei den Voruntersuchungen werden.

## 9 Verzeichnis und Listen

Die folgenden Unterkapitel beinhalten die verwendete Literatur, ein Abbildungsverzeichnis, ein Diagrammverzeichnis und die verwendeten Materialien.

### 9.1 Literaturverzeichnis

ATLAS Guidebook 2005

Weathering Testing Guidbook, Atlas Material Testing Technology, 2005.

BANIK / BRÜCKLE 2015

Banik, Gerhard; Brückle, Irene: Papier und Wasser – Ein Lehrbuch für Restauratoren, Konservierungswissenschaftler und Papiermacher. Siegl, München 2015.

BLECHSCHMIDT 2013

Blechs Schmidt Jürgen: Taschenbuch der Papiertechnik. Zweite, aktualisierte Auflage. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag. Dresden 2013.

BRANDT 2011

Brandt, N.: UV-Stabilität optisch aufgehellter Offsetpapiere. Ein PTS-Forschungsbericht. Papiertechnische Stiftung PTS. Heidenau 2011.

COHEN o.J.

Cohen, Emily H.: Optical brightening agents – A Visual Examination of the Solubility of Brighteners in Papier after Aqueous Treatment. ([emilyhcohen.com/optical-brighteningagents](http://emilyhcohen.com/optical-brighteningagents) 02.07.2023).

DIN 11475:2019-04

DIN ISO 11474: Papier und Pappe – Bestimmung des CIE-Weißgrades, D65/10° Normalbeobachter (Außentageslicht). Deutsche Norm, April 2019.

DIN 6167:1980

DIN ISO 6167: Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien. Deutsche Normen, Januar 1980.

DIN EN ISO 21227-2:2006

DIN EN ISO 21227-2: Beurteilung von Beschichtungsschäden mittels digitaler Bildverarbeitung. Deutsche Fassung EN ISO 21227-2:2006, Berlin.

ERHARD/ Götze 2003

Erhardt, K.; Götze, W.; Götze, T.: Optimierung des Einsatzes optischer Aufheller bei der Erzeugung graphischer Papiere. Ein PTS-Forschungsbericht. Papiertechnische Stiftung PTS, Heidenau 2003.

GOLLNISCH 2010

Golnisch, Kathleen: Quantenchemische Untersuchung zur Z/E-Photoisomerisierung von Stilben und Azobenzol. Diplomarbeit in Chemie, angefertigt am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Düsseldorf 2010.

GÜSTEN 1964

Güsten, Hans: Über den Mechanismus der thermischen, photochemischen und strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung. Strahlenchemisches Laboratorium – Kernforschungszentrum Karlsruhe. Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.. Karlsruhe, 1964.

LECLERC / FLIEDER 1992

Leclerc, Françoise; Flieder, Françoise: Influence of optical brighteners on paper permanence. In: Conference Papers Manchester 1992. Hrsg: Sheila Fairbrass. The Institute of Paper Conservation. Manchester 1992.

LINHART 2005

Linhart, F.; Blum, T.; Dirks, B.: Aufhelleraktivierung durch Polykationen Stören kationische Polymere wirklich immer die Wirksamkeit von anionischen optischen Aufhellern, oder können sie auch als Carrier wirken? In: Wochenblatt für Papierfabrikation, 2005.

PETERS 2020

Peters, Helen: Optische Aufheller in der Grafikrestaurierung. Bachelorarbeit TH Köln. Köln 2020 (unveröffentlichte Quelle).

PIETSCH 2003

Pietsch, Annik: Lösemittel – Ein Leitfaden für die restauratorische Praxis. VDR-Schriftreihe zur Restaurierung. 2003.

SIEGRIST et al. 2003

Siegrist, A. E.; Eckhardt, C.; Kaschig, J.; Schmidt, E.: Optical Brighteners. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Band 18. Weinheim 2003. S. 153-176.

ULLMANN 1979

o.A.: Optische Aufheller und Fluoreszenz-Farbstoffe. In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 17 Milchsäure bis Petrolkoks. Neubearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Chemie, 1979.

ULLMANN 1982

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 22: Stähle bis Textilfärberei. Verlag Chemie, Weinheim 1982.

WETZEL 2005

Wetzel, Rachel K.: Optical Brighteners-A Study of Water Solubility. Photographic Materials Group of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works, 2005.

WÜSTENBERG 2013

Wüstenberg, T.: Cellulose und Cellulosederivate – Grundlagen, Wirkungen und Applikationen. Behr's Verlag, Hamburg 2013.

## 9.2 Abbildungsverzeichnis

Alle Aufnahmen wurden von der Autorin produziert.

Abbildung 1: Partielle Farb- und Fluoreszenzveränderung auf einem Papier mit optischen Aufhellern. Zu sehen ist eine Detailansicht eines Grafikpapiers mit OBAs, bei welchem verso ein Nassklebeband aufgetragen wurde und anschließend eine künstliche Lichtalterung durchgeführt wurde. Die Position des Nassklebebandes ist rot markiert. Die Aufnahme wurde links unter Tageslichtbedingungen, rechts unter ultravioletter Strahlung (350 nm-400 nm) aufgenommen. Im Bereich des Nassklebebandes kam es recto zu einer deutlichen gelben Verfärbung. In der Gegenüberstellung mit der Ansicht unter ultravioletter Strahlung ist in dem Areal ebenfalls eine deutliche Minderung der Fluoreszenz zu erkennen.....	11
Abbildung 2: Konfiguration des Stilben als lineares trans-Stilben (links) und gewinkeltes cis-Stilben (rechts).....	15
Abbildung 3: Probepapiere unter ultravioletter Strahlung im Wellenlängenbereich von 340 nm bis 400 nm. Links als Referenz ein Papier ohne optische Aufheller, mittig das Probepapier von Hahnemühle (Hah.) und rechts das Probepapier von Jupp. Bei beiden Probepapieren ist im Gegensatz zu der Referenz eine deutliche blaue Fluoreszenz zu erkennen. Bei dem Probepapier Jupp wird durch die Bestrahlung im ultravioletten Bereich mehr Strahlung reflektiert als beim Papier Hah. ....	20
Abbildung 5: Papier Jupp unter ultravioletter Strahlung nach gestaffelter Lichtalterung. Das Papier wurde von links nach rechts für 0 Stunden, 50 Stunden, 80 Stunden, 100 Stunden und 120 Stunden einer künstlichen Lichtalterung ausgesetzt. Die charakteristische hellblaue Fluoreszenz der optischen Aufheller nimmt mit zunehmender Bestrahlungssauer ab. ....	26
Abbildung 6: Probekörper vom Tropfentest auf dem Probepapier Hah. Die Bereiche des Lösemittelauftrags sind mit Bleistift gekennzeichnet.....	33
Abbildung 7: Aufbau der Probekörper für Bindemittelauftrag. Die Verklebung wurde auf der Rückseite des Papiers vorgenommen (hier rot markiert). Die Vorderseite des Probekörpers wird vor der künstlichen Lichtalterung teilweise mit Aluminiumfolie abgedeckt (hier blau markiert). ....	34



Abbildung 8: Fluoreszenz von Probepapier Jupp im Tropfentest mit Wasser nach künstlicher Lichtalterung unter UV-Strahlung. Die stark fluoreszierende, helle Rahmung ist durch die Halterung der Papiere während der Lichtalterung bedingt. Hier kam es zu keiner Lichteinwirkung. Das Papier hat nach der Bestrahlung insgesamt an Fluoreszenz verloren. Die Areale, in denen Wasser aufgetragen wurde, sind mit Bleistift umrandet. Hier ist eine deutlich geringere hellblaue Fluoreszenz zu erkennen als in dem unbehandelten Umfeld. ....	41
Abbildung 9: Durch die Umwandlung der UV-Aufnahme aus Abb. 8 in ein Binärbild wird der partielle Fluoreszenzverlust hervorgehoben. ....	41
Abbildung 10: Probepapier Hah. mit Weizenstärkekleister unmittelbar nach der Behandlung unter ultravioletter Strahlung. Im Areal der verso aufgetragenen Klebung scheint das Papier heller als im umgebenden Bereich.....	49
Abbildung 11: Durch die Umwandlung der UV-Aufnahme von Abb. 10 in ein Binärbild wird eine erhöhte Fluoreszenz im Bereich der Hinterklebung lokalisiert. ....	49
Abbildung 12: Probepapier Jupp mit Hydroxypropylcellulose in Wasser unmittelbar nach der Behandlung unter ultravioletter Strahlung Der Bereich der Hinterklebung ist rot gekennzeichnet. Hier ist die Fluoreszenz des Papiers dunkler als im umgebenden Bereich .....	52
Abbildung 13: Durch die Umwandlung der UV-Aufnahme von Abb. 12 in ein Binärbild wird der partielle Fluoreszenzverlust hervorgehoben. ....	52
Abbildung 14: Lösemittel aus Bad unter ultravioletter Strahlung. Links ist eine Probe des für das Bad verwendeten, demineralisierten Wassers zu sehen, rechts des angereicherten Wassers. Beide zeigen unter ultravioletter Strahlung eine helle, blaue Fluoreszenz. Bei demineralisiertem Wasser ist diese intensiver als bei dem angereicherten Wasser. ....	59
Abbildung 15: Probepapierpapier Hah. nach künstlicher Lichtalterung unter ultravioletter Strahlung. Links war das Papier der Strahlung ausgesetzt, rechts mit Aluminiumfolie abgedeckt. Neben der allgemeinen Fluoreszenzverminderung auf der linken Seite sind dunkle Flecken auf dem gesamten Papier verteilt. Bei den Flecken handelt es sich um Fingerabdrücke, in deren Bereich die Fluoreszenz deutlich reduziert wurde. ....	74

### 9.3 Diagrammverzeichnis

Alle Diagramme wurden von der Autorin erstellt.

Diagramm 1: Reflexionskurve von einer gebleichten Cellulosefaser (schwarze Linie) und einer Cellulosefaser mit optischen Aufhellern (gestrichelte Linie) im Vergleich. Die Strahlungsintensität der Faser mit OBAs sinkt bei 300 nm – 400 nm und steigt bei 400 nm – 500 nm gegenüber der gebleichten Faser. Grund dafür ist die durch den Aufheller erhöhte Absorption im ultraviolettem und Emission im blauen Wellenlängenbereich.....	13
Diagramm 2: K-Werte, die aus der Abbildung 5 nach dem Umwandeln in Graustufen gemessen wurden. Die K-Werte steigen mit zunehmender Lichtalterung an und spiegeln damit die Verringerung der Fluoreszenz wider.....	26
Diagramm 3: Weißgradmessungen des Papiers aus Abbildung 5. Mit steigender Bestrahlungsdauer sinkt der Weißgrad der Papiere.....	28
Diagramm 4: Gelbgradmessung des Papiers aus Abbildung 5. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer steigt der Gelbgrad des Papiers.....	29
Diagramm 5: Reflektierte Strahlung bei 380 nm des Velin-Papiers Jupp nach unterschiedlicher Lichtalterungsdauer. Für jede Bestrahlungsdauer wurden drei Messungen durchgeführt. Die Intensität der reflektierten Strahlung steigt mit zunehmender Lichtalterung. ....	31
Diagramm 6: Reflektierte Strahlung bei 435 nm des Velin-Papiers Jupp nach unterschiedlicher Lichtalterungsdauer. Die Intensität der reflektierten Strahlung sinkt mit zunehmender Lichtalterung. ....	31
Diagramm 7: K-Werte, Papier Jupp, Tropfentest nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Die Proben von Wasser, demin. Wasser und Ethanol zeigen einen erhöhten K-Wert auf, übersteigen dabei jedoch nicht den Toleranzbereich von $\pm 1,5$ . Die K-Werte von den Probekörpern, die mit Butanol behandelt werden, entsprechen mit 20 der unbehandelten Referenz.....	37
Diagramm 8: Weißgrad, Papier Jupp, Tropfentest nach der Behandlung. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der	

Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Die Probekörper aller Lösemittel befinden sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Während die Messpunkte von Wasser und demin. Wasser zu einem niedrigeren Weißgrad tendieren, neigen die Probekörper, die mit Ethanol behandelt wurden, zu einem höheren Weißgrad. .... 37

Diagramm 9: K-Werte, Papier Hah., Tropfentest nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Alle Messwerte der Proben zeigen einen reduzierten K-Wert an. Bei den Proben Ethanol und Butanol befindet sich die Abweichung im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  %. Bei Wasser und demin. Wasser ist eine Verringerung des K-Wertes um bis zu 2,75 % zu verzeichnen. .... 39

Diagramm 10: Weißgrad, Papier Hah., Tropfentest nach der Behandlung. Abgebildet sind die Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Alle Messwerte liegen im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Die Messwerte von Wasser und demin. Wasser tendieren zu einem reduzierten Weißgrad, die von Butanol zu einem erhöhten. .... 39

Diagramm 11: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert oberhalb des Toleranzbereichs gestiegen. Den höchsten Anstieg verzeichnet Wasser mit +12,3. .... 42

Diagramm 12: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Alle Proben weisen eine geringere Weiße auf. Während die Abweichung bei Ethanol innerhalb der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten liegt, überschreiten demin. Wasser und Butanol diese. Die stärkste Verringerung der Weiße ist bei Wasser mit durchschnittlich -4,07 Weißgradpunkten zu verzeichnen. .... 42

Diagramm 13: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert gestiegen, wobei sich lediglich die Messungen von Ethanol mit +1,6 knapp oberhalb des Toleranzbereiches bewegen. ....43

Diagramm 14: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Jupp im Tropfentest nach der künstlichen Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Alle Proben weisen eine geringere Weiße auf, wobei lediglich die Proben von Wasser mit einer Reduzierung um durchschnittlich -1,54 Punkten die Standardabweichung überschreiten. ....44

Diagramm 15: K-Werte, Papier Jupp, Bindemittelauftrag nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Weizenstärke (WSK) sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (GW), in Ethanol (GE) und in Butanol (GB) gegenüber der unbehandelten Referenz. Alle Messwerte der Proben weisen einen reduzierten K-Wert auf. Die Proben mit GW und GE übersteigen dabei den Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ . ....47

Diagramm 16: Weißgrad, Papier Jupp, Bindemitteltest nach der Behandlung. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Weizenstärke sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), in Ethanol (G/Ethanol) und in Butanol (G/Butanol) gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Alle Proben befinden sich mit Einzelmessungen und Mittelwerten im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Lediglich vier Messpunkte von G/Butanol überschreiten diesen. ....48

Diagramm 17: K-Werte, Papier Hah., Bindemittelauftrag nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Weizenstärke sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), in Ethanol (G/Ethanol) und in Butanol (G/Butanol) gegenüber der unbehandelten Referenz. Alle Messwerte der Proben zeigen einen reduzierten K-Wert. Während sich die Proben mit G/Ethanol und G/Butanol gerade noch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  befinden, wird dieser bei Weizenstärke und G/Wasser mit einer Abweichung von -2,53 bzw. -1,75 überschritten. ....50

Diagramm 18: Weißgrad, Papier Hah., Bindemitteltest nach der Behandlung. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Weizenstärke, sowie Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), in Ethanol (G/Ethanol) und in Butanol (G/Butanol) gegenüber der unbehandelten Referenz. Die Proben aller vier Materialgruppen tendieren zu einem reduziertem Weißgrad, bewegen sich im Durchschnitt aber innerhalb der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten. ....50

Diagramm 19: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp bei Bindemittelauftrag nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben mit Weizenstärke und Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), Ethanol (G/Ethanol) und Butanol (G/Butanol) zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert gestiegen. Den höchsten Anstieg verzeichnet G/Wasser gefolgt von Weizenstärkekleister. Bei G/Ethanol ist der Anstieg deutlich geringer, bei G/Butanol noch im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  ..... 53

Diagramm 20: Verschiebung der Weißgrade auf dem Papier Jupp bei Bindemittelauftrag nach künstlicher Lichtalterung. Dargestellt sind die Abweichungen von den Proben mit Weizenstärke (WSK) und Hydroxypropylcellulose in Wasser (GW), Ethanol (GE) und Butanol (GB) zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Bei allen Proben ist der Weißgrad nach der Lichtalterung stärker gesunken als bei der unbehandelten, gealterten Referenz. Während sich die Messungen bei GB im Bereich der Standardabweichung befinden, überschreiten die Proben von WSK, GW und GB diesen. .... 53

Diagramm 21: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Hah. bei Bindemittelauftrag nach der künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen von den Proben mit Weizenstärke und Hydroxypropylcellulose in Wasser (G/Wasser), Ethanol (G/Ethanol) und Butanol (G/Butanol) zu der gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Alle Proben sind im K-Wert gestiegen. Während sich die Proben von Weizenstärke und G/Butanol im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  bewegen, überschreiten die Proben von G/Wasser und G/Ethanol diesen. .... 55

Diagramm 22: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Hah. bei Bindemittelauftrag nach der künstlichen Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte

Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Die Mittelwerte der einzelnen Probegruppen sind rechts neben den Messwerten aufgeführt. Alle Proben weisen eine geringere Weiße auf, bewegen sich jedoch im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten ..... 55

Diagramm 23: K-Werte, Papier Jupp, Lösemittelbad nach der Behandlung. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Die Proben von Wasser und demin. Wasser zeigen einen erhöhten K-Wert auf. Bei den Proben von Ethanol und Butanol hat sich der K-Wert reduziert. .... 59

Diagramm 24: Weißgrad, Papier Jupp, Lösemittelbad. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Die Probekörper der Lösemittel Wasser, Ethanol und Butanol befinden sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Alle Einzelmesswerte der Proben mit demin. Wasser liegen, mit einer durchschnittlichen Verringerung von - 2,56 Punkten, außerhalb. .... 60

Diagramm 25: K-Werte, Papier Hah., Lösemittelbad. Dargestellt sind die gemittelten Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Bei allen Proben hat sich der K-Wert verringert, den Toleranzbereich von  $\pm 1,5$  aber nicht überschritten..... 61

Diagramm 26: Weißgrad, Papier Hah., Lösemittelbad. Aufgeführt sind die einzelnen Messwerte der Probekörper von Wasser, demin. Wasser, Ethanol und Butanol gegenüber der unbehandelten Referenz. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Die Probekörper der Lösemittel Wasser, demin. Wasser und Butanol befinden sich im Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  Weißgradpunkten. Bei den Proben mit Ethanol wird der Toleranzbereich mit Einzelmesswerten und auch mit einem Mittelwert von +1,43 knapp überschritten..... 62

Diagramm 27: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Jupp nach Lösemittelbad und anschließender künstlichen Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen der Proben. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta K 0. Während die Probekörper von Wasser und demin. Wasser eine deutliche Steigung der K-Werte anzeigen, steigen die Probekörper von Ethanol

und Butanol nur minimal in den Werten und bleiben dabei im Toleranzbereich von  $\pm 1,5$ . ..... 63

Diagramm 28: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Jupp nach dem Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Die Proben von Wasser und demin. Wasser weisen einen geringeren Weißgrad auf. Die größte Abweichung gegenüber der gealterten Referenz ist dabei bei demin. Wasser mit einem Mittelwert von -4,14 Weißgradpunkten zu messen. Die Proben von Ethanol und Butanol tendieren zu einem höheren Weißgrad. Während der Anstieg bei Butanol minimal ist liegen Einzelmesswerte bei Ethanol bei bis zu +2,4 Weißgradpunkten. Der Mittelwert der Messungen liegt bei Ethanol jedoch ebenso wie bei Butanol im Bereich der Sandartabweichung von  $\pm 1,4$  Punkten..... 64

Diagramm 29: Verschiebung der K-Werte auf dem Papier Hah. nach Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Dargestellt sind die gemittelten Abweichungen der Proben. Die gealterte Referenz steht für Delta K 0. Alle Proben weisen einen erhöhten K-Wert außerhalb des Toleranzbereiches auf. Der größte Anstieg ist mit + 2,95 bei den Proben von Wasser zu messen, gefolgt von demin. Wasser und Butanol. Die Probekörper von Butanol weisen mit einem Anstieg von +1,75 die geringste Abweichung gegenüber der gealterten Referenz auf..... 65

Diagramm 30: Verschiebung des Weißgrades auf dem Papier Hah. nach dem Lösemittelbad und anschließender künstlicher Lichtalterung. Abgebildet sind die Abweichungen der Einzelmesswerte zur gealterten Referenz. Die gealterte Referenz steht hierbei als Delta Weißgrad 0. Der Durchschnitt der Messwerte ist rechts neben den Messpunkten angegeben. Während bei den Proben von Ethanol und Butanol nur eine minimale Abweichung der Weiße gegenüber der Referenz zu messen ist, sinkt der Weißgrad der Proben von Wasser und demin. Wasser deutlich. Bei den Proben von Wasser kommt es dabei zu einer Verringerung der Weiße um durchschnittlich -1,96 Weißgradpunkte, bei demin. Wasser um durchschnittlich -1,51 Punkte. .... 66

Diagramm 31: Weißgradverschiebung nach wässriger Behandlung und anschließender Lichtalterung – eine Gegenüberstellung der Testreihen. Dargestellt sind die Weißgradverschiebungen der ersten (TT), zweiten (WSK)

und dritten (LB) Testreihe mit dem Probepapier Jupp vor und nach (+) der Lichtalterung. Die Verschiebung zeigt die Differenz der Weißgrade gegenüber der unbehandelten bzw. unbehandelten jedoch lichtgealterten Referenz. Der Bereich der Standardabweichung (Stand.) von  $\pm 1,4$  Punkten ist durch horizontale Linien gekennzeichnet. Während die Weißgradverschiebungen unmittelbar nach der Behandlung mit Wasser gering ausfallen, ist nach einer anschließenden Lichtalterung eine deutliche Verringerung der Weißgrade zu erkennen. .... 69

Diagramm 32: Differenz der K-Werte nach wässriger Behandlung und anschließender Lichtalterung – eine Gegenüberstellung der Testreihen. Dargestellt sind die Verschiebungen des K-Wertes der ersten (TT), zweiten (WSK) und dritten (LB) Testreihe mit dem Probepapier Jupp vor und nach (+) der Lichtalterung. Die Verschiebung zeigt die Differenz der K-Werte gegenüber der unbehandelten bzw. unbehandelten, lichtgealterten Referenz. Der Bereich der Standardabweichung (Stand.) von  $\pm 1,5$  Punkten ist durch horizontale Linien gekennzeichnet. Während die Differenzen der K-Werte unmittelbar nach der Behandlung mit Wasser gering ausfallen, ist nach einer anschließenden Lichtalterung ein deutlicher Anstieg der K-Werte zu erkennen. Lediglich bei dem Bad in Wasser (LB) ist bereits vor der Lichtalterung eine Erhöhung des K-Wertes oberhalb der Standardabweichung zu verzeichnen..... 71

Diagramm 33: Gegenüberstellung der Weißgradverschiebungen von Wasser, Ethanol und Butanol auf dem Probepapier Jupp. Links sind bei den jeweiligen Lösemitteln die Messwerte unmittelbar nach der Behandlung, rechts nach einer anschließenden Lichtalterung dargestellt. Als Linie ist der Bereich der Standardabweichung von  $\pm 1,4$  gekennzeichnet. Unmittelbar nach dem Auftrag von Ethanol steigt der Weißgrad um durchschnittlich 0,75 Punkte an. Nach einer anschließenden Lichtalterung sinkt der Weißgrad bei Ethanol um lediglich -0,62 Punkte. .... 72



## 9.4 Material- und Geräteliste

Material	Hersteller / Vertrieb
Ethanol	Carl Roth, Karlsruhe
Butanol	Kremer Pigmente, Aichstetten
Weißtöner Blankophor® DS liq.	Blankophor Leverkusen
Hydroxypropylcellulose: Klucel® G	Kremer Pigmente, Aichstetten
Weizenstärkekleister	Kremer Pigmente, Aichstetten
Grafikpapier, Velin-Papier, hochweiß	Jupp
Büttenpapier, Ingres Pastel, hellweiß	Hahnemühle
Japanpapier, Hinging 20 g/m <sup>2</sup>	Römerturm, Frechen
Lichtalterungskammer, SUNTEST CPS+	ATLAS
Spektralphotometer, Check 3	Data Color
Diodenarray-Spektrometer, TIDAS E	J&M Analytics