

Water in papier

Norbert E. Ligterink

Vrije Universiteit, Amsterdam,

Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), Utrecht

In 1989 kwam ik voor het eerst in aanraking met het verkleuringsprobleem van de passe-partouts van het Gemeentearchief van Amsterdam. Ik was toen student natuurkunde en bekend met het onderzoek dat op de Koninklijke Bibliotheek gedaan werd aan de verbruining van boeken. Op de Koninklijke Bibliotheek heerste het idee dat deze verbruining veroorzaakt werd door water. Over het precieze mechanisme hoe water in papier deze vlekken kon veroorzaken tastte men in het duister. Ik hield mij bezig met het opstellen van een model voor water in papier, in de hoop dat meer kennis over het precieze gedrag van water in papier tot beter inzicht in de mogelijke mechanismen van verval zou geven. De verbruining van de passe-partouts van het Gemeentearchief paste binnen dat kader van dit onderzoek en zo ontstond de broodzak-theorie. In een afgesloten omgeving met papier, zoals de passe-partout dozen, zouden temperatuursveranderingen leiden tot het "condenseren" van water, zoals in een afgesloten plastic zak met een brood erin; als je de zak in de zon legt zie je water neerslaan op het plastic. Ik zal in wat meer detail de fysische aspecten van dat proces beschrijven.

Ik geloof dat fysische aspecten van conserveren onderschat zijn. Onderzoek beperkt zich vaak tot een analyse die leidt tot het vinden van de chemische stoffen die verantwoordelijk zijn voor het verval. Conserveren is het beheersen van de tijd. Het verschil tussen goed en slecht conserveren is dat of een voorwerp van waarde in 1000 jaar of in 10 jaar vergaat. Daarvoor zijn omstandigheden belangrijk. Het gaat er niet zozeer om welke reacties optreden, maar met welke snelheid, en wat deze reacties bevordert of afremt. Algemeen bekend is bijvoorbeeld de temperatuur-afhankelijkheid van verval; als de temperatuur 10 graden hoger is dan gaat het verval twee keer zo snel. Het desastreuze effect van licht, in het bijzonder UV-licht, is ook algemeen bekend. Beide effecten zijn relatief eenvoudig terug te leiden tot de processen die zich afspelen op een microscopische schaal. De invloed van een relatieve luchtvochtigheid is minder duidelijk, om over variaties in relatieve luchtvochtigheid en/of temperatuur in de tijd nog maar te zwijgen. De chemische processen van verval zijn complex. Er zijn veel reacties mogelijk. Analyse van de reagens en reactie-producten leiden niet vaak tot controleerbare verbeteringen van het conservingsproces. Conservering blijft een probleem omdat het jaren duurt voordat er veranderingen optreden en dan is het moeilijk een concrete oorzaak aan te wijzen. Ervaring kan ons niet veel helpen. Het verval dat we vandaag de dag zien kan het resultaat zijn van een gebeurtenis van generaties terug. Daarnaast zijn de merkbare gevolgen beperkt tot vlekken en het bros worden van papier. Het lijkt daarom wel alsof dat onderzoek automatisch het terrein is van wetenschap, waarin analyse-technieken en modellen inzicht verschaffen in de processen die het verval beheersen. Dat is niet helemaal waar, iedereen kan op een zinnige manier over conservering denken als men de analogie met voedsel legt. Voedsel bestaat uit gelijksoortige stoffen als papier en onze ogen en smaakpapillen zijn uitstekende meetinstrumenten. Het verval van voedsel gaat alleen veel sneller (natter en meer reagens) dan het verval van papier. Een appel verschrompelt binnen enkele weken op de fruitschaal maar is maanden houdbaar op de juiste plek; de chemie is niet

erg veranderd, maar de omstandigheden wel. Ik denk dat iedereen legio voorbeelden kan bedenken waarbij verschillende aspecten van die omstandigheden een rol spelen. De broodzak-theorie is één zo'n voorbeeld. Maar in dit geval zullen we preciezer moeten analyseren wat er gebeurt. In de passe-partouts is het effect van omstandigheden we heel stringent; in één stuk karton in één doos worden sommige stukken wel bruin en andere niet. Een model dat de doos als geheel beschrijft zal niet voldoen.

Natuurlijk kun je de nadruk leggen op verschillende aspecten van het verval-proces, maar ik denk dat water een centrale en meervoudige rol speelt in het verval. Hiervoor zijn meerdere argumenten. Ten eerste zit er in papier en karton een grote hoeveelheid water; in een dik boek zit onder normale omstandigheden al gauw een kopje water. Water is ook de transporteerder, het oplosmiddel, waarin de meeste reagens die het verval veroorzaken vervoerd worden. Ten derde heeft water een grote energie-capaciteit, temperatuursveranderingen kunnen via het water grote hoeveelheden energie in het papier achterlaten (hystereses-lus). Er spelen zich ook bijzondere processen (van verval) af op nat-droog grenslagen, daarover heeft Frank Ligterink gerapporteerd. In veel reacties is water nodig, of producten die uit water ontstaan (zoals waterstof-ionen). En als laatste speelt water ook een belangrijke rol bij de fysische aspecten van papier; natgeworden papier kan plotseling een veel opener structuur hebben dan voorheen. Het oppervlak dat kan reageren kan veel groter worden zijn door de veranderende fysische structuur en zo het verval versnellen.

Voor een watermolecuul is papier een aantrekkelijke gastheer. In papier zitten veel hydroxyl-groepen waaraan water zich kan binden met waterstofbruggen. In een thermodynamisch evenwicht heeft een vrij watermolecuul een zekere hoeveelheid energie. Een watermolecuul dat een gedeelte van de tijd aan papier gebonden zit kan met minder energie toe. De gebonden watermoleculen bevinden zich daardoor in een waterige fase. Deze fase wordt goed beschreven door de Langmuir-vergelijking voor het hechten van gasmoleculen aan een oppervlak (primair water). Deze toestand van papier met watermoleculen lijkt, voor andere watermoleculen in de gas-fase, als ijs-achtig. Deze andere moleculen, in de gas-fase, condenseren op deze ijs-achtige structuur zodat een thermisch evenwicht ontstaat (secundair water). Ik heb deze ingredienten tot een model kunnen verwerken dat een goede beschrijving geeft van de experimentele gegevens. Dit model verklaart ook waarom bij dezelfde relatieve luchtvochtigheid maar een hogere temperatuur er zich minder water in evenwicht in papier zit. De ijs-achtige fase heeft een kleinere latente energie dan de verdampingsenergie. Bij hogere temperaturen en dezelfde relatieve vochtigheid neemt de hoeveelheid water in de ijs-achtige fase af.

Met dit model kunnen we de passe-partout verkeuringen analyseren. Het probleem is nog steeds om de macroscopische eigenschappen zoals temperatuur, relatieve luchtvochtigheid en de hoeveelheid water te relateren aan de microscopische processen van verval. Op dit punt is de wetenschap nog niet zo ver ontwikkeld, reactie-kinematic is een moeilijk probleem en in dit geval is het nagenoeg onmogelijk om de reacties in de tijd te volgen. We maken hier de aanname dat reacties gunstig zijn onder niet-evenwichtssituaties.

We kunnen de niet-evenwichtssituaties in de dozen achterhalen. De dozen zijn jarenlang opgeslagen in een kamer met grote ramen, dat betekent dat tussen dag en nacht de temperatuur tien graden of meer kan verschillen. Als de temperatuur stijgt dan moet het karton zijn water kwijt, het papier gaat "zweten". De lucht kan slechts een kleine hoeveelheid water opnemen, dus zal de relatieve luchtvochtigheid stijgen tot zich in de doos

een evenwicht heeft ingesteld. Maar dit evenwicht is anders dan buiten de doos en er zal water uit de doos ontsnappen in de loop van de tijd. Het water moet naar buiten getransporteerd worden. Als in sommige gebieden dit transport makkelijker of moeilijker gaat, zoals bij holtes en tussen de verschillende platen karton, dan zal het water zich daar ophopen. Doordat de geometrie van de dozen, bij benadering, plat is is het transport hoofdzakelijk vanuit het midden loodrecht op de platen karton. Dit kan het schaduw-effect van de verkleuringen verklaren.

Als je met een precieze berekening dit proces wil voorspellen moet je een dynamische rol van water aannemen; door het transport van water ontstaan er niet alleen verschillen in waterdichtheid maar ook temperatuur-verschillen. Dit vraagt meer gegevens dan mij nu ter beschikking staan.

Globaal kun je stellen dat niet-evenwichtssituaties ontstaan doordat de veranderingen in één grootheid (in dit geval de temperatuur) niet onmiddellijk gevolgd wordt door dezelfde veranderingen in andere grootheden (relatieve vochtigheid en waterdichtheid). De grootste effecten worden bereikt als bijvoorbeeld de temperatuur periodiek met de dag varieert en het een kwart dag kost voor de relatieve luchtvochtigheid in de doos om een evenwicht te bereiken met de omstandigheden buiten. In die situatie is de hoeveelheid energie gedissipeert in de doos door de temperatuurwisselingen het grootst. In dat geval is een dichtere doos, maar ook een meer open doos, voordeliger! Er wordt dan minder energie gedissipeert. De vraag blijft of het grotere transport bij een open doos of de hogere relatieve luchtvochtigheid bij een dichtere doos niet meer schade veroorzaken.

Het blijkt dat de vorm van de absorptie/desorptie isothermen niet er gevoelig is voor de precieze parameters in het model, maar daarentegen de temperatuur-afhankelijkheid wél gevoelig is voor de precieze waarden. Het kan dus zijn dat sommige plekken in het papier een beetje verandert zijn en daardoor bij temperatuur-veranderingen gevoeliger zijn voor fysio-chemische processen.

Ik begrijp dat conservatoren minder geïnteresseerd zijn in vragen en meer in oplossingen. Maar aan de andere kant is het goed te realiseren dat als het precieze mechanisme van de verkleuringen bekend is er doelgerichte maatregelen genomen kunnen worden.

De onderzoeksvragen strekken zich uit over een heel groot domein, van microscopische processen en reactie-mechanismen tot verwarmingsinstallaties en klimaatbeheersing. Het grootste probleem is een zinnige karakterisering van de fysio-chemische structuur van papier. Als we een effectieve verbetering van het conserverings-proces willen bewerkstelligen zullen we het ontstaan van "beschadigde" plekken moeten kunnen "zien" op het moment dat het gebeurt en niet de afgeleide effecten zoals verkleuringen als maatstaf hoeven nemen. Dit vraagt om een analyse-techniek die alle facetten van een fysio-chemische karakterisering van papier in rekening neemt, omdat we op dit moment niet weten welke facetten wel en welke niet belangrijk zijn.