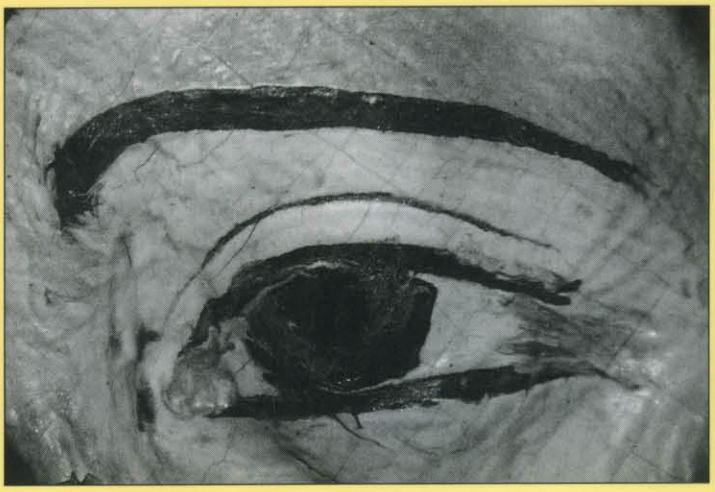
ZEITSCHRIFT FÜR

KUNSTTECHNOLOGIE UND KONSERVIERUNG

JAHRGANG 9/1995 HEFT 2



MIT DEN MITTEILUNGEN DES DEUTSCHEN RESTAURATORENVERBANDES
WERNERSCHE VERLAGSGESELLSCHAFT · WORMS AM RHEIN

Hans Michael Hangleiter – Elisabeth Jägers – Erhard Jägers

Flüchtige Bindemittel

Teil I: Anwendungen

Reversibilität ist ein Begriff mit magischem Klang im Bereich moderner Konservierungspraxis.

Reversibilität bedeutet zunächst wohl die Umkehrbarkeit von Maßnahmen, Prozessen und Eingriffen an einem Objekt. Daß ein einmal durchgeführter Eingriff nicht mehr ungeschehen gemacht werden kann muß nicht weiter betont werden. Es sind vielmehr die durch einen Eingriff verursachten Veränderungen an der ursprünglichen Struktur des Objekts die beschränkt werden können.

Im folgenden sollen Eingriffe beschrieben werden, bei denen Stoffe in ein Gefüge eingebracht werden, von dort jedoch auch wieder verschwinden, ohne daß das Gefüge dadurch verändert wurde.

In dieser ersten Publikation wird der Schwerpunkt auf die Beschreibung der Verfahren und der eingesetzten Materialien gelegt. Weitere Einsatzmöglichkeiten und detaillierte Untersuchungen an behandelten Objekten werden zur Veröffentlichung vorbereitet.

Es soll hier jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß wie bei jeder Konzeptentwicklung üblich, Materialverträglichkeiten in jedem Fall überprüft werden müssen.

Die grundsätzliche Überlegung beruht auf der Idee, empfindliche Objekte vorübergehend zu verfestigen oder mit einem versiegelnden Überzug gegen äußere Einflüsse zu schützen und dabei mit Stoffen zu arbeiten, die bei einer bestimmten Temperatur als Feststoff vorliegen, gleichzeitig jedoch einen genügend hohen Dampfdruck besitzen, um zu verdunsten.

Gleichzeitig sollten sie folgende Eigenschaften besitzen:

- schmelzbar bei einer Temperatur von unter 65°C
- nicht mit Wasser mischbar
- löslich in den üblichen Lösungsmitteln
- ungiftig und umweltverträglich

Tatsächlich besitzt eine ganze Reihe von Stoffen diese physikalischen Eigenschaften.

Im Laufe der letzten zwei Jahre wurde eine große Zahl dieser Stoffe auf eine Einsetzbarkeit im Bereich der Konservierung getestet. Von allen diesen wurden drei Substanzen für die weitere Arbeit ausgewählt.

1. Cyclododekan Schmelzpunkt ca. 60°C
2. Menthol (D, L) Schmelzpunkt ca. 31-35°C
3. Tricyclen-Camphen (technisches Gemisch) Schmelzpunkt ca. 35°C

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe werden ausführlich im zweiten Teil dieser Arbeit behandelt.

Beim Einsatz für restauratorische Zwecke ist vor allem die Flüchtigkeit von großer Bedeutung. In einem praktischen Versuch läßt sich der Grad der Flüchtigkeit auf einfache Weise abschätzen:

Es ist der Verlust an Schichtstärke innerhalb von 24 Std. unter »Normalbedingungen« Dabei wird von einer einseitigen Verdampfung der Schicht ausgegangen.

- Bei Cyclododekan entspricht dies ca. 0,03 mm in 24 Std.
- Bei Mentholentspricht dies ca. 0,04 mm in 24 Std.
- Bei Tricyclen - Camphen entspricht dies ca. 0,4 mm in 24 Std.

Dies bedeutet, daß eine Schichtstärke von ca. 1mm Cyclododekan bei ausschließlich einseitiger Verdunstung nach ca. 33 Tagen vollständig verschwunden ist. Bei Tricyclen-Camphen-Gemisch ist dies bereits nach ein paar Stunden der Fall.

Beispiele für die Anwendung der Flüchtigen Bindemittel:

Verfestigung von Materialien

Transportsicherungen

Gerade bei Transportsicherungen geht es darum, daß die zur Sicherung eingesetzten Materialien nur vorübergehend wirksam sind und die Objekte nach dem Transport keinerlei Veränderung erfahren haben.

Japanpapierkaschierungen

Die für Restauratoren klassische Methode der Japanpapierkaschierung gefährdeter Mal- und Grundierungsschichten an Tafelbildern und polychromen Skulpturen läßt sich in gleicher Weise auch mit fB (flüchtige Bindemittel) unter der Voraussetzung durchführen, daß die Materialverträglichkeit gewährlei-

stet ist. Da die oben beschriebenen Materialien neben den Schmelzpunkten und der Verdunstungszeit auch in der Art ihrer Filmbildung verschiedene Eigenschaften haben, muß das zu verwendende Material sogfältig ausgewählt werden.

So eignet sich Menthol aufgrund seines besseren Klebevermögens besonders für Kaschierungen.

Wichtig ist weiterhin, für welchen Zeitraum die Kaschierung geplant wird. Dabei ist die Schichtstärke der Kaschierung einerseits und andererseits die Verdunstungszeit des verwendeten Materials entscheidend. Zum Beispiel würde bei der Verwendung von Menthol die Schichtstärke von ca. 500µ ausreichen um eine Stabilität von zwei Wochen zu gewährleisten. Bei der Verwendung von Tricyclen-Camphen Gemisch wäre für den gleichen Zeitraum eine Schichtstärke von 6,6 cm erforderlich.

Die Vorgehensweise ist vergleichbar mit einer Wachskaschierung: Zunächst wird von Menthol eine gesättigte Lösung in Pentan hergestellt. Diese Lösung kann nun entweder direkt auf die Malschichtoberfläche aufgestrichen werden und in einem zweiten Schritt wird Japanpapier aufgelegt und wiederum mit der Menthollösung in Pentan bestrichen. Eine Trocknungszeit von ca. einer Stunde ist unbedingt einzuhalten. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, mit Menthol getränkte Japanpapiere mit dem Heizspachtel direkt aufzubügeln.

Auf porösen Untergründen haben sich folgende vorgehensweisen bewährt: Auf die betreffenden Bereiche wird eine dichte Zwischenschicht aus Cylododekan bzw. Menthol als Schmelze aufgesprüht. Darüber kann dann mit Japanpapier und Acryldispersion kaschiert werden. Entfernt wird die Kaschierung durch einfaches Abziehen der Acryl-Japanpapierschicht und Verdunsten der Zwischenschicht. In empfindlicheren Bereichen kann auch die Zwischenschicht mit aromatenfreiem Benzin gelöst werden.

Kurzzeitig wirksame Kaschierungen (für wenige Stunden) lassen sich mit dem technischen Gemisch Tricyclen-Camphen folgendermaßen herstellen: Die Schmelze wird auf den betreffenden Bereich aufgestrichen. In einer zweiten Lage wird eine Armierung aus Glasfasergewebe oder Mull aufgebracht und mit der Schmelze bestrichen. Diese Art der Kaschierung bleibt gut verformbar.

Weitere Möglichkeiten für die Transportsicherung ist die Vorfestigung in Art und Technik der Wachsfestigung von lokkeren Mal- und Grundierschichten.

Durchfestigungen – Volltränkungen

Eine Transportsicherung für besonders empfindliche oder bereits geschädigte Objekte kann mit Hilfe einer Tränkung hergestellt werden.

(Hier ist vor allem an Archäologische Grabungsfunde etc. gedacht). Zunächst muß entschieden werden, ob mit einer Lösung oder mit der Schmelze gearbeitet werden sollte.

Nach meinen Erfahrungen kommen für die Durchfestigung als Transportsicherung nur sehr schnell verdunstende Materialien wie Tricyclen-Camphengemisch in Frage. Es würden sonst zu lange Wartezeiten bis zur vollständigen Verdunstung auftreten.

Eine technisch verhältnismäßig einfache Methode, den Verdunstungsprozess zu verlangsamen besteht darin, das Objekt in einem Polyäthylenbeutel aufzubewahren. Die Verdunstungszeit kann dabei bis auf das zwanzigfache verlängert werden. Denkbar wäre sogar eine unbeschränkte Lagerfähigkeit durch entsprechende Verpackung. Wichtig ist in jedem Fall einer Durchfestigung die abschließende Herstellung einer möglichst dicken Schicht von fB auf der Oberfläche.

Zur Vorgehensweise: Das Objekt wird mit einer gesättigten Lösung von Tricyclen in Pentan eingelassen. Soweit die Situation dies erlaubt, wird das Objekt übergossen, oder gar in die Lösung getaucht. Nach dem Einlassen sollte bis zum Verdunsten des Lösungsmittels gewartet werden, bevor das Objekt in einem Polyäthylenbeutel aufbewahrt werden kann.

Probeentnahmen

Die Probeentnahme zur Durchführung von naturwissenschaftlichen Untersuchungen wird besonders bei empfindlichen Materialien dadurch erleichtert, daß ein Zerbröckeln durch die vorhergehende Verfestigung verhindert wird. Auch hier kommen lediglich sehr schnell verdunstende Materialien wie Tricyclen Camphen Gemisch in Frage.

Zur Vorgehensweise: Ein stark versalzener, nur noch schwach gebundener Putzmörtel soll entnommen werden. Auch dazu wird der Entnahmebereich mit einer gesättigten Lösung von Tricyclen in Pentan eingelassen. Nach dem Einlassen sollte bis zum Verdunsten des Lösungsmittels gewartet werden.

Eine andere Methode, bei der auf die Trocknungszeiten verzichtet werden kann ist das Arbeiten mit der Schmelze. In diesem Fall muß jedoch der Bereich, der mit der Schmelze eingelassen werden soll mit einem Infrarotstrahler auf eine Temperatur von ca. 40°C erwärmt werden. Die Schmelze dringt aufgrund ihrer geringen Viskosität sehr gut ein und erstarrt nach dem Erkalten zu einer wachsartigen Masse.

Verfestigungen

Große Bedeutung haben die fB zur Verfestigung von fragilen Objekten während der Dauer von mechanischen Eingriffen.

Mechanische Eingriffe:

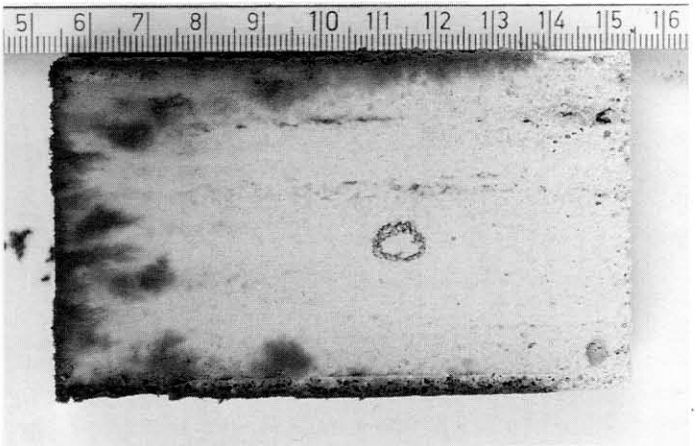
An abgenommenen Wandmalereien sollen die noch Vorhandenen Putzmörtel auf den Rückseiten bis auf eine festgelegte Schichtstärke reduziert werden.

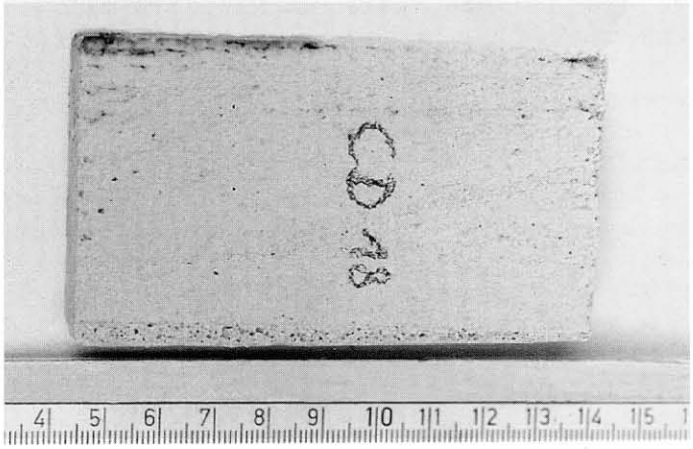
Zur Vorgehensweise:

Die Mörtelrückseite wird mit einer gesättigten Lösung von Menthol in Pentan eingestrichen. Dieser Vorgang kann (nach einer Zwischentrocknungszeit von ca. einer Stunde) soweit notwendig mehrfach wiederholt werden.

Ultraschallreinigungen oder Pulverstrahlverfahren

Harte Übermalungs- oder Sinterschichten auf schwach gebundenem Kalkmörtel können mit Hilfe des Pulverstrahlverfahrens ausgedünnt werden. In diesem Fall soll der schwach gebundene Kalkmörtel vorübergehend verfestigt werden, um





Um die vorübergehende Hydrophobierung von porösen Untergründen zu zeigen, wurden Ytong-Prismen beschichtet und für ca. 15 Minuten in eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat getaucht und in Längsrichtung durchgesägt. Die Eintauchtiefe betrug ca. 5 cm.:

1 *oben links:* Schnitt durch ein unbehandeltes Prisma nach dem Eintauchen.

2 *oben rechts:* Schnitt durch ein behandeltes Prisma nach dem Eintauchen . Die Oberfläche des Prismas wurde mit einer gesättigten Lösung von Cyclododekan in Pentan eingestrichen. Nach ca. zwei Tagen wurde eine Fläche mit Isopropanol abgewaschen, sodaß optisch keine Versiegelung auf der Fläche mehr zu erkennen war. Nach dem Abtrocknen des Lösungsmittels wurde in die Kaliumpertnanganatlösung eingetaucht. Der dunkle Streifen auf einer Seite des Prismas zeigt die abgewaschene Fläche mit eingedrungenem Farbstoff. Die Versiegelung hatte den weiter im Inneren liegenden Bereich ausreichend geschützt, während die unmittelbare Oberfläche benetzt werden konnte.

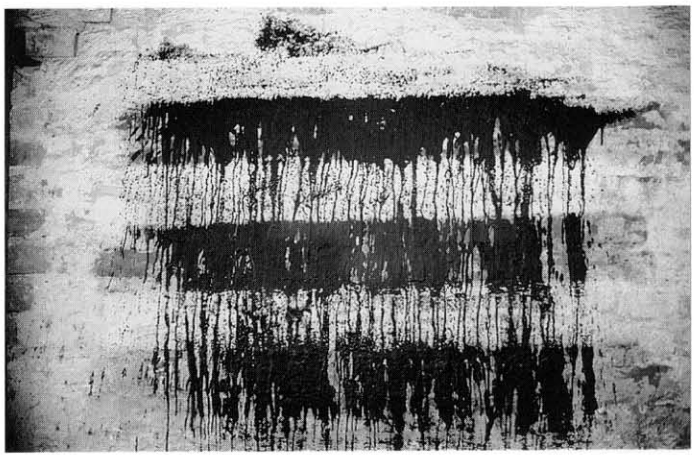
während der Reinigung ein Durchbrechen der Mörteloberfläche zu verhindern. Da in diesem Fall eine über mehrere Stunden (möglicherweise auch Tage) anhaltende Festigkeit im Schichtstärkebereich von ca. 10µ, erwartet werden muß, wird Cyclododekan als Festigungsmittel gewählt.
Zur Vorgehensweise:
Die Schmelze wird mit einer Heißspritzpistole bei einer Temperatur von ca. 60°C auf die betreffende Fläche aufgespritzt. Dabei bildet sich ein wachsartiger Belag auf der Oberfläche, der in einem zweiten Arbeitsgang mit Infrarotlampe oder Heizspachtel aufgeschmolzen wird. Dabei muß darauf geachtet werden, daß das Material vollständig vom Untergrund aufgenommen wird. Notfalls werden Rückstände mit Siedegrenzbenzin von der Oberfläche abgenommen.

Bindemittel für Dichtungsmassen und Stützmörtel
Vorübergehende Abdichtung von Rissen, Löchern oder Fugen hat im Zusammenhang mit dem Einsatz von Festigungsmitteln oder Injektionsmassen im Wandmalereibereich oder auch in der Steinkonservierung eine große Bedeutung. Wichtiges Ziel ist in diesem Zusammenhang, die Dichtungsmasse wieder restlos entfernen zu können, ohne dabei die originale Umgebung zu beschädigen oder zu verändern.

Dichtungsmassen
Die Herstellung einer Dichtungsmasse hängt natürlich in erster Hinsicht von der Aufgabenstellung ab. Eine abdichtende Mörtelmasse, die in der Lage sein soll, Risse von mehreren Zentimetern Breite zu schließen, und zusätzlich Druck von mehreren bar standzuhalten muß anders konzipiert werden, als eine Dichtungsmasse die diese Aufgabe im Haarrissbereich zu erfüllen hat.

Grundsätzlich kann lediglich im Bereich von Haarrissen mit der Schmelze von fB gearbeitet werden. Alle weiteren Öffnungen erfordern einen Zuschlag zum Bindemittel.

Die oben beschriebenen fB haben sowohl als Schmelze, als auch als gesättigte Lösung eine derart niedrige Viskosität, daß in der Mischung mit Füllstoffen eine Phasentrennung stattfindet. Die einfachste Möglichkeit, die Viskosität zu erhöhen besteht im Zusatz von hochdisperser Kieselsäure (Aerosil, HDK oder Cabosil).



3 Die Abbildung zeigt ein Musterfeld zur Versiegelung von Oberflächen. Um die Auswirkung von Zementsuspension auf geschützen und ungeschützten Oberflächen zu zeigen, wurden übereinanderliegende Streifen abwechselnd mit einer Schmelze aus Cyclododekan beschichtet. Anschließend wurde die Versuchsfläche mit Zement begossen. Die dunklen Streifen zeigen die unbehandelten Flächen, während der Zement von den behandelten Flächen abperlt. Nach dem Verdunsten des Cyclododekans fällt der Zement von den behandelten Flächen wieder ab.

Günstig für die Herstellung von Mörtelmassen wirkt sich auch die durch den Zusatz von HDK entstandene Tixotropie aus.

Wie bei den bereits beschriebenen Beispielen sollte zunächst eine Planung zur Mindeststandzeit der Abdichtung stattfinden. Für restauratorische Arbeiten ist dies sicher nicht sehr viel mehr als die Standzeit oder Abbindezeit des Festigungsmittels bzw. des Injektionsmörtels. Für derart kurze Standzeiten ist ein rasch verdampfendes fB wie Tricyclen-Camphengemisch gut geeignet.

Bei Abdichtungsmaßnahmen an großen Wandflächen, wie sie bei Mauerwerksverpressungen notwendig sind, sollte ein langsamverdunstendes Bindemittel wie Cyclododekan verwendet werden. Sollten die Abdichtungen vor dem endgültigen Verdunsten des fB wieder abgenommen werden müssen, lassen sich die Dichtungsmassen sehr leicht mit Testbenzin entfernen.

Versiegelung von Oberflächen

Der oft notwendige Schutz von empfindlichen Oberflächen soll und darf in den meisten Fällen nicht dauerhaft sein. Er soll sich vor allem auf die Zeitspanne unmittelbar während eines Eingriffs beshränken.

Hydrophobierungen

Chemische Reinigungsverfahren bilden neben den oben bereits erwähnten mechanischen Verfahren einen der häufigsten Eingriffe an porösen Untergründen wie Putzmörteln und Natursteinen. Die während dieser Maßnahmen durch das Wasser ins Gefüge eingebrachten löslichen Stoffe bilden ein enormes Gefährdungspotential. Vorübergehende, flüchtige Versiegelungen der betreffenden Untergründe können die Gefahren durch derartige Reinigungsverfahren erheblich vermindern.

Das angstrebte Ziel der vorübergehenden Versiegelung ist es, die Oberfläche des Objekts (ca. 200 bis 300µ Schichtstärke) gegenüber den wässrigen Lösungen offen zu halten, während die unmittelbar unter der Oberfläche liegenden Bereiche wasserfest versiegelt werden.

Zur Vorgehensweise:

Da in diesem Fall größter Wert auf gleichbleibende Schichtstärken gelegt wird, sind die langsam verdunstenden Materialien vorzuziehen. Die Oberfläche der Wandmalerei oder des Natursteins wird mit einer gesättigten Lösung von Cyclododekan in Pentan eingestrichen. Dieser Vorgang muß in vielen Fallen solange wiederholt werden, bis ein Wassertropfen eben von der Oberfläche abperlt. (Abb. 1 und 2)

Schutzüberzüge

Häufig werden empfindliche Oberflächen durch Baumaßnahmen gefährdet (statische Sicherungen, Verpressungen Vernadelungen etc.). Überzüge mit fB bieten einen Schutz vor Verschmutzungen aller Art, (wie Farben, Spritznebel, Mörtel oder Zementschleier etc.) ohne daß ein Abkleben erforderlich wird.

Schutzüberzüge können aus allen drei Materialien bestehen. Die Auswahl ergibt sich aus den Anforderungen wie bereits beschrieben. Die Verarbeitung erfolgt als Schmelze mit Hilfe eines Heißspritzgeräts (Abb. 3.)

Teil II: Materialien und Materialeigenschaften

Die Hauptforderungen, die an Substanzen für das im Teil I beschriebene Verfahren zur temporären Verfestigung oder Versiegelung – verabredungsgemäß flüchtige Bindemittel genannt – gestellt werden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Substanzen müssen bei Raumtemperatur Feststoffe sein.
- Sie müssen eine deutliche Flüchtigkeit bzw. einen hohen Dampfdruck besitzen und in angemessener Zeit rückstandsfrei verdunsten.
- Sie müssen hydrophob, d.h. wasserabweisend bzw. nicht wassermischbar sein.
- Sie müssen als Schmelze oder als Lösung in Lösungsmitteln applizierbar sein.
- Sie müssen grundsätzlich materialverträglich sein.
- Sie müssen ungiftig und umweltverträglich sein.

Diese Kriterien werden von einer Reihe von unpolaren organischen Verbindungen vornehmlich aus der Stoffklasse der cyclischen Kohlenwasserstoffe erfüllt. Zu ihnen gehören die hier vorgestellten Stoffe Cyclododecan ($C_{12}H_{24}$), Camphen und Tricyclen (beide $C_{10}H_{16}$) sowie – mit einigen Einschränkungen – Menthol ($C_{10}H_{20}O$). Diese Substanzen zeichnen sich durch eine bei Raumtemperatur wachsartig feste, klebfreie bzw. schwach klebende Konsistenz aus, sie besitzen einen Schmelzpunkt von ca. 35-65°C und einen Siedepunkt zwischen 150 und 230°C. Ihre hervorstechende Eigenschaft ist ihre deutliche Flüchtigkeit bzw. ihre Fähigkeit, aus dem festen Zustand direkt d.h. unter Umgehung des flüssigen Zustands in den gasförmigen überzugehen, eine Eigenschaft, die man mit einer Sublimation unter Atmosphärendruck gleichsetzen kann[2].

Flüchtigkeit und Dampfdruck

Die Verdunstungsgeschwindigkeit eines Stoffs, d.h. seine Flüchtigkeit unterhalb seiner Siedetemperatur, ist keine ohne weiteres meßbare oder theoretisch berechenbare Stoffkonstante, sie hängt von einer Reihe von sich z.T. widersprechenden Faktoren wie z.B. dem Dampfdruck und der Verdampfungswärme des verdunstenden Stoffs, den äußeren Bedingungen – Luftfeuchtigkeit, Ventilation etc. – sowie den Wechselwirkungen mit dem durchtränkten Gefüge ab, sie läßt sich nicht aus der Siedetemperatur ableiten[3].

Jeder feste oder flüssige Stoff entlässt einzelne Moleküle aus dem Molekülverbund in den Gasraum, es stellt sich – in Abhängigkeit von der Temperatur – ein Gleichgewicht ein. Der Druck, den die mit dem festen oder flüssigen Stoff in einem Gleichgewicht stehende gasförmige Phase auf die Wendungen eines abgeschlossenen System ausübt, wird als der Dampfdruck eines Stoffs definiert. Der Dampfdruck ist eine spezifische Stoffeigenschaft und ist ausschließlich von der Temperatur abhängig. Verkleinert (z.B. durch Abdecken der Oberfläche mit Folien) oder vergrößert man den Raum, den der Dampf zur Verfügung hat (z.B. durch Ventilation), verändert sich der Dampfdruck bei einer gegeben Temperatur nicht, vielmehr werden entweder Moleküle aus der Gasphase wieder in die feste oder flüssige Phase zurückgeführt (bei Verkleinerung des Raums) oder es werden weitere Moleküle in den Dampfraum überführt. Gleiches gilt für ein Abkühlen oder ein Erwärmen des Systems.

Das Gleichgewicht und damit der Dampfdruck wird bestimmt durch die Molekülzusammensetzung und durch die Summe der zwischemnolekularen Anziehungskräfte,die von den Molekülen ausgehen können, sie bestimmen die Verdampfungswäme eines Stoffs. Stoffe mit einer unpolaren Struktur,wie die Kohlenwasserstoffe haben bei entsprechender Molekülgröße einen höheren Dampfdruck und damit eine höhere Verdunstungsgeschwindigkeit, als Stoffe mit polaren Strukturen.

Die oben beschriebenen Zusammenhänge sind uns für die in der Restaurierung üblicherweise eingesetzten organischen Lösungsmittel geläufig, sie gelten aber gleichermaßen auch für feste Stoffe. Auch feste Stoffe können verdunsten, wenn sie einen entsprechend hohen Dampfdruck besitzen. Naturgemäß wird die Verdunstungsgeschwindigkeit der festen Stoffe wesentlich geringer sein, sie kann aber wie oben beschrieben durch Erwärrnung oder durch Ventilation bzw. durch Abdekkung kontrolliert beeinflußt werden. Dies ist für den Einsatz der flüchtigen Bindemittel in den verschiedenen Anwendungsgebieten von mitentscheidender Bedeutung.

Bei den bisher beschriebenen Verdunstungsprozeßen wurden mögliche Wechselwirkungen mit dem durchtränkten Gefüge nicht berücksichtigt. Nach den Untersuchungen von C.M. Hansen[4] läßt sich ein Verdunstungsprozeß (von Lösungsmitteln) in zwei Phasen zerlegen: Die Phase 1 wird bestimmt durch die »normalen« Verdunstungsfaktoren: Abhängigkeit vom Dampfdruck, Verdampfungswärme, Temperatur und Druck, die Phase 2 wird bestimmt durch mögliche Wechselwirkungen mit dem Untergrund, die Retention. Die Retention kann für die Verdunstungszeit eines Stoffs entscheidend sein, u.U. kann der Stoff über Jahre im porösen Gefüge verbleiben. Betrachtet man aber die Verdunstung eines Lösungsmittel oder eines flüchtigen Bindemittels aus einem polaren Gefüge, wie es eine Wandmalereien oder eine Putzschicht darstellt, so besteht die Gefahr der längeren Retention vor allem bei Stoffen höheren Polarität, nicht aber bei unpolaren Kohlenwasserstoffen, wie sie hier zum Einsatz kommen. Eine längere Retention mit möglicherweise negativen Folgen – z.B. eine andauernde Hydrophobierung – sollte deshalb bei den hier beschriebenen flüchtigen Bindemitteln auszuschließen sein.

Ein vollständiges Abdampfen eines flüchtigen Stoffs ist nur dann gewährleistet, wenn er frei von Verunreinigungen ist. Aus diesem Grund ist unbedingt darauf zu achten, daß nur Verbindungen hoher Reinheit zum Einsatz kommen. Sollen Verbindungen zum Einsatz kommen, die sich unter ungünstigen Bedingungen verändern können und somit die Gefahr der Bildung von Rückständen d.h. schwer flüchtigen Verbindungen besteht, dürfen diese nur in stabilisierter Form, z.B. mit Antioxidantien versehen, eingesetzt werden. Dieses könnte eventuell für den Einsatz von Camphen oder Menthol gelten, die beide aufgrund ihrer physikalischer Eigenschaften für dieses Verfahren ideal zu sein scheinen, gleichzeitig aber eine gewisse, in ihrer Molekülstruktur begründete Reaktivität, Säure- bzw. Oxidationsempfindlichkeit, zeigen können (vgl. Beschreibung der Substanzen im Anhang).

Löslichkeit der flüchtigen Bindemittel

Die flüchtigen Bindemittel sind in unpolaren Lösungsmittel wie gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, in halogenierten Kohlenwasserstoffen und Ether löslich. Mit Lösungsmitteln mittlerer Polarität wie Estern zeigt sich eine geringe Löslichkeit. Nahezu unlöslich sind sie in Ethanol und Aceton. Mit Wasser sind sie nicht mischbar. Die Unempfindlichkeit der flüchtigen Bindemittel sowohl gegen Wasser als auch gegen polare Lösungsmittel ermöglicht einen breiten Anwendungsbereich von der Reingung mit wäßrigen und nicht wäßrigen Systemen bis zu Konservierungsmaßnahmen mit den unterschiedlichen Festigungssystemen. (vgl.Teil I)

Applikationsmöglichkeiten – Schmelze oder Lösung

Die flüchtigen Bindemittel werden in geschmolzener Form, in der Regel auf den vorgewärmten Untergrund oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel auf- bzw. eingebracht.

Bei einer Reihe von Anwendungen dieses Verfahrens, wie bei einer Kaschierung, Transportsicherung etc., wird man die flüchtigen Bindemittel sicherheitshalber in einem Überschuß auftragen, hierfür bietet sich die Applikation in einer Schmelze an. In anderen Fällen, z.B. bei der Reinigung wasserempfindlicher Oberflächen oder einer partiellen Reinigung, ist das Bindemittel sehr gezielt einzubringen und in seiner Verdunstungsgeschwindigkeit kontrolliert zu steuern. Dabei wird man die flüchtigen Bindemittel in gelöster Form einsetzen, da sie so in gleichmäßiger Schichtstärke aufzutragen sind.

Das Eindringvermögen der Bindemittel-Schmelze ist stark abhängig von der Umgebungstemperatur: nur bei vorgewärmtem Untergrund kann das flüchtige Bindemittel ausreichend tief eindringen. Die Viskosität der Schmelze ist bei den flüchtigen Bindemitteln sehr gering, so daß sie in den meisten Fällen gut penetrieren können, eine Migration wird in der Regel nicht stattfinden, wenn die behandelte Fläche schnell abkühlt und das Bindemittel erstarrt. Es sollte darauf geachtet werden, die Bindemittel nicht zu stark zu erhitzen, da sonst die Gefahr von Materialveränderungen besteht, ganz abgesehen von der nicht unerheblichen Brennbarkeit einiger Substanzen (s.u.). Das Eindringvermögen der Bindemittel- Lösung wird durch die Eigenschaften des Lösungsmittels sowie durch die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung beeinflusst.

Grundsätzlich ist die strukturelle Durchdringung problematisch, weil die flüchtigen Bindemittel ebenso wie ihre Lösungsmittel aufgrund ihrer unpolaren Molekülstruktur nur eine niedrige Oberflächenspannung besitzen, die Eindringtiefe ist aber umso größer, je höher die Oberflächenspannung ist. Gegebenenfalls ist das von Domaslowski beschriebene Verfahren zur strukturellen Verfestigung mit Hilfe von Lösungsmittel-Gemischen mit einem schnell flüchtigen »guten« und einem langsam flüchtigen »schlechten« Lösungsmittel auch hier erfolgreich einsetzbar[5]. Werden z.B. nur oberflächennahe Tränkungen verlangt, also eine Migration der Bindemittel an die Oberfläche gewünscht, kann ein stark flüchtiges Lösungsmittel, wie z. B. Pentan, ohne weiteres eingesetzt werden.

Filmbildung

Von Bedeutung für den Erfolg des Verfahrens ist, daß die flüchtigen Bindemittel in geeigneter Weise beim Abkühlen unter den Schmelzpunkt oder nach Verdampfen eines Lösemittels einen festen Film ausbilden. Entscheidend ist die Art der Filmbildung: nur Substanzen, die einen möglichst dichten Film bilden können die Oberfläche so abschließen, daß die Applikation von z.B. wässrigen Medien möglich ist und kein Eindringen in die versiegelten Partien erfolgt. Bildet die Substanz eine aus vielen separaten Einzelkristallen bestehende Schicht, z.B. bei der Verwendung nicht geeigneter Lösungsmittel oder zu stark verdünnter Lösungen, so ist diese ungeeignet.

Toxizität und Umweltverträglichkeit

Die flüchtigen Bindemittel sollen möglichst keine oder nur geringe toxische Wirkung besitzen, so daß ein problemloser Einsatz sichergestellt werden kann. Bei der Auswahl der für den Einsatz in diesem Verfahren getesteten Substanzen wurde streng darauf geachtet, daß von ihnen – bei sachgemäßem Umgang – keine Gefahren für die Gesundheit und für die Umwelt ausgehen.

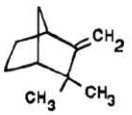
Bei den flüchtigen Bindemitteln und vor allem bei den niedrig siedenden organischen Lösungsmittel besteht das Problem der hohen Brennbarkeit bzw. Explosionsgefahr in abgeschlossenen nicht ausreichend gelüfteten Räumen. Da hier immer besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig sind, sind z.Zt. Versuche mit anderen nicht brennbaren aber umweltverträglichen Lösungsmitteln in Arbeit.

Es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß sich die bisher beschriebenen Anwendungen des Verfahrens auf Bereiche der Konservierung konzentrieren, bei denen Wechselwirkungen mit den unpolaren organischen Bindemitteln nicht zu erwarten sind. Sollten jedoch Oberflächen mit den extrem lösungsmittelempfindlichen Farbschichten, Überzügen oder Verklebungen bearbeitet werden, sind vorher unbedingt Verträglichkeitstests durchzuführen. Dies gilt insbesondere für die Anwendung des Verfahrens bei Gemälden, gefaßten Skulpturen, polierten Möbeloberflächen etc.. Auch für diese Bereiche sind zahlreiche Anwendungen vorgeschlagen, sie werden z.Z. ebenso wie Anwendungsbeispiele aus dem Bereich der Papier- und Textilrestaurierung oder der Restaurierung von Glas und Metall intensiv bearbeitet und für eine Publikation vorbereitet.

Beschreibung der einzelnen Produkte

Aus der Reihe der geeigneten und bis zu diesem Zeitpunkt getesteten Verbindungen sollen an dieser Stelle einige ausgewählte Substanzen beschrieben werden. Im Rahmen der Entwicklung dieses Systems werden weitere Stoffe, vor allem für besondere Anwendungen, erprobt. Von den hier vorgestellten Substanzen gehören zwei zur Gruppe der sehr leicht flüchtigen Stoffe (Camphen und Tricyclen) und sind somit für kurzfristige Verfestigungen besonders geeignet, während die beiden anderen Stoffe (Cyclododecan und Menthol) eine geringere Verdunstungsgeschwindigkeit besitzen und somit für längere Verfestigungen oder Hydrophobierungen geeignet sind.

Camphen (2,2-Dimethyl-3-methylen-norbornan)

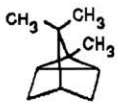


Die Substanz gehört zur Verbindungsklasse der Terpene und kommt in der Natur in ätherischen Ölen aus verschiedenen Kiefernarten als optisch aktive Verbindung vor. Sie wird jedoch auch großtechnisch als Zwischenprodukt für die Synthese zahlreicher Verbindungen hergestellt und fällt dann als Racemat an. Die racemische Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 45-46°C und einen Siedepunkt von 156-160°C. Sie ist in Wasser nahezu unlöslich (4,2 mg/l), in Alkoholen wenig löslich und in Ethem, gesättigten oder halogenierten Kohlenwasserstoffen gut löslich.
Der Dampfdruck beträgt 3,5 mbar bei 20°C und 21,5 mbar bei 50°C.

Das Camphenmolekül besitzt eine exocyclische Doppelbindung, die eine gewisse Empfindlichkeit gegen Oxidation besitzt. Gerade bei diesem, nach seinen oben beschriebenen physikalischen Daten ideal anwendbaren Stoff, ist die Qualität des eingesetzten Produktes bereits bei der Herstellung besonders wichtig. Es empfiehlt sich deshalb nur Produkte zur Anwendung zu bringen, die mit einem Antioxidans stabilisiert sind.

Camphen gehört zu den entzündlichen festen Stoffen, es ist daher wichtig, Zündquellen bei der Anwendung fernzuhalten. Bei direktem Kontakt wirkt Camphen reizend auf die Augen; es hat eine sehr geringe orale und dermale Toxizität (5000 mg/kg bzw. 2500 mg/kg) und ist als nicht umweltschädigend eingestuft.

Tricyclen (1,7,7-Trimethyl-2,6-cyclo-norbornan)



Dieses Produkt hat sehr ähnliche Eigenschaften wie Camphen, besitzt allerdings keine exocyclische Doppelbindung und ist daher stabiler. Es kommt in der Natur in Nadelholzölen vor. Tricyclen hat einen Schmelzpunkt von 64-66°C und einen Siedepunkt von 152-154°C. Es ist eine farblose, bei Raumtemperatur wachsartige Substanz mit ähnlichen Lösungseigenschaften wie Camphen. Limitierend für einen Einsatz an großflächigen Objekten ist z.Zt. noch der Preis und die Verfügbarkeit des Produktes.

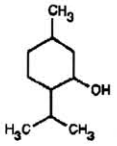
Technisches Camphen-Tricyclen-Gemisch

Beim technischen Herstellungsprozess für Camphen fällt ein Camphen-Tricyclen-Gemisch an, welches ebenfalls für die oben beschriebenen Anwendungen ideale Eigenschaften besitzt. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches, in dem Camphen und Tricyclen annähernd in gleichen Anteilen enthalten ist, liegt bei 35°C und somit etwas niedriger als bei den einzelnen Substanzen, die Flüchtigkeit ist leicht erhöht. Durch Stabilisierung mit geringen Mengen eines Antioxidans (z.B. 25ppm tert. Butylhydrochinon) wird eine sehr gute Stabilität erreicht.

Cyclododecan

Cyclododecan gehört zur Klasse der gesättigten, alicyclischen Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen haben je nach Ringgröße eine unterschiedliche Stabilität. Dies liegt an der unterschiedlichen Spannung der jeweiligen Ringsysteme, die einerseits durch eine Veränderung des »normalen« Tetraederwinkels von 109°, andererseits durch die Wechselwirkung der im Ring sich annähernden Wasserstoffreste zu erklären ist. Besonders stabil d.h. wenig Spannung haben Cyclohexan und die cyclischen Kohlenwasserstoffe ab C12. Somit gehört das Cyclododecan zu den stabilsten Vertretern dieser Klasse, und ist in seiner Reaktionsträgkeit mit den gesättigten offenkettigen Kohlenwasserstoffen vergleichbar. Cyclododecan hat einen Schmelzpunkt von 58-61°C und einen Siedepunkt von 243°C. Der Flammpunkt liegt bei 98°C die Zündtemperatur beträgt 265°C. Der Dampfdruck (20°C) beträgt ca. 0,1hPa.

Menthol, (Menthanol-3), 1-Methyl-4-isopropyl-Cyclohexanol-(3)



Menthol kommt in der Natur als Hauptbestandteil des Pfefferminzöls vor. Es liegt hier, ähnlich wie beim natürlichen Camphen, in einer optisch aktiven Form vor. Menthol kann aber auch synthetisch hergestellt werden und ist dann ein racemisches Produkt. Es ist ein Terpen aus der Menthanreihe und enthält an C-3 eine OH-Gruppe. Das racemische Menthol hat einen Schmelzpunkt von 31-35°C und einen Siedepunkt von 216°C. Es ist in Wasser schwer löslich (0,400mg/l) aber recht gut in vielen organischen Lösemitteln wie Alkoholen, Ethern etc.. Die sekundäre OH-Gruppe am C-3 macht das Molekül unter bestimmten Bedingungen säureempfindlich, da es unter Abspaltung von Wasser zur Ausbildung einer Doppelbindung kommen kann. Daher muß beim Einsatz darauf geachtet werden, daß keine sauren Bedingungen am oder im Objekt herrschen. Hervorstechende Eigenschaft des Menthols ist seine außerordentlich gute Filmbildungseigenschaft.

Anmerkungen

1 In diesem Zusammenhang mag ein Vergleich zwischen den langketten Kohlenwasserstoffen, den Paraffinen, und den ringförmigen Kohlenwasserstoffe, den Cycloparaffinen, sein. Während die offenkettigen Paraffine mit einer Kettenlänge von CIO-C15 Flüssigkeiten sind mit einem Schmelzpunkt von < 10°C und Siedetemperaturen zwischen 170 und 250°C, sind die cyclischen Verbindungen vergleichbarer Molekülgröße bei Raumtemperatur fest. Wachsartig fest sind Paraffine erst ab einer C-Zahl < 20. Diese sind jedoch unter Normaldruck nicht mehr unzersetzt verdampfbar. Eine Erklärung für dieses Phänomen liegt in der Molekülgestalt der Paraffine bzw. der Cycloparaffine: die langkettigen Paraffine sind bei Raumtemperatur in ihrer Molekülstruktur freibeweglich, erst bei niedrigen Temperaturen »frieren« diese Bewegungen ein, die Moleküle haben nun die Möglichkeiten sich aneinander anzulagern und erreichen so einen festen Zustand. Die ringförmigen Cycloparaffine mit ihrer »kugeligen« kompakteren Gestalt liegt die »Einfrier«-Temperatur aufgrund der eingeschränkten Freiheitgrade wesentlich höher, sie befinden sich bei Raumtemperatur in einem festen Aggregatzustand.

2 Weitere Beispiele für unter Atmosphärendruck sublimierende Stoffe sind p-Dichlorbenzol, Naphthalin oder Campher, die aufgrund dieser Eigenschaft bekanntlich als Mottenkugel oder -pulver eingesetzt werden, oder ein Reihe von aromatischen Verbindungen. Aufgrund

ihrer Toxizität sind diese Substanzen für den Einsatz als flüchtige Bindemittel ungeeignet.

3 In der Praxis hat es sich als zweckmäßig ergeben, für die Flüchtigkeit (von Lösungsmitteln) durch relative Zahlenwerte, der Verdunstungszahlen, anzugeben. Man erhält diese Werte durch einen experimentellen Vergleich der Verdunstungszeiten bestimmter Mengen der Lösungsmittel unter den gleichen äußeren Bedingungen. Die Verdunstungszahlen der »flüchtigen Bindemittel« werden in der Literatur nicht genannt, sie werden um ein Vielfaches höherliegen, als die der üblichen Lösungsmittel. Die von Hans-Michael Hangleiter für diesen speziellen Anwendungsbereich empirisch ermittelten Werte für die Flüchtigkeit über die Abnahme der Schichtstärke pro Zeiteinheit (vgl. Teil I) zeigen sehr anschaulich die typischen Eigenschaften dieser Stoffe, sie berücksichtigen jedoch nicht die Abhängigkeit des Dampfdrucks von äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck.

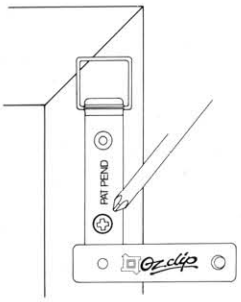
4 C.M.Hansen zitiert nach L. Masschelein. Kleiner »Les Solvants cours d Conservation 2« IRPA Brüssel 1981 bz.

5 W. Domaslowski, The Mechanism of Polymer Migration in porous stones. Wiener Beiträge über Naturwissenschaft in der Kunst, Bd.4/5, 1987/88, S. 402-425.

Lascaux Restauro

OZCLIP

Die sichere Art, Kunstwerke zu hängen und zu transportieren.



Das OZCLIP-System besteht aus zwei Transport- und zwei Hängebeschlägen. Zusammen erlauben sie ein einfaches Befestigen der Werke in fast jeden bestehenden Transportrahmen.
OZCLIP werden dauerhaft am jeweiligen Zierrahmen befestigt und garantieren grösstmögliche Sicherheit beim Transport und Hängen dieser Kunstwerke.

Bitte fordern Sie Information an bei:
Lascaux Restauro - Alois K. Diethelm AG
CH-8306 Brüttisellen - Postfach
Fax: CH-1-833 61 80 - Tel.: CH-1-833 07 86

Seit 1840
KÜHNY-BLATTGOLD
Hochkarätiges Spezialgold
für Restaurierung und Neuvergoldung
C. KÜHNY-BLATTGOLDFABRIK · 8900 AUGSBURG 1
POSTFACH 10 19 52 · TELEFON 08 21/51 78 69