

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6468

FT Raman und FTIR Untersuchungen zur Qualitätskontrolle  
und Alterung von Papier

V. Trouillet, St. Heißler, U. Geckle, E. Willin, W. Faubel

Institut für Instrumentelle Analytik  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000

# **FT Raman und FTIR Untersuchungen zur Qualitätskontrolle und Alterung von Papier**

## **Zusammenfassung**

Papier ist ein sehr komplexer Stoff aus pflanzlichen Fasern, Füllmitteln, Haftstoffen, Beschichtungsmaterialien und einer Vielzahl von Zuschlägen, die bei der Herstellung hinzugegeben werden, um dadurch Papiere mit spezifischen Eigenschaften, wie Farbe, Transparenz, mechanische Stabilität, Porosität zu erhalten. Die Stabilität solcher Papiere und ihrer Einbände - im Falle von Büchern - hängt unmittelbar von ihrer Zusammensetzung und ihrer jeweiligen Struktur ab. Zur Charakterisierung des Zustandes und der Haltbarkeit von Papier ist es erforderlich, die zum Verfall von Papier führenden chemischen und physikalischen Parameter zu untersuchen.

Für den Zerfall von Papier sind eine Reihe von chemischen Reaktionen verantwortlich, insbesondere Hydrolyse- und Oxidationsvorgänge spielen dabei neben dem Vernetzungsgrad der Cellulose eine große Rolle. Sowohl interne als auch externe Komponenten beeinflussen den Säuregehalt, die Konzentration der Übergangsmetallionen und den Ligninanteil. Unter den äußeren Einflüssen zur Alterung von Papier kommt den atmosphärischen Schadstoffen und der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft besondere Bedeutung zu.

In der vorliegenden Arbeit wird die Eignung der Schwingungsspektroskopie zur Qualitätskontrolle und Alterung von Papier beschrieben. Als Methoden werden die Continuous Scan FTIR (Fourier Transform Infrarot) Aufnahmetechnik und die FT Laser Raman Spektroskopie angewendet. Diese beiden zerstörungsfreien Analysemethoden wurden sowohl für industrielle Papiere als auch für künstlich gealterte Papierproben eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass die FTIR / Raman Spektroskopie eine deutliche Unterscheidung von holzhaltigen und holzfreien Papieren erlaubt. Ebenso kann die durch Licht hervorgerufene Oxidation des Lignins bestimmt werden. Darüberhinaus ergeben diese Methoden Aussagen über den Carbonatgehalt von Papier, der als ein signifikanter Faktor für die Säurestabilität von Papier gilt.

# **FT Raman and FTIR investigations for quality control and ageing of paper**

## **Summary**

Paper is a complex material composed of plant fibres, fillers, adhesives, coatings and a variety of other materials, each of them added to the pulp to give the resulting paper specific properties, e. g. colour, opacity, mechanical stability, reduced porosity etc. The long-term stability of paper and board materials arises from their composition and structure. In order to assess the condition and ageing characteristics of paper it is necessary to understand the phenomena leading to its degradation and to be able to investigate the resulting chemical and mechanical alterations.

The degradation of paper has been identified by a number of chemical reactions, especially hydrolysis and oxidation, further cross-linking of the cellulose. The presence of certain additives such as acid contaminants being present due to internal or external factors within the paper, transition metal ions, lignin etc. play an important role in generating the composition of paper. Among the external influences on the ageing characteristics, the effects of atmospheric pollutants and the stability of relative humidity in the environment are very important.

This paper describes two applications of vibrational spectroscopy with regard to quality control and ageing of paper: continuous scan FTIR (Fourier Transform infrared) and FT Laser Raman spectroscopy. These techniques have been tested on samples of industrial papers, as well as in laboratory aged samples. The results indicate the feasibility of FTIR / Raman spectroscopy for the determination of the amount of lignin in various papers and the light induced oxidation of lignin. Furthermore the carbonates content is measured which is very important to the acidity content of paper.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINFÜHRUNG</b>	<b>3</b>
<hr/>	
<b>2 DAS PAPIER</b>	<b>5</b>
<hr/>	
<b>2.1 DEFINITION</b>	<b>5</b>
<b>2.2 HISTORISCHES</b>	<b>5</b>
<b>2.3 PAPIERROHSTOFFE UND FASERSTOFFE</b>	<b>6</b>
2.3.1 HOLZ	6
2.3.1.1 Cellulose	7
2.3.1.2 Lignin	7
2.3.1.3 Hemicellulose	8
2.3.2 HOLZSTOFF	8
2.3.3 ZELLSTOFF	9
2.3.3.1 Sulfitzellstoff	9
2.3.3.2 Sulfatzellstoff	9
2.3.4 ALTPAPIER	9
2.3.5 HADERN	10
2.3.6 SYNTHETISCHE ROHSTOFFE	10
<b>2.4 KLASSIFIKATION VON PAPIER</b>	<b>10</b>
<b>2.5 CHEMISCH-PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN FÜR PAPIER</b>	<b>10</b>
2.5.1 CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	10
2.5.2 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	11
<b>2.6 PAPIERALTERUNG</b>	<b>11</b>
<b>2.7 VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE ALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT</b>	<b>12</b>
2.7.1 DEFINITIONEN	12
2.7.1.1 Schriftgut und Druckerzeugnisse	12
2.7.1.2 Alterungsbeständigkeit	12
2.7.1.3 Alterungsbeständiges Papier	12
2.7.1.4 Alkalireserve von Papier	12
2.7.2 ERFORDERLICHE EIGENSCHAFTEN	13
<hr/>	
<b>3 EINGESETZTE SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE METHODEN</b>	<b>14</b>
<hr/>	
<b>3.1 DEFINITIONEN</b>	<b>14</b>
3.1.1 DIPOLMOMENT EINES MOLEKÜLS	14
3.1.2 POLARISIERBARKEIT	14
<b>3.2 INFRAROT-SPEKTROSKOPIE</b>	<b>15</b>
3.2.1 ALLGEMEINE ERLÄUTERUNGEN	15
3.2.2 TRANSMISSION	16
3.2.3 PHOTOAKUSTIK	16
3.2.4 DIFFUSE REFLEXION	17
<b>3.3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE</b>	<b>18</b>
3.3.1 ALLGEMEINE ERLÄUTERUNGEN	18
3.3.2 FT-RAMAN-SPEKTROSKOPIE	19

<b>4 EXPERIMENTE</b>	<b>21</b>
<b>4.1 PROBEN UND PROBENVORBEREITUNG</b>	<b>21</b>
4.1.1 BESCHREIBUNG DER PROBEN	21
4.1.2 EINGESETZTE CHEMIKALIEN	21
4.1.3 BEHANDLUNG DER PROBEN	21
4.1.3.1 Einfluss des Lichtes	21
4.1.3.2 Einfluss der Hitze und der Feuchtigkeit	23
4.1.3.3 Vorhandensein von Aluminiumsulfat	23
<b>4.2 SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN</b>	<b>24</b>
4.2.1 AUFBAU	24
4.2.1.1 Raman	24
4.2.1.2 Infrarot	24
4.2.2 MESSPARAMETER	24
<b>5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>26</b>
<b>5.1 FT-RAMAN- UND FT-IR-SPEKTREN VON PAPIER UND CELLULOSE</b>	<b>26</b>
5.1.1 FT-RAMAN-SPEKTROSKOPIE	26
5.1.2 FT-IR-SPEKTROSKOPIE	26
<b>5.2 CHARAKTERISIERUNG VERSCHIEDENER PAPIERE</b>	<b>30</b>
5.2.1 HOLZFREI/HOLZHALTIG	30
5.2.1.1 FT-Raman-Spektroskopie	30
5.2.1.2 FT-IR-Spektroskopie	34
5.2.2 NACHWEIS VON CALCIUMCARBONAT	34
5.2.2.1 FT-Raman-Spektroskopie	34
5.2.2.2 FT-IR-Spektroskopie	39
5.2.2.3 Vergleich der verschiedenen Meßmethoden im Bezug auf unterschiedliche Intensitäten	39
5.2.3 NACHWEIS VON ALUMINIUMSULFAT	42
5.2.3.1 FT-Raman-Spektroskopie	42
5.2.3.2 FT-IR-Spektroskopie	42
<b>5.3 EFFEKTE VERSCHIEDENER EINFLÜSSE AUF PAPIER</b>	<b>44</b>
5.3.1 EINFLUß DES LICHTES AUF VERSCHIEDENE PAPIERE	44
5.3.1.1 FT-Raman-Spektroskopie	44
5.3.1.2 FT-IR-Spektroskopie	46
5.3.1.3 Quantitative Analyse der Spektren	46
a)Holzhaltige Papiere	46
b)Holzfreie Papiere	49
c)Schlussfolgerungen	49
5.3.2 EINFLUß DER HITZE	51
5.3.3 CALCIUMCARBONATHALTIGES PAPIER IN ALUMINIUMSULFATLÖSUNG	51
5.3.3.1 Nopa in verschiedenen Aluminiumsulfatlösungen	51
a)FT-Raman-Spektroskopie	51
b)FT-IR-Spektroskopie	55
5.3.3.2 Bestimmung der Nachweisgrenze des Calciumsulfats im Papier	57
5.3.3.3 Nopa in Aluminiumsulfatlösung und anschließend in Natriumcarbonatlösung	59
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>61</b>
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>62</b>

# 1 Einführung

Originale historisch wichtige Dokumente werden in allen Bibliotheken der Welt vorsichtig aufbewahrt. Trotz aller Maßnahmen ist ihre Alterungsbeständigkeit je nach ihrer ursprünglichen Herstellung und Lagerungsbedingungen begrenzt.

Bibliothekare sind mit den schwierigen Problemen der Konservierung dieser alten Werke konfrontiert. Zahlreiche ältere historisch bedeutende Bücher, die oft als wertvolle nicht wiederbringbare Einzelstücke vorkommen und das kulturelle Erbe verschiedener Epochen darstellen, sind vom Zerfall bedroht. Restaurierungsinstitute behandeln daher ältere Bücher, um sie vor dem Zerfallen zu schützen, sie wieder in einen guten Zustand zu bringen und lesbar zu machen.

Über eine einfache zerstörungsfreie Methode zu verfügen, die vor Ort und von jedem angewandt werden könnte, um den Zustand verschiedener Druckerzeugnisse zu bestimmen, wäre also von großem Vorteil.

Schwingungsspektroskopische Methoden könnten hier theoretisch für diese Problemstellung gut geeignet sein: wegen der nicht destruktiven Analysen, die sie ermöglichen, wären die Raman- und Infrarotspektroskopie von Vorteil, im Vergleich zu anderen Analysemethoden, die die Zerstörung der Probe erfordern. Hinzu kommt auch, dass die Anregung im Infrarot stattfindet und somit weniger Energie hat als eine vergleichbare Anregungsquelle im Sichtbaren oder UV, wodurch Schwärzungen auf den analysierten Proben eher vermieden werden können. So ist die grundsätzliche Bedingung erfüllt, dass das wertvolle Papier durch die Untersuchung selbst nicht beschädigt wird. Dass bei diesen beiden Methoden auch keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig ist, ist natürlich ein zusätzlicher positiver Aspekt.

Tragbare Spektrometer gehören heute auch zum Stand der Technik und könnten also für solche Bücheruntersuchungen angewandt werden. So wären diese Untersuchungen weniger schwierig zu organisieren, da das Analysegerät zu den Proben gebracht werden könnte, statt alle Proben ins Labor zu transportieren.

Seitdem kompakte leistungsstarke in geeignetem Wellenlängenbereich emittierenden Laser günstig zu bekommen sind, hat auch die Raman-Spektroskopie neue Bedeutung erlangt.

Diese Arbeit wird als Vorarbeit im Rahmen eines größeren zukünftigen Projektes betrachtet und soll deshalb die ersten Anhaltspunkte einer Studie über Papier aufstellen. Sie soll nun klären, ob die zur Verfügung stehenden

schwingungsspektroskopischen Methoden in der Praxis auch das leisten können, was sie von der Theorie her zur Lösung dieser Problemstellung erwarten lassen.

Die Analyse verschiedener Papiere muss also durchgeführt werden, um die generellen Charakteristiken der Papierspektren sowie ihre Einzelheiten kennen zu lernen und erkennen zu können. Wichtig ist auch die Veränderung der Spektren nach Alterung des Papiers.

Herauszufinden, ob die eine spektroskopische Methode besser geeignet ist als die andere oder ob sie sich eher ergänzen ist auch ein wichtiger Punkt, der geklärt werden soll.

## **2 Das Papier**

### **2.1 Definition**

Nach der „Papier und Pappe-Begriffe“ DIN-Norm 6730 (Aug. 1985) versteht man unter Papier einen flächigen, im wesentlichen aus Fasern vorwiegend pflanzlicher Herkunft bestehenden Werkstoff, der durch Entwässerung einer Faserstoffaufschwemmung auf einem Sieb gebildet wird. Dabei entsteht ein Faserfilz, der anschließend verdichtet und getrocknet wird. Das Flächengewicht beträgt im allgemeinen bis zu  $225 \text{ g/m}^2$ . Bei Flächengewichten größer als  $225 \text{ g/m}^2$  spricht man von Pappe; der Begriff Karton umfasst sowohl Papier- als auch Pappesorten mit einem Flächengewicht von  $150\text{-}600 \text{ g/m}^2$ .

### **2.2 Historisches**

Der Papyrus, von dem sich der Name „Papier“ ableitet, wurde schon um 3000 v.Chr. in Ägypten aus Papyrusstauden hergestellt. Vermutlich um 300 v. Chr. verdrängte ihn das aus enthaarten Tierhäuten hergestellte Pergament als Schreibmaterial für handgeschriebene Bücher und Urkunden.

Das Grundprinzip der neuzeitlichen Papierherstellung wurde von einem Chinesen namens Tsai Lun um 105 n. Chr. erfunden. Als Faserstoffe benutzten die Chinesen die Bastfasern des Maulbeerbaumes und Chinagrases, Baumwolle und alte Gewebe. Schon damals wurde der mit reichlich Wasser verdünnte Faserbrei aus einer Wanne, der sogenannten „Bütte“, in ein Sieb geschöpft und nach dem Abfließen des Wassers gepresst.

Die Araber, die dieses Wissen von kriegsgefangenen Chinesen erfahren hatten, bauten im 8.Jh. die ersten Papiermühlen im arabischen Machtbereich. So wurde dann erstmals im heutigen Europa im 12.Jh. Papier in Spanien (1144: Xativa/Valencia) hergestellt. Die Herstellung des Papiers breitete sich dann langsam in Europa aus: im 13.Jh. wurden die ersten Papiermühlen in Italien gebaut, im 14.Jh. in Frankreich (1326: Ambert, 1348: Troyes, 1354: Essones) und in Deutschland (1390: Inbetriebnahme der „Gleismühle“ bei Nürnberg durch Ulman Stromer), im 15.Jh. in der Schweiz, in Österreich und in England, im 16.Jh. in Holland und Schweden und Ende des 17.Jh. in Norwegen.

1806 erfand Illig die Leimung des Papierstoffes mittels Harz und Alaun als Ersatz für die Oberflächenleimung mit tierischem Leim. Dies war von großer Bedeutung für die Entwicklung beschreibbarer Papiere bei der maschinellen Papierfabrikation.

Bis Mitte des 19. Jh. wurden Lumpen, im Altdeutschen Hadern genannt, als Rohstoff für die Herstellung von Papier verwendet. Nach der Einführung der Buchdruckkunst, durch Gutenberg im 15. Jh., die er auch entscheidend weiterentwickelte, wurde der Bedarf an Hadern immer größer und durch die Erfindung der Langsieb-Papiermaschine von Robert 1799 dann so gesteigert, dass er nur noch schwer zu decken war.

1719 wurde von dem Zoologen Réamur darauf hingewiesen, dass bestimmte Wespen in der Lage waren, eine Art Papier zu produzieren, ohne Hadern oder Leinen zu verwenden sondern nur aus Pflanzenfasern. Seit bzw. auf Grund dieser Beobachtung der Natur wurden dann viele Versuche in dieser Richtung unternommen. Erst 1844 wurde der Holzschliff von Keller entdeckt und das erste Papier aus Lumpen und Holz hergestellt. So wurde das Rohstoffproblem zum ersten Mal beseitigt. Es stellte sich aber heraus, dass das aus diesem Rohstoff hergestellte Papier schnell vergilbte, brüchig wurde und wenig Festigkeit aufwies.

Als Antwort auf dieses Problem wurde 1853 ein Aufschlussverfahren für Holz entwickelt, um einen von Reststoffen, den Inkrusten wie z.B. Lignin, des Holzes freien Zellstoff, den Natronzellstoff, zu produzieren, 1863 folgten die Sulfit- und Chlorverfahren.

## **2.3 Papierrohstoffe und Faserstoffe**

Die Faserstoffe stellen etwa 70% des Anteils der Papiermasse. Früher waren hauptsächlich Hadern und Reststoffe aus Leinen, Wolle und Baumwolle der Faserrohstoff für die Papierherstellung. Aber seit der zweiten Hälfte des 19. Jh. werden fast ausschließlich Rohstoffe pflanzlichen Ursprungs verwendet, davon vorwiegend Laub- und Nadelhölzer und seit Anfang unseres Jahrhunderts auch immer mehr Altpapier.

Einige Erläuterungen zu Papierrohstoffen und den daraus zu erhaltenden Faserstoffen werden im folgenden zusammengefasst. Die größte Bedeutung wird hierbei dem für die Papierherstellung wichtigsten Rohstoff, dem Holz, beigemessen.

### **2.3.1 Holz**

Holz besteht zu etwa 40-50 % aus Cellulose. Weitere chemische Komponenten des Holzes sind Lignin (20-30 %), Hemicellulosen (10-20 %), Extraktstoffe (Harze, Fette, Wachse) sowie anorganische Verbindungen. Der Begriff Holocellulose fasst die Cellulose und die Hemicellulose zusammen.

### 2.3.1.1 Cellulose

Cellulose, die häufigste natürlich vorkommende organische Verbindung, ist der Hauptbestandteil fast aller Zellwände von Hölzern und Pflanzen.

Dieses Molekül ist ein isotaktisches  $\beta$ -1,4-Polyacetal der Cellubiose. Die eigentliche Grundeinheit, die Cellubiose, besteht aus zwei Molekülen Glukose. Etwa 500 bis 5000 Glukoseeinheiten sind durch die glykosidische Bindung, eine Etherbrücke, kettenförmig unverzweigt miteinander verknüpft, was durchschnittliche Molmassen von 50 000 bis 500 000 g/mol bedingt.

Die Cellulose ist in Abbildung 1 dargestellt, wobei die Cellubiose-Einheit deutlich zu erkennen ist.

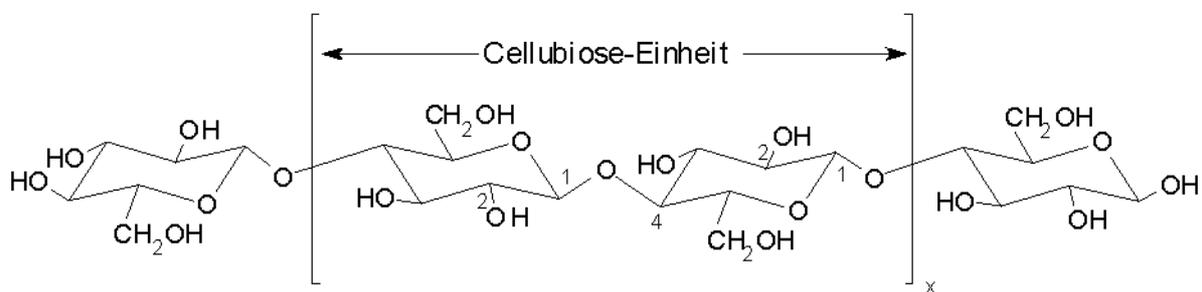


Abbildung 1: Cellulose [Roe 2]

### 2.3.1.2 Lignin

Lignin ist ein hochmolekularer, vorwiegend dreidimensionaler aromatischer Stoff, der in den Zellzwischenräumen des Holzes vorkommt und ihm seine Festigkeit und seine Belastbarkeit bringt. Bei der Verholzung verbindet sich das Lignin mit der Cellulose und den Polyosen, die die Hauptbestandteile des Holzes sind.

Lignin kann als Derivat des Phenylpropan aufgefasset werden. Je nach Holzart ist der Phenylring mit ein bis zwei Methoxy-Gruppen und die Propaneinheit mit Hydroxylgruppen substituiert.

Ein Beispiel ist das Fichtenlignin ein Abkömmling des in Abbildung 2 dargestellten Coniferylalkohols, bei dem die Phenylpropaneinheiten untereinander teils durch C-C teils durch Etherbrücken verbunden sind.

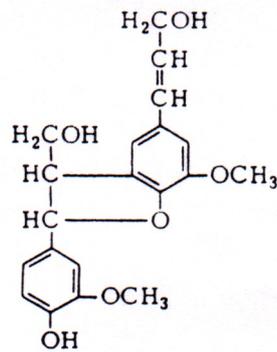


Abbildung 2: Dehydro-diconiferyl-alkohol [Ull 3]

### 2.3.1.3 Hemicellulose

Hemicellulosen, auch Polyose genannt, sind uneinheitliche Gruppen von komplexen Polysacchariden, die neben der Glukose noch andere Zucker enthalten. Ihr Polymerisationsgrad ist wesentlich niedriger als der der Cellulose und liegt zwischen 50 und 250.

Als Beispiel zeigt Abbildung 3 ein Xylan-Molekül.

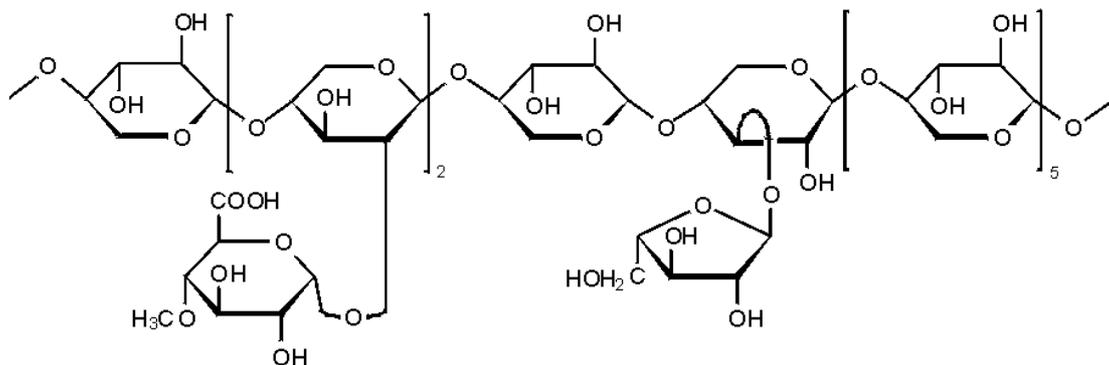


Abbildung 3: Xylan-Molekül [Roe 2]

### 2.3.2 Holzstoff

Nach DIN 6730 vom Aug.1985 ist Holzstoff der Oberbegriff für ganz oder nahezu völlig mit mechanischen Mitteln aus Holz hergestellte Fasermaterialien als Papierfaserstoff. Je nach dem angewandten Verfahren spricht man von Holzschliff oder von Chemieschliff, wobei dann jede Sorte noch andere Unterkategorien besitzt.

Der Holzschliff bezeichnet die aus feinen Holzfasern bestehende Holzmasse, die durch die schnelle Rotation von Schleifsteinen unter Zusatz von kühlendem Wasser entstanden ist. Außer aus den Zellstofffasern besteht die Fasermasse aus 25 % Lignin und aus Harz.

### **2.3.3 Zellstoff**

Unter Zellstoff versteht man einen von Lignin und anderen Einschlüssen, den Inkrusten, fast vollständig befreiten Faserstoff. Er wird aus geschnitztem Holz auf chemischen Wege gewonnen. Bei einem Kochvorgang werden die nichtfaserigen Teile wie Lignin und Harze zu 90% herausgelöst. Daher werden die Begriffe Cellulose und Zellstoff oft synonym verwendet.

Es wird hauptsächlich zwischen zwei verschiedenen Gewinnungsverfahren des Zellstoffs unterschieden, die zum sogenannten Sulfitzellstoff oder zum Sulfatzellstoff führen.

#### **2.3.3.1 Sulfitzellstoff**

Beim Kochen von Holzschnitzeln unter Druck in einer mit Schwefeldioxid angereicherten Calciumhydrogensulfidlösung geht das im Holz vorhandene Lignin in wasserlösliche, leicht abtrennbare Ligninsulfonsäure über.

#### **2.3.3.2 Sulfatzellstoff**

Das zerkleinerte Holz wird hier in einer erhitzten Natronlauge, die Natriumsulfid, Natriumcarbonat und geringe Mengen Natriumsulfat enthält, unter Druck gekocht. Unter Einwirkung der Lauge geht hier das Lignin als Alkalilignin in Lösung. Diese Lösung wird auch Schwarzlauge genannt.

Das Sulfatverfahren hat sich aufgrund mehrerer Vorteile gegenüber dem Sulfitverfahren durchgesetzt:

Fast alle Hölzer sind mit diesem Prozess aufschließbar, Laubhölzer ergeben einen qualitativ besseren Zellstoff mit dem Sulfatverfahren als mit dem Sulfitverfahren. Außerdem bietet das Sulfatverfahren den Vorteil, dass die Chemikalien wieder zurückgewonnen werden. Dies ist in der heutigen Zeit ein sehr wichtiger Aspekt für die Umwelt.

### **2.3.4 Altpapier**

Altpapier ist heute der Menge nach der wichtigste Rohstoff der Papierherstellung. Sein Anteil am gesamten Faserstoffeinsatz der Papierindustrie lag 1997 bei 62 %, während der Zellstoffanteil 28,2 % und der Holzstoffanteil 9,0 % betrug.

Wegen seiner qualitativen Eigenheiten ist das Altpapier aber nicht in allen Bereichen der Papierherstellung voll einsetzbar.

### **2.3.5 Hadern**

Unter den Begriff Hadern fallen Fasern, die praktisch aus reiner Zellulose bestehen, also keinerlei verholzte Bestandteile aufweisen. Heutzutage beträgt der Hadernanteil an der Gesamtpapierproduktion nicht mehr als 1-2%.

Hadern werden nur noch zur Erzeugung hochwertiger Spezialpapiere, wie z.B. für Banknoten- oder Dokumentenpapiere, verwendet.

### **2.3.6 Synthetische Rohstoffe**

Den natürlichen Faserstoffen können zur Steigerung der Qualität des Endproduktes synthetisch erzeugte Kunststoffanteile zugesetzt werden, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyamid, oder Polyester.

## **2.4 Klassifikation von Papier**

Nach [Bla 4] wird Papier je nach eingesetzten Rohstoffen wie folgt definiert:

- Das aus Holzschliff hergestellte Papier heißt holzhaltiges Papier. Es besteht bis zu 75% aus Holzschliff. Holzschliffpapier enthält Holzteilchen, Lignin und Harze.
- Das aus Zellstoff hergestellte Papier heißt holzfreies Papier. Es enthält bis auf einen zulässigen Massenanteil von 5% keine verholzten Fasern.
- Wenn das Papier aus einem Holzschliff-Zellstoff-Gemisch hergestellt wurde, nennt man es dann leicht holzhaltig oder mittelfein.
- Recycling-Papier besteht zu 100 % aus Altpapier.
- Für die Herstellung von Hadernpapier werden textile Abfälle, die Hadern eingesetzt.

## **2.5 Chemisch-physikalische Untersuchungsmethoden für Papier**

Nach [Ern 5]:

### **2.5.1 Chemische Untersuchungen**

Üblicherweise werden folgende Parameter bestimmt:

- pH-Wert: Bestimmung des pH-Wertes des wässrigen Auszugs nach DIN 53124
- Bei Cellulose:
  - Bestimmung der Aufnahme von Methylenblau: es handelt sich hierbei um ein quantitatives Maß für den Gehalt an sauren Gruppen im Cellulosemolekül (Carboxyl-, Sulfo-, evtl Nitrogruppen).

- Bestimmung des Polymerisationsgrads: dies ist ein Indikator der Festigkeit des Papiers.

- Nachweis von Lignin:

Qualitativ lässt sich natives Lignin durch verschiedene Farbreaktionen nachweisen:

- Wiesnersche Reaktion: Rotfärbung mit Phloroglucin.
- .Gelbfärbung mit Anilinsulfat.

Diese chemischen Analysen führen aber zur Zerstörung oder Färbung der untersuchten Proben, was bei wichtigen Dokumenten nicht erwünscht ist. Ein Einsatz der nicht destruktiven Schwingungsspektroskopie wäre also ideal, um bestimmte charakteristische Eigenschaften eines Papiers zu erfassen.

## 2.5.2 Mechanische Eigenschaften

Die Zug-, Rupp-, und Reißfestigkeit wird mit speziellen Geräten getestet, um verschiedenen Anforderungen an die Papierqualität zu genügen.

## 2.6 Papieralterung

Die Alterung des Papiers äußert sich nach [Bre 6] durch vergilben und brüchig werden. Die Mechanismen des komplexen Vorgangs der Papieralterung sind heutzutage noch nicht vollständig geklärt.

Die Tatsache, dass das Papier spröde und brüchig wird, ist auf die Säurehydrolyse, die Spaltung der glukosidischen Bindungen von Cellulose und Hemicellulose durch Wasser in Anwesenheit von Protonen, zurückzuführen, wie in Abbildung 4.

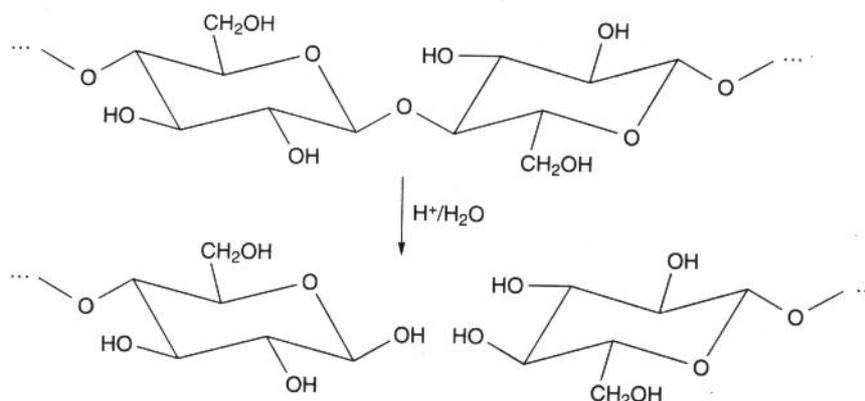


Abbildung 4: Hydrolyse der glukosidischen Bindung

Die Bedingungen bei der Herstellung und Aufbewahrung des Papiers beeinflussen die Geschwindigkeit dieses Prozesses. Saure Bestandteile des Papiers katalysieren die Hydrolyse besonders.

Seit der Erfindung der Leimung von Papier mit Harz und Aluminiumsulfat sind die so behandelten Papiere stark gefährdet, da das Aluminiumsulfat unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit Schwefelsäure freisetzen kann.

Zum Säureproblem eines Papiers kommt auch die Vergilbung desselben, die auf das Lignin zurückzuführen ist, das in den holzhaltigen Papiere vorhanden ist. Es findet nämlich eine photochemische Oxidation statt, die zu einer Gelbfärbung der holzhaltigen Papiere führt, wenn sie dem Licht ausgesetzt sind.

## **2.7 Voraussetzungen für die Alterungsbeständigkeit**

### **2.7.1 Definitionen**

Die hier aufgezählten Begriffe sind nach DIN ISO 9706 folgendermaßen zu verstehen:

#### **2.7.1.1 *Schriftgut und Druckerzeugnisse***

Dies sind Papiere, auf dem Informationen aufgezeichnet sind.

#### **2.7.1.2 *Alterungsbeständigkeit***

Als Alterungsbeständigkeit bezeichnet man allgemein die Fähigkeit, über lange Zeiträume chemisch und physikalisch stabil zu bleiben.

#### **2.7.1.3 *Alterungsbeständiges Papier***

Unter alterungsbeständigem Papier versteht man ein Papier, das während langfristiger Lagerung in Bibliotheken, Archiven und anderer geschützter Umgebung keine oder nur geringe Veränderungen in den Eigenschaften erfährt, welche die Gebrauchsfähigkeit beeinträchtigen.

#### **2.7.1.4 *Alkalireserve von Papier***

Dieser Begriff bezeichnet eine Verbindung, wie z.B. Calciumcarbonat, die Säure neutralisiert, welche als ein Ergebnis der natürlichen Alterung oder aus atmosphärischen Verunreinigungen gebildet werden kann, wie in ISO 10716 beschrieben.

### **2.7.2 Erforderliche Eigenschaften**

Von den in DIN ISO 9706 erwähnten Eigenschaften, wie Festigkeit, Alkalireserve, Oxidationsbeständigkeit und pH-Wert des Kaltwasserextraktes, ist für diese Arbeit nur die Alkalireserve relevant.

Zur Notwendigkeit von  $\text{CaCO}_3$  sei gesagt, dass Papier eine Alkalireserve aufweisen muss, die mindestens 0,4 mol Säure je Kilogramm entspricht, bestimmt nach ISO 10 716.

Für den Fall, dass Calciumcarbonat verwendet wurde, um die Alkalireserve zu bilden, sind diese Anforderungen erfüllt, wenn das Papier pro Kilogramm etwa 20 g  $\text{CaCO}_3$  enthält.

## 3 Eingesetzte schwingungsspektroskopische Methoden

### 3.1 Definitionen

#### 3.1.1 Dipolmoment eines Moleküls

Die Verteilung der in einem Molekül vorkommenden elektrischen Ladungen wird als elektrisches Dipolmoment  $\mu$  des Moleküls aufgefasst. Dieses setzt sich additiv aus dem Beitrag  $\mu_+$  der positiv geladenen Atomkerne und dem Beitrag  $\mu_-$  der negativ geladenen Elektronen zusammen, wie folgt:

$$\mu = \mu_+ + \mu_-$$

Die üblich verwendete Einheit des Dipolmoments ist Debye ( $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ).

Da das Dipolmoment eine vektorielle Größe ist, müssen zu seiner vollständigen Beschreibung Betrag und Richtung angegeben werden. Nach üblicher Konvention weist der elektrische Dipolmoment-Vektor vom Schwerpunkt der negativen Ladungsverteilung zu dem der positiven.

Wenn diese in einem Molekül nicht zusammenfallen, besitzt das Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment, dessen Existenz also eng mit den Symmetrieeigenschaften des Moleküls zusammenhängt. Daher besitzen Moleküle mit einem Inversionszentrum, wie z.B.  $\text{CO}_2$ , kein permanentes Dipolmoment.

#### 3.1.2 Polarisierbarkeit

Wenn das elektrische Feld  $E$  einer auf ein Molekül auftreffenden Strahlung mit der Elektronenwolke einer Bindung dieses Moleküls in Wechselwirkung tritt, wird ein zusätzliches Dipolmoment  $\mu_{\text{ind.}}$  in der Bindung induziert, das durch:

$$\mu_{\text{ind.}} = \alpha E$$

gegeben ist.

$\alpha$  ist die Polarisierbarkeit der Bindung, die als Maß für ihre Verformbarkeit in einem elektrischen Feld  $E$  angesehen wird.

Je nachdem, ob sich das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit einer Bindung während einer Schwingung ändern, ist das untersuchte Molekül dann IR- oder Raman-aktiv, worauf im folgenden näher eingegangen wird.

## 3.2 Infrarot-Spektroskopie

### 3.2.1 Allgemeine Erläuterungen

Im Modell kann ein Molekül so aufgefasst werden, dass es aus Kugeln besteht, die mit elastischen masselosen Federn verbunden sind und nur mit bestimmten Frequenzen schwingen können. Die Energien, die diese Schwingungen anregen, liegen im Mittel-Infrarot-Bereich, entsprechend den Wellenzahlen von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Ein Molekül erweist sich aber nur dann als IR-aktiv, wenn sein Gesamtdipolmoment  $\mu$  sich infolge seiner Schwingungs- oder Rotationsbewegungen verändert. Nur unter diesen Umständen kann das alternierende elektrische Feld der Strahlung mit dem Molekül wechselwirken. Stimmt die Strahlungsfrequenz genau mit einer natürlichen Schwingungsfrequenz des Moleküls überein, findet eine Übertragung der Gesamtenergie statt, die zu der Absorption der Strahlung führt.

Daraus ist zu schließen, dass homonukleare Moleküle, wie z.B.  $\text{O}_2$ , die IR-Strahlung nicht absorbieren, da sich ihr Dipolmoment nicht verändern kann.

Beispiele von Schwingungsarten an einem Molekül sind in Abbildung 5 dargestellt.

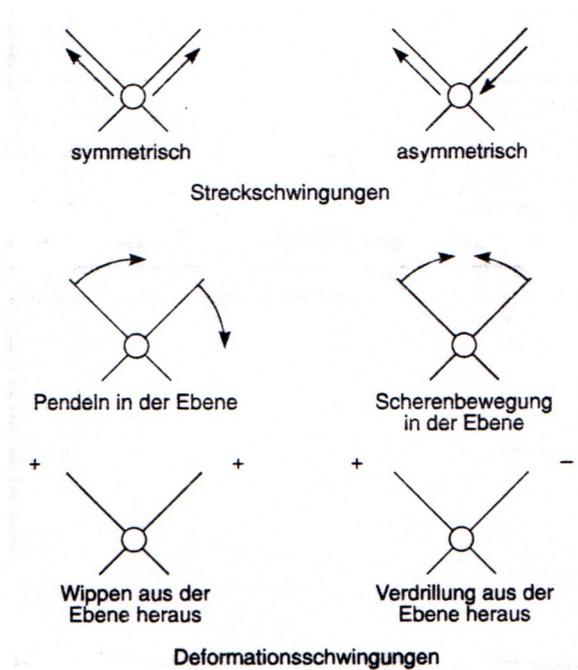


Abbildung 5: Molekülschwingungsarten [Sko 7]

### 3.2.2 Transmission

Als Standardmethode für die IR-Spektroskopie wird im Allgemeinen die Transmission benutzt. Sie ist für die Untersuchung von Papier ungeeignet, da Papier auf Grund seiner je nach Farbe und Stärke schlechten Lichtdurchlässigkeit so viel Licht absorbiert, dass das Transmissionssignal nur sehr geringe Intensitäten aufweist. Daher ist der Einsatz anderer Methoden erforderlich.

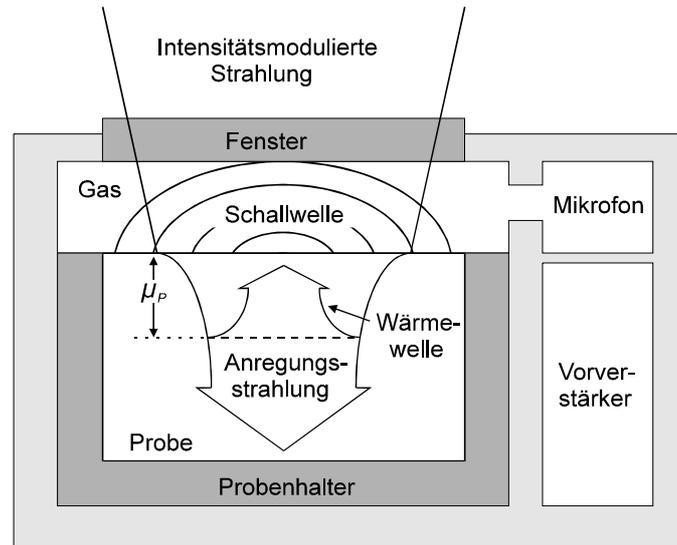
### 3.2.3 Photoakustik

Eine geeignete Methode ist die Photoakustik, weil hier aufgrund des photoakustischen Effekts, der schon 1880 von G. Bell [Bel 8] entdeckt wurde und von Rosencwaig [Ros 9] weiterverwendet wurde, indirekt Absorptionen detektiert werden. Dies geschieht nach folgendem Prinzip:

Nach Anregung durch elektromagnetische Strahlung kann ein Molekül in einen angeregten Zustand versetzt werden. Es deaktiviert sich dann, indem es entweder Licht oder Wärme emittiert. Wenn so ein strahlungsloser Übergang stattfindet, erwärmt sich die Probe. Es entsteht in der Probe eine sogenannte Wärmewelle, die sich ausbreitet und die aufgenommene Energie zur Probenoberfläche transportiert. Dort erwärmt sie die Probenumgebung, meist ein Gas, was hier zu einer Volumenänderung führt. Wird also eine Probe mit periodisch moduliertem, monochromatischem Licht angeregt, so entsteht in einem festen Volumen eine

entsprechend periodisch modulierte Druckänderung. Diese breitet sich mit der Chopperfrequenz (Modulationsfrequenz) als Schallwelle aus und kann in einem abgeschlossenen Raum von einem Mikrophon empfangen werden. Dieses Messsignal wird vorverstärkt und im Datensystem des Spektrometers verarbeitet.

Der Aufbau der hier verwendeten photoakustischen Zelle ist in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6: Schematische Darstellung der photoakustischen Messanordnung; mit  $\mu_p$  ist die Wegstrecke der sog. thermischen Welle in der Probe gekennzeichnet**

### 3.2.4 Diffuse Reflexion

Eine weitere geeignete Methode findet sich in der **Diffusen Reflexions Infrarot Fourier Transform Spektroskopie, DRIFTS**.

Diffuse Reflexion tritt auf, wenn die Strahlung in die Oberfläche der Probe eindringt, Eigenschwingungen der Moleküle anregt und dann in alle Richtungen gestreut wird. So wird ein Reflexionsspektrum erzeugt, das von der Probenzusammensetzung abhängig ist. Um gerichtete Reflexionen, die sich hier störend bemerkbar machen würden, zu vermeiden, ist es von großer Bedeutung, dass die zu untersuchende Probe keine glatten und glänzenden Oberflächen aufweist. Demnach ist Papier für diese Technik ein ideales Probenmaterial.

Zu beachten ist jedoch, dass im Gegensatz zur Transmission bei der Diffusen Reflexion das Gesetz von Lambert - Beer nicht anwendbar ist. Die mit dieser Technik aufgenommenen Spektren müssen daher für eine quantitative Analyse mit der Kubelka-Munk-Funktion ausgewertet werden, die einen Zusammenhang zwischen dem Diffusen Reflexionsvermögen  $R$ , dem Absorptionskoeffizienten  $K$  und dem Streukoeffizienten  $S$  herstellt:

$$F(R) = (1-R)^2 = K/S$$

Die im Spektrometer eingesetzte DRIFTS-Einheit ist in Abbildung 7 dargestellt.

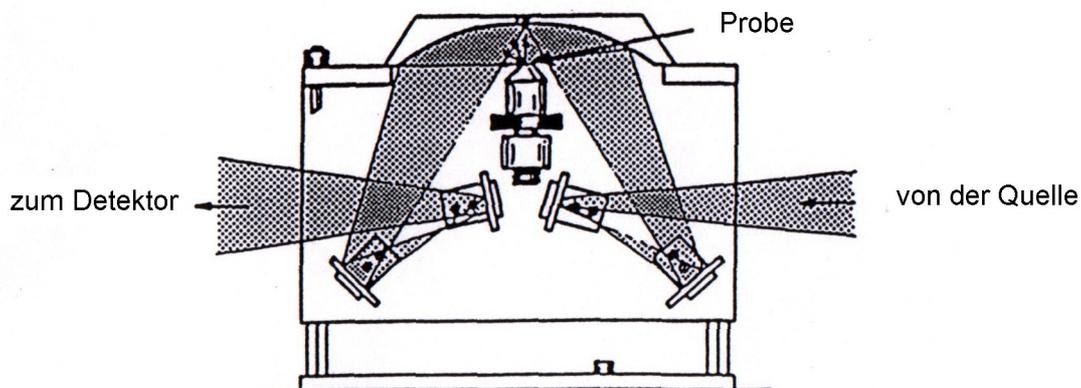


Abbildung 7: Schema der DRIFTS-Einheit

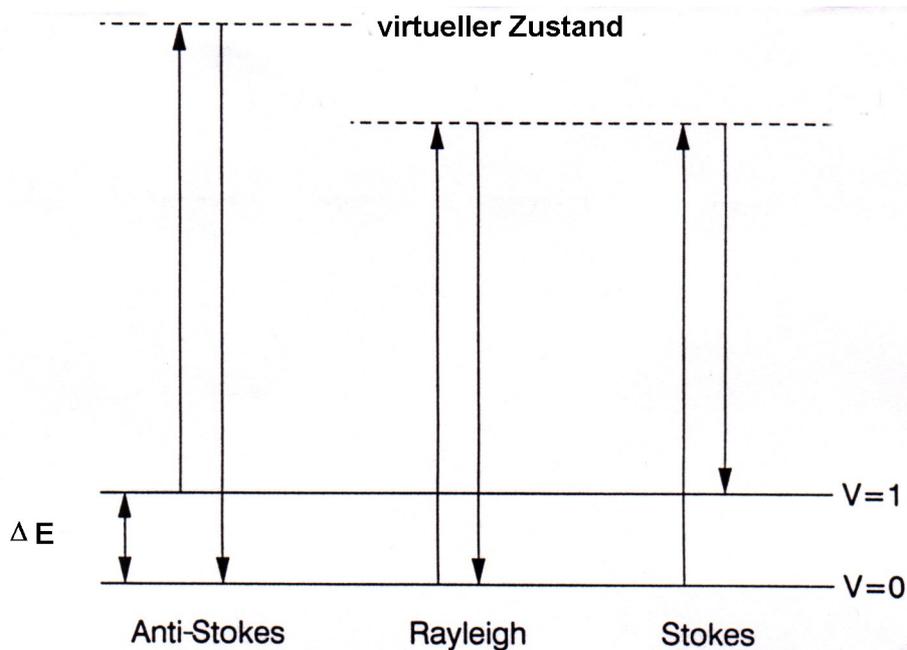
### 3.3 Raman-Spektroskopie

#### 3.3.1 Allgemeine Erläuterungen

Das Raman-Spektrum eines Moleküls entsteht durch Streuung von monochromatischem Licht an einem Molekül. Neben dem unveränderten Anregungslicht werden im Streulicht noch Spektrallinien anderer Frequenzen beobachtet.

Im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung, die als elastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül beschrieben wird, wobei das Photon des gestreuten Lichts die gleiche Energie hat wie das auftreffende, wird der sogenannte Raman-Effekt als unelastischer Stoß eines Lichtquants  $h\nu_0$  mit einem Molekül aufgefasst.

Hier wird dieses Lichtquant durch das Molekül absorbiert und setzt es in einen virtuellen angeregten Zustand, aus dem ein Übergang in ein Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes stattfindet. Je nach Anfangs- und Endschwingungsniveaus, die hier während dieses Prozesses betroffen sind, zeigen die sogenannten Stokes und Anti-Stokes Raman-Linien eine Energie, die sich von der ursprünglichen in  $-\Delta E$  bzw.  $+\Delta E$  unterscheidet, wie in Abbildung 8 dargestellt.  $\Delta E$  entspricht dem Energiebetrag zwischen den Schwingungsniveaus des Grundzustands.



**Abbildung 8: Ursprung der Rayleigh- und Raman-Streuung**

Aufgrund dieses Effektes sind Raman-Frequenzverschiebung und Frequenz der Infrarot-Absorptionsbande identisch.

Im Unterschied zum Infrarot ist aber ein Molekül nur dann Raman aktiv, wenn sich während der Schwingung seine Polarisierbarkeit  $\alpha$  verändert.

Nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz ist der Grundzustand eines Moleküls bei einer niedrigen Temperatur höher besetzt als ein angeregter Zustand, was zu einem Intensitätsunterschied zwischen den Stokes und Anti-Stokes Linien zugunsten der Stokes Linien führt. Bei einer höheren Temperatur ist aber die Besetzungssituation anders und das Spektrum zeigt intensivere Anti-Stokes Linien.

Hier werden die Messungen bei Zimmertemperatur durchgeführt, was intensive Stokeslinien und wenig intensive Antistokes Linien ergibt. Deshalb werden sich die Raman-Spektren nur auf die intensiveren Stokeslinien beschränken.

### 3.3.2 FT-Raman-Spektroskopie

Bei der konventionellen Raman-Spektroskopie wird üblicherweise die 488 nm - oder 514 nm - Emissionslinie eines Argonionen-Lasers zur Anregung der Probe verwendet. Allerdings wird dabei durch die auftretende Fluoreszenz der Probe die Beobachtung der Raman - Streuung sehr stark eingeschränkt.

Durch den Einsatz von Nd:YAG-Lasern (Anregungsenergie 1064 nm) in der Fourier-Transform-Raman-Spektroskopie wird aber die Fluoreszenz vermieden, da die im

nahen IR bei 1064 nm von diesem Laser ausgesandte Strahlung keine elektronische Anregung hervorrufen kann und daher keine Fluoreszenz erzeugt wird.

## **4 Experimente**

### **4.1 Proben und Probenvorbereitung**

#### **4.1.1 Beschreibung der Proben**

Die meisten Proben entstammen dem Lieferprogramm der Papiergroßhandlung Schneider und Söhne (Karlsruhe), die Papiere verschiedener Hersteller vertreibt. Es wurden aber auch Papiere vom Hersteller Matussiere & Forest S.A (Wiesbaden) und der Nordland Papier AG (Dörpen) untersucht. Sie wurden alle im Dunklen bei Zimmertemperatur gelagert, um unerwünschte Effekte von Licht und Hitze bei neutralen unbehandelten Referenzproben zu vermeiden. Eine Aufstellung der untersuchten Papiere ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### **4.1.2 Eingesetzte Chemikalien**

Die folgenden Chemikalien wurden für die durchgeführten Untersuchungen oder vorbereiteten Lösungen eingesetzt:

- 4-Methoxyphenol, zur Synthese, Merck
- Alkali-Lignin, Aldrich Chemical Company, Inc.
- Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$ , pro analysi, Merck
- Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , pro analysi, Merck
- Calciumsulfat gefällt  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , pro analysi, Merck
- Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pro analysi, Merck

#### **4.1.3 Behandlung der Proben**

##### **4.1.3.1 Einfluss des Lichtes**

Papiere der fünf in der Tabelle 1 genannten Kategorien wurden der Strahlung einer 100 W Xenon-Lampe für 20 Stunden ausgesetzt. Diese Quelle kann als kalte Lichtquelle bezeichnet werden, da das Licht ein vorgeschaltetes Wasserfilter passiert, wobei die IR-Strahlung absorbiert wird. So wurden mögliche Interferenzen von UV-Vis-Strahlung und Hitze beseitigt und allein der Einfluss des Lichtes auf Papier untersucht.

<b>Name</b>	<b>Gewicht (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Rohstoffbedingte Eigenschaft</b>	<b>Referenznummer</b>
Alpaset	55	holzhaltig	925 055
Offset-plus	60	fein holzhaltig	404 060
Pamofix Matt	60	fein holzhaltig	415 060
Fortuna100 UF-Matt	70	Recycling-Papier	409 070
Recyconomic Copy	80	Recycling Papier	413 080
Offset	80	holzfrei	585 080/05
Nopa <sup>1</sup>	80	holzfrei	—
Yearling	120	hadernhaltig	758 120
Strathmore Writing	90	hadernhaltig	696 090
Rives Letter	100	hadernhaltig	667 100
Ikonorex	100	holzfrei	970 100
Gmund	200	hochfein holzfrei	746 200

**Tabelle 1: Liste der verschiedenen untersuchten Papiere**

---

<sup>1</sup> einzig untersuchtes Papier der Firma Nordland Papier AG

#### **4.1.3.2 Einfluss der Hitze und der Feuchtigkeit**

Da eine wie in DIN ISO 5630-3 beschriebene beschleunigte Alterung Teil der Qualitätsprüfung eines Papiers ist, werden die Proben 24 Stunden lang im Trockenschrank einer Temperatur von 80°C in Anwesenheit eines Bechers Wasser, der für eine feuchte Umgebung sorgt, ausgesetzt. Es wurde besonders darauf geachtet, dass während des ganzen Versuches noch Wasser im Becher vorhanden war, um ein Gleichgewicht zwischen Wasser und dem benötigten Wasserdampf einzustellen. Der Literatur [Han 10] ist zu entnehmen, dass bei einer Temperatur von 80°C eine Luftfeuchtigkeit von 50% herrscht.

Eine Probe, das holzhaltige Offsetplus-Papier, lag drei Mal hintereinander unter den obengenannten Bedingungen im Trockenschrank, was einer Behandlungszeit von insgesamt 72 Stunden entspricht. Es wurde jeweils nach 24-stündigem Erhitzen untersucht.

#### **4.1.3.3 Vorhandensein von Aluminiumsulfat**

Die Versuche für Aluminiumsulfat wurden mit Nopa-Druckereipapier, wie folgt, durchgeführt..

Verschiedene Lösungen wurden vorbereitet:

- Aus Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ : 0,30 , 0,50 , 0,80 , 0,99 M bezogen auf Sulfationen.
- Wegen des geringen Löslichkeitsprodukts von Calciumcarbonat von  $0,87 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  bei 25 °C, wurde Natriumcarbonat eingesetzt, da es mit 21,8 g/100 g Wasser eine wesentlich bessere Löslichkeit aufweist.

Aus Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde eine 1M Lösung bezogen auf Carbonationen vorbereitet.

Verschiedene Versuche wurden hiermit durchgeführt:

- Jede Probe wurde in eine der oben erwähnten Aluminiumsulfatlösungen 30 min lang eingetaucht. Sie wurde einmal gewendet, um einen gleichmäßigen Kontakt mit der Flüssigkeit zu gewährleisten.
- Auf jede Probe wurde ein Tropfen der konzentriertesten Lösung gegeben, den man 60 Stunden trocknen bzw. auskristallisieren ließ.
- Das Papier wurde zuerst in Aluminiumsulfat- und anschließend in Carbonatlösung 30 min lang eingetaucht.

Jede behandelte und unbehandelte Probe wurde dann spektroskopisch untersucht.

## 4.2 Spektroskopische Untersuchungen

### 4.2.1 Aufbau

Fourier-Transform-Spektrometer: IFS 66 S von Bruker Optik, Karlsruhe, mit Raman-Modul FRA 106 und OPUS 2.2 Software.

#### 4.2.1.1 Raman

- Quelle: Nd:YAG-Laser, 450 mW,  $1064 \text{ nm} \cong 9398 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$  NIR-Bereich  
Diese Quelle hat zwei entscheidende Vorteile gegenüber Quellen mit kürzeren Wellenlängen: Photodissoziation und Fluoreszenz werden vermieden, da die Infrarotquelle zu wenig Energie für elektronische Übergänge liefert.
- Strahlteiler: Calciumdifluorid
- Detektor: Mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumdetektor

#### 4.2.1.2 Infrarot

- Quelle: wassergekühlter Globar-Stift aus SiC  
Der Kern wird elektrisch auf eine Temperatur zwischen 1300K und 1500K aufgeheizt.
- Strahlteiler: Kaliumbromid
- Detektoren:
  - Bei der Photoakustik: photoakustische Zelle MTEC 200 mit Heliumzufuhr und Mikrofon.
  - Bei der Diffusen Reflexion mit DRIFTS-Einheit SPECTRA TECH Standard: DTGS-Halbleiterdetektor.

### 4.2.2 Messparameter

Alle Messparameter wurden so gewählt, dass ein guter Kompromiss zwischen hoher Signalintensität, gutem Signal-Rausch-Verhältnis und begrenzter Messzeit erreicht wurde.

Wenn nichts anderes vermerkt wird, wurden alle Spektren mit den folgenden Messparametern aufgenommen:

*Spiegelgeschwindigkeit: 0.*

Dies entspricht einer Spiegelgeschwindigkeit von  $v = 0,101 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Modulationsfrequenz der IR-Strahlung von  $808 \text{ Hz}$  bei  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Dies ist bei dem verwendeten Spektrometer die niedrigst mögliche Einstellung. So ist die entsprechende Spiegelgeschwindigkeit die langsamste und das Messsignal hat die größte Intensität.

*Blende: 8 mm.*

Sie wurde auch so groß wie möglich gewählt, um die größte Signalintensität zu erreichen.

*Auflösung: 8  $\text{cm}^{-1}$ .*

Diese Auflösung wurde für die Aufnahme von Spektren über den ganzen infrarot Wellenlängenbereich gewählt, da sie sich als ausreichend erwiesen hat, die wichtigsten Peaks aufzulösen.

*Zahl der Scans: 128.*

Je mehr Messungen durchgeführt werden, desto besser ist das Signal-Rausch-Verhältnis aber die Messzeit nimmt zu. Dieser Wert hat sich als zufriedenstellender Kompromiss erwiesen.

Bei Raman-Spektren:

*Einstellung der Intensität des Anregungslasers: 6.*

Die maximale Leistung von 450 mW, die dem maximalen Einstellungswert von 8 entspricht, wurde hier nicht gewählt, um eventuelle Schwärzungen der Proben zu vermeiden. Der eingestellte Wert 6 hat sich für die Anregung der Proben als zufriedenstellend gezeigt, ohne sie zu beschädigen.

Bei der Photoakustik:

*Spülung der photoakustischen Zelle: 5 min lang mit Helium der Reinheit 5.6 und einem Volumenstrom von 10  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .*

Durch das Spülen mit Helium werden Wasserdampf und Kohlendioxid entfernt, deren Absorptionsbanden im IR-Bereich das Probenspektrum stören könnten. Außerdem wird die Schallwelle mit Helium auf Grund der besseren Wärmeleitfähigkeit besser als mit Luft weitergeleitet.

*Gain des Mikrofonvorverstärkers: 16*

Bei der Diffusen Reflexion:

*Höhenjustierung des Probenhalters auf das maximale Signal:*

Dadurch wird die Probe optimal in den Fokus des Messstrahls ausgerichtet.

## **5 Ergebnisse und Diskussion**

### **5.1 FT-Raman- und FT-IR-Spektren von Papier und Cellulose**

Wie im Kapitel 2 schon besprochen, ist Cellulose der Hauptbestandteil von Papier. Daher wurden verschiedene Spektren von Cellulose, die in Form eines Stückes Stoff aus 100-prozentiger Baumwolle und eines Stückes Zellstoff vorlag, aufgenommen, des weiteren auch Spektren von Papier.

#### **5.1.1 FT-Raman-Spektroskopie**

Nach Diagramm 1 entspricht das Raman-Spektrum von Papier zum größten Teil dem der Cellulose.

Alle Raman-Linien, die im Spektrum der Cellulose vorhanden sind, können auch im Spektrum von Papier beobachtet werden. Diese sind mit den ihnen zugeteilten Bindungen nach abnehmender Intensität in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die angegebenen Wellenzahlbereiche und die entsprechenden Schwingungen sind [Lin 11] entnommen.

Gewisse Unterschiede zwischen den Spektren von Cellulose und Papier sind dennoch ersichtlich. Das Raman-Spektrum von Papier zeigt mehr Peaks als das der Cellulose. Herauszufinden, auf welche Bindungen und daher Komponenten diese zusätzlichen Peaks zurückzuführen sind, ist der nächste Punkt dieser Arbeit.

#### **5.1.2 FT-IR-Spektroskopie**

In den Diagrammen 2 und 3 sind die IR-Spektren von Papier und Cellulose dargestellt. Zwei verschiedene Messmethoden wurden hier angewandt: die DRIFT-Spektroskopie und die Photoakustik.

Die photoakustischen Hauptpeaks des Spektrums von Cellulose werden in Tabelle 3 zusammengefasst und den entsprechenden Bindungen zugeordnet.

Die meisten Absorptionsbanden des DRIFT-Spektrums sind im photoakustischen Spektrum als Emissionslinie unterschiedlicher Intensität auch zu ersehen. Dennoch gibt es im DRIFT-Spektrum zusätzliche Absorptionsbanden, die in der Tabelle 4 zusammengestellt sind. Dies kann so erklärt werden, dass das Molekül in den

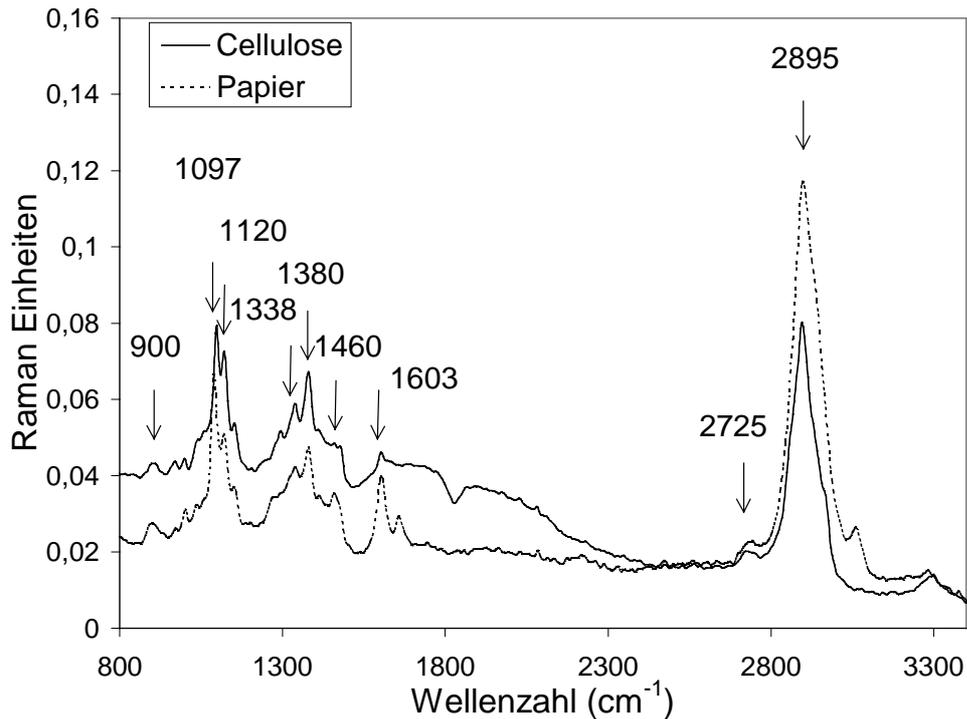


Diagramm 1: Raman-Spektren vom Papier Alpaset und Cellulose, aus Baumwolle

exp. best. (cm <sup>-1</sup> )	aus Lit. (cm <sup>-1</sup> )	entsprech. Schwingungen	mögl. Verbindung
<b>2895</b>	2884-2883	sym. CH <sub>3</sub> Streckschw.	n-Alkane
	2929-2912	asym. CH <sub>2</sub> Streckschw.	n-Alkane
<b>1097</b>	1150-950	C-C Streckschw.	n-Alkane
<b>1120</b>	1150-950	C-C Streckschw.	n-Alkane
<b>1380</b>	1385-1368	CH <sub>3</sub> sym. Deformation	n-Alkane
<b>1338</b>	1350-1330	CH Deformation	isopropyl Gruppen
<b>1460</b>	1473-1446	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Deformation	n-Alkane
	1480-1470	O-CH <sub>3</sub> , O-CH <sub>2</sub> Deformation	Aliphatische Ether
<b>900</b>	930-830	sym C-O-C Streckschw.	Aliphatische Ether
	905-837	C-C skelet. Streckschw.	n-Alkane
	900-890	Ring Schw.	alkyl Cyclopentane
<b>2725</b>	2850-2700	CHO - Gruppe(2 Banden)	aliphatische Aldehyde

Tabelle 2: Raman-Linien der Cellulose

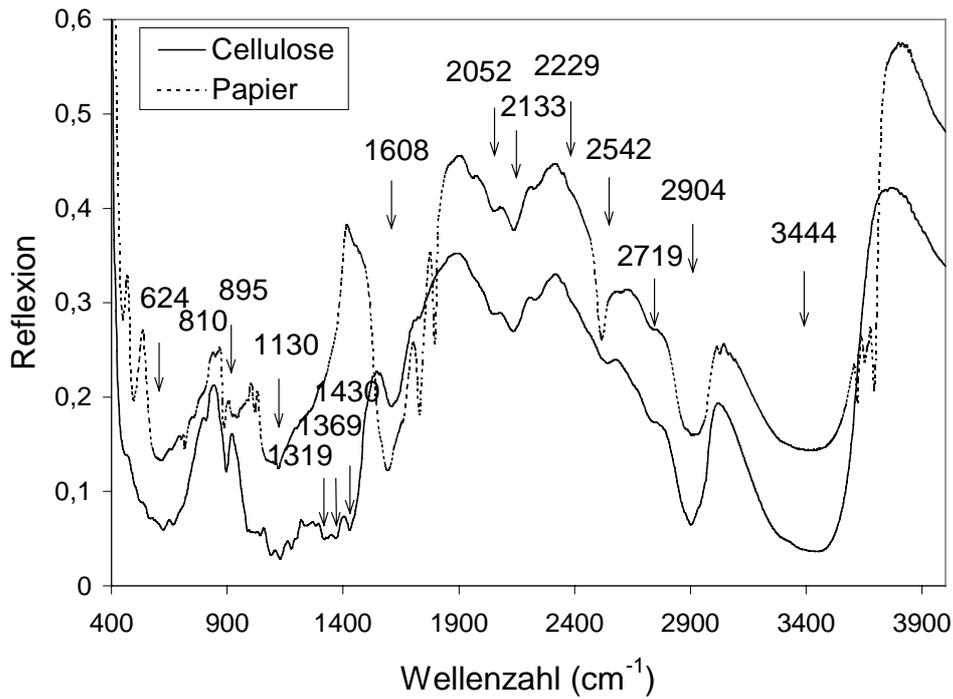


Diagramm 2: DRIFT-Spektren vom Papier Alpaset und Cellulose, aus Zellstoff

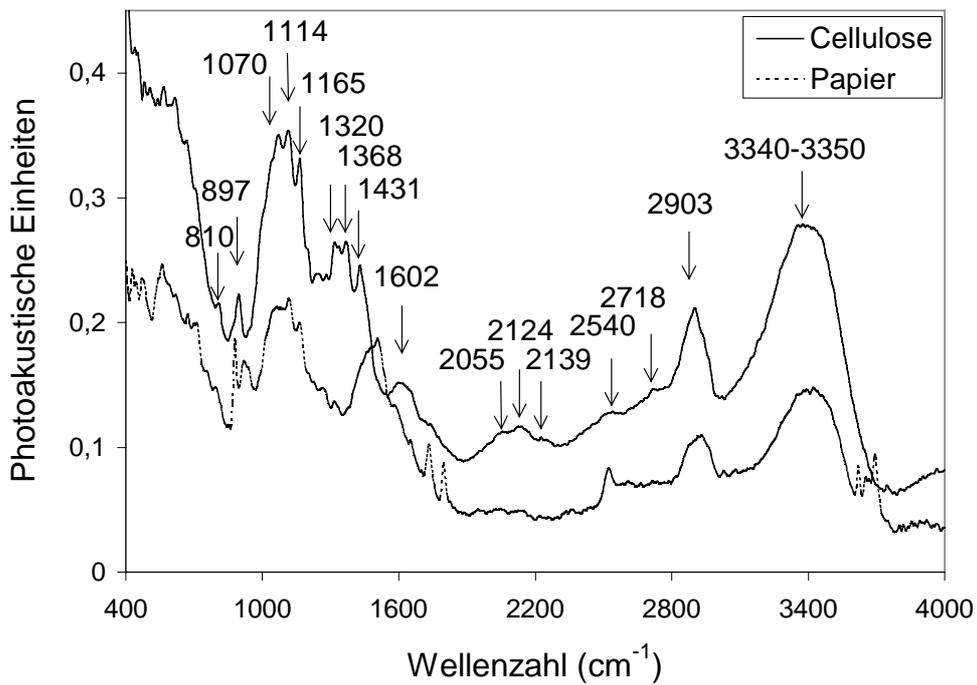


Diagramm 3: FTIR-Photoakustik-Spektren vom Papier Alpaset und Cellulose, aus Zellstoff

exp. bestimmt (cm <sup>-1</sup> )	aus Lit. (cm <sup>-1</sup> )	entsprech. Schwingungen	mögl. Verbindungen
<b>3450-3340</b>	3520-3200	gebundene OH...O	Alkohole und Phenole
<b>2904</b>	3010-2790	sym. CH <sub>2</sub> Streckschw.	
	3100-2900	asym. CH <sub>2</sub> Streckschw.	
<b>1115</b>	1140-1085	C-O-C Schwingungen	aliphatische Ether
	1150-1060	asym. C-O-C Streckschw.	
	1130-1090		aliph. sek. Alkohole
<b>1070</b>	1080-1000		prim. Alkohole
<b>1165</b>	1390-1140	CH <sub>2</sub> Scherenschw.	
<b>1369</b>	1390-1140	CH <sub>2</sub> Scherenschw.	
<b>1320</b>	1390-1140	CH <sub>2</sub> Scherenschw.	
<b>1431</b>	1490-1400	CH <sub>2</sub> Deformation	
<b>897</b>	890-820	sym. C-O-C Streckschw.	aliphatische Ether
	900-800	in Phase C-C-O Streck.	prim. und sek. Alkohole
<b>810</b>	900-800	in Phase C-C-O Streck.	prim. und sek. Alkohole

**Tabelle 3: Hauptlinien des photoakustischen FTIR-Spektrums der Cellulose**

exp. bestimmt. (cm <sup>-1</sup> )	aus Lit.: (cm <sup>-1</sup> )	entsprech. Schwingungen	mögl. Verbindungen
<b>624</b>	660-600	def. C-O-C-O-C	
<b>1130</b>	1140-1085	C-O-C Schwing.	aliphatische Ether
	1150-1060	asym. C-O-C Streckschw.	
	1130-1090		aliph. sek. Alkohole

**Tabelle 4: Zusätzliche Absorptionsbanden im DRIFT-Spektrum der Cellulose**

entsprechenden angeregten Zuständen keine strahlungslose Relaxation besitzt, die in der Photoakustik wahrgenommen werden kann.

## **5.2 Charakterisierung verschiedener Papiere**

### **5.2.1 Holzfrei/holzhaltig**

Die Klassifikation von Papier nach den zur Herstellung eingesetzten Rohstoffen wurde im Kapitel 2 schon erwähnt. Die analysierten Papiere wurden für die folgenden Untersuchungen entsprechend ausgewählt.

#### **5.2.1.1 FT-Raman-Spektroskopie**

Die Raman-Spektren von Papieren, die vom Hersteller als holzhaltig (Alpaset) und holzfrei (Offset) bezeichnet werden, wurden aufgenommen, um zu klären, ob zwei solche unterschiedliche Papiere mit der Raman-Spektroskopie durch direkten Vergleich der Spektren charakterisiert werden können.

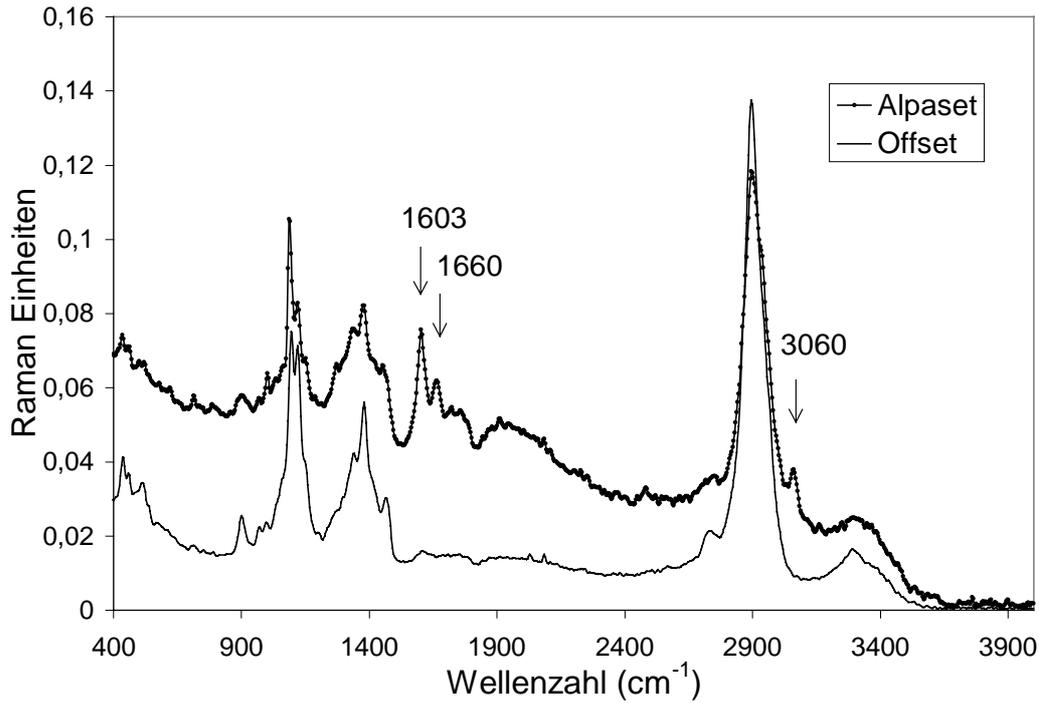
Die Spektren in Diagramm 4 wurden mit den Standardmessparametern aufgenommen.

Diagramm 4 zeigt, dass die holzhaltigen Papiere Peaks bei 1603, 1660 und 3060-3070  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen, die in den Spektren von holzfreien Papieren nicht vorkommen, mit Ausnahme der Raman-Linie bei 1603  $\text{cm}^{-1}$ , die in den Spektren von manchen holzfreien Papieren auch mit niedriger Intensität zu sehen ist (z. B. Strathmore und Ikonorex).

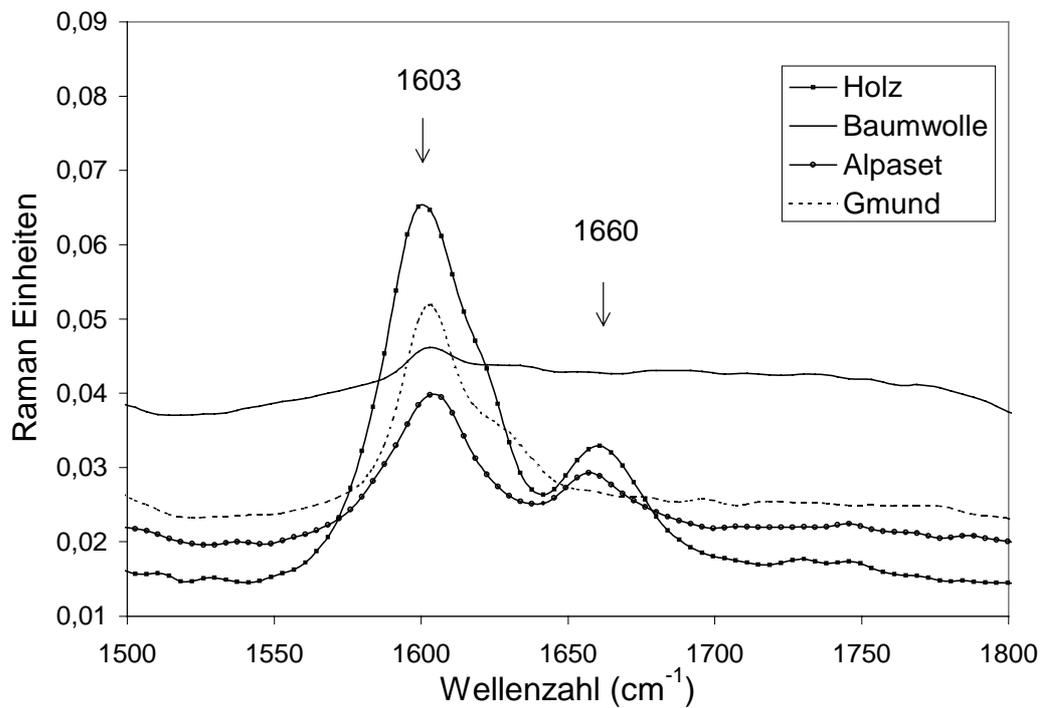
Daher wurde auch ein Stück Holz gemessen: nach den Diagrammen 5 und 6 sind diese drei Peaks bei 1603, 1660 und um 3065  $\text{cm}^{-1}$  im Holzspektrum auch zu sehen aber nicht im Spektrum der Cellulose, wobei der Peak bei 1603  $\text{cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum der Cellulose mit einer sehr niedrigen Intensität vorhanden ist. Deshalb können nur die Emissionslinien bei 1660  $\text{cm}^{-1}$  und 3065  $\text{cm}^{-1}$  für die Anwesenheit von Holz im Papier als aussagekräftig bezeichnet werden.

Diese Raman-Linien sind auf Holz zurückzuführen. Auf welche Holzkomponente diese verschiedenen Raman-Linien hinweisen, wird im folgenden untersucht.

Da das Lignin neben der Cellulose ein typischer Holzbestandteil ist, wurde untersucht, ob diese Peaks möglicherweise auf Restlignin zurückzuführen sind. Das



**Diagramm 4: Raman-Spektren vom holzhaltigen Papier Alpaset und vom holzfreien Papier Offset**



**Diagramm 5: Ausschnitt aus den Raman-Spektren von Holz, Cellulose, aus Baumwolle, dem holzhaltigen Papier Alpaset und dem holzfreien Hadernpapier Gmund**

Spektrum des Lignins wurde aufgenommen. Es weist jedoch einen sehr hohen Untergrund auf und kann deshalb nicht verwendet werden.

Daher wurde auch ein Spektrum von Methoxy-4-phenol aufgenommen, da dieses Molekül von seiner Struktur her dem Grundbaustein von Lignin (s. Kapitel 2) sehr ähnlich ist.

Das Spektrum des Methoxyphenols in Diagramm 6 zeigt im Bereich höherer Wellenzahlen zwei große Peaks: einen bei  $3065\text{ cm}^{-1}$  und den anderen bei  $3076\text{ cm}^{-1}$ . Es handelt sich hier um den Schwingungsbereich, in dem die holzhaltigen Papiere eine Raman-Linie zeigen. Nach [Lin 11] weist ein Peak im Bereich  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  auf die Anwesenheit von aromatischen C-H Streckschwingungen hin, die auf Derivate des Benzols zurückzuführen sind. Diese C-H-Streckschwingungen werden bei Methoxyphenol wie auch bei Lignin beobachtet.

Es kann also konstatiert werden, dass der Peak im Bereich von  $3060\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$  auf die Präsenz von Restlignin in den holzhaltigen Papieren zurückzuführen ist.

Nach [Lin 11] ist die C=O Bindung eines o-hydroxy-Arylketons im Wellenlängenbereich  $1670\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Der im Holzspektrum bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  anwesende Peak konnte also einer konjugierten C=O Streckschwingung mit einem aromatischen  $\pi$ -System zugeteilt werden. Eine solche Bindung kann im Lignin vorhanden sein aber nicht in Cellulose, da diese keine aromatische Ringe aufweist.

Die Emissionslinie bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  ist daher für den Restlignin im holzhaltigen Papier charakteristisch.

Um  $2895\text{ cm}^{-1}$  sind mehrere Peaks zu sehen. Die genaue Betrachtung dieses Bereiches des Spektrums führt zur möglichen Unterscheidung von Holz bzw. holzhaltigen Papieren und Cellulose bzw. holzfreien Papieren.

Die Spektren im Diagramm 7 wurden bei einer Spiegelfrequenz von 1,6 kHz mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von  $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Bei Holz und holzhaltigen Papieren ist bei  $2938\text{ cm}^{-1}$  ein Peak zu erkennen, dessen Intensität bei Cellulose und holzfreien Papieren deutlich kleiner ist. Die allgemeine Form dieser Bande um  $2895\text{ cm}^{-1}$  ist dadurch beeinflusst: Die Abnahme der Intensität ist bei Cellulose deutlich größer als bei Holz.

Dieses wurde bei allen untersuchten Papieren festgestellt und kann daher auch ein Kriterium bei der Erkennung eines Papiers sein.

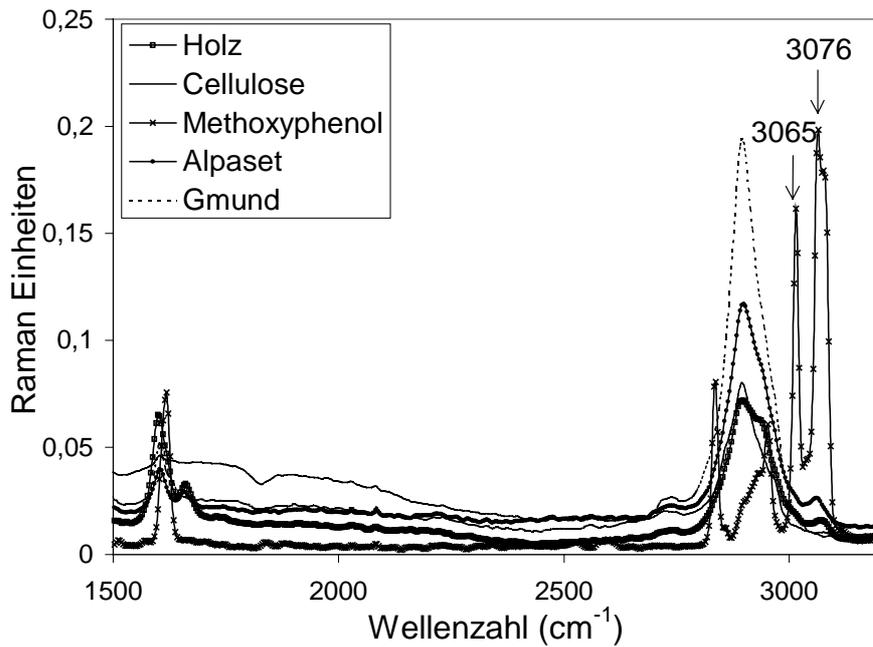


Diagramm 6: Raman-Spektren von Holz, Cellulose, aus Baumwolle, Methoxyphenol, dem hohhaltigen Papier Alpaset und dem holzfreien Papier Gmund

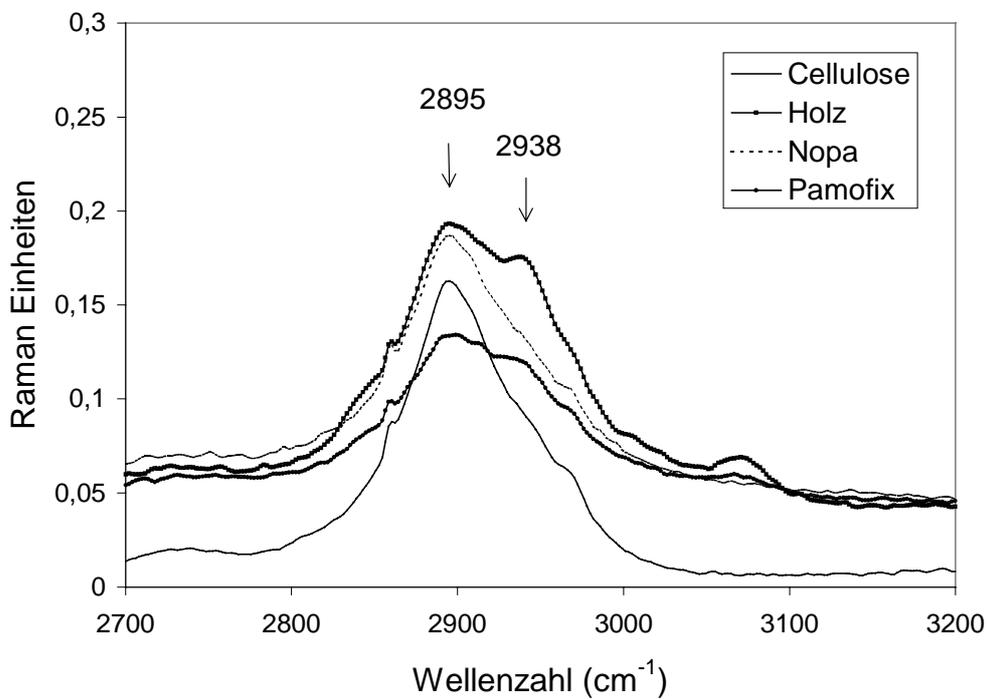


Diagramm 7: Raman-Spektren von Cellulose, aus Zellstoff, Holz, dem holzfreien Papier Nopa und dem holzhaltigen Papier Pamofix, die mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen wurden

### **5.2.1.2 FT-IR-Spektroskopie**

Nach den Diagrammen 8 und 9 weisen die Spektren von holzhaltigen Papieren Peaks bei  $1731\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1515\text{ cm}^{-1}$  auf, die bei denen von holzfreien Papieren nicht vorkommen. Diese sind ebenso im Spektrum von Holz auch zu sehen aber in dem der Cellulose nicht. Es handelt sich dabei um Lignin.

Aus Diagramm 8 ist deutlich zu erkennen, dass die Peaks bei  $1515\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Lignins auftreten. Diese sind also auf die Anwesenheit von Restlignin im Papier zurückzuführen. Sie zeigen nach [Lin 11] das Vorhandensein von aromatischen C-H Streckschwingungen.

Ebenso [Lin 11] zeigt der Peak bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  die Schwingung von Carbonylgruppen C=O. Er ist im photoakustischen Spektrum eines kommerziellen Alkali-Lignins nicht präsent. Dies schließt aber nicht aus, dass Carbonylgruppen im Lignin des Holzes vorhanden sind. Die Existenz dieser photoakustischen Linie stimmt mit der Ramanuntersuchung überein.

Per definitionem, kann holzfreies Papier bis zu 5 % Lignin enthalten, was der Erfassungsgrenze der Raman-/ IR Spektroskopie entspricht.

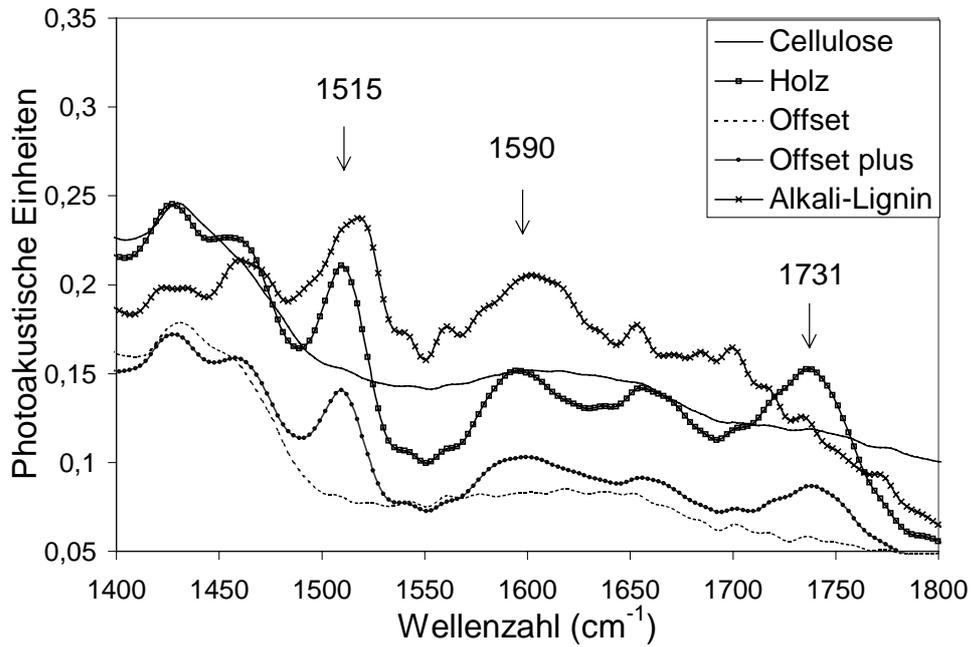
Daher können unbekannte Papiere nach Betrachtung ihres Raman- oder IR-Spektrums als holzhaltig oder holzfrei definiert werden, wobei die Verwendung beider Methoden zu einer sicheren Analyse führt, da mehr Vergleichskriterien betrachtet werden können.

## **5.2.2 Nachweis von Calciumcarbonat**

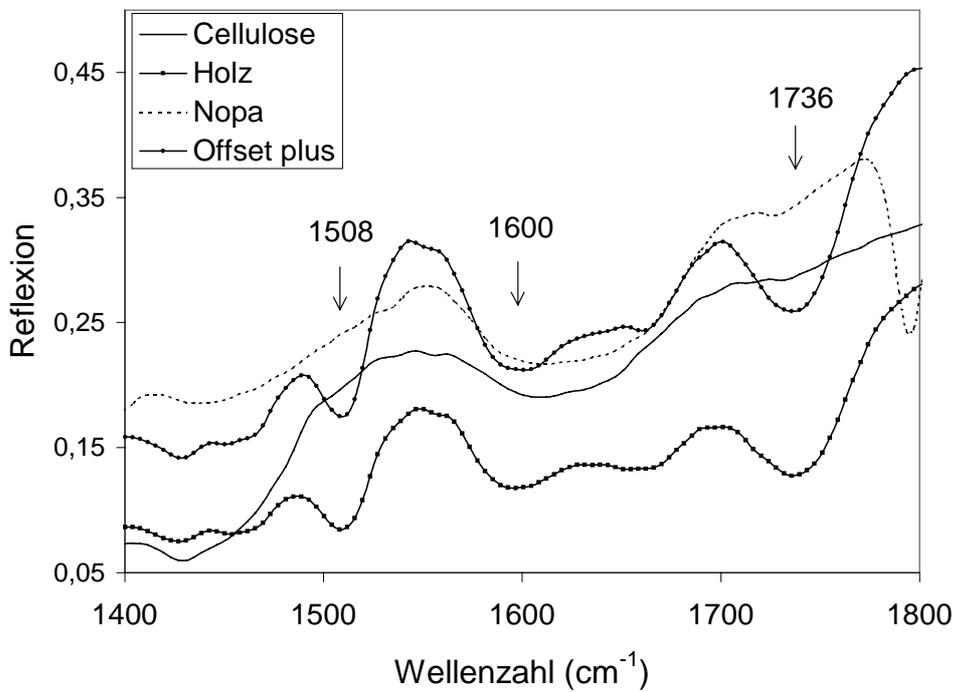
### **5.2.2.1 FT-Raman-Spektroskopie**

$\text{CaCO}_3$  ist wichtig für die Dauerhaftigkeit von Papier, weil die Säure, die im Papier entsteht und das Papier gefährdet, durch das Carbonat neutralisiert wird. Es wird oft als Füllstoff in das Papier eingebracht.

Calciumcarbonat wurde direkt als Pulver gemessen. Die in Diagramm 10 ersichtlichen charakteristischen Emissionslinien sind hier nach abnehmender Intensität aufgelistet:  $1086\text{ cm}^{-1}$ ,  $284\text{ cm}^{-1}$ ,  $157\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1439\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $2861\text{ cm}^{-1}$ .



**Diagramm 8: Photoakustik-Spektren von Cellulose, Holz, Alkali-Lignin, dem holzfreien Papier Offset und dem holzhaltigen Papier Offset plus**

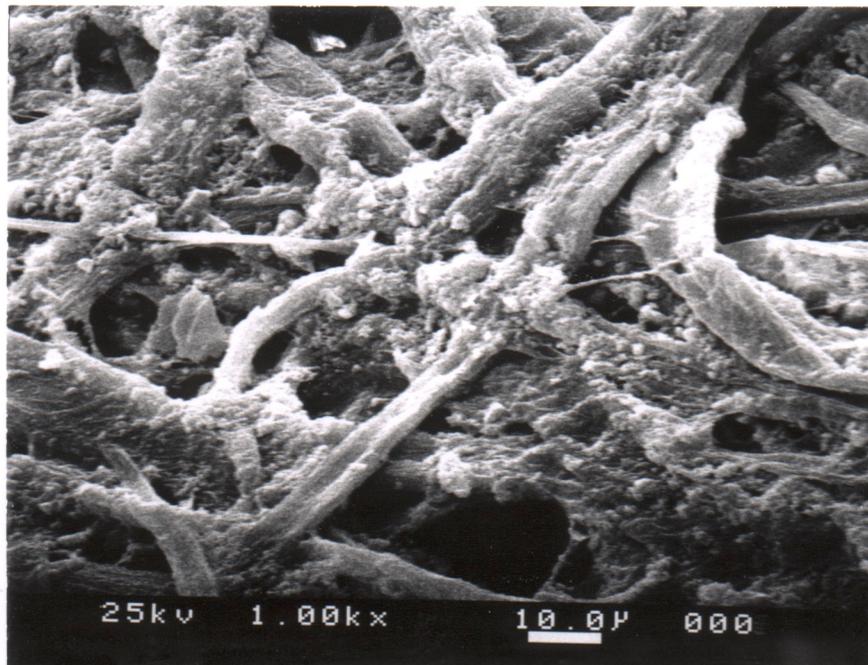


**Diagramm 9: DRIFT-Spektren von Cellulose, Holz, dem holzfreien Papier Nopa und dem holzhaltigen Papier Offset plus**

Folgende Peaks werden im Spektrum des holzfreien Nopa-Papiers in Diagramm 11 beobachtet:  $1087\text{ cm}^{-1}$ ,  $284\text{ cm}^{-1}$ ,  $156\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Die zwei übrigen Peaks werden von anderen, intensiveren überlagert und sind daher nicht zu sehen.

Dies lässt vermuten, dass dieses Papier einen bestimmten Anteil an Calciumcarbonat aufweist.

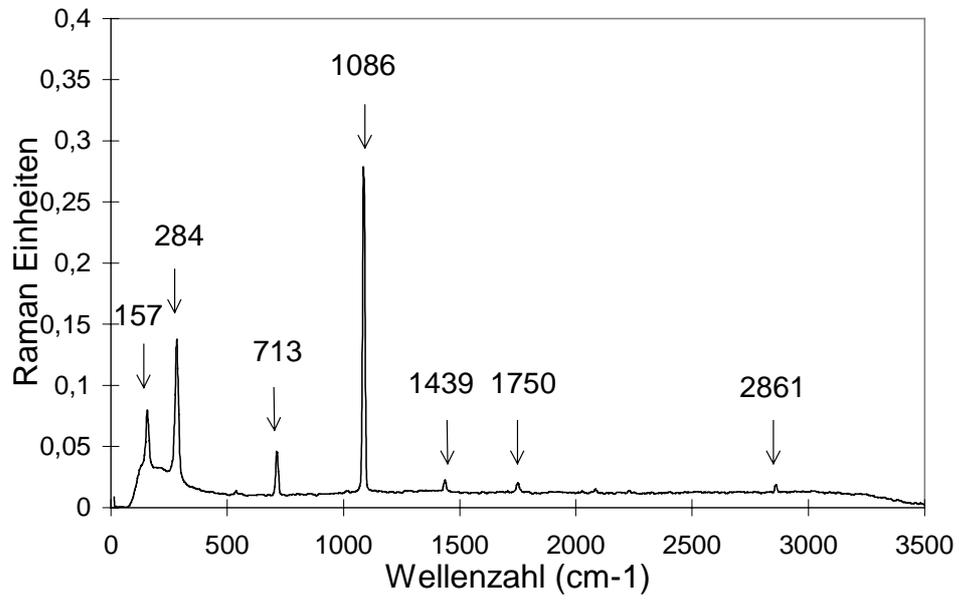
Als Referenzanalyse wurden eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme und eine EDX-Analyse des Nopa-Papiers durchgeführt, um die Anwesenheit von Calcium in diesem Papier zu überprüfen.



**Abbildung 9: REM-Aufnahme von Nopa-Papier**

Die REM-Aufnahme in Abbildung 9 zeigt durchkreuzende Fasern die in jeder Art Papier zu beobachten sind. Dazu kann man aber hier auf und zwischen den Fasern zahlreiche Kügelchen sehen, die in der EDX-Analyse als Calciumcarbonatkristalle identifiziert worden sind, wodurch die vorherige spektroskopische Untersuchung bestätigt wird.

Die Cellulose weist einen Peak bei  $1096\text{ cm}^{-1}$  auf, der sich aber vom charakteristischen Peak des Calciumcarbonats bei  $1086\text{ cm}^{-1}$  auch mit einer Auflösung von acht Wellenzahlen gut unterscheiden lässt. Aus Diagramm 12 ist deutlich zu ersehen, dass die Papiere Nopa und Strathmore  $\text{CaCO}_3$  enthalten aber das Papier Rives Letter nicht oder nur in kleineren Mengen als bei den beiden anderen. Bei den  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Papieren ist der Peak der Cellulose bei  $1096\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr vorhanden: er wird vom intensiveren  $\text{CaCO}_3$ -Peak überlagert und ist daher höchstens in Form einer kleinen „Schulter“ zu sehen.



**Diagramm 10: Raman-Spektrum von Calciumcarbonat**

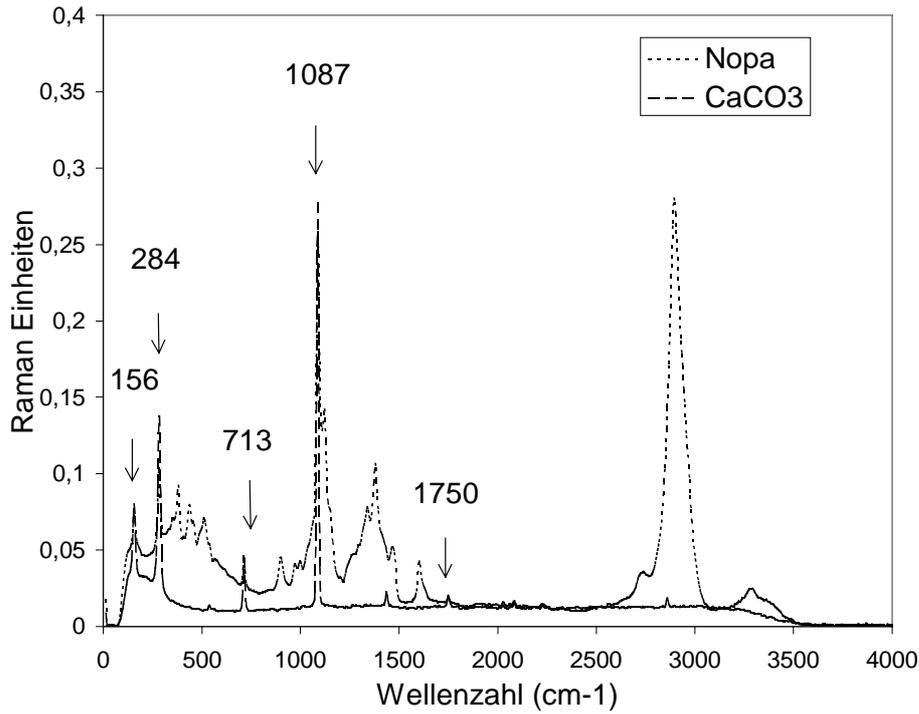


Diagramm 11: Raman-Spektrum von Calciumcarbonat und vom Druckerpapier Nopa

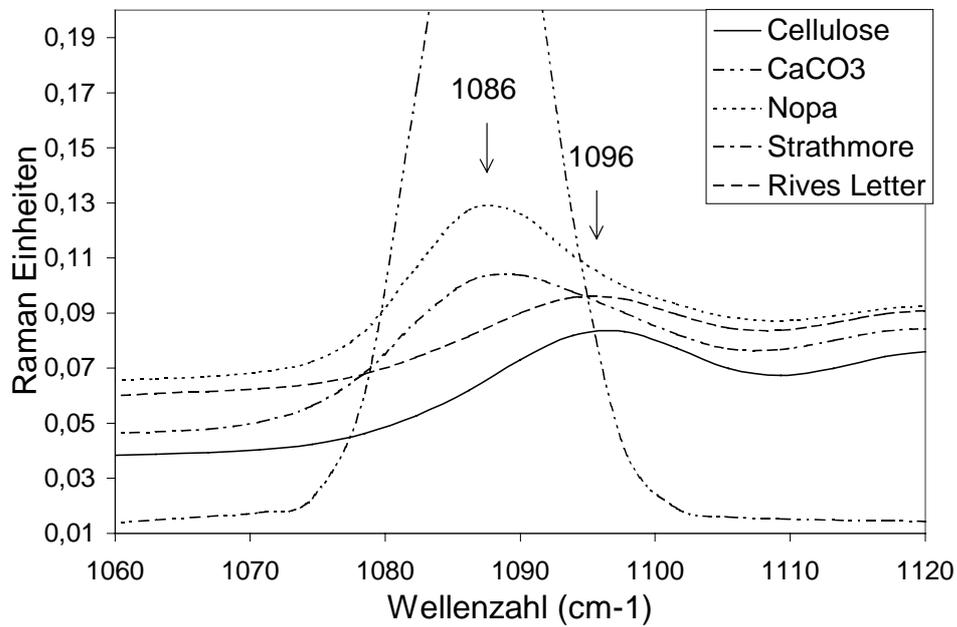


Diagramm 12: Ausschnitt von Raman-Spektren um 1086 cm<sup>-1</sup>, die typische Raman-Linie von Calciumcarbonat

### **5.2.2.2 FT-IR-Spektroskopie**

Die photoakustischen und Reflexionsspektren von Standardproben (Calciumcarbonat und Cellulose) und verschiedenen Papieren wie z.B. Nopa Alpaset und Offset, zeigen deutliche Absorptionspeaks bei folgenden Wellenzahlen (Abb. 13 und 14):  $1795\text{ cm}^{-1}$ ,  $877\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $2514\text{ cm}^{-1}$ ,  $2871\text{ cm}^{-1}$ ,  $2981\text{ cm}^{-1}$ ,  $2139\text{ cm}^{-1}$ .

Dies deutet darauf hin, dass Calciumcarbonat im Nopa-Papier wie in allen anderen Papieren vorhanden ist, die diese charakteristischen Absorptionsbanden zeigen.

Eine intensive Absorptionsbande des Calciumcarbonats ist bei  $1797\text{ cm}^{-1}$  im Reflexionsspektrum in Diagramm 15 sehr deutlich zu erkennen. Diese Bande liegt in einem Wellenlängenbereich, in dem die Cellulose keine Absorptionsbanden aufweist, was eine mögliche falsche Zuordnung dieser Bande ausschließt. Da also keine Verwechslung mit einer Absorptionsbande der Cellulose auftreten kann, reicht es aus, den Bereich um  $1797\text{ cm}^{-1}$  zu untersuchen, um Calciumcarbonat qualitativ nachweisen zu können. So ist ein schneller sicherer und gezielter Nachweis von Calciumcarbonat in Papier erreicht, wenn die Messung nur über einen kleinen Wellenlängenbereich durchgeführt wird.

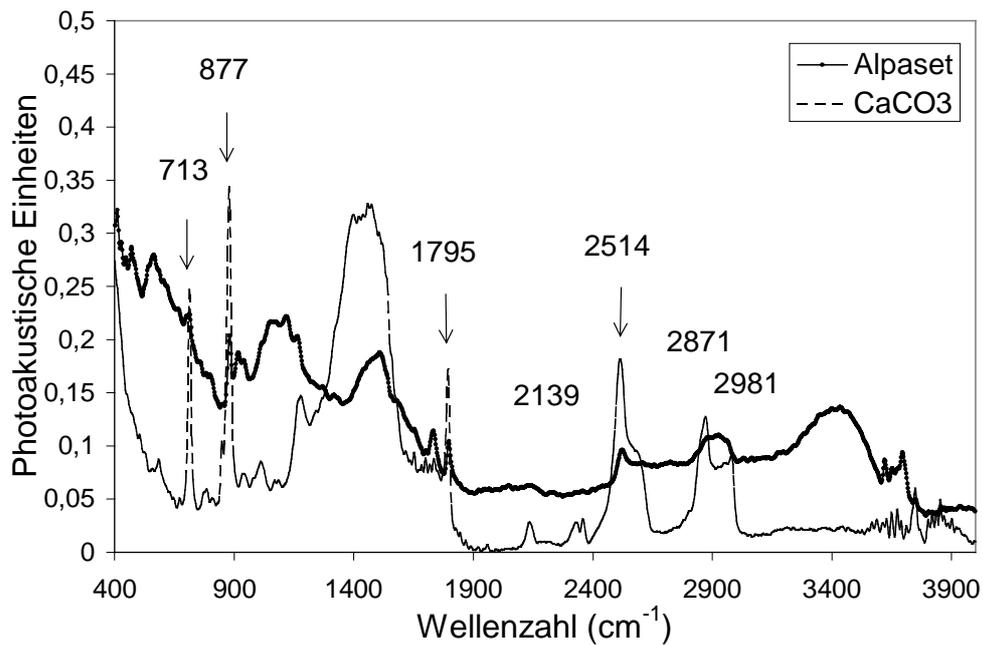
### **5.2.2.3 Vergleich der verschiedenen Messmethoden im Bezug auf unterschiedliche Intensitäten**

In der Tabelle 5 sind die Wellenzahlen angegeben, bei denen ein Absorptions- bzw. ein Emissionspeak aus den verschiedenen Spektren von Calciumcarbonat ersichtlich ist. Die Liste ist nach der Intensität der Peaks geordnet.

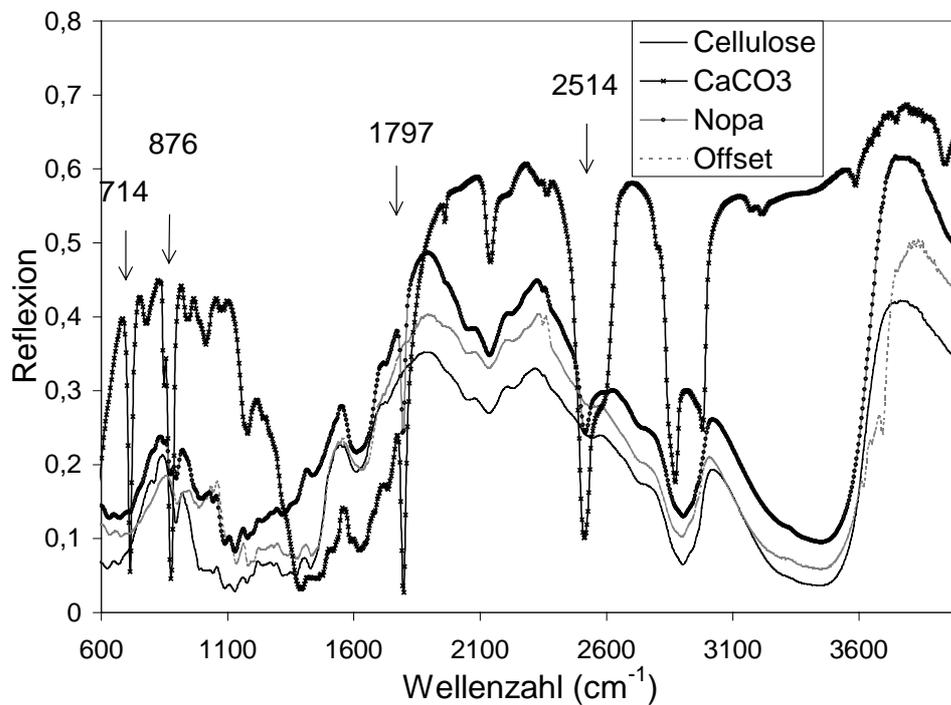
Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die relative Intensität eines Peaks bei einer gegebenen Wellenlänge je nach angewandter Meßmethode sehr unterschiedlich sein kann. Dies ist auf die verschiedenen intramolekularen Mechanismen zurückzuführen, auf denen die verschiedenen Methoden beruhen (siehe Kapitel 3).

Das Raman-Spektrum von Calciumcarbonat ist viel übersichtlicher als das IR-Spektrum und könnte daher leichter ausgewertet werden.

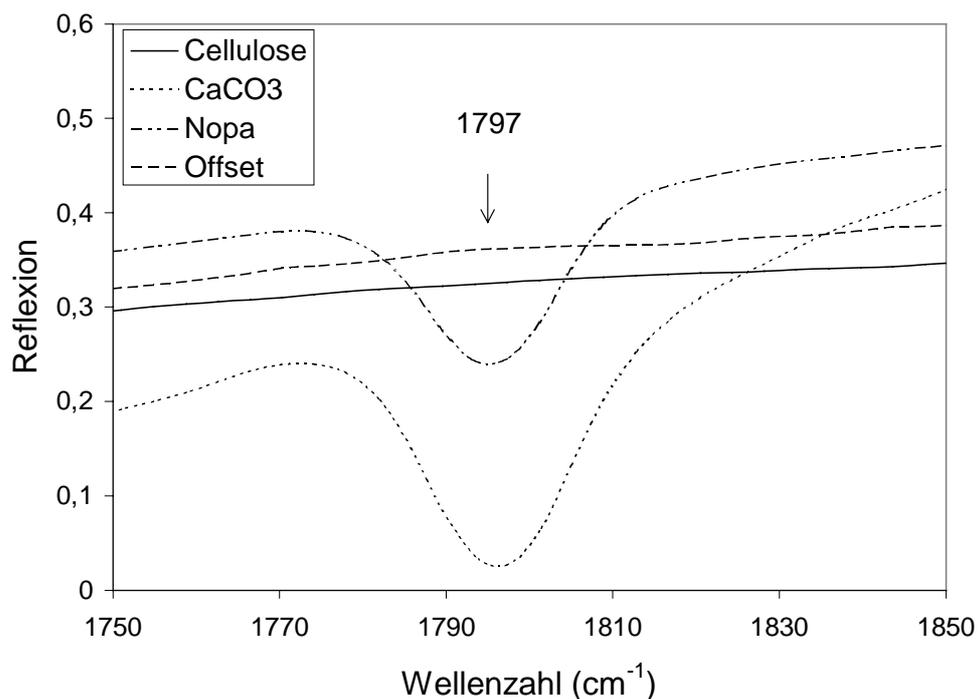
Wie in den letzten Abschnitten erwähnt ist aber die Anwesenheit von Calciumcarbonat durch die intensive Absorptionsbande im IR-Spektrum besser nachzuweisen.



**Diagramm 13: FTIR-PAS-Spektren von Calciumcarbonat und dem Papier Alpaset, das nach dem Spektrum Calciumcarbonat enthält**



**Diagramm 14: DRIFT-Spektren von Calciumcarbonat, Cellulose und verschiedenen Papieren**



**Diagramm 15: DRIFT-Spektren von Calciumcarbonat und verschiedenen Papieren im Bereich der intensivsten Absorptionslinie von Calciumcarbonat**

IR					Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
Kubelka Munk ( $\text{cm}^{-1}$ )		Photoakustik ( $\text{cm}^{-1}$ )			
<b>1797</b>	1735	<b>879</b>	849	558	<b>1087</b>
1389	2872	1459	1617	938	284
1458	2981	1474	1653	981	156
876		1398	2980	1070	713
1438		1439	1700	1086	1436
1420		1422	1735	784	1750
1477		1507	1635	774	
714		1519	1718	630	
1622		713	1684	810	
1519		2517	1674	645	
1508		1794	1748	671	
1589		1175	583		
2512		2872	1013		

**Tabelle 5: IR- und Raman-Linien des Spektrums des Calciumcarbonats**

### 5.2.3 Nachweis von Aluminiumsulfat

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde das von den Papiermachern Alaun genannte Aluminiumsulfat häufig zur Leimung des Papiers verwendet. Dies beeinträchtigt die Dauerhaftigkeit des Papiers, da Schwefelsäure entsteht. Es wird brüchig, da die Celluloseketten durch den Säureangriff zu niedermolekularen Zuckern abgebaut werden (s. Kapitel 2).

Aluminiumsulfat wird daher schon seit Ende des 19. Jh kaum noch eingesetzt. Es wäre also interessant zu wissen, ob die Existenz von Aluminiumsulfat in einem älteren Papier nachzuweisen ist, da es einen Hinweis auf seine Alterungsbeständigkeit geben könnte.

Wichtig ist, zuerst zu überprüfen, ob Aluminiumsulfat ein charakteristisches Raman- bzw. IR-Spektrum hat.

#### 5.2.3.1 FT-Raman-Spektroskopie

Diagramm 16 stellt die Emissionslinien von Aluminiumsulfat bei den Wellenzahlen  $993\text{ cm}^{-1}$ ,  $459\text{ cm}^{-1}$ ,  $612\text{ cm}^{-1}$ ,  $1089\text{ cm}^{-1}$ ,  $1126\text{ cm}^{-1}$  dar. Die Hauptintensität liegt bei  $993\text{ cm}^{-1}$ , während die Nebenmaxima bei den Wellenzahlen  $459\text{ cm}^{-1}$ ,  $612\text{ cm}^{-1}$ ,  $1089\text{ cm}^{-1}$ ,  $1126\text{ cm}^{-1}$  liegen.

#### 5.2.3.2 FT-IR-Spektroskopie

Aluminiumsulfat wurde auch mit DRIFT Kubelka-Munk gemessen (siehe Diagramm 17). Deutliche Peaks sind zu sehen:  $1227$ ,  $3485$ ,  $3425$ ,  $1700$  ( $2560$ ,  $812$ ,  $993$ ,  $976$ ,  $649$ ,  $452$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

In einem Papier von 1873 wurde Aluminiumsulfat vermutet, da die EDX-Analyse die Anwesenheit von Aluminium gezeigt hatte. Aber dies ist aus den verschiedenen Spektren nicht zu ersehen. Entweder befindet sich das Aluminiumsulfat in zu geringer Konzentration im Papier und kann deshalb mit der Raman-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden oder sein Peak wird im IR-Spektrum von anderen überlagert.

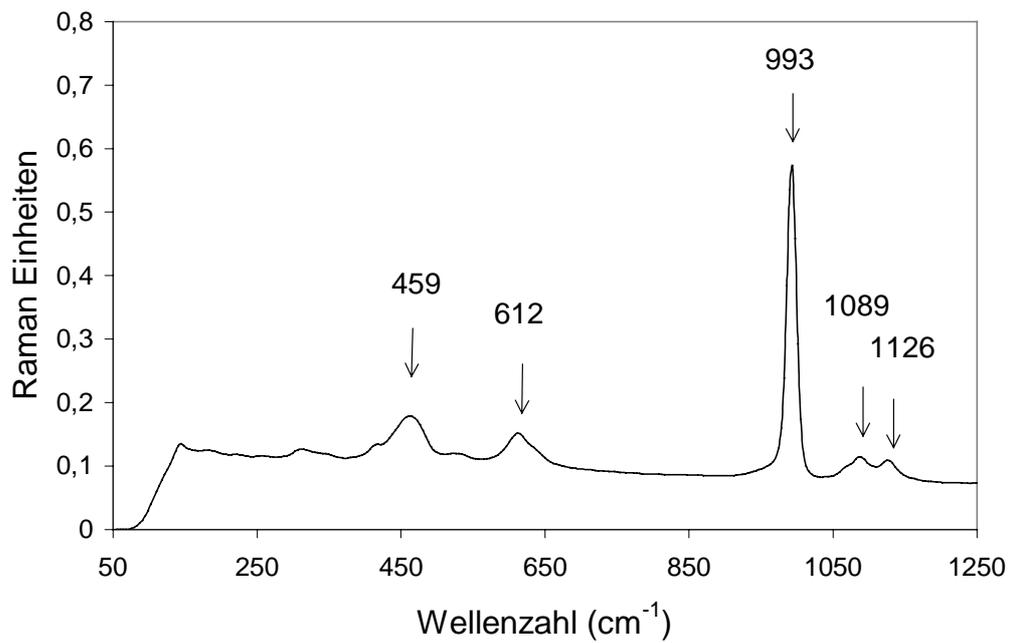


Diagramm 16: Raman-Spektrum von Aluminiumsulfat

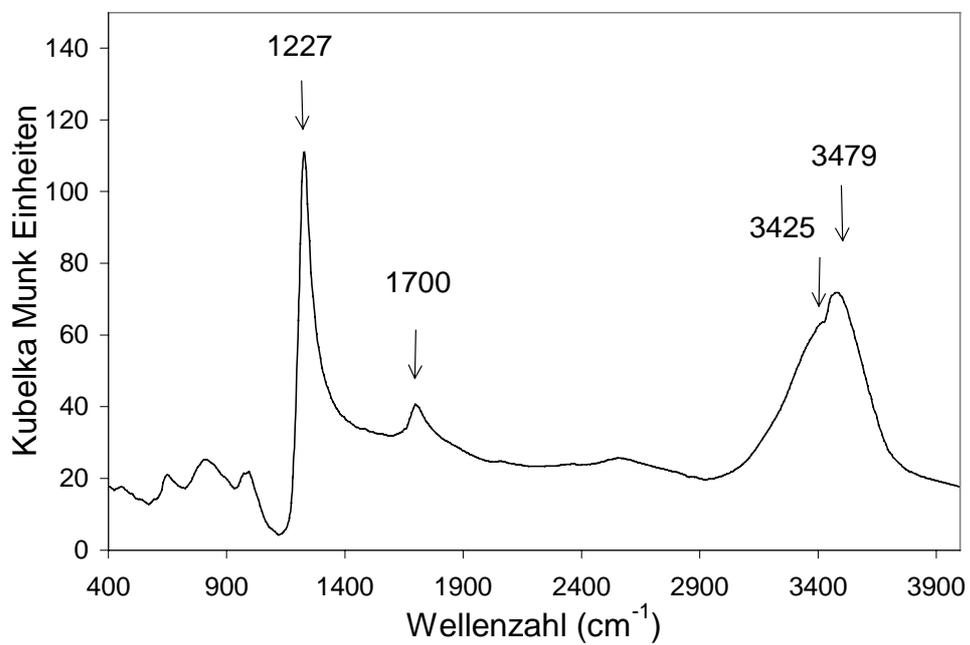


Diagramm 17: Mit Kubelka-Munk korrigiertes DRIFT-Spektrum von Aluminiumsulfat

## 5.3 Effekte verschiedener Einflüsse auf Papier

### 5.3.1 Einfluss des Lichtes auf verschiedene Papiere

Die 20-stündige Belichtung vor der Xe-Lampe und die anschließenden spektrometrischen Analysen wurden bei mehreren Papieren durchgeführt:

- holzhaltig: Offset, Alpalet, Pamofix.
- holzfrei : Nopa.
- hadernhaltig: Yearling.
- Altpapier: Fortuna.

Bei den holzhaltigen und Recycling Papieren wurde eine deutliche Gelbfärbung, eine Vergilbung, der belichteten Seite festgestellt, während kein auffälliger Unterschied bei den holzfreien und hadernhaltigen Papieren beobachtet werden konnte.

Dies bestätigt die aus der Literatur entnommenen Informationen, die darauf hinweisen, dass die Vergilbung nur holzhaltige Papiere betrifft, da sie nicht vernachlässigbare Anteile an Lignin enthalten.

Recycling Papier, das aus Altpapier, einer Mischung von verschiedenen Papieren entsteht, hat auch einen bestimmten Anteil an Lignin, das aus den holzhaltigen Altpapieren kommt.

Darauf wurde untersucht, ob Veränderungen in den jeweiligen Spektren zu beobachten sind.

#### 5.3.1.1 FT-Raman-Spektroskopie

Der einzige Unterschied, der bei den Raman-Spektren holzhaltiger Papiere in Diagramm 18 zu beobachten ist, ist die schwache Intensitätsabnahme des Peaks bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

Wenn dieser Peak auf aromatische Ringe zurückzuführen ist, dann würde diese Abnahme besagen, dass das Licht einen destruktiven Einfluss auf die aromatischen Systeme hat.

Bei den folgenden IR-Untersuchungen muss sich herausstellen, ob diese Aussage bestätigt oder widerlegt wird.

Bei den holzfreien Papieren wurde kein Unterschied zwischen den Spektren vor und nach der Belichtung beobachtet.

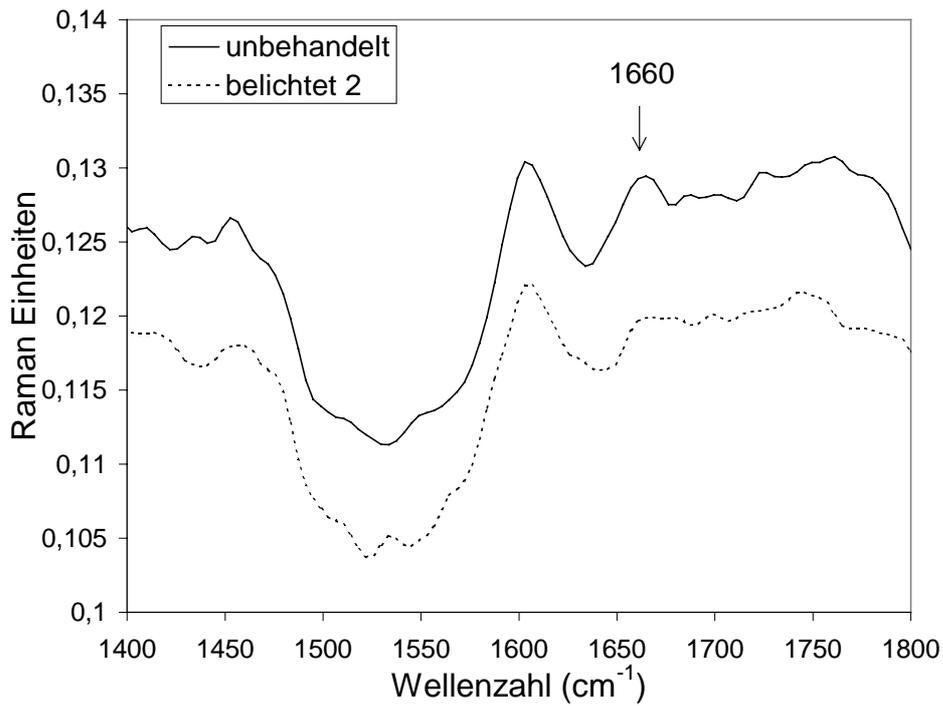


Diagramm 18: Raman-Spektrum vom holzhaltigen Papier Alpaset vor und nach Belichtung

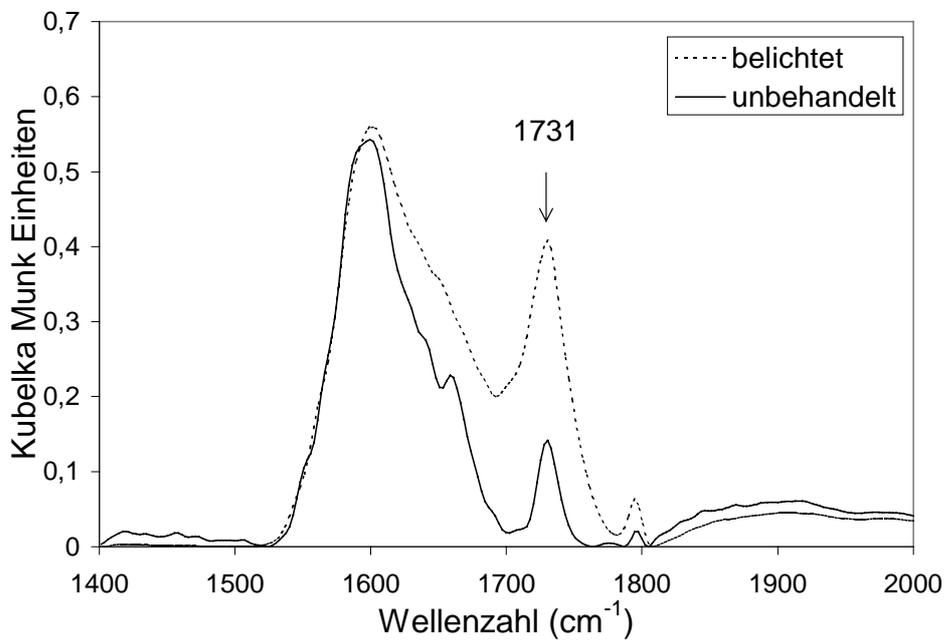


Diagramm 19: Mit Kubelka-Munk korrigiertes DRIFT-Spektrum vom holzhaltigen Papier Alpaset vor und nach Belichtung

### **5.3.1.2 FT-IR-Spektroskopie**

Die Spektren von holzhaltigen Papieren vor und nach der Belichtung werden miteinander verglichen. Wie in den Diagrammen 19, 20 und 21 zu ersehen ist, wird kein zusätzlicher Peak beobachtet, aber die Intensität der Peaks bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  hat sich verändert. Bei der quantitativen Analyse der Spektren wird sich herausstellen, ob diese Veränderungen signifikant sind.

Die Spektren holzfreier Papiere weisen hier auch keinen Unterschied auf, der auf den Einfluss von Licht zurückgeführt werden könnte.

### **5.3.1.3 Quantitative Analyse der Spektren**

Bei jedem Papier wurde die Seite markiert, die gemessen wurde und dann beleuchtet werden sollte. So sind eventuelle Intensitätsunterschiede in den Spektren zu vermeiden, die auf die verschiedenen Seiten des Papiers und nicht nur auf den Einfluss des Lichtes zurückzuführen wären.

Jedes Papier wurde also vor und nach Belichtung zehn Mal nacheinander gemessen. So konnte dann für jede betrachtete IR-Bande der Mittelwert und die Standardabweichung der Intensitäten ermittelt werden. Diese Auswertung der Spektren wurde für jede Probe durchgeführt. Nachdem die Messergebnisse für die Papiere eines gleichen Typs vergleichbar sind, werden hier nur die quantitativen Analysen vom holzhaltigen Papier Offsetplus dargestellt.

#### **a) Holzhaltige Papiere**

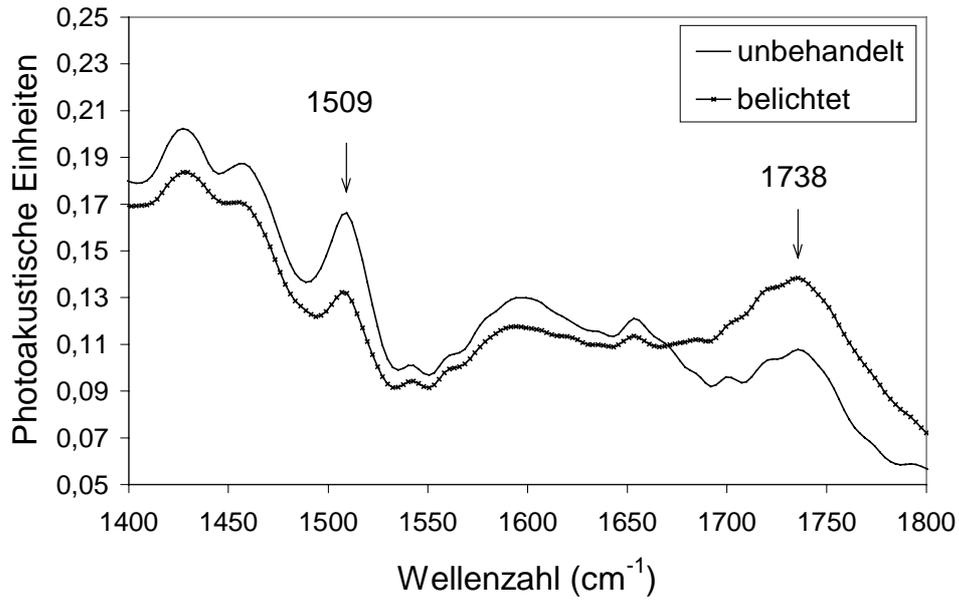
Die Intensitäten von acht verschiedenen Peaks des DRIFT-Spektrums (Kubelka-Munk korrigiert) wurden hier betrachtet. Es wurden die IR-Banden herausgesucht, die auf die Cellulose zurückzuführen sind. Ebenso diejenigen, die vom Lignin stammen und somit für holzhaltige Papiere charakteristisch sind.

Die Tabelle 6 stellt die Intensitäten dar, die beim unbehandelten Papier Offsetplus gemessen worden sind.

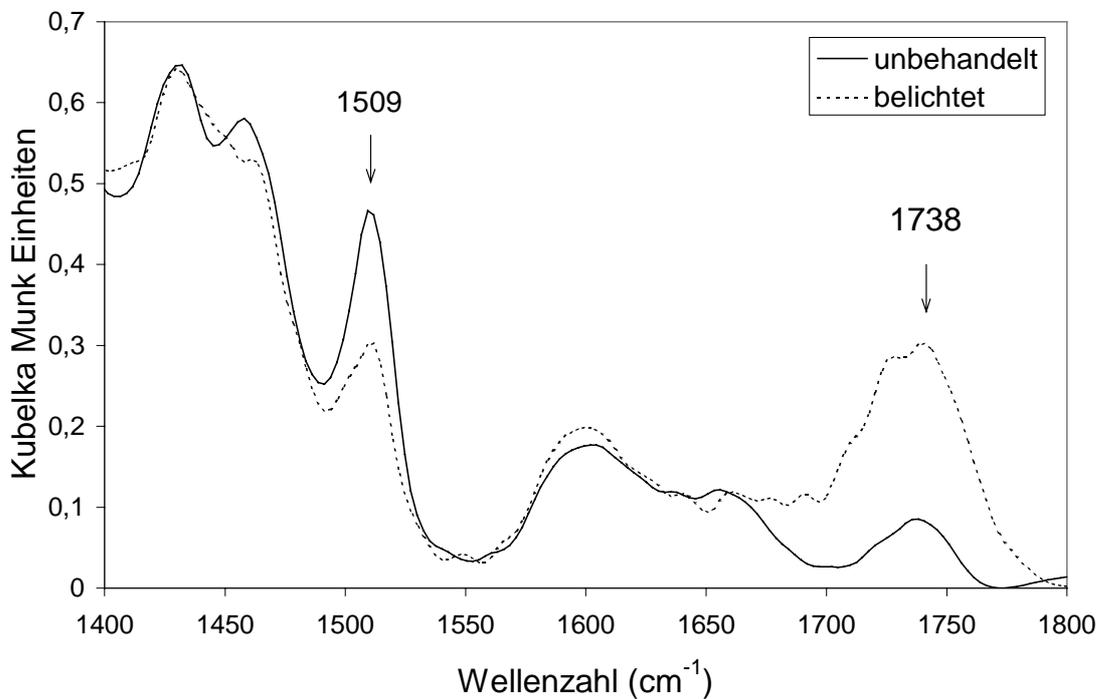
Die Standardabweichungen der Mehrfachmessungen liegen alle im Bereich  $\pm 10\%$  des Mittelwertes, außer der einen, deren Wert  $20\%$  des Mittelwertes erreicht.

Die Tabelle 7 fasst die Ergebnisse der Messungen des belichteten Offsetplus-Papiers zusammen.

Auch hier beträgt die Standardabweichung einer Messreihe höchstens  $10\%$  des Mittelwertes.



**Diagramm 20: FTIR-Photoakustik-Spektrum vom holzhaltigen Papier Offsetplus vor und nach Belichtung**



**Diagramm 21: Mit Kubelka Munk korrigiertes DRIFT-Spektrum vom holzhaltigen Papier Offsetplus vor und nach Belichtung**

<b>Wellenzahl (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>2907</b>	<b>1738</b>	<b>1604</b>	<b>1511</b>	<b>1458</b>	<b>1432</b>	<b>1374</b>	<b>1175</b>
<b>Intensität</b>	0.285	0.092	0.169	0.208	0.347	0.169	0.228	0.328
	0.316	0.113	0.184	0.225	0.386	0.188	0.261	0.349
	0.285	0.110	0.167	0.231	0.371	0.175	0.241	0.316
	0.248	0.066	0.134	0.181	0.302	0.146	0.21	0.262
	0.253	0.073	0.142	0.19	0.314	0.157	0.215	0.314
	0.254	0.085	0.145	0.215	0.33	0.163	0.217	0.33
	0.246	0.085	0.144	0.213	0.319	0.154	0.214	0.279
	0.269	0.092	0.158	0.212	0.339	0.161	0.226	0.277
	0.280	0.094	0.157	0.218	0.349	0.158	0.223	0.282
	0.310	0.124	0.175	0.259	0.399	0.187	0.245	0.341
<b>Mittelwert</b>	0.275	0.093	0.158	0.215	0.346	0.166	0.228	0.308
<b>Stand.Abweich.</b>	0.025	0.018	0.016	0.021	0.032	0.014	0.016	0.030
<b>Abweich (%)</b>	<b>9.1</b>	<b>19.2</b>	<b>10.3</b>	<b>10.0</b>	<b>9.2</b>	<b>8.4</b>	<b>7.1</b>	<b>9.9</b>

**Tabelle 6: Intensitäten der verschiedenen betrachteten Peaks des Offsetplus-Spektrums (DRIFTS/Kubelka-Munk) vor Belichtung**

<b>Wellenzahl (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>2907</b>	<b>1738</b>	<b>1604</b>	<b>1511</b>	<b>1458</b>	<b>1432</b>	<b>1374</b>	<b>1175</b>
<b>Intensität</b>	0.268	0.322	0.184	0.085	0.341	0.128	0.213	0.361
	0.230	0.294	0.157	0.081	0.307	0.109	0.188	0.31
	0.216	0.288	0.143	0.092	0.305	0.113	0.185	0.333
	0.235	0.291	0.164	0.080	0.306	0.122	0.200	0.348
	0.237	0.302	0.168	0.084	0.309	0.124	0.204	0.343
	0.223	0.295	0.154	0.088	0.311	0.117	0.196	0.335
	0.227	0.297	0.150	0.092	0.311	0.117	0.195	0.337
	0.223	0.246	0.145	0.068	0.268	0.107	0.182	0.305
	0.253	0.300	0.161	0.086	0.335	0.125	0.211	0.378
	0.255	0.324	0.163	0.099	0.345	0.125	0.204	0.339
<b>Mittelwert</b>	0.237	0.296	0.159	0.086	0.314	0.119	0.198	0.339
<b>Stand.Abweich.</b>	0.017	0.021	0.012	0.008	0.022	0.007	0.011	0.021
<b>Abweich (%)</b>	<b>7.1</b>	<b>7.2</b>	<b>7.6</b>	<b>9.8</b>	<b>7.1</b>	<b>6.1</b>	<b>5.3</b>	<b>6.2</b>

**Tabelle 7: Intensitäten der verschiedenen betrachteten Peaks des Offsetplus-Spektrums (DRIFTS/Kubelka-Munk) nach Belichtung**

Die Tabelle 8 gibt eine Übersicht über alle Mittelwerte und Standardabweichungen einer Messreihe, aus der die Intensitätsveränderung der betrachteten Peaks ersichtlich wird.

Die Intensitätsveränderung  $\Delta I$  wird in % angegeben und wurde wie folgt gerechnet:

$$\Delta I = [(I_b - I_0) / I_0] * 100$$

mit  $I_0$ : Mittelintensität des Peaks im Spektrum des unbehandelten Papiers.

$I_b$ : Mittelintensität des gleichen Peaks im Spektrum des belichteten Papiers.

Hierbei fällt auf, dass der Peak bei  $1740 \text{ cm}^{-1}$  deutlich intensiver geworden ist ( $\Delta I = + 218 \%$ ), während der bei  $1511 \text{ cm}^{-1}$  in der Intensität abgenommen hat. ( $\Delta I = - 60 \%$ ).

Diese Veränderungen der Intensität befinden sich deutlich außerhalb des Bereichs der Standardabweichung (wie die der sechs anderen betrachteten Peaks) und sind also aussagekräftig (signifikant).

#### b) Holzfremie Papiere

Bei diesen Papieren wird keine signifikante Intensitätsveränderung bestimmter IR-Banden festgestellt. Dies ist aber verständlich, da die Veränderungen nur Peaks betreffen, die für holzhaltige Papiere charakteristisch sind und daher im Spektrum dieser holzfreien Papiere gar nicht vorhanden sind.

So ist aber bestätigt, dass das Licht keinen hier ersichtlichen Einfluss auf die Cellulose sondern nur auf das Lignin hat.

#### c) Schlussfolgerungen

Die Intensitätszunahme der IR-Bande bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$  im Fall von holzhaltigen Papieren zeigt eine Erhöhung des Anteils an C=O Bindungen. Es ist also eine Oxidation bestimmter Papierkomponenten zu vermuten.

Da bei holzfreien Papieren keinen Intensitätsunterschied festgestellt wurde, ist somit eine Oxidationsreaktion an der Cellulose auszuschließen. Die Oxidationsreaktion hat sehr wahrscheinlich am Lignin stattgefunden.

Die Intensitätsabnahme der IR-Bande bei  $1509 \text{ cm}^{-1}$  weist darauf hin, dass ein Teil der im holzhaltigen Papier vorhandenen aromatischen Ringe des Lignins ihren aromatischen Charakter durch die Auflösung des delokalisierten  $\pi$ -Bindungssystems verloren haben.

	vor Belichtung			nach Belichtung			Einfluß des Lichtes	
	Mittelwert	St. Abw.	%	Mittelwert	St. Abw.	%	$\Delta I$ in %	
2907 $\text{cm}^{-1}$	0.275	$\pm 0.025$	$\pm 9$	0.237	$\pm 0.017$	$\pm 7$	-13.8	CH <sub>2</sub> Streckschw.
<b>1740 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	0.093	$\pm 0.018$	$\pm 20$	0.296	$\pm 0.021$	$\pm 7$	<b>+ 218.3</b>	<b>C=O</b>
1600 $\text{cm}^{-1}$	0.158	$\pm 0.016$	$\pm 10$	0.159	$\pm 0.012$	$\pm 8$	+ 0.6	aromat. CH Streck.
<b>1511 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	0.215	$\pm 0.021$	$\pm 10$	0.086	$\pm 0.008$	$\pm 10$	<b>-60.0</b>	<b>aromat CH Streck.</b>
1432 $\text{cm}^{-1}$	0.166	$\pm 0.014$	$\pm 9$	0.119	$\pm 0.007$	$\pm 6$	-28.3	CH <sub>2</sub> Deformation
1375 $\text{cm}^{-1}$	0.228	$\pm 0.016$	$\pm 7$	0.198	$\pm 0.011$	$\pm 5$	-13.2	CH <sub>2</sub> Streckschw.
1458 $\text{cm}^{-1}$	0.346	$\pm 0.032$	$\pm 10$	0.314	$\pm 0.022$	$\pm 7$	-9.2	CH <sub>2</sub> Deformation
1175 $\text{cm}^{-1}$	0.308	$\pm 0.030$	$\pm 10$	0.339	$\pm 0.021$	$\pm 7$	+ 10.1	CH <sub>2</sub> Schw.

**Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Betrachtung der Intensitätsveränderung jedes Peaks**

### **5.3.2 Einfluss der Hitze**

Die unter Feuchtigkeitseinfluss erhitzten Papiere zeigten keine mit dem bloßen Auge sichtbare Veränderungen.

Es wurden daher IR- und Raman-Analysen durchgeführt, um zu prüfen, ob Hitze und Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die verschiedenen chemischen Komponenten des Papiers haben.

Die mit DRIFT- Kubelka-Munk gemessenen IR-Spektren sowie die Raman-Spektren weisen keinen Unterschied auf. Die Intensität der verschiedenen Peaks hat sich nicht signifikant verändert.

Es konnte unter diesen experimentellen Bedingungen keine Beeinflussung der mit Feuchtigkeit kombinierten Hitze auf das Papier festgestellt werden.

Dies hat zwei mögliche Erklärungen: entweder war die hier angewandte Hitzebehandlung für die Proben nicht geeignet und Veränderungen des Papiers haben deshalb nicht stattgefunden, oder aber die Hitzebehandlung hatte hier tatsächlich keinen speziellen oder nur eingeschränkten Einfluss, so dass wegen den unzureichenden Nachweisgrenzen der IR- und Raman-Spektroskopie keine Unterschiede in den Spektren beobachtet werden konnten.

Um die eine oder die andere Alternative auszuschließen, könnten die Proben dem sogenannten Grazer Alterungstest [Käs 12] unterzogen werden. Es handelt sich dabei um eine dynamische Alterung, da die relative Luftfeuchtigkeit bei einer konstanten Temperatur von 80°C zyklisch variiert.

### **5.3.3 Calciumcarbonathaltiges Papier in Aluminiumsulfatlösung**

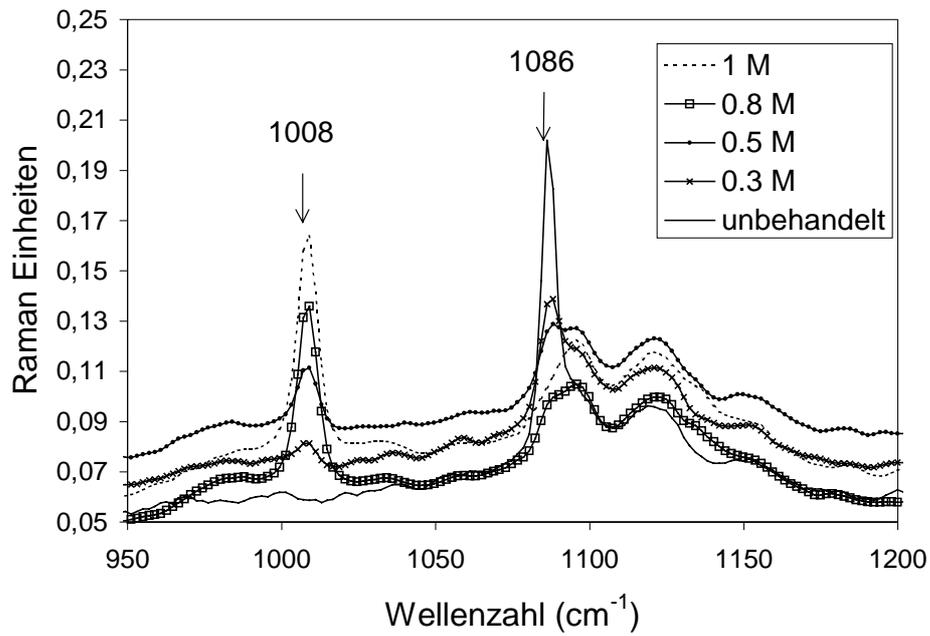
Da sich das Nopa-Papier bei den vorangegangenen Untersuchungen als  $\text{CaCO}_3$ -haltig herausgestellt hat, wurde es für die folgenden Versuche ausgewählt.

#### **5.3.3.1 Nopa in verschiedenen Aluminiumsulfatlösungen**

Jede Probe besteht aus einem Quadratcentimeter Nopa-Papier, das 30 min lang in 0,5 ml einer der vorbereiteten Aluminiumsulfatlösungen eingebracht und während dieser Zeit einmal umgedreht wurde. Nach vollständiger Trocknung wurde es dann untersucht.

##### a) FT-Raman-Spektroskopie

Aus Diagramm 22 ist ersichtlich, dass die Intensität der charakteristischen Raman-Linie von Calciumcarbonat bei  $1086\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Konzentration der Sulfat-



**Diagramm 22:** Raman-Spektren vom calciumcarbonathaltigen Nopa-Papier nach einem 30-minütigen Bad in einer der aufgelisteten Aluminiumsulfatlösungen

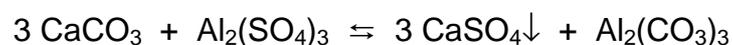
Ionen in der Lösung niedriger wird, während bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  eine Linie erst nach der Behandlung mit einer Aluminiumsulfatlösung erscheint und mit steigender Konzentration der Lösung intensiver wird.

Die Abnahme der Linie bei  $1086\text{ cm}^{-1}$  weist darauf hin, dass die Konzentration an Calciumcarbonat im Papier niedriger geworden ist, bzw. dass ein Austritt der Carbonationen aus dem Papier in die Lösung stattgefunden hat.

Aus der Abwesenheit einer Emissionslinie bei  $994\text{ cm}^{-1}$  lässt sich schließen, dass sich keine Aluminiumsulfatkristalle direkt an der Oberfläche des Papiers gebildet und angelagert haben, sondern dass eine andere Komponente entstanden ist, die eine charakteristische Emissionslinie bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  hat. Welcher Komponente die neue Linie bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen ist, wurde wie folgt untersucht.

Ein Raman-Spektrum von reinen Calciumsulfat wurde aufgenommen, und es zeigt (Diagramm 23) Emissionslinien bei den Wellenzahlen 1008, 1136, 415, 496, 620,  $673\text{ cm}^{-1}$ . Die Emission bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  ist kann am intensivsten und kann als charakteristische Linie von Calciumsulfat bezeichnet werden.

Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich nach der folgenden Reaktionsgleichung aus Calciumcarbonat Calciumsulfatkristalle gebildet haben bzw. dass die Carbonationen durch die Sulfationen ersetzt worden sind:



Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu überprüfen, wurde nur ein Tropfen der 0.99 M Aluminiumsulfatlösung auf das Nopa-Papier aufgebracht, der nach 72 Stunden trocknete bzw. kristallisierte.

Im Diagramm 24 sind die Spektren des unbehandelten Papiers, des in 1M Aluminiumsulfatlösung 30 min lang eingetauchten Papiers und des Papiers mit dem kristallisierten Tropfen dargestellt. Die ersten zwei Spektren wurden mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Für das Spektrum des Papiers mit dem auskristallisierten Tropfen, das mit einer Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen wurde, wurden die Zwischenwerte über den Mittelwert von zwei aufeinanderfolgenden Werten interpoliert.

Bei dem Papier, auf dem ein Tropfen Aluminiumsulfatlösung auskristallisierte, ist der Peak bei  $994\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu sehen während der bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  nicht vorhanden ist. Ein Aluminiumsulfatkristall, der sich aus einer Aluminiumsulfatlösung gebildet hat, ergibt das gleiche Spektrum wie das Aluminiumsulfat, aus dem die Lösung hergestellt wurde. Es haben sich also hier wegen des geringen Volumens der Lösung, nur ein Tropfen, keine Calciumsulfatkristalle gebildet.

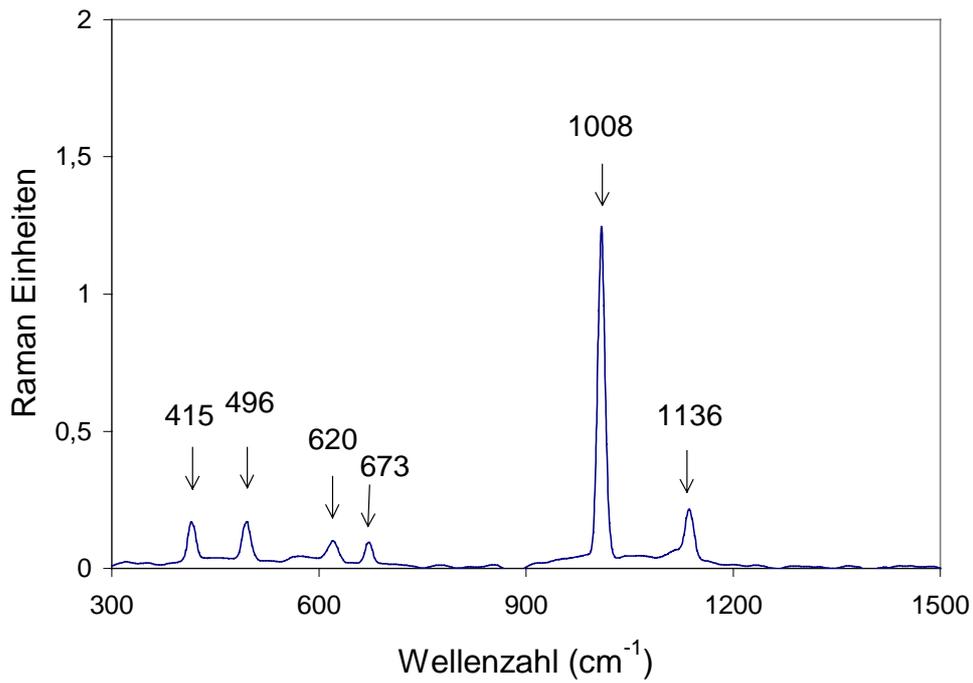


Diagramm 23: Raman-Spektrum von Calciumsulfat

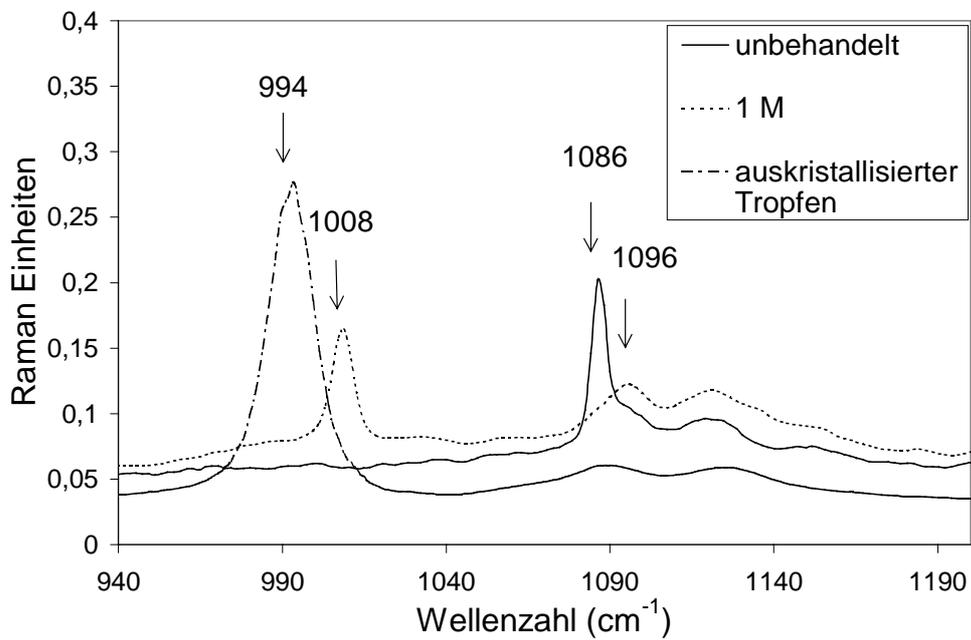
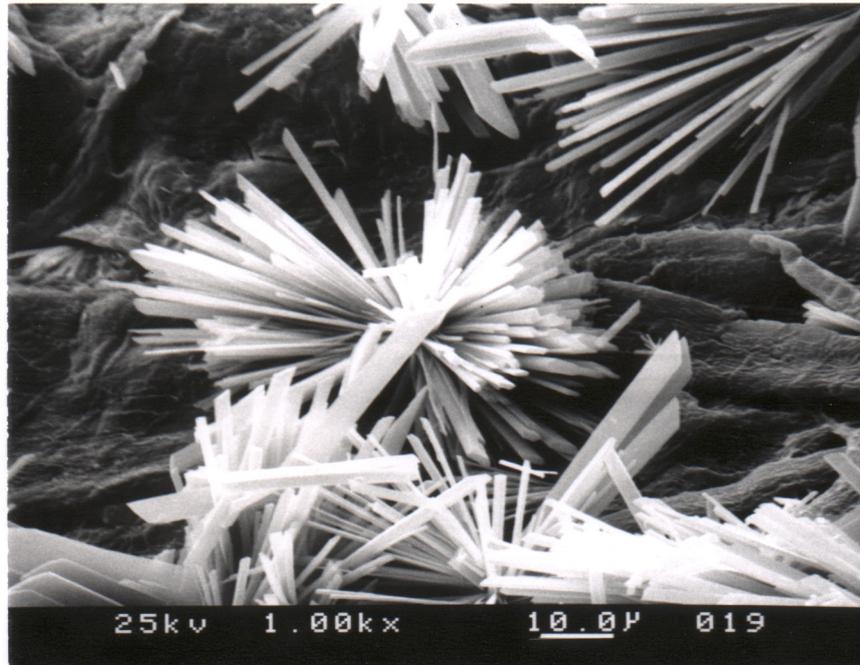


Diagramm 24: Raman-Spektren des auskristallisierten Aluminiumsulfatlösungstropfens und vom Nopa-Papier

Es ist aber festzustellen, dass beim längeren Eintauchen des Papiers eine chemische Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Aluminiumsulfat aus der Lösung stattgefunden hat.

Um die Bildung der Calciumsulfatkristalle auf den eingetauchten Papieren zu überprüfen wurden REM-Aufnahmen angefertigt und eine EDX-Analyse des in Aluminiumsulfatlösung eingetauchten Nopa-Papier durchgeführt.

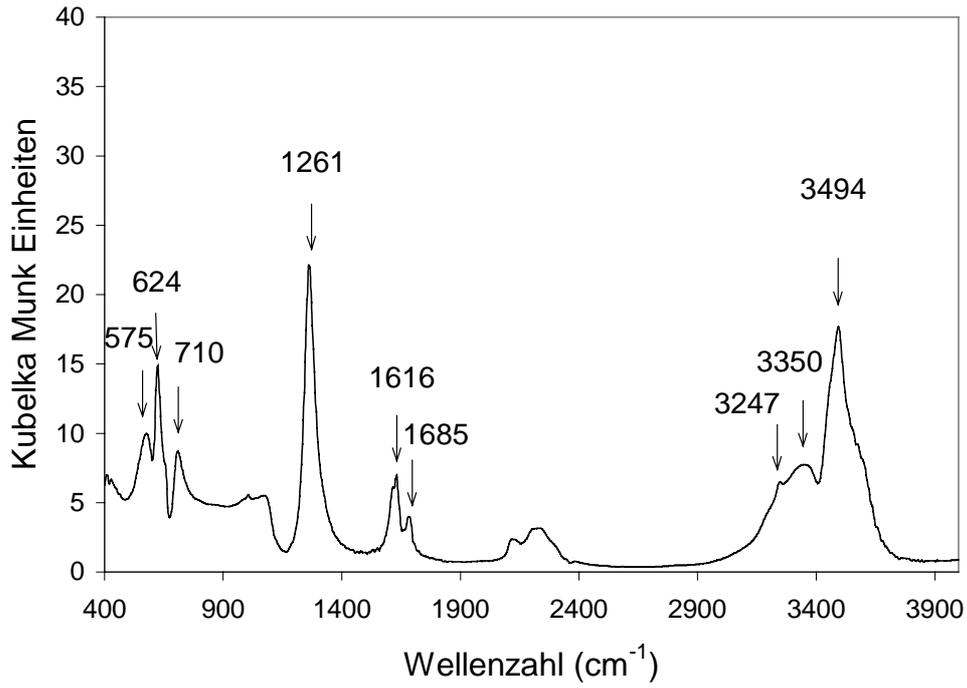


**Abbildung 10: REM-Aufnahme vom Nopa- Papier nach einem 20-minütigen Bad in einer 0,5 M Aluminiumsulfatlösung**

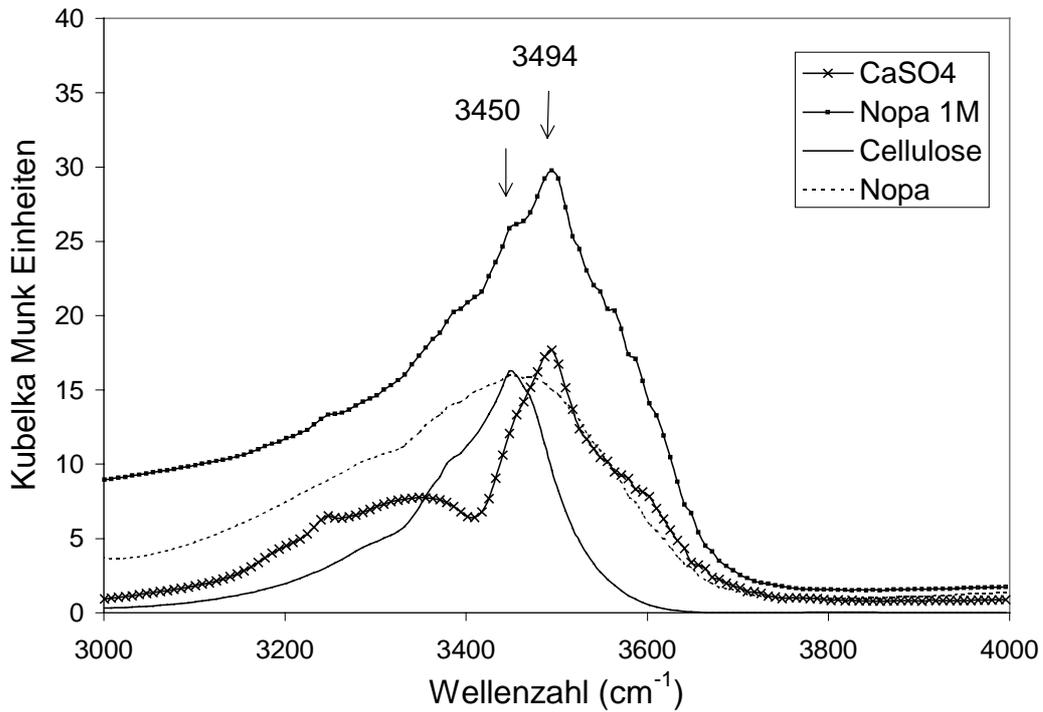
In Abbildung 10 sind mehrfache, für das Sulfat typische Nadelkristalle zu sehen, die sich auf der Oberfläche des Papiers gebildet haben, während sich die zahlreichen Calciumcarbonataggregate eines unbehandelten Nopa-Papiers aufgelöst haben, weshalb die Fasern hier ziemlich glatt aussehen. Um welche Sulfatkristalle es sich handelt, besagt die EDX-Analyse, die die Anwesenheit von Calcium, Aluminium und Schwefel auf der Probe zeigt. Die Kristalle bestehen aus Calciumsulfat aber auch möglicherweise aus Aluminiumsulfat, das wohl in einer niedrigen Konzentration vorliegen muss, da es mit Raman-Spektroskopie nicht erfassbar ist.

#### b) FT-IR-Spektroskopie

Auf Grund der letzten Erkenntnisse wurde das IR-Spektrum von Calciumsulfat aufgenommen. Somit konnten, wie in Diagramm 25 zu ersehen ist, Hauptabsorptionsbanden bei 1261, 3494, 624, 575, 710, 1616 und 1685  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt werden.



**Diagramm 25: Mit Kubelka-Munk korrigiertes DRIFT-Spektrum von Calciumsulfat**



**Diagramm 26: Mit Kubelka-Munk korrigiertes DRIFT-Spektrum von Calciumsulfat, Cellulose und dem Nopa-Papier**

Allein die Absorptionsbande bei  $3494\text{ cm}^{-1}$  wird im Spektrum des in  $0,99\text{ M}$  Aluminiumsulfatlösung eingetauchten Papiers beobachtet, während die Absorptionsbanden des Calciumcarbonats nicht vorhanden sind.

Da die Cellulose eine Absorptionsbande bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  aufweist, kann die charakteristische Absorptionsbande von Calciumsulfat bei niedrigeren Konzentrationen nur begrenzt als eine Schulter der vorher genannten Bande wahrgenommen werden (s. Diagramm 26).

So eignet sich hier die Raman-Spektroskopie zum Nachweis des gebildeten Calciumsulfats besser als die Infrarotspektroskopie, da die charakteristische Raman-Linie des Calciumsulfats bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  nicht von anderen überlagert wird.

### **5.3.3.2 Bestimmung der Nachweisgrenze des Calciumsulfats im Papier**

Da die Emissionslinie des Calciumsulfats im Raman-Spektrum wegen ihrer Lage im Spektrum einfacher und sicherer auswertbar ist, wird für die Bestimmung der Nachweisgrenze des Calciumsulfats im Papier mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt.

Um einen Einfluss eventueller Intensitätsschwankungen des Anregungslasers auf die Intensität der typischen Emissionslinie des Calciumcarbonats bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  auszuschließen, wurde die Emissionslinie der Cellulose bei  $1120\text{ cm}^{-1}$  als Referenzlinie betrachtet. So wurde für jede Messung die Intensität der Emissionslinie bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  auf die der Emissionslinie bei  $1120\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die Mittelwerte und Standardabweichungen von diesen relativen Intensitäten sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Diese Werten ergeben die lineare Regressionskurve, Diagramm 27.

Die Nachweisgrenze  $x_{\text{NG}}$  des Calciumsulfats im Papier wurde in Anlehnung an DIN 32645 wie folgt berechnet:

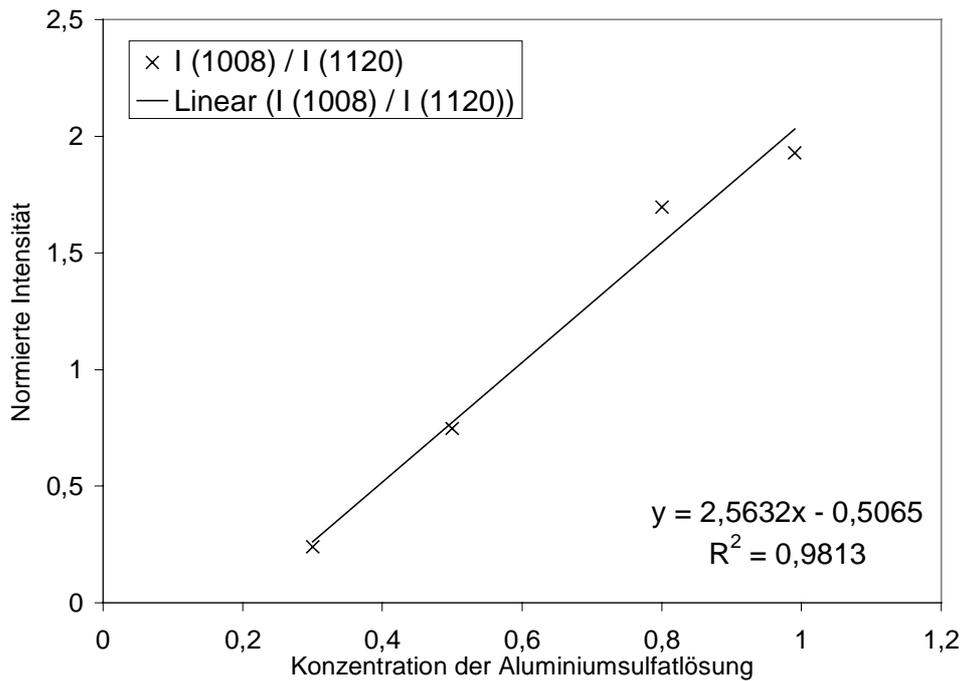
$$x_{\text{NG}} = (3 * \sigma_i - b) / a$$

mit  $\sigma_i$ : Standardabweichung der relativen Intensität in einer Lösung von  $0,3\text{ M}$   
a: Steigung der Regressionskurve  
b: Achsenabschnitt

Dies ergibt eine Nachweisgrenze von  $0,22\text{ M}$ . Das heißt, dass die Menge an Calciumsulfat, die sich während einer Dauer von  $30\text{ min}$  in einer bezogen auf Sulfat mindestens  $0,22$  molaren Lösung am Papier bildet, mit der Raman-Spektroskopie nachweisbar ist.

Konz. (mol/l)	I (1008) / I (1120)	St. Abweich.	St. Abweich. %
0.99	1.928	0.3115	16.2
0.8	1.6974	0.2044	12.0
0.5	0.747	0.0908	12.2
0.3	0.2401	0.0169	7.0

**Tabelle 9: Mittelwerte und Standardabweichungen der normierten Intensitäten des Peaks bei 1008 cm<sup>-1</sup> für das Nopa-Papier in den verschiedenen Aluminiumsulfatlösungen**



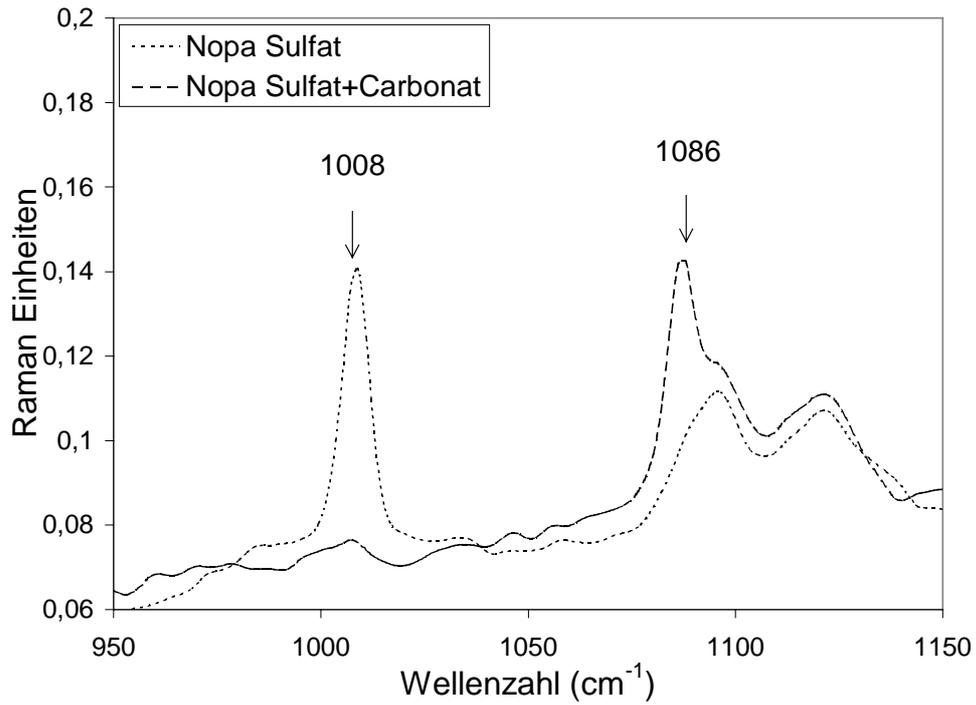
**Diagramm 27: Abhängigkeit der Intensität des Peaks bei 1008 cm<sup>-1</sup> von der Konzentration der Aluminiumsulfatlösung, in die das Nopa-Papier 30 min lang eingetaucht wurde**

Welche Menge Calciumsulfat sich tatsächlich im Papier gebildet hat, ist aber nicht geklärt.

Die Haltbarkeit von Papier wird durch die Anwesenheit von Aluminiumsulfat stark eingeschränkt, und es ist interessant die kritische Sulfatkonzentration im Papier zu kennen, um zu wissen ab welcher Konzentration ein Papier als gefährdet betrachtet werden soll.

### **5.3.3.3 *Nopa in Aluminiumsulfatlösung und anschließend in Natriumcarbonat-Lösung***

Das Spektrum eines in Aluminiumsulfatlösung eingetauchten Papiers zeigt bei  $1086\text{ cm}^{-1}$  nur noch eine Schulter und keinen intensiven Peak mehr, während sich bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  ein deutlicher Peak ausbildet. Wie schon oben erwähnt, handelt es sich dabei um eine Austauschreaktion der Carbonationen durch Sulfationen. Einen Beweis für diese Reaktion ist die Rückreaktion, die in folgenden Experiment durchgeführt wurde: dasselbe Papier wurde anschließend in eine 1 M Natriumcarbonatlösung eingetaucht, (Diagramm 28) und man erkennt deutlich wie die Carbonationen wieder in das Papier gelangt sind und die Sulfationen verdrängt haben. Der Peak bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  geht zurück und verschwindet im Untergrund und der intensive Peak bei  $1086\text{ cm}^{-1}$  tritt wieder auf, d.h.: die Natriumcarbonatlösung hat die Carbonationen in das Papier wieder einbringen können und dabei das Papier von den Sulfationen befreit.



**Diagramm 28: Raman-Spektren von Nopa-Papier, das in eine 1M Aluminiumsulfatlösung eingetaucht wurde und von einem, das dann anschließend in eine 1M Natriumcarbonatlösung eingetaucht wurde**

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier durchgeführten Untersuchungen gestatten die Identifikation verschiedener Bestandteile eines Papiers mittels FT-Raman- und Infrarotspektroskopie.

Holzhaltige Papiere können mit Hilfe der FT-Raman- und der FTIR-Spektroskopie von holzfreien unterschieden werden, da so der Holzbestandteil Lignin in den holzhaltigen Papieren nachgewiesen werden kann.

Calciumcarbonat, das ein wichtiger Inhaltsstoff eines hochwertigen Papiers ist, kann auch erfolgreich mit beiden spektroskopischen Methoden analysiert werden.

Die FTIR-Spektroskopie ermöglicht eine Messung über einen engeren Wellenlängenbereich, da eine der charakteristischen Absorptionslinien von Calciumcarbonat, die bei  $1797\text{ cm}^{-1}$ , von keiner anderen Linie des Papierspektrums überlagert wird. So kann eine schnelle, sichere qualitative Aussage über die Anwesenheit von Calciumcarbonat in einem Papier gemacht werden.

Mit der FT-Raman-Spektroskopie kann auch eine Probe über einen kleineren Wellenlängenbereich untersucht werden, aber nur mit einer Auflösung von acht Wellenzahlen oder besser, da nur so das Calciumcarbonat von der Cellulose unterscheiden werden kann. Die Untersuchung zuverlässiger, wenn das Spektrum mit einer größeren Bandbreite aufgenommen wird, um zusätzliche Absorptionslinien von Calciumcarbonat erkennen zu können. Dies führt allerdings zu einer Verlängerung der Messzeit.

Die zerstörungsfreien schwingungsspektroskopischen Untersuchungsmethoden haben sich auch als hilfreich erwiesen, was Aussagen zum Einfluss des Lichtes auf Papier anbelangt, wobei zu beachten ist, dass die FTIR-Spektroskopie hier aussagekräftiger ist als die Raman-Spektroskopie. Nur mit Hilfe der Infrarotspektroskopie zeigt sich die durch das Licht induzierte Oxidation des Lignins und die Abnahme des Anteils an aromatischen Ringen. Bei der Cellulose und Hemicellulose konnte kein Lichteinfluss festgestellt werden.

Der Einfluss von feuchter Hitze auf Papier konnte mit den hier eingesetzten Untersuchungsmethoden nicht gezeigt werden.

Aluminiumsulfat kann mit beiden spektroskopischen Methoden erfasst werden. Es konnte aber im Papier nicht nachgewiesen werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Nachweisgrenzen der eingesetzten Methoden unzureichend sind.

Der mögliche Austausch zwischen Sulfationen einer Lösung und Carbonationen im Papier wurde nachgewiesen, indem im Papier Calciumcarbonatkristalle gelöst wurden und sich Calciumsulfatkristalle gebildet haben. Um diese Reaktion zu

erfassen, hat sich die FT-Raman-Spektroskopie als besser geeignet erwiesen, da die charakteristische Linie des Calciumsulfats bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  von anderen Linien des Papierspektrums nicht überlagert wird. Quantitativ konnten aber nur begrenzte Informationen bezogen werden. Die Nachweisgrenze des Calciumsulfats entspricht der Konzentration der Aluminiumsulfatlösung, in die das untersuchte Papier eingetaucht wurde. Wie viel Calciumsulfat sich wirklich auf dem Papier gebildet hat, muss aber noch geklärt werden.

Die Zufuhr von Carbonationen in ein sulfathaltiges Papier konnte auf gleiche Weise qualitativ gezeigt und mit der FT-Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dies ist bei der Behandlung von säurefraßgefährdeten Papieren interessant, da überprüft werden kann, ob Carbonationen, die es vor weiterer Säurezerstörung bewahren können, tatsächlich in das Papier eingedrungen sind.

Quantitative Untersuchungen könnten eine weitere Entwicklung dieser Arbeit darstellen. Nun wäre es interessant aus der quantitativen Auswertung des Spektrums zu erfassen, welchen Prozentanteil an Lignin das untersuchte Papier enthält, um beim definierten Grenzwert von 5 % eine mögliche unrichtige Klassifizierung des Papiers zu vermeiden.

Des Weiteren wäre noch zu klären, wie eine Quantifizierung des Calciumcarbonats im Papier durchzuführen ist. Calciumcarbonat qualitativ in Papier nachweisen zu können, ist wichtig aber es bleibt immer noch die Frage offen, wie viel im Papier ist, da ein Prozentanteil von 2 % bei den dauerhaften Papieren gefordert wird.

In einer weiteren Untersuchung wäre noch zu klären, ob Hitze einen Einfluss auf die verschiedenen Bestandteile des Papiers hat, indem die Proben anderen Alterungsvorgängen unterzogen werden.

Was im Rahmen dieser Arbeit nicht zu klären war, aber für eine Weiterführung des Projektes von Bedeutung wäre, betrifft die Anwesenheit von Sulfat im Papier. Von großen Interessen ist es weiterhin noch zu untersuchen, ab welcher Grenzkonzentration von Sulfationen ein Papier als säurefraßgefährdet angesehen werden soll und ob diese Konzentration mit den eingesetzten Methoden erfasst werden kann.

## **Danksagung**

Unser besonderer Dank gilt Herrn G. Dech (HIK-Repro) für die Bereitstellung und sehr entgegenkommende Unterstützung bei der Auswahl vielfältiger Papiermuster.

## 7 Literaturverzeichnis

- [Bel 8]: A.G. Bell, Phil.Mag. 11, 510, 1881
- [Bla 4]: H. Blana, Handbuch für die Gestaltung, Technik und Kalkulation von Buch, Zeitschrift und Zeitung, Band „Die Herstellung“, Saur, 1993
- [Bre 6]: K. Brederbeck, „Gefährdung, Restaurierung und Konservierung von Schriftgut“, Spektrum der Wissenschaft, Sept. 1995
- [Ern 5]: U. Ernst, „Untersuchung des Alterungsverhaltens von Schreib-, Druck- und Kopierpapieren“, „Das Papier“, 11, 616, 1989
- [Han 10]: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca Raton, 62<sup>nd</sup> Ed., 1982
- [Käs 12]: M. Käßberger, Der Grazer Alterungstest, Promotion, Graz, 1998
- [Lin 11]: Lin-Vien, Colthup, Fateley, Grasselli, „The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules“, Academic Press, INC, 1991
- [Roe 2]: CD-Roempp, Chemielexikon auf CD-ROM, 9. Aufl. Ver. 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [Ros 9]: A. Rosencwaig, Science 181, 657, 1973
- [Sch 1]: „Lexikon des Papiers“, Schneidersöhne, Karlsruhe, 1999
- [Sko 7]: Skoog, Leary, Hrsg, „Instrumentelle Analytik - Grundlagen, Geräte, Anwendungen“, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [Ull 3]: „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, Band 5, 4.Aufl., VCH, Weinheim, 1980

weiterführende Literatur zum Thema Papier:

- [Ban 15]: H. Bansa, „Wie lange hält Papier?“, „Das Papier“, 6, 229, 1989
- [Pet 16]: D.-E. Petersen, „Säurehaltige Papiere – Hintergründe und Perspektiven“, „Das Papier“, 6, 234, 1989
- [San 14]: W. Sandermann, „Die Kulturgeschichte des Papiers“, Springer-Verlag, 1988
- [Tro 13]: K. Trobas, „abc des Papiers - die Kunst, Papier zu machen“, Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz, 1982