

Fachhochschule Potsdam, Fachbereich Architektur und
Städtebau, Studienfach Steinkonservierung

Reversible Steinverklebung

Betrachtung unvernetzender Methacrylate
im Kontext einer restauratorischen Klebung

Diplomarbeit

vorgelegt von:

Benjamin Reinhardt

Potsdam, 05. März 2010

Erstprüfer: Prof. G. Hauff

Zweitprüfer: J. Hamann

Für die vielfältige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit möchte ich mich zunächst ganz allgemein bei allen beteiligten Personen bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich namentlich bei folgenden Personen für Ihre besondere Unterstützung bedanken:

Prof. G. Hauff (FH POTSDAM) - für die Betreuung dieser Arbeit, den Anteil an meiner Ausbildung im Allgemeinen und die individuellen Freiräume im Rahmen meiner gesamten Studienzeit

J. Hamann (RESTAURIERUNG AM OBERBAUM) - für die Betreuung der Arbeit, die materielle und inhaltliche Unterstützung sowie die langjährige Zusammenarbeit

A. Geipert (KUNSTSTOFF- UND FARBEN-GESELLSCHAFT MBH) - für die materielle Unterstützung und die umfangreiche Beratung

Dr. P. Kozub (FH POTSDAM) - für die Unterstützung und Beratung bei verschiedenen Untersuchungen und den Anteil an meiner Ausbildung im Allgemeinen

Dr. G. Kalinka und Dipl.-Ing R. Schadrack (BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG) - für die Unterstützung und Beratung bei verschiedenen Untersuchungen

Dipl.-Rest. O. Pung - für den indirekten Anstoß zu dieser Arbeit und die beratende Unterstützung

Dr. K. Kröper (ÄGYPTISCHES MUSEUM BERLIN) - für die Zusammenarbeit im Rahmen der archäologischen Ausgrabung in Naga im Sudan

sowie bei:

T. Lucker, J. Breitenfeld, P. Lehmann, I. Seifferth, R. Kriesten, T. Reinhardt, D. Ottner und vor allem bei T. Schmitz, ohne deren Rückendeckung diese Arbeit nie möglich gewesen wäre

Reinhart, Benjamin

Reversible Steinverklebung - Betrachtung unvernetzender Methacrylate im Kontext einer restauratorischen Verklebung

Reversible Adhesion - The use of Methacrylic Resin as an Adhesive in the Conservation of Stone

Diploma thesis; 05.03.2010; German; 106 p

Supervisor: Prof. G. Hauff

Collaborating supervisor: J. Hamann

Publication foreseen

Kurzzusammenfassung

Untersucht und Bewertet wird die generelle Eignung reaktiver Methacrylate vor dem Hintergrund einer reversiblen restauratorischen Verklebung. Es werden verschiedene Klebstoffrezepturen auf der Basis eines redoxinitiierten Methylmethacrylats (MMA) im Hinblick auf die Faktoren Verarbeitbarkeit, Löslichkeit und Festigkeit verglichen und bewertet. Darüber hinaus wird der Einfluss eines Übertragungsreglers auf das Molekulargewicht bzw. die damit verknüpfte Reversibilität der Klebstoffe betrachtet.

Schlagworte: Steinkonservierung, Klebstoff, Methylmethacrylat (MMA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Reversibilität

Abstract

The potential of redoxinitiated methacrylic resins as a reversible structural adhesive in the conservation of stone is being analyzed. Various adhesive-compositions were compared and evaluated in terms of handling, solubility and tensile strength. The effect of a mercaptan on the molecular weight and therefore on the reversibility of the adhesive is also being investigated and rated.

Keywords: stone conservation, adhesive, methyl methacrylate (MMA), polymethyl methacrylate, reversibility

Inhalt

Vorwort.....	07
1 Einleitung.....	09
1.1 Zielstellung.....	09
1.2 Konzept.....	09
2 Theoretische Grundlagen.....	11
2.1 Grundlagen der Verklebung.....	11
2.1.1 Definitionen.....	11
2.1.1.1 Allgemeine Definitionen und Begriffserklärungen.....	11
2.1.1.2 Kohäsion.....	12
2.1.1.3 Adhäsion.....	12
2.1.2 Theorie des adhäsiven Haftvorgangs.....	13
2.2 Allgemeine Anforderungen an eine Verklebung.....	15
2.2.1 Festigkeit.....	15
2.2.2 Langzeitstabilität.....	16
2.2.3 Dicke der Klebschicht.....	16
2.2.4 Löslichkeit.....	17
2.3 Besondere Anforderungen an eine restauratorische Verklebung.....	17
2.3.1 Reversibilität.....	17
2.3.2 Festigkeit.....	18
3 Naturwissenschaftliche Grundlagen der Methylmethacrylate.....	21
3.1 Synthese der Monomere.....	21
3.2 Radikalkettenpolymerisation von Methylmethacrylat.....	22
3.2.1 Polymerisation von MMA als Redoxsystem auf der Basis einer Amin-Peroxid-Kombination.....	23
3.2.1.1 Polymerisationsreaktion.....	23
3.2.1.2 Abbruchreaktionen.....	24
3.2.1.3 Depolymerisation.....	24
3.2.1.4 Einfluss des Molekulargewichts.....	25
3.2.1.5 Übertragungsregler.....	26
3.2.1.6 Sauerstoffinhibierung.....	28
3.2.1.7 Gel- oder Trommsdorff-Effekt.....	29

3.3	Physikalische Grundlagen.....	31
3.3.1	Mechanische Eigenschaften von Polymethylmethacrylat.....	31
3.3.1.1	Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zeit.....	33
3.3.1.2	Mechanische Eigenschaften von PMMA in Abhängigkeit von der Temperatur.....	35
3.3.2	Thermische Eigenschaften von PMMA.....	36
3.3.2.1	Thermische Dilatation von PMMA.....	36
3.3.2.2	Wärmeleitfähigkeit von PMMA.....	37
4	Forschungsstand - MMA in der Konservierung.....	39
5	Empirischer Teil.....	47
5.1	Auswahl der Klebstoffe.....	47
5.1.1	Zusammensetzung der reaktiven Komponenten.....	47
5.1.1.1	Reaktive Bestandteile der Klebstoffe K01 und K01/T.....	47
5.1.1.2	Reaktive Bestandteile der Klebstoffe K02 und K02/T.....	49
5.1.2	Zuschlagstoffe.....	51
5.1.2.1	Auswahl der zu bewertenden Zuschlagstoffe.....	53
5.1.2.2	Bewertung der Zuschlagstoffe.....	54
5.1.2.3	Begründung für die Wahl des Zuschlagstoffes.....	56
5.2	Referenz- und Prüfgestein.....	56
5.2.1	Begründung für Untersuchungen im Verbund.....	56
5.2.2	Naga-Sandstein - eine Varietät der Nubischen Sandsteinformation....	57
5.2.3	Materialkennwerte des Naga-Sandsteins.....	58
5.3	Auswahl und Beschreibung der Untersuchungsmethoden.....	59
5.3.1	Verarbeitungseigenschaften.....	60
5.3.1.1	Topf- und Aushärtungszeit.....	60
5.3.1.2	Handhabbarkeit.....	61
5.3.1.3	Viskosität.....	61
5.3.1.4	Toxizität.....	62
5.3.2	Löslichkeit.....	62
5.3.3	Festigkeit.....	64
5.3.3.1	Biaxiale Biegezugfestigkeit und statischer E-Modul.....	64
5.3.3.2	Haftzugfestigkeit bzw. Zugfestigkeit im Verbund.....	65
5.3.3.3	Zugfestigkeit.....	66

5.3.3.4	Scherzugfestigkeit.....	68
5.3.3.5	Relaxationsverhalten.....	70
5.3.4	Thermische Dilatation.....	71
5.4	Auswertung der Untersuchungen.....	72
5.4.1	Bewertung der Verarbeitungseigenschaften.....	72
5.4.1.1	Temperaturverlauf während der Polymerisation.....	72
5.4.1.2	Bewertung der Herstellung und Handhabbarkeit.....	75
5.4.1.3	Bewertung der Toxizität.....	76
5.4.2	Bewertung der Löslichkeit.....	79
5.4.3	Auswertung der Festigkeitsuntersuchungen.....	82
5.4.3.1	Bewertung der biaxialen Biegezugfestigkeit.....	82
5.4.3.2	Bewertung der Haftzugfestigkeit.....	84
5.4.3.3	Bewertung der Zugfestigkeit.....	86
5.4.3.4	Bewertung der Scherzugfestigkeit im Schubversuch.....	89
5.4.3.5	Bewertung der Relaxation.....	90
5.4.4	Bewertung der thermischen Dilatation.....	91
5.5	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse und Bewertung der Klebstoffrezepturen.....	93
5.6	Vorschläge zur Modifikation der Rezepturen.....	96
6	Fazit.....	99
7	Literaturverzeichnis.....	101
8	Anhang.....	A01
8.1	Strukturformeln zum Chemismus von MMA.....	A02
8.2	Ergänzende Informationen zu den Untersuchungsmethoden.....	A04
8.2.1	Messung des Temperaturverlaufs während der Polymerisation.....	A04
8.2.2	Messung der Löslichkeit in Abhängigkeit der Zeit.....	A06
8.2.3	Festigkeitsmessungen.....	A07
8.2.3.1	Messung der biaxialen Biegezugfestigkeit an der FH POTSDAM.....	A08
8.2.3.2	Messung der Haftzugfestigkeit an der FH POTSDAM.....	A21
8.2.3.3	Messung der Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527-1 an der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG	A34

Vorwort

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Eignung reaktiver Methacrylate für eine reversible Steinverklebung im restauratorischen Kontext. Einleitend erfolgt eine Beschreibung, die zur Formulierung des Forschungsvorhabens führten.

Die ursprüngliche Idee, das Thema der restauratorischen Steinverklebung im ariden archäologischen Kontext zu vertiefen, entstand im Rahmen der grabungsbegleitenden Restaurierungsmaßnahmen an den sakralen Baudenkmalern der meroitischen Stadt Naga im Sudan. Die archäologische Ausgrabung in Naga wird seit 1994 vom Ägyptischen Museum Berlin bzw. seinem nunmehr ehemaligen Direktor Prof. Dr. D. Wildung unterhalten und von Frau Dr. K. Kröper geleitet. Seit dem Jahr 2000 werden die Grabungstätigkeiten durch die Firma RESTAURIERUNG AM OBERBAUM konservatorisch begleitet. Bereits im Jahr 2005 erfolgten erste Versuchsreihen mit verschiedenen selbst formulierten Klebstoffrezepturen auf der Basis von Acrylatdispersionen vor Ort. Diese Klebstoffe habe ich zusammen mit einer Auswahl handelsüblicher Fertigprodukte im Rahmen meiner Facharbeit im vergangenen Jahr verglichen und auf ihre generelle Eignung für eine Anwendung im archäologischen Kontext im ariden Klima hin überprüft.¹ Im Zuge der Literaturoswertung und der Untersuchungen während dieser Arbeit stellte sich heraus, dass weniger die dispersionsgebundenen Kunstharze als vielmehr die unvernnetzenden reaktiven Klebstoffsysteme auf der Basis von Methylmethacrylat (MMA) als viel versprechende Alternative für eine reversible restauratorische Verklebung betrachtet werden können. Als wichtige Quelle für die Facharbeit diente die Diplomarbeit von PUNG aus dem Jahr 2000², die sich mit der Eignung von unvernetzendem MMA als Klebstoff für die Steinkonservierung beschäftigt. Seit dem Erscheinen der Arbeit wurde die Thematik in der steinkonservatorischen Fachliteratur zwar vereinzelt diskutiert bzw. die Anwendung der von PUNG entwickelten Rezeptur dokumentiert, es kam bisher aber nicht zu einer wissenschaftlichen Anknüpfung an die Forschungsergebnisse.³ Diese Tatsache ist insofern erstaunlich, dass in der Steinkonservierung nach wie vor sehr häufig mit unlöslichen Epoxid-, Polyester- oder vernet-

¹ REINHARDT (2009), unveröffentlicht

² PUNG (2000)

³ vgl.: PUNG (2005) und BECK (2009), S. 19

zenden Acrylharzen verklebt wird, während die bei PUNG formulierte Rezeptur eine lösliche Alternative anbietet, die zudem vergleichbare Festigkeitswerte zu den oben genannten Kunstharzen aufweist.

Als Grund hierfür wird die Komplexität des Themas aus dem restauratorischen Blickwinkel vermutet. Zur Anknüpfung an die Ergebnisse der Arbeit von PUNG erscheint es notwendig, zunächst die Grundlagenforschung am Material MMA zu vertiefen. Eine Einarbeitung in das komplexe Feld der Polymerchemie ist vor dem Hintergrund der restauratorischen Ausbildung jedoch nur oberflächlich möglich. Zudem beinhaltet das Vorhaben den Zugang und den praktischen Umgang mit stark gesundheitsgefährdenden und leichtentzündlichen bis explosionsgefährlichen Substanzen. Die Thematik im zeitlich begrenzten Rahmen einer restauratorischen Diplomarbeit zu durchdringen und inhaltlich voranzutreiben, lässt meines Erachtens kaum Spielraum für den in einer solchen Arbeit sonst üblichen unmittelbaren Objektbezug. Aus diesem Grund habe ich beschlossen, die ursprünglich formulierte Anknüpfung an den ariden Klimabereich bzw. die Restaurierungsarbeiten in Naga weitestgehend auszuklammern, um die Relevanz der Forschungsarbeit in einem möglichst allgemein gültigen konservatorischen Kontext bewerten zu können.⁴

Die vorliegende Arbeit ist aus den oben genannten Gründen stark naturwissenschaftlich geprägt und eher im Bereich der Materialforschung als in der klassischen Restaurierung angesiedelt. Als Begründung dieses Umstandes lässt sich anführen, dass eine restaurierungsbezogene Materialforschung auf industrieller Ebene auf Grund mangelnder Absatzmärkte kaum stattfindet und eine Weiterentwicklung von Methoden und Materialien der Konservierung und Restaurierung somit primär durch die Hochschulen und die ausführenden RestauratorInnen gewährleistet werden muss.

⁴ Da aber die Tätigkeiten in Naga bzw. die Auseinandersetzung mit dem Thema einer reversiblen Steinverklebung im ariden Klima den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gab, soll in der abschließenden Bewertung der Untersuchungen die Bedeutung der Ergebnisse für die besonderen Bedingungen in Naga diskutiert werden. Ferner ist unter diesem Gesichtspunkt auch die Wahl der nubischen Sandsteinvarietät, die als Probematerial für einige Untersuchungen diente, zu verstehen.

1 Einleitung

1.1 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die von PUNG (2000)⁵ erkannte generelle Eignung von Methylmethacrylat für eine restauratorische Verklebung vertiefend zu untersuchen bzw. zu versuchen einige offene Fragen und Probleme im Umgang mit dem Material zu lösen. Darüber hinaus soll mit verschiedenen Modifikationen im Bereich der Rezeptur versucht werden, den Klebstoff für eine Anwendung im restauratorischen Kontext zu optimieren.

1.2 Konzept

Parallel zur Auseinandersetzung mit der von PUNG formulierten Rezeptur wurden verschiedene Experten sowie industrielle Hersteller und Vertrieber von Acrylharzen mit dem Ziel kontaktiert, die Idee zum vorliegenden Forschungsvorhaben und die Möglichkeit einzelner Modifikationen des Systems zu diskutieren. In diesem Zusammenhang stellte sich der Kontakt zu Herrn A. Geipert, Chemiker und Geschäftsführer der Firma KUNSTSTOFF- UND FARBEN-GMBH (Hersteller, Verarbeiter und Vertrieber von Produkten auf der Basis von MMA) als besonders wertvoll heraus. Herr Geipert erbot sich, neben einer umfangreichen Beratung im Hinblick auf die Möglichkeiten und Grenzen reaktiver Methacrylate ein unvernetztes MMA-Harz zur Verfügung zu stellen, das den formulierten Anforderungen weitestmöglich entgegenkommen sollte.

Auf Grund dieser Entwicklung wurde beschlossen, die beiden Kunstharzzusammensetzungen im Rahmen einer vergleichenden Untersuchung ihrer physikomechanischen und thermischen Kenndaten zu bewerten. Ferner soll der Einfluss eines Übertragungsreglers auf die Löslichkeit, die Festigkeit und die thermischen Eigenschaften der beiden Polymerisate untersucht werden, sodass

⁵ PUNG (2000); S. 82

zunächst insgesamt vier verschiedene Klebstoffrezepturen zur Bewertung stehen: die jeweilige Basisrezeptur und die Basisrezeptur in Verbindung mit einem Übertragungsregler.

In Abhängigkeit von den erzielten Ergebnissen und der verbliebenen Zeit sollen darüber hinaus verschiedene Modifikationsmöglichkeiten des Klebstoffsystems diskutiert und eventuell untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Verklebung

Im folgenden Kapitel sollen die für eine Verklebung relevanten theoretischen Grundlagen wie Definitionen, Theorie des Haftungsvorgangs und die allgemeinen Anforderungen an einen Klebstoff bzw. eine Verklebung kurz umrissen werden.⁶

2.1.1 Definitionen

2.1.1.1 Allgemeine Definitionen und Begriffserklärungen

Unter dem Begriff "Kleben" versteht *"man das flächige Verbinden gleicher oder verschiedenartiger Werkstoffe unter Verwendung einer meist artfremden Substanz, die an den Oberflächen der zu verbindenden Teile haftet und die Kräfte von dem einen Fügeteil in das andere überträgt."*⁷

Klebstoff wird nach DIN EN 1692 definiert als *"... nichtmetallischer Stoff, der Fügeteile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) verbinden kann."*⁸

Weitere im folgenden Text benutzte Begriffe sind:

- Fügeteil: Körper, der mit einem anderen Körper verklebt ist oder verklebt werden soll
- Klebfläche: zu klebende oder geklebte Fläche eines Fügeteils bzw. einer Klebung
- Klebfuge: durch eine Klebschicht ausgefüllter Zwischenraum zwischen zwei Klebflächen

⁶ vgl. auch REINHARDT (2009); unveröffentlichte Facharbeit; S. 7-10

⁷ BROCKMANN (2005); S. 1

⁸ DIN 16920 (bzw. DIN EN 1692) zitiert aus PUNG (2000); S. 10

Klebschicht: Klebstoffschicht zwischen zwei Fügeteilen

Grenzschicht: Bereich zwischen Klebschicht und Fügeteil⁹

2.1.1.2 Kohäsion

Als Kohäsion bezeichnet man *"... allgemein das Auftreten bzw. die Wirkung von anziehenden zwischenmolekularen Kräften, den Kohäsionskräften, zwischen den Atomen oder Molekülen eines Stoffes, besonders der dadurch bewirkte Zusammenhalt der Atome, Ionen oder Moleküle in festen Körpern und Flüssigkeiten."*¹⁰

Die Kohäsion wird auch als die *"innere Festigkeit"*¹¹ bezeichnet. Bei den zwischenmolekularen Kräften unterscheidet man zwischen den Van Der Waalschen Kräften, die durch die Dipol-, Induktions- und Dispersionskräfte hervorgerufen werden, und den Wasserstoffbrückenbindungen. Die Reichweite dieser verschiedenen Bindungskräfte ist etwa gleich, während sich die Größe der Bindungsenergie stark unterscheidet.¹²

2.1.1.3 Adhäsion

Als Adhäsion bezeichnet man *"... das Aneinanderhaften zweier Körper vorwiegend unterschiedlichen Materials oder das Haften von Atomen und Molekülen an Phasengrenzflächen infolge zwischenmolekularer Anziehungskräfte (Adhäsionskräfte), die zwischen den Atomen oder Molekülen der beiden Körper oder Stoffe bei hinreichender Annäherung wirksam werden."*¹³

⁹ Definitionen nach bzw. in Anlehnung an HABENICHT (2002); S. 5/6

¹⁰ Definition nach BROCKHAUS, 19. Auflage, zit. aus NERLICH (1999); S. 8

¹¹ HABENICHT (2002); S. 301

¹² vgl. HABENICHT (2002); S. 284-290

¹³ Definition nach BROCKHAUS, 19. Auflage, zit. aus NERLICH (1999); S. 8

2.1.2 Theorien des adhäsiven Haftvorgangs

Der Versuch der Definition eindeutiger Gesetzmäßigkeiten für die Haftung von Klebschichten an Fügeteilen, die eine rechnerische sowie messtechnische Erfassung des Phänomens erlauben, ist bis heute nicht vollständig gelungen. In der Literatur existieren eine Vielzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten mit dem Fazit, dass es keine universell anwendbare Adhäsionstheorie gibt, die den gesamten heutigen Wissensstand einbezieht bzw. sämtliche Erkenntnisse schlüssig zu einem Ganzen zusammenfasst. Die Komplexität aller beteiligten Faktoren legt nahe, dass es ein derartiges Modell auch nicht geben kann.¹⁴ Wie die oben angeführte Definition verdeutlicht, ist die grundlegende Voraussetzung für eine Adhäsion eine hinreichende Annäherung zweier Stoffe.

Die verschiedenen Modelle zur Interpretation der Adhäsion lassen sich zunächst in das mechanische und das spezifische Adhäsionsmodell unterteilen. Eine wissenschaftliche Auseinandersetzung mit dem Thema "Kleben" findet heute hauptsächlich im Zusammenhang mit der Fügechnik von Kunststoffen oder metallischen Werkstoffen - also nicht porösen Materialien - statt. Aus diesem Grund wird dem mechanischen Adhäsionsmodell, dem eine Verklammerung des Klebstoffs im Poren- oder Kapillargefüge bzw. an Hinterschneidungen der Oberfläche zu Grunde liegt, in der Literatur nur wenig Beachtung geschenkt. Für die Steinverklebung, die einen Porenraum variierender Größe impliziert, ist sie jedoch durchaus von Bedeutung. Vereinfacht lässt sich sagen, dass die mechanische Adhäsion an grobporigerem Sandstein deutlich größer ist als die an feinporigem Marmor. Dies bedeutet im Umkehrschluss jedoch nicht, dass die Festigkeitswerte einer Klebung an Gesteinen mit größerem Porenraum automatisch höher sein müssen.

Von übergeordneter Bedeutung bei der Betrachtung der Anhaftung von Fügeteilen mit Hilfe eines Klebstoffs sind in der Literatur jedoch die verschiedenen Ansätze des spezifischen Adhäsionsmodells. Das Diagramm in Abbildung 01 gibt einen Überblick über die verschiedenen Interpretationsmodelle, ihre Theorien, deren Begründer und Grundlagen.

¹⁴ HABENICHT (1997); S. 292

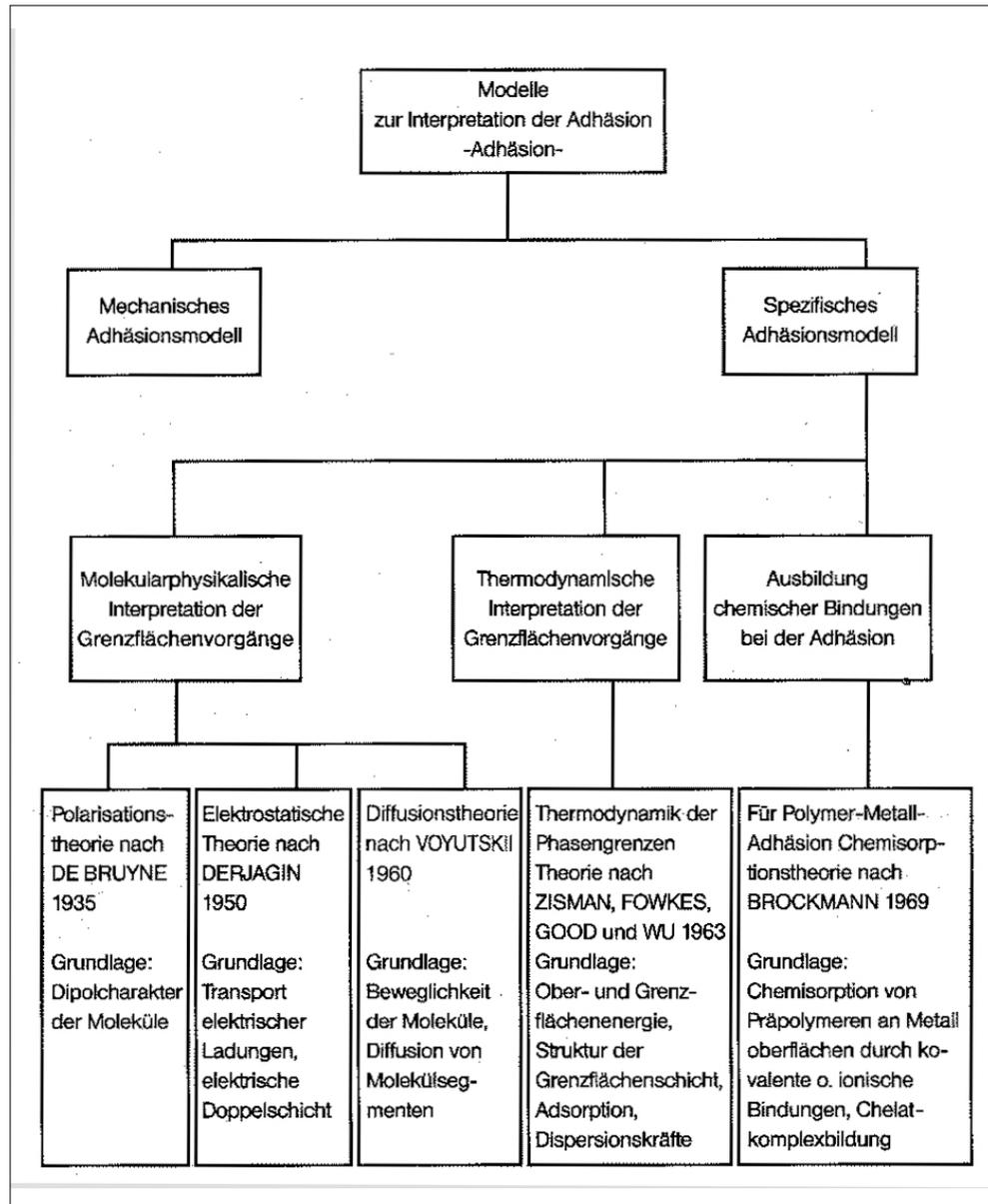


Abb. 01: Übersicht über die Adhäsionstheorien (Quelle: BROCKMANN (2005); S. 15)

Eine Zusammenfassung der verschiedenen Erklärungsmodelle ist im Rahmen dieser Arbeit auf Grund des begrenzten Umfangs so wenig möglich wie sinnvoll. Für eine Verklebung im steinkonservatorischen Kontext lässt sich festhalten, dass die hohen Oberflächenenergien gesteinsbildender Minerale eine Adhäsion begünstigen¹⁵ und die notwendige Grundlage aller Erklärungsmodelle eine ausreichende Annäherung, also eine Benetzung der Oberfläche durch den Klebstoff, ist.¹⁶ Für die Restaurierung ist ebenfalls interessant, dass nach BROCKMANN (2005) eine Adhäsion fast nie dort versagt, wo sie entstanden

¹⁵ TORRACA (1986); S. 12

¹⁶ vgl. für eine Zusammenfassung der verschiedenen Erklärungsmodelle BROCKMANN (2005) S. 15ff und HABENICHT(1997) S. 293ff

ist, sondern im von ihr unmittelbar beeinflussten Grenzbereich der Oberfläche des Fügeteils. Der ideale "Adhäsionsbruch", bei dem der Haftungsverlust genau in der Grenzschicht zwischen Objekt und Klebstoff auftritt, wodurch er für das Objekt zerstörungsfrei wäre, ist demnach praktisch nicht existent.¹⁷

2.2 Allgemeine Anforderungen an eine Verklebung

2.2.1 Festigkeit

Das Ziel einer jeden Verklebung ist die Verbindung von zwei oder mehr Fügeteilen. Aus diesem Grund muss als zentrale Anforderung an jede Verklebung zunächst eine ausreichende Festigkeit der Verbindung formuliert werden, wobei der Grad dieser Festigkeit vom vorliegenden Einzelfall abhängt.¹⁸ Daraus ergibt sich für die industrielle Herstellung von Klebstoffen die Konsequenz, dass eine hohe Festigkeit der Verbindung ein größeres Anwendungsspektrum gewährleistet. Dies hat dazu geführt, dass die meisten Klebstoffsysteme und besonders solche auf der Basis chemisch härtender Kunstharze vor dem Hintergrund entwickelt werden, möglichst feste Verbindungen zu realisieren. Die Gesamtfestigkeit einer Verklebung setzt sich aus den Einzelfestigkeiten der Fügeteile, Grenzschichten und der Klebstoffschicht zusammen.¹⁹ Für eine konkrete Formulierung der notwendigen Kleb- und Grenzschichtfestigkeiten bedeutet dies, dass deren Größe durch die Fügeteilfestigkeit definiert wird. Aus Sicht der herstellenden Industrie definieren also die Eigenfestigkeiten hochfester Fügeteile aus Stahl oder Kunststoff die Anforderungen an einen möglichst marktfähigen Klebstoff.

¹⁷ BROCKMANN (2005); S. 11 und S. 29

¹⁸ Der Begriff der Festigkeit wird zunächst undifferenziert verwendet, d. h. es wird nicht zwischen Druck- oder Zugfestigkeit unterschieden.

¹⁹ HABENICHT (1997); S. 283

2.2.2 Langzeitstabilität

Grundsätzlich sollte eine Verklebung so lange wie möglich stabil sein. Das bedeutet, dass es im Laufe der Zeit nicht zu einer chemischen oder physikalischen Veränderung der Materialien kommen sollte, die mit einem Verlust der Festigkeit, einer Migration gesundheits- oder umweltgefährdender Substanzen oder der Veränderung der visuellen Eigenschaften einhergeht.

Vielen reaktiven Klebstoffsystemen sind heute entweder innere oder äußere Weichmacher zugesetzt. Bei den äußeren Weichmachern handelt es sich meist um schwerflüchtige, hochsiedende Lösemittel (z. B. Phthalsäureester), die den Monomeren zugegeben werden und die nicht aktiv an der Polymerisation beteiligt sind. Der große Nachteil dieser Weichmacher ist ihre Tendenz zur Migration im Laufe der Alterung, die zu einem Verspröden des Materials führen kann (ein besonders bei Polyvinylchlorid (PVC) häufig beobachtetes Phänomen). Innere Weichmacher dagegen sind mittels Copolymerisation in die Makromoleküle eingebaut und führen zu einer erhöhten Beweglichkeit der Kettensegmente. Zum Einsatz kommen in der Regel Monomere niedriger Acrylsäureester. Sollte eine Weichmachung des Klebstoffs als notwendig erachtet werden, sind die inneren Weichmacher vor dem Hintergrund der Langzeitstabilität als geeigneter einzustufen.²⁰ In diesem Zusammenhang muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Struktur des Polymerisats verändert wird, es sich also um einen neuen Kunststoff handelt.

2.2.3 Dicke der Klebschicht

Von entscheidender Bedeutung für die Festigkeit einer Verklebung ist auch die Dicke der Klebschicht. Ein Verkleben passgenauer (z. B. bruchfrischer) Fügeteile ist auch mit Klebstoffsystemen auf Basis von Lösungsmitteln oder Dispersionen möglich, während schon die Überbrückung von Klebschichtdicken im Bereich von Zehntelmillimetern mit diesen Materialien ausgeschlossen werden

²⁰ TROMMSDORFF (1975); S. 26

muss.²¹ Für die Anforderung an eine Verklebung, deren Stärke nicht genau einzugrenzen bzw. bei der abzusehen ist, dass Abstände im Bereich von mehreren Zehntelmillimetern überbrückt werden müssen, ist die Auswahl an Materialien demnach sehr begrenzt. Lediglich mineralische Klebmittel auf Zementbasis und die Gruppe der reaktiven Kunstharze erfüllen dieses Anforderungskriterium.

2.2.4 Löslichkeit

In der Regel ist die Wiederanlösbarkeit eines Klebstoffs mit Hilfe von LösemitteIn keine allgemeine Anforderung an einen Klebstoff. Belegbar ist dies vor allem durch die historische Entwicklung der für diese Arbeit relevanten Methacrylatklebstoffe. Unvernetzte Polymethylmethacrylate sind in einer Vielzahl von LösemitteIn löslich; im Rahmen der Recherche zur vorangestellten Facharbeit konnte jedoch nur ein unvernetzter Dentalklebstoff und ein Einbettungsharz auf der Basis von unvernetzendem MMA im Handel gefunden werden. Im Gegensatz dazu existieren eine große Anzahl von vernetzenden, also weitestgehend unlöslichen Acrylatklebstoffen im Handel. Aus Sicht der herstellenden Industrie wird die Löslichkeit eines Klebstoffs als zu vermeidender Nachteil betrachtet. In diesem Punkt unterscheiden sich die konservatorischen Anforderungen maßgeblich von den hier beschriebenen allgemeinen Anforderungen.

2.3 Besondere Anforderungen an eine restauratorische Verklebung

2.3.1 Reversibilität

Während im Rahmen der allgemeinen Anforderungen noch von Löslichkeit des Klebstoffs die Rede war, soll für die Anforderungen an eine Verklebung im restauratorischen Kontext nun bewusst der Begriff der Reversibilität benutzt werden. Die Umkehrbarkeit einer konservatorischen Maßnahme, d. h. die Rückfüh-

²¹ Im Jahr 2007 wurden in Naga, Sudan, Probeklebung an Fügeteilen (bruchfrische Oberflächen) mit selbst formulierten Klebstoffrezepturen auf Acryldispersionsbasis hergestellt und 12 Monate später mit Hilfe einer improvisierten Haftzugmessung belastet. Teilweise konnten Klebflächen von weniger als 25 cm² mit über 100 kg auf Zug belastet werden, ohne dass es zum Versagen der Klebung kam, während Probeklebung größerer Klebschichtdicke am Objekt selbst ohne Belastung keinerlei Festigkeiten ausbildeten. - vgl. hierzu auch PUNG (2000); S. 12

nung eines Objekts in seinen Zustand vor der entsprechenden Maßnahme, ist ein in der Konservierung so beliebtes wie kontrovers diskutiertes Thema. Berücksichtigt man die vielen restauratorischen Eingriffe, deren Ursprung ausschließlich im Erkennen und Korrigieren vorangegangener Restaurierungsmaßnahmen liegt - und die in ihrem Ansatz auch nicht weniger gut gemeint waren als die Eingriffe unserer Zeit - so wird der Wunsch nach einfacher Umkehrbarkeit durchaus nachvollziehbar. Der daraus resultierende vorübergehende Trend, bei jedweden restauratorischen Eingriff die Frage nach einer vollständigen Reversibilität zu stellen und die Maßnahme gegebenenfalls als inakzeptabel zu bewerten, kommt jedoch einer Duldungsstarre und damit einhergehend dem beschleunigten Verfall unserer Kulturgüter gleich. Zu klären, ob eine vollständige Umkehrbarkeit eines restauratorischen Eingriffs realistisch ist oder nicht, kann nicht Ziel dieser Arbeit sein. Es kann jedoch konstatiert werden, dass es Maßnahmen bzw. Materialien gibt, die generell reversibler sind als andere.

Im Hinblick auf eine restauratorische Steinverklebung stellt sich daher die berechtigte Frage, ob die Verwendung unlöslicher duroplastischer Kunststoffe (hauptsächlich Polyester- und Epoxidharze), wie es bis heute dem Regelfall entspricht, unbedingt immer notwendig ist. Dass sich eine großflächige Verklebung von Fügeteilen aus Naturstein auch dann kaum entkleben lässt, wenn sie mit einem löslichen Klebstoff ausgeführt ist, liegt an der Schwierigkeit, die zu meist stark flüchtigen Lösemittel in ausreichenden Mengen mit der Klebfläche in Kontakt zu bringen. Die Irreversibilität vieler Verklebungen ist also bei weitem nicht ausschließlich in der Wahl des Klebstoffs begründet, sondern wird in vielen Fällen zudem durch die Unzugänglichkeit der Klebefuge auf Grund ihrer Stärke, der Größe, dem Porenraum und der generellen Beschaffenheit von in Frage kommenden Lösemitteln begünstigt. Diese Begleiterscheinungen sind meist nicht zu beeinflussen und führen zu der Erkenntnis, dass die Löslichkeit eines Klebstoffs niemals generell mit der Reversibilität einer Verklebung gleichzusetzen ist. Der Einsatz von löslichen Klebstoffen muss gleichwohl als Minimalvoraussetzung für die Reversibilität einer Klebung betrachtet werden.

Parallel zur Formulierung eines löslichen Klebstoffs auf Basis von unvernetzendem MMA und der analytischen Bewertung dieses Materials soll im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch die Reversibilität einer definierten Klebung mit einem löslichen Klebstoffsystem untersucht werden.

2.3.2 Festigkeit

Im Gegensatz zu den Festigkeitsanforderungen im allgemeinen Kontext werden in der restauratorischen Fachliteratur immer wieder Klebschichtfestigkeiten gefordert, die unmittelbar auf die Festigkeit der Füge­teile abgestimmt sind bzw. diese geringfügig unterschreiten.²² Den Hintergrund für diese Forderungen bildet der Wunsch, im Falle einer starken Belastung des verklebten Objekts (z. B. Erschütterung durch Transport) ein Versagen in der Klebschicht unmittelbar vor dem Versagen im Inneren des Füge­teils herbeizuführen. An mit Epoxidharzen verklebten Natursteinfragmenten kann bei einer mechanischen Trennung der Füge­teile häufig ein Bruch in dem an die Klebschicht angrenzenden Gesteinsbereich beobachtet werden. Es handelt sich in diesem Fall also um eine zusätzliche Schädigung der originären Substanz. Als theoretischer Idealfall wird daher entweder ein Kohäsionsbruch (Versagen innerhalb der Klebschicht) oder ein Adhäsionsbruch (Versagen der Grenzschicht) betrachtet. BROCKMANN (2005) beschreibt den Adhäsionsbruch als in der Praxis nicht existent, da die adhäsive Bindung zwischen Klebstoff und Füge­teil immer zu einer molekularen Veränderung der Füge­teiloberfläche führt (Abschnitt 2.1.2). Vergegenwärtigt man sich das neben dem spezifischen Adhäsionsmodell für Naturstein außerdem relevante mechanische Adhäsionsmodell, so wird klar, dass es besonders bei der Verklebung porenhaltiger Füge­teile keinen reinen Adhäsionsbruch geben kann, da die Füge­teiloberfläche immer durch die Benetzung und die Anhaftung des Klebstoffs verändert wird.

Realisierbarer erscheint daher ein Kohäsionsbruch, der immer dann eintritt, wenn die auftretende Belastung die innere Festigkeit der Klebschicht übersteigt. Voraussetzung hierfür ist zunächst ein Klebstoffsystem, dessen Kohäsion in be-

²² vgl. PODANY (1987) S. und NERLICH (1999) S. 31

stimmten Grenzbereichen modifizierbar ist. Darüber hinaus muss die Festigkeit der Füge­teile bestimmt werden, worin für die restauratorische Praxis das Kern­problem liegt. Die Inhomogenitäten von Naturstein im Allgemeinen und von verwitterten Steinobjekten im Besonderen schließen eine punktuelle Bestimmung der Füge­teilst­festigkeit aus. Es lassen sich lediglich Mittelwerte für eine Festigkeit bestimmen, anhand derer eine Abstimmung der inneren Festigkeit des Klebstoffs vorgenommen werden könnte. Inwieweit diese Abstimmung in der Praxis dann wirklich zu einem Kohäsionsbruch führt, ist kaum zu prognostizieren.

Die aus Mangel an Alternativen entstandene Tendenz, in der Restaurierung mit Klebstoffen zu arbeiten, deren Festigkeiten die Gesteinsfestigkeiten um ein Vielfaches überschreiten, ist auch unter Berücksichtigung der stark divergierenden Festigkeiten unterschiedlicher Natursteinvarietäten berechtigt. Ein speziell angepasster Klebstoff müsste nicht nur ausschließlich auf den Verwitterungsgrad des Originals, sondern auch auf die Varietät an sich abgestimmt sein. Die Folge wäre zwangsläufig eine sehr große Zahl von Klebstoffrezepturen, deren Eignung vor jeder Anwendung individuell untersucht werden müsste. Dieses Modell ist im Hinblick auf eine praxisorientierte Anwendung nicht sinnvoll.

Für die Anforderungen an einen Klebstoff, der ein großes Spektrum restauratorischer Anwendbarkeit ermöglichen soll, sind die Eigenfestigkeiten der verschiedenen heute hauptsächlich eingesetzten Reaktionsharze als Richtwerte also durchaus angemessen. Die Hersteller AKEMI und HUNTSMAN geben beispielsweise für ihre Produkte AKEPOX 2010 (Epoxidharz) eine Biegefestigkeit (DIN 53452) von 100 - 110 N/mm² sowie für ARALDITE 2022 (vernetzendes Methylmethacrylat) eine Biegefestigkeit (ISO 178) von 43 N/mm² an.²³ Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Klebstoffrezepturen müssen nicht unbedingt Werte im Bereich von 100 N/mm² erreichen, sollten aber nicht zu weit unter dem Wert von ARALDITE 2022 liegen.

²³ Technische Datenblätter für AKEPOX 2010 und ARALDITE 2022 der Hersteller AKEMI, bzw. HUNTSMAN

3 Naturwissenschaftliche Grundlagen der Methacrylate

3.1 Synthese der Monomere

Es existieren verschiedene Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäurederivaten. Die industriell am häufigsten angewandte Technik basiert auf der Umsetzung von Aceton mit wasserfreier Blausäure bei Anwesenheit von basischen Katalysatoren zu Acetoncyanhydrin. Mit Hilfe von Schwefelsäure, Wasser und Methanol kann das Acetoncyanhydrin praktisch in einer Stufe zu Methacrylsäuremethylester umgewandelt werden. Entscheidend bei diesem von IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES (ICI) entwickelten Verfahren ist die möglichst exakte Einhaltung der notwendigen Misch- und Reaktionstemperaturen. Durch Mischen von Acetoncyanhydrin mit Schwefelsäure bei 80-90°C und anschließendem Erwärmen auf 125-140°C entsteht Methacrylamid, das mit Methanol und Wasser verestert werden kann. Durch Vakuum- bzw. Wasserdampfdestillation kann der Methacrylsäuremethylester abgetrennt werden. Überschüssiges Methanol wird durch Waschen mit Wasser entfernt.²⁴

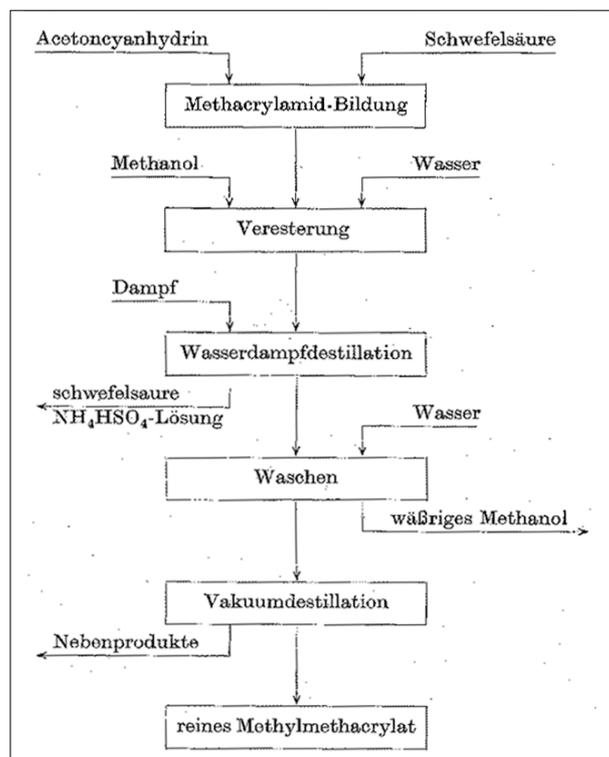


Abb. 02: Schema: diskontinuierliche Methylmethacrylatproduktion (Quelle: KAUTTER (1975); S. 10)

²⁴ KAUTTER (1975): S. 8-10

Monomerer Methacrylsäuremethylester, der auch als Methylmethacrylat (MMA) bezeichnet wird, ist eine farblose, klare, brennbare und niedrig viskose Flüssigkeit von charakteristischem, als süßlich oder stechend beschriebenen Geruch.²⁵ Die Dichte beträgt $0,94 \text{ g/cm}^3$ und der Siedepunkt liegt bei 101°C . MMA ist im Rahmen der Gefahrenstoffkennzeichnung als leichtentzündlich und reizend klassifiziert.

3.2 Radikalkettenpolymerisation von Methylmethacrylat

Im Gegensatz zu den Cyanoacrylaten, die sich ebenfalls von der Acrylsäure ableiten lassen, erfolgt die Polymerisation von MMA zu Polymethylmethacrylat (PMMA) nicht als Ionenkettenpolymerisation, sondern als Radikalkettenpolymerisation. Die Polymerbildung entsteht durch eine Aufspaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in Folge einer Radikalanlagerung. Als radikalbildende Substanz kommen neben vielen anderen verschiedene organische Peroxide in Frage; häufig wird Dibenzoylperoxid gewählt. Diese auch als Initiator bezeichnete Substanz ist für sich genommen kein Radikal, kann aber durch Energiezufuhr in Form von Wärme oder durch die Zugabe eines sogenannten Beschleunigers oder Aktivators in Radikale aufgespalten werden. Als Beschleuniger lassen sich verschiedene tertiäre aromatische Amine (z. B. Dimethyl-p-toluidin, Propoxy-p-toluidin) verwenden.²⁶ Diese kalthärtenden Redox-Polymerisations-Systeme sind für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung.

Die Aufspaltung der Peroxide durch Erwärmung ist für eine Anwendung in der restauratorischen Praxis in Einzelfällen durchaus denkbar und kommt z. B. bei der ACRYLHARZVOLLTRÄNKUNG (AVT) seit langer Zeit erfolgreich zum Einsatz. Für den Nutzung von MMA als Klebstoff ist diese Methode jedoch wenig sinnvoll, da eine Erwärmung der Klebschicht auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C logistisch oft zu aufwändig oder schlicht unmöglich ist.

²⁵ TROMMSDORFF (1975); S. 30

²⁶ HABENICHT (1997): S. 48/49

Darüber hinaus ist eine Polymerisation von MMA als photochemische Initiierung mit UV-Strahlung, also ohne die Hilfe eines Amin-Peroxid-Systems möglich. Für die Steinkonservierung kommt diese Variante jedoch nicht in Frage, da die Klebefugen in der Regel für die UV-Strahlung nicht zugänglich sind.²⁷

3.2.1 Polymerisation von MMA als Redoxsystem auf der Basis einer Amin-Peroxid-Kombination

3.2.1.1 Polymerisationsreaktion²⁸

Die Polymerisation von MMA mit Hilfe eines Redoxsystems auf der Basis eines organischen Peroxids und eines Aminbeschleunigers beruht auf der Aufspaltung der C=C-Doppelbindung der Vinylgruppe des Monomers durch Radikalanlagerung.²⁹ Dafür muss zunächst ein Peroxidmolekül mit Hilfe desamins in zwei Radikale aufgespalten werden. Daraufhin kommt es zu einer Radikalanlagerung an das unsubstituierte Kohlenstoffatom des Monomers. Es entsteht ein neues (Makro-)Radikal, das analog das Kettenwachstum fortsetzt³⁰ Ohne die Zugabe von sogenannten Übertragungsreglern, mit der sich die Länge der Molekülketten durch Beendigung der Reaktion steuern lässt, setzt sich das Wachstum des Makroradikals so lange fort, wie Monomere mit dem Radikalende der Kette reagieren können bzw. bis eine Abbruchreaktion stattfindet.³¹

Im theoretischen Modell der Radikalkettenpolymerisation wäre ein Radikal ausreichend, um eine beliebige Menge von Monomerem zu polymerisieren³², weshalb die Polymerisation der Acrylate in der Literatur häufig als vorteilhaft gegenüber der Polyaddition von beispielsweise Epoxidharzen, die stöchiometrisch verläuft, hervorgehoben wird. In der Praxis bedarf es auf Grund verschiedener Abbruchreaktionen (Abschnitt 3.2.1.2) jedoch einer größeren Anzahl Radikale.

²⁷ vgl. SIMKE (2004)

²⁸ für die Beschreibung der Polymerisationsreaktion wurde im Fließtext bewusst auf eine Darstellung in Form chemischer Struktur-, bzw. Summenformeln verzichtet; die entsprechenden Darstellungen befinden sich im Anhang; S. A02/A03

²⁹ HABENICHT (1997); S. 48/49

³⁰ FRANCK (1984); S. 45

³¹ vgl. auch BEYER/WALTER (2004); S. 80

³² HABENICHT (1997); S. 49

Tatsache ist, dass leichte Schwankungen bei der Abmessung der Mengen von Initiator und Beschleuniger eine Polymerisation nicht verhindern und keinen makroskopisch oder manuell erkennbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Polymerisats haben. Die Mengen sollten aber dennoch möglichst genau aufeinander abgestimmt sein, da andernfalls Reste von Peroxiden oder Aminen im Gefüge zurückbleiben, die sowohl eine Depolymerisation (Abschnitt 3.2.1.3) als auch Farbveränderungen (Vergilbung durch Amine) hervorrufen können.

3.2.1.2 Abbruchreaktionen

Abbruchreaktionen entstehen teilweise durch das Aufeinandertreffen zweier Radikale und der damit einhergehenden gegenseitigen Vernichtung der Radikale. Neben dieser als Kombinationsabbruch bezeichneten Abbruchreaktion kann es außerdem noch zum Disproportionierungsabbruch kommen. In diesem Fall reagieren die beiden Kettenenden nicht in Form einer Verbindung, sondern lediglich durch den Austausch eines Wasserstoffatoms.³³ Auf diese Weise entstehen zwei für die Polymerisation nicht mehr aktive Polymere, von denen eines eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen am Kettenende besitzt. Diese Doppelbindung macht das Makromolekül thermisch instabil und begünstigt eine vom Kettenende ausgehende Depolymerisation.

3.2.1.3 Depolymerisation

Die Depolymerisation verläuft analog zur Polymerisationsreaktion, d. h. sie ist ebenfalls radikalabhängig und kann allein durch Wärme und vorhandene Initiatorreste ausgelöst werden. Ausgehend vom instabilsten Teil des Moleküls - entweder der Doppelbindung am Kettenende oder einer Stelle anormalen Baus - kommt es bei Hitze schrittweise zum Zerfall des Polymeren zum Monomeren.

³³ TROMMSDORFF (1975); S. 27

3.2.1.4 Einfluss des Molekulargewichts

Eine gewisse Zufälligkeit bei den Abbruchreaktionen führt dazu, dass die Kettenlängen der Makromoleküle sehr unterschiedlich ausfallen können. Aus diesem Grund kann für die Molmasse von PMMA nur ein Mittelwert angegeben werden, die sogenannte mittlere Molmasse. Das Durchschnittsmolekulargewicht von PMMA kann abhängig von der Art der Polymerisation und ihrer Dauer einen Wert von ca. 50.000 bis über 1.000.000 haben. Innerhalb dieser großen Spanne sind die Abweichungen in den mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Schlagzähigkeit des Polymers jedoch gering. Bestimmen lässt sich das Molekulargewicht über eine Lösung des Polymeren und eine anschließende Messung der Viskosität der verdünnten Lösung.³⁴ Hier gilt, dass ein größeres Molekulargewicht zu einer Erhöhung der Viskosität führt.

Von entscheidendem Einfluss für die Länge der Makromolekülketten ist die Konzentration des Initiators. Durch die Zugabe einer größeren Menge von Peroxid wird einerseits gleichzeitig die Bildung einer größeren Anzahl von Molekülketten initiiert; andererseits häufen sich dadurch auch die Kombinationsabbrüche. Dies bedeutet, dass sich die mittlere Molmasse bei Steigerung der Initiatorkonzentration verringert und sich die Reaktionszeit gleichzeitig verkürzt. Wie in Abschnitt 3.2.1.5 beschrieben, kann die Kettenlänge der Makromoleküle zudem durch Übertragungsregler gesteuert werden.³⁵

In der Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg kam es weltweit zu einem starken Anstieg der Produktion von Acrylaten. Im Zuge dieser Entwicklung kristallisierte sich die Tendenz heraus, Methacrylate mit möglichst geringen Schwankungen in der Verteilung des Molekulargewichts herzustellen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Verarbeitungsverfahren von Formmassen auf Acrylatbasis erscheint diese Tendenz nachvollziehbar, da z. B. bei dem Spritzgussverfahren mit Polymerschmelzen gearbeitet wird, bei denen ein zu hohes Molekulargewicht einzelner Makromolekülketten auf Grund der dadurch erhöhten Viskosität der Schmelze hinderlich ist. Bezüglich der Festigkeit eines Polymers ist das Bestreben, Schwankungen in der Molekulargewichtsverteilung zu vermeiden,

³⁴ TROMMSDORFF (1975); S. 24

³⁵ TROMMSDORFF (1975); S. 25/26

jedoch nicht unbedingt plausibel. Stellt man sich ein Polymer als ein Gebilde aus vielen ineinander verschlungenen Ketten vor, so ist wahrscheinlicher, dass ein Anteil kurzkettiger Makromoleküle, die kleinere Zwischenräume ausfüllen können, zu einem dichteren Gesamtgefüge und dadurch zu einer erhöhten Festigkeit führt. Vergleichbar ist dieses theoretische Modell mit der Sieblinie eines Betons oder einer Steinerfüllungsmasse, bei der die Kornzwischenräume der gröberen Zuschläge durch feinkörnige Zuschläge ausgefüllt werden und dadurch einen besseren Verbund des Gefüges gewährleisten.³⁶

Für den Einsatz von Methacrylaten als reversiblen Klebstoff für die Steinkonservierung ist das Molekulargewicht dahingehend von Bedeutung, als eine Polymerstruktur mit geringerem Molekulargewicht, also kürzeren Ketten, leichter durch organische Lösemittel aufzubrechen ist.³⁷ Ein Klebstoff, der aus Makromolekülen mit verhältnismäßig kurzen Ketten besteht (im Bereich bis 100000), ist demnach löslicher als ein langkettigeres Material aus den gleichen Monomerbausteinen. Die Ursache hierfür lässt sich wiederum am Modell ineinander verschlungener Ketten erklären. Um einen Kunststoff zu lösen, muss das Lösemittel die einzelnen Makromolekülketten vollständig umhüllen. Dass kürzere Ketten leichter bzw. schneller von einem Lösemittel umhüllt und aus dem Verbund isoliert werden können, scheint plausibel. Im Rahmen einer Löslichkeitsuntersuchung soll diese These in der vorliegenden Arbeit überprüft werden.

3.2.1.5. Übertragungsregler

Mit Hilfe von sogenannten Übertragungsreglern lässt sich die Kettenlänge der Makromoleküle während der Polymerisation steuern. Es handelt sich um Verbindungen, die mit dem Radikalende des Makromoleküls reagieren und zu einem Abbruch des Kettenwachstums führen. Gleichzeitig entsteht als Reaktionsprodukt ein Radikal, das wiederum in der Lage ist, in Verbindung mit einem Mo-

³⁶ Diese These wurde in einem Telefongespräch (10.11.2009) von dem Chemiker Herrn A. GEIPERT (Geschäftsführer der Firma KUNSTSTOFF- UND FARBEN-GESELLSCHAFT) mit dem Hinweis formuliert, dass es in der Fachliteratur dafür bisher keinen Beleg gebe, da gemeinhin davon ausgegangen werde, dass Schwankungen in der Molekulargewichtsverteilung zu vermeiden sind.

³⁷ diese Information entstammt ebenfalls dem Telefongespräch vom 10.11.2009 mit Herrn GEIPERT

nomer eine neue Kettenbildung zu initiieren. Auf Grund dieser Wechselwirkung zwischen Abbruchreaktion und Initiierung eines neuen Makromoleküls wird die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflusst.³⁸ Darüber hinaus sind Übertragungsregler in der Lage, bereits gebildete instabile Makromoleküle durch Anlagerung an die endständige Doppelbindung zu stabilisieren (siehe Abschnitt 3.2.1.3).³⁹

TROMMSDORFF nennt als Übertragungsregler vor allem die Mercaptane. Mercaptane sind Thioalkohole, die unter anderem die Eigenschaft aufweisen Quecksilber-(II)-Ionen zu binden, woraus ihr Name resultiert (von lat. Mercurium captans: Quecksilber fangend). Es handelt sich bei Thioalkoholen generell um organische Verbindungen, die mindestens eine aliphatisch gebundene Thiolgruppe als funktionelle Gruppe haben. Thioalkohole lassen sich vom Schwefelwasserstoff (H₂S) ableiten; ihr Geruch wird als intensiv und unangenehm beschrieben. Neben ihrer Anwendung als Übertragungsregler werden Thioalkohole hauptsächlich als Odorierungsmittel von Brenngasen eingesetzt, d.h. sie werden geruchlosen brennbaren Gasen zugesetzt, um diese im Falle eines unbeabsichtigten Austritts wahrnehmbar zu machen.

ILIOPULOS, der bereits 1956 die Eignung von Mercaptanen als Startmittel bei der Polymerisation von MMA untersucht hat, formuliert ihre hauptsächliche Bedeutung in der Wirkung als Regler, die zur *"Modifikation der Polymerisation"*⁴⁰ führt. Als Folge der Mercaptanzugabe beschreibt er eine Verkürzung der Polymerketten, die sich durch die Verringerung der Viskosität der Polymere in Lösung äußert und zudem eine Steigerung der Löslichkeit bewirkt. Vor dem Hintergrund der Beziehung zwischen Molekulargewicht und Löslichkeit eines Polymersatzs ist die Bedeutung der Mercaptane für die vorliegende Arbeit zu betrachten (siehe auch Abschnitt 3.2.1.4).

³⁸ TROMMSDORFF (1975); S. 25/26

³⁹ TROMMSDORFF (1975); S. 28

⁴⁰ ILIOPULOS (1956); S. 93

3.2.1.6 Sauerstoffinhibierung

Beim Betrachten des Monomerumsatzes in Abhängigkeit der Zeit (Abbildung 03) wird deutlich, dass die Polymerisation erst nach einer gewissen Anlaufzeit einsetzt. Diese Spanne vor dem Beginn der eigentlichen Polymerisationsreaktion wird als Inhibierungsperiode bezeichnet. Der verzögerte Beginn liegt darin begründet, dass der im Monomeren enthaltene Luftsauerstoff zunächst mit einem Teil der Starterradikale durch alternierende Copolymerisation reagiert. Die dabei reagierenden Radikale stehen im Anschluss an die Inhibierungsperiode als Initiatoren nicht mehr zur Verfügung. Die Dauer dieser Inhibierungsperiode ist unmittelbar proportional zur Sauerstoffkonzentration⁴¹, d.h. die Topfzeit eines Klebstoffs verlängert sich bei steigender Sauerstoffkonzentration. Gleichzeitig werden mehr Radikale umgesetzt, die anschließend für die Polymerisation nicht mehr verfügbar sind und daher die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich herabsetzen.⁴²

Diese sogenannte Sauerstoffinhibierung kann einerseits dafür genutzt werden, reines MMA lagerstabiler zu machen, indem durch die Zugabe von geeigneten Stabilisatoren wie Hydrochinon eine Autopolymerisation des Monomeren unterdrückt wird. Andererseits bildet sie besonders für einen kalthärtenden Klebstoff eine schwer zu kalkulierende Größe. Durch das Einrühren des Initiators in das Kunstharz-Beschleuniger-Gemisch und die Zugabe von Zuschlägen wird dem Monomeren eine nicht definierte Menge an Sauerstoff zugefügt. Darüber hinaus führt der beschriebene Effekt an den Bereichen, an denen das Material in direktem Kontakt zum Luftsauerstoff steht, zum Ausbleiben der Polymerisation; die Oberfläche des Materials bleibt also weich. Für eine Verklebung poröser Füge-teile ist dies nicht unproblematisch, da der im Porenraum enthaltene Sauerstoff unter Umständen eine starke Schwächung der Adhäsion verursacht.

⁴¹ TROMMSDORFF (1975); S. 31

⁴² SIMKE (2004); S. 116

Die Sauerstoffinhibierung an der Oberfläche kann jedoch durch Zugabe von geringen Mengen geschmolzenem Paraffin verringert werden. Durch die Ausbildung einer feinen Haut an der Oberfläche wird der Kontakt zum Luftsauerstoff verhindert. Eine vergleichbare Wirkung hat zudem das zur Anhebung der Viskosität im Monomeren gelöste PMMA, das einen oberflächlichen Film ausbildet.

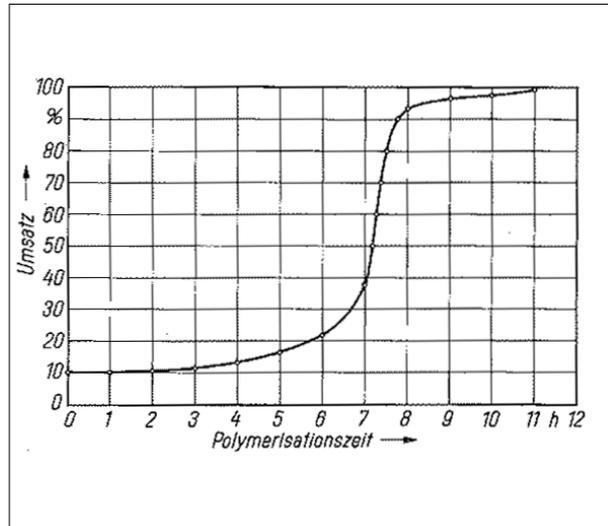


Abb. 03: Polymerisationsverlauf in Abhängigkeit der Zeit (Quelle: KAUTTER (1975); S. 16)

3.2.1.7 Gel- oder Trommsdorff-Effekt

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Polymerisation (Abbildung 03), ist im Anschluss an die Inhibierungsperiode ein starker Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten, der erst nach dem Erreichen eines Umsatzes von ca. 90% wieder abnimmt. Dieser *explosionsartige*⁴³ Reaktionsverlauf wird als sogenannter Gel- oder Trommsdorff-Effekt bezeichnet. Abhängig vom Molekulargewicht des Polymerisats beginnt der Gel-Effekt nach der Umsetzung eines Teils der Monomere zu Polymeren (ca. 25%). In dieser Phase ist die Viskosität des Materials bereits derartig erhöht, dass die langkettigeren Makroradikale nicht mehr diffusionsfähig also in ihrer Bewegungsfähigkeit stark eingeschränkt, sind. Die deutlich kleineren Monomermoleküle hingegen können zwischen den Ketten noch ungehindert diffundieren, sodass die Abbruchreaktionen bei gleichbleibender Wachstumsgeschwindigkeit stark abnehmen. Dadurch steigen Polymerisationsgeschwindigkeit und -grad an. In dieser Phase kommt es zu einer starken Zunahme der Reaktionstemperatur, wodurch sich die Reaktion

⁴³ KAUTTER (1975); S. 16

ihrerseits noch beschleunigt, da sich die Beweglichkeit der Moleküle erhöht.⁴⁴ In Abhängigkeit der Menge des Polymerisats, der Menge des Initiators, der Umgebungstemperatur und der Wärmeleitfähigkeit der umgebenden Materialien kann diese exotherme Reaktion problematisch sein, da bei einem zu starken Temperaturanstieg die vorhandenen Restmonomere zu sieden beginnen. Dies führt zu einem Einschluss von Gasblasen und zu einem verringerten Monomerumsatz.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt erst wieder ab, wenn der Umsatz soweit erhöht ist, dass selbst die Monomere nicht mehr diffundieren können. Bei der industriellen Herstellung von PMMA, die in der Regel bei erhöhten Temperaturen (Warmhärtung) stattfindet, kommt die Reaktion zum Stillstand, wenn die Polymerisationstemperatur der Glastemperatur des Systems entspricht (ca. 105°C).⁴⁵ Bei einer geregelten Warmhärtung (ca. 60°C) können demnach nur etwa 93-97% des Monomergehalts umgesetzt werden.

Bei der für die vorliegende Arbeit relevanten Kalthärtung muss davon ausgegangen werden, dass der Gesamtumsatz deutlich geringer ist. Die Monomere, die bis zum Stillstand der Reaktion nicht umgesetzt wurden, verbleiben zunächst im Gefüge und dampfen mit der Zeit aus - erkennbar durch den einige Tage anhaltenden Geruch des Kunststoffes nach MMA.⁴⁶ Eine Möglichkeit, diese Restmonomere nachträglich zu polymerisieren besteht im Prozess der Temperung. Hierzu muss die Polymerisationstemperatur die Glastemperatur übersteigen, da die Monomere nach dem Übergang des Polymeren in den plastischen Bereich wieder beweglich genug werden und mit den Radikalenden der Makromoleküle reagieren können.⁴⁷

⁴⁴ ELIAS (1999); S. 326-329

⁴⁵ TROMMSDORFF (1975); S. 31

⁴⁶ PUNG (2000); S. 17

⁴⁷ TROMMSDORFF (1975); S. 31

3.3 Physikalische Grundlagen

Bei Kunststoffen handelt es sich um viskoelastische Werkstoffe, die auf Spannungszustände mit elastischer und viskoser (plastischer) Verformung reagieren. Grad und Art der Verformung sind neben der Beanspruchungshöhe und -geschwindigkeit immer auch abhängig von der Dauer der Beanspruchung und den dabei vorherrschenden Temperaturen. Im Gegensatz zu metallischen und mineralischen Werkstoffen, die im praxisrelevanten Temperaturbereich beispielsweise einen weitestgehend konstanten Elastizitätsmodul aufweisen, existiert ein derart universeller Werkstoffkennwert für Kunststoffe nicht.⁴⁸ Die Beschreibung der Elastizität eines Kunststoffs ist daher immer unmittelbar an die Rahmenbedingungen (Temperatur, Art der Belastung) während der Messung gekoppelt und ohne ihre Definition als Materialkennwert unbrauchbar.

Vor diesem Hintergrund sollen zum besseren Verständnis der Auswahl der Untersuchungsmethoden (Abschnitt 5.3) und der Auswertung der Ergebnisse (Abschnitt 5.4) die für diese Arbeit relevanten physiko-mechanischen und thermischen Eigenschaften von PMMA zusammengefasst werden.

3.3.1 Mechanische Eigenschaften von Polymethylmethacrylat

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften eines Kunststoffs werden durch seine molekulare Struktur und die dadurch bedingten intermolekularen Kräfte und Ordnungszustände bestimmt. Wegen der linear unverzweigten, nicht durch Hauptvalenzen verknüpften Struktur der Molekülketten gehört reines PMMA zur Gruppe der thermoelastischen bzw. thermoplastischen Kunststoffe. Die innere Beweglichkeit der Molekülketten und die Regelmäßigkeit ihrer Struktur reicht für die Ausbildung eines Kristallgefüges nicht aus, weshalb PMMA

⁴⁸ *"Hilfsweise wird die Steigung im Ursprung der Spannungs-Dehnungs-Kurve als E-Modul und die Spannung bei Erreichen des waagerechten Kurvenverlaufs als Streckspannung verwendet."* zit. nach REUL; Eigenschaften der Kunststoffe; unveröffentlichte Arbeit der Technischen Universität Hamburg-Harburg

vollständig amorph ist.⁴⁹ Während BUCK (1975) PMMA als amorphes Thermoelast kennzeichnet, findet sich bei FRANCK (1984) die Zuordnung zur Gruppe der homogenen amorphen Thermoplaste.⁵⁰

Unter Normalbedingungen⁵¹ ist PMMA ein hart-spröder Werkstoff mit hoher Zug- und Druckfestigkeit, woraus sich ebenfalls eine hohe Biegefestigkeit ableiten lässt. Der für einen Kunststoff relativ hohe E-Modul, die fehlende Streckgrenze (Spannungsmaximum des Spannungs-Dehnungsdiagramms) im Zugversuch, die geringe Reißdehnung und die minimal bleibende Dehnung nach dem Bruch der Probe führen zur Beschreibung des Materials als hart-spröde.

Lediglich im Druckversuch verhält sich PMMA für einen hart-spröden Werkstoff ungewöhnlich. Bei der Druckbelastung eines Würfels kann eine tonnenförmige Verformung, die auch nach Entlastung anhält, beobachtet werden. Diese Verformung ist somit zunächst plastischer Natur. Durch Erwärmung des Probekörpers auf 140 °C, also über den Glasrtransformationsbereich hinaus, stellt sich die ursprüngliche Würfelform wieder ein. Auf Grund dieser Beobachtung kann die von BUCK vorgenommene Zuordnung von PMMA zur Gruppe der thermoelastischen Werkstoffe nachvollzogen werden.⁵²

Die tabellarische Übersicht in Abbildung 04 gibt einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften von reinem PMMA (PLEXIGLAS 240). Bei den angegebenen Daten handelt es sich um "Einpunktwerte", die nur im Zusammenhang mit den zur Messung gehörenden Parametern Zeit, Temperatur, Dehnungsgeschwindigkeit oder Druck gültig sind. Es ist darüber hinaus zu beachten, dass sämtliche Festigkeitswerte in der Einheit Kilopond pro Quadratcentimeter (kp/cm^2) angegeben sind. Die Einheit Pond ist keine SI-konforme Einheit und wurde in Deutschland im Januar 1978 durch die Einheit Newton (N) für die Kraft ersetzt. Es gilt: $1 \text{ kp} = 9,80665 \text{ N}$. Für die vorliegende Arbeit dienen die Werte als Referenzwerte für reines PMMA und sollen ein Gefühl für die Veränderung des Kunstharzes durch die Zugabe eines Zuschlags vermitteln.

⁴⁹ BUCK (1975); S. 57

⁵⁰ vgl. FRANCK (1984); S. 96

⁵¹ vgl. BUCK (1975); S. 60 - als Normalbedingungen definiert BUCK Klimata, die mit hinreichender Genauigkeit in der Nähe des Normalklimas von 23 °C/50 % rel. Luftfeuchte liegen

⁵² BUCK (1975); S. 61

Eigenschaft	ungereckt	70% biaxial gereckt	Einheit	Prüfvorschrift
Dichte ρ	1,18	1,18	g/cm ³	DIN 53 479
Zugfestigkeit σ_B ($v=5$ mm/min)			kp/cm ²	DIN 53 455
a) ungekerbter Stab				1:1 Prüfstab Nr. 3
bei -40 °C	1100	1300		
+23 °C	800	850		
+70 °C	350	350		
b) zweiseitig gekerbter Stab (quadrat. Kerben)	350	450		Probestab s. Bild 1
Reißdehnung ϵ_R ($v=5$ mm/min)			%	DIN 53 455
a) beim Bruch	5,5			1:1 Prüfstab Nr. 3
b) nach dem Bruch	<0,1	40*	%	*Dehnung in der Einschnürzone
Dehnung bei Streckspannung ϵ_s	—	7	%	
Biegefestigkeit σ_{bB}			kp/cm ²	DIN 53 452 (Ausg. Februar 1952)
a) Normkleinstab	1450	1650		
b) Normstab	1350	1550		
Schlagzähigkeit α_n			emkp/cm ²	DIN 53 453
a) Normkleinstab	12	30		
b) Normstab	20	~60		
Schlagzugzähigkeit α_{zn}				
Probendicke 2,1 mm	63	106	emkp/cm ²	DIN 53 448; Probe s. Bild 1
Kerbschlagzähigkeit α_k			emkp/cm ²	DIN 53 453
a) Normkleinstab	2	3		
b) Normstab	2	3		
Kerbschlagzugzähigkeit α_{zk}				
Probendicke 2,2 mm/V-Kerbe)	5	6,5	emkp/cm ²	DIN 53 448; Probe s. Bild 1
Rißfortpflanzungswiderstand dW/dA	0,8	5—6	emkp/cm ²	[38, 93, 120, 65]
Kritische Schädigungsenergie (Fallversuch; 2 mm Dicke)	~3	~10	emkp	[120]
Spez. Bruchenergie	0,9	7	emkp/cm ²	[65]
Berstdruckfestigkeit			kp/cm ²	[120, 22]
H ₂ O-Druck	5—10	>50		
N ₂ -Druck	10—15	>50		
Quetschspannung σ_{AF}	1100	1100	kp/cm ²	DIN 53 454
Scherfestigkeit τ	670	670	kp/cm ²	DIN 50 141
Kugeldruckhärte HD _{98/30}	1950	1950	kp/cm ²	DIN 53 456
Ritzhärte HR			P	
a) nach <i>Martens</i>	2...3	2...3		
b) nach <i>Mohs</i>	2...3	2...3		
Zeitstand-Zugfestigkeit σ_B/t ($t = 10000$ h)			kp/cm ²	DIN 53 444
a) ungekerbter Stab	350	400		1:1 Prüfstab Nr. 3 nach
b) gekerbter Stab	150	300		DIN 53 455, Kerbform s. Bild 1
Wechselbiegefestigkeit σ_{bD} (ca. 10 ⁶ Lastwechsel)			kp/cm ²	Prüfstab s. Bild 1
a) ungekerbter Stab	450	—		
b) gekerbter Stab	200	—		
Elastizitätsmodul E ($v=5$ mm/min)			kp/cm ²	DIN 53 457 (Zugversuch)
bei -40 °C	45000	49000		
+23 °C	32000	32000		
+70 °C	20000	20000		
Kompressionsmodul M	44000	(44000)	kp/cm ²	() vermuteter Wert
Dynamischer Schubmodul G (10 Hz)	17000	17000	kp/cm ²	DIN 53 455
Poisson'sche Zahl μ	0,365	—		
Reibungskoeffizient ρ für gleitende Reibung				[18, 98]
a) Kunststoff auf Kunststoff	0,8	—		
b) Kunststoff auf Stahl	0,5	—		
c) Stahl auf Kunststoff	0,45	—		
Abriebfestigkeit (\varnothing -Wert, 1600 gr Abriebmittel)	89	89	%	ähnlich ASTM D 673-44
Taber-Abriebfestigkeit (je 100 Umdrehungen)	0,082	0,098	g	

Abb. 04: Tabellarische Übersicht über die mechanischen Eigenschaften von PMMA. Prüftemperatur 23°C bei 50 % rel. Feuchte; in Klammern angegebene Werte sind geschätzt (Quelle: BUCK (1975); S. 58/59)

3.3.1.1 Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zeit

Charakteristisch für thermoelastische und thermoplastische Werkstoffe ist die Abhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften vom Faktor Zeit. Bei Belastung reagiert jeder Werkstoff mit Dehnung; im Gegensatz zu anderen Werkstoffen muss die Dehnung thermoplastischer und thermoelastischer Kunststoffe jedoch in drei Untergruppen unterteilt werden.

Die energie-elastische Dehnung stellt sich im Moment der Belastung ein und verschwindet bei Entlastung wieder; sie ist demnach noch zeitunabhängig. Die entropie-elastische Dehnung beruht dagegen auf dem Bestreben beweglicher Moleküleinheiten, bei Belastung eine thermodynamisch günstigere Position einzunehmen. Dieser Positionswechsel geschieht nicht unmittelbar, sondern zeitlich versetzt. Die Einstellzeit zum Erreichen des von den äußeren Kräften abhängigen neuen Gleichgewichtszustandes ist die Ursache für die Zeitabhängigkeit der mechanischen Werkstoffeigenschaften. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung dieser Einstellzeit ist die Relaxationszeit. Bei Entlastung des Werkstoffs kehren sich die Bewegungstendenzen um; die Moleküleinheiten nehmen die, für den unbelasteten Zustand, günstigere thermodynamische Position ein. Dieser Prozess unterliegt ebenfalls einer zeitlichen Verschiebung. Das entropie-elastische Dehnungsverhalten wird allgemein als "Kriechen" beschrieben. Bei starker Dehnung infolge hoher Belastung kommt es zu einer irreversiblen Verschiebung im Molekulargefüge, dem sogenannten viskosen Fließen. Auch lange nach Entlastung bleibt bei gleichbleibender Temperatur, eine Restdehnung des Werkstoffs erhalten. Lediglich durch thermische Anregung der Makromolekülketten kann diese Dehnung vermindert oder aufgehoben werden.

Die durch das entropie-elastische Dehnungsverhalten beschriebene Kriechneigung thermoplastischer bzw. -elastischer Kunststoffe kann durch zwei unterschiedliche Versuche beschrieben werden. Dem Kriech- oder Retardationsversuch liegt eine zeitlich konstante Belastung zu Grunde, während der Relaxationsversuch durch eine zeitlich konstante Dehnung beschrieben wird. Sowohl im Zug-, Druck- als auch im Torsionsversuch lässt sich beobachten, dass die Dehnung bei konstanter Spannung mit der Zeit zunimmt und umgekehrt die Spannungen bei konstanter Dehnung nach und nach abnehmen.⁵³ HABENICHT beschreibt die Relaxation einer Klebschicht als eine notwendige Eigenschaft, um die durch die Kriechneigung hervorgerufene Spannung innerhalb einer Klebschicht zu kompensieren.⁵⁴

⁵³ BUCK (1975); S. 63-64

⁵⁴ HABENICHT (19xx); S. 260

3.3.1.2 Mechanische Eigenschaften von PMMA in Abhängigkeit von der Temperatur

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen sind immer abhängig von der Umgebungstemperatur. Diese Abhängigkeit ist bei thermoplastischen Polymeren besonders ausgeprägt. Polymere, die bei Normaltemperatur als hart-spröder Werkstoff vorliegen, weisen bei höheren Temperaturen gänzlich andere mechanische Eigenschaften auf. In Abhängigkeit der Temperatur liegt PMMA entweder im festen Glaszustand, im thermoelastischen oder im thermoplastischen Zustand vor. Der Übergang von einem Zustand in den anderen erfolgt dabei nicht sprunghaft bei einer bestimmten Temperatur, sondern gleitend in einem breiten Temperaturbereich. Ein wichtiger Grenzwert für die Beschreibung der temperaturabhängigen Zustandsänderung von Kunststoffen ist die Glasübergangstemperatur T_G , die auch als Einfriertemperatur bezeichnet wird. Dieser materialspezifische Temperaturwert beschreibt den Übergang vom festen in den thermoelastischen Zustand und liegt im sogenannten Erweichungsgebiet (Beginn bei ca. 85 bis 90°C). PMMA hat eine Glasübergangstemperatur von 105°C, was aber nicht bedeutet, dass sich das Material knapp unterhalb dieser Temperatur noch eindeutig als fest beschreiben lässt. Die vollständig amorphe Struktur von PMMA verstärkt dabei den fließenden Übergang angrenzender Zustandsbereiche. Der Grenzbereich zwischen thermoelastischem und thermoplastischen Zustand wird auch als Fließbereich bezeichnet und ist seinerseits noch schwerer einzugrenzen.⁵⁵

Die mechanischen Eigenschaften von PMMA im für die vorliegende Arbeit relevanten Temperaturspektrum von ca. -15°C bis +40°C⁵⁶ weisen noch eine verhältnismäßig geringe Temperaturabhängigkeit auf. Zu beachten ist, dass der E-Modul bei fallender Temperatur ansteigt, das Material also steifer wird (Versprödung bei Kälte). FRANCK (1984) definiert PMMA bei Temperaturen unterhalb von 10°C als hartelastisch-spröde und von ca. 25°C bis 95°C als hartelastisch-zäh. Er beibeschreibt PMMA dabei im hartelastisch-zähen Temperaturbe-

⁵⁵ BUCK (1975); S. 87-89

⁵⁶ geschätzte Temperaturminima bzw. -maxima für Klebungen im mitteleuropäischen Außenraum; wenngleich in Extremfällen sowohl niedrigere als auch höhere Temperaturen auftreten können, bleibt zu bedenken, dass Außenraumtemperaturen nicht direkt auf die Temperaturen innerhalb des Gefüges übertragbar sind

reich bis ca. 70°C als sehr gut anwendbar. Der Bereich zwischen 10°C und 25°C wird nicht näher definiert, was mit dem oben angesprochenen fließenden Übergang angrenzender Zustandsbereiche erklärt werden kann. Innerhalb dieses Temperaturintervalls liegt die sogenannte Nebenerweichungstemperatur T_n (20°C), die den Moment beschreibt, bei dem Seitengruppen und Kettensegmente des Polymers beweglich werden.⁵⁷

3.3.2 Thermische Eigenschaften von PMMA

Während im voranstehenden Abschnitt 3.3.1.2 der Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften von PMMA beschrieben wird, sollen nun noch kurz zwei weitere für diese Arbeit relevante thermische Eigenschaften von PMMA angesprochen werden.

3.3.2.1 Thermische Dilatation von PMMA

Alle Werkstoffe unterliegen bei steigender Temperatur einer Veränderung ihrer geometrischen Abmessungen (Länge, Fläche, Volumen). Diese sogenannte Wärmeausdehnung oder thermische Dilatation ist materialspezifisch und wird durch den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α ($\cdot 10^{-6}$ [1/°C]) bzw. den Raumausdehnungskoeffizienten γ beschrieben. Die thermische Dilatation ist temperaturabhängig, weshalb sie generell für eine Bezugstemperatur oder einen Temperaturbereich angegeben wird. Im Gegensatz zu metallischen und mineralischen Werkstoffen ist bei thermoplastischen bzw. -elastischen Kunststoffen die Abhängigkeit zwischen Dehnungskoeffizient und Bezugstemperatur jedoch besonders groß. Dies lässt sich wiederum mit der molekularen Struktur bzw. den daraus resultierenden Zustandsänderungen der Kunststoffe erklären.

Die Abbildung 05 verdeutlicht den Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei steigender Temperatur.⁵⁸

⁵⁷ FRANCK (1984); S. 97-98

⁵⁸ SCHREYER (1975); S. 323

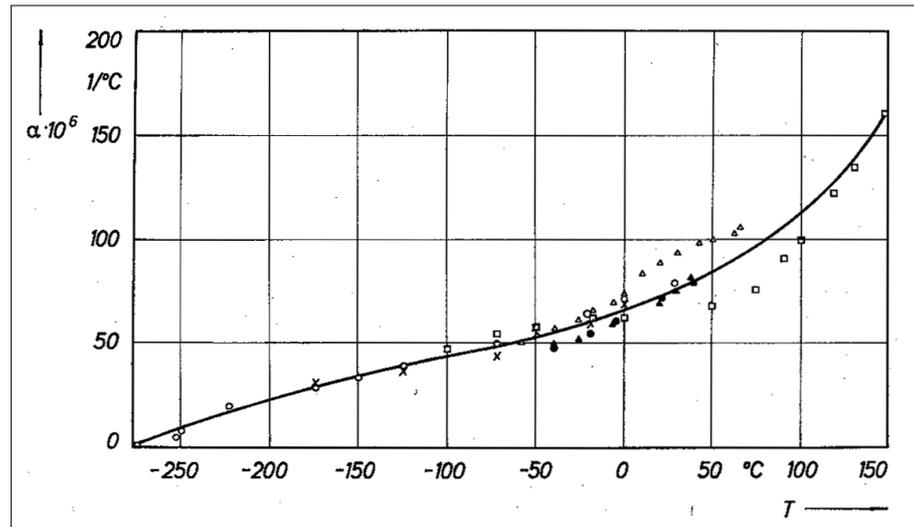


Abb. 05: Temperaturverlauf des linearen thermischen Dehnungskoeffizienten von PMMA nach verschiedenen Autoren; Kurve entspricht einem Mittel (Quelle: SCHREYER (1975); S. 323)

Nach SCHREYER liegt der thermische Längenausdehnungskoeffizient von PMMA bei ca. $70 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ (Bezugstemperaturbereich um 20°C) und damit sechs mal höher als der von Stahl und sieben mal höher als der von Beton.⁵⁹ Eine durchschnittliche thermische Dehnung verschiedener Natursteinvarietäten festzulegen ist nur mit sehr großer Streuung möglich; die Werte einiger Sandsteinvarietäten entsprechen aber weitestgehend denen von Beton ($10 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$).⁶⁰ Die Werte zeigen, dass für die Anwendung von PMMA als Klebstoff im Verbund mit anderen Werkstoffen bei Temperaturänderungen sehr unterschiedliche Dehnungsprozesse initiiert werden, was zu Spannungen innerhalb des Verbundgefüges führen kann.

3.3.2.2 Wärmeleitfähigkeit von PMMA

Die Wärmeleitfähigkeit λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] wird definiert als *"Koeffizient zur Ermittlung des Wärmestroms Q in W , der in einer Platte der Dicke D in m und der Fläche A in m^2 durch eine Temperaturdifferenz ΔT in K zwischen den Oberflächen hervorgerufen wird."*⁶¹ Sie beschreibt also das Vermögen eines Körpers, thermische

⁵⁹ SCHREYER (1975); S. 323-325

⁶⁰ vgl. KOZUB (2005); S. 84

⁶¹ DIN 52612 zit. nach FRANCK (1984); S. 257

Energie zu transportieren. Wie bei dem thermischen Dehnungskoeffizienten handelt es sich um einen materialspezifischen Wert, der ebenfalls temperaturabhängig ist.

Verglichen mit anderen Werkstoffen ist die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen sehr gering. Die Wärmeleitfähigkeit von PMMA liegt bei 0,19 W/mK, während Beton beispielsweise einen Wert von 2 W/mK und un- bzw. niedriglegierte Stähle Werte bis zu 50 W/mK aufweisen.⁶² Diese geringe Leitfähigkeit macht PMMA besonders wertvoll für die Beleuchtungsindustrie und die Isoliertechnik im Allgemeinen. Bezüglich einer Anwendung von PMMA als Klebstoff ist dieses Verhalten nachteilig, da bei vollflächiger Verklebung zweier Fügebauteile aus Naturstein die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtgefüges unterbrochen bzw. eingeschränkt wird, woraus wiederum Spannungen entstehen können. Nach HABENICHT ist die geringe Leitfähigkeit auch im Hinblick auf den exothermen Reaktionsmechanismus kalthärtender Systeme problematisch, weil sie für Eigenspannungsausbildungen in Folge von Schwindprozessen mit verantwortlich ist.⁶³

⁶² vgl. HABENICHT (2002); S. 280 - da den Werten in der Tabelle keine Bezugstemperatur zugeordnet ist, wird davon ausgegangen, dass es sich um Normalbedingungen handelt

⁶³ HABENICHT (2002); S. 281

4 Forschungsstand - MMA in der Konservierung

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die im Rahmen der Literaturrecherche zu dieser Arbeit ermittelten konservierungsrelevanten Veröffentlichungen zum Thema MMA geben. Es kann dabei keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden.

MUNNIKENDAM (1967a) und (1973b): Die Arbeiten beschäftigen sich mit der strukturellen Festigung wassergelagerter Hölzer mit Hilfe einer in situ Polymerisation von Methylmethacrylat bzw. 2-Hydroxyl-Ethyl-Methacrylat, die durch Gammastrahlung initiiert wird. Da für diese Art der Strahlenhärtung keine Redoxinitiation notwendig ist, eine Gammastrahlenhärtung aber für eine steinkonservatorische Verklebung nur in wenigen Fällen praktikabel erscheint, sind diese Forschungsarbeiten für die vorliegende Klebstoffuntersuchung lediglich dahingehend von Bedeutung, als dass sie bereits früh das Potential von MMA für die Konservierung poröser Materialien unterstreichen.

MUNNIKENDAM (1967b): Es handelt sich um die Untersuchung der Möglichkeit einer in situ Polymerisation von Methylmethacrylat und Ethylacrylat (EA) im Gefüge poröser Baustoffe mit dem Ziel einer strukturellen Festigung. Bei der Art der Polymerisation handelt es sich um eine kalthärtende Redoxreaktion auf der Basis eines Peroxidinitiators und eines Aminbeschleunigers. Untersucht wird im Wesentlichen die Wahl einer für die Art der Polymerisation geeigneten Impregnierungs- bzw. Tränkungsverfahren der Prüfkörper. Im Hinblick auf die vorliegende Arbeit ist neben dem Hinweis auf eine Copolymerisation von MMA und EA zur Senkung des E-Moduls vor allem die vorgeschlagene Zusammensetzung des Redoxsystems (2 % Benzoylperoxid, 0,6 % Dimethyl-p-toluidin, bezogen auf den Monomergehalt) von Interesse.

MUNNIKENDAM (1969): Der erste Teil des Artikels behandelt eine Optimierung der Tränkungsverfahren und bezieht sich auf die Untersuchungen in MUNNIKENDAM (1967b). Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung der Abbindezeit von MMA mit verschiedenen Initiator- und Beschleunigerkonzentra-

tionen. Gemessen wird die Schrumpfung des Materials bei der Polymerisation von MMA zu PMMA in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe eines angepassten Dilatometers. Für die vom Autor als ideal formulierte Konzentration von 2% Benzoylperoxid und 0,8% Dimethyl-p-toluidin wird eine Abbindezeit von 90min bei 20°C angegeben.

DE WITTE, HUGET, VAN DEN BROECK (1977): Es werden drei verschiedene Verfahren zur Konsolidierung von porösen Kulturgütern untersucht; Imprägnierung mit Paraloid B 72 (10% in Toluol), Imprägnierung mit Monomerem und anschließender Polymerisation über Gammastrahlen sowie *frei-radikal eingeführter* Wärmepolymerisation bei 50°C. Die besten Ergebnisse werden mit Hilfe der Wärmepolymerisation erreicht, da die Polymerlösung Paraloid B 72 in Toluol lediglich wenige Millimeter in die Oberfläche der Testkörper eindrang und die Gammastrahlenhärtung sogar zu einer weitgehenden Zerstörung des Testkörpergefüges führte. Während der Wärmepolymerisation wurde jedoch ein Temperaturanstieg von 50 auf 140°C gemessen - ein Wert also der den Siedepunkt von MMA erheblich übersteigt. Für eine restauratorische Verklebung ist diese Art der Wärmepolymerisation wenn überhaupt nur sehr begrenzt praktikabel, da sie entweder ausschließlich für kleinere transportable Objekte geeignet erscheint oder aber auf Grund der erschwerten Zugänglichkeit einer Klebefuge, eine extreme thermische Belastung für die Objekt Oberfläche bedeutet.

KOTLÍK, et al. (1980): Auch in dieser Arbeit werden verschiedene Initiierungsverfahren zur in situ Polymerisation im Rahmen einer strukturellen Festigung untersucht. Wiederum werden die besten Ergebnisse mit der Wärmepolymerisation erzielt, da sowohl die Redoxinitiierung als auch die Anwendung von Gammastrahlen zu einer partiellen Zerstörung der Testkörper führte. Interessant ist, dass im Rahmen einer Voruntersuchung zur Auswahl geeigneter Redoxinitiatoren die in vielen Veröffentlichungen favorisierte Kombination eines Benzoylperoxids und eines tertiären Amins auf Grund einer starken Vergilbungsreaktion des Polymeren verworfen wurde. Die beschriebene Art der Beeinträchtigung der visuellen Eigenschaften des Initiatorsystems ist ansonsten in keiner der ausgewerteten Quellen dokumentiert.

Die bis hierher zusammengefassten Forschungsarbeiten sind alle vor dem Hintergrund einer strukturellen Festigung von porösen Materialien entstanden und haben daher nur einen begrenzten Bezug zur vorliegenden Arbeit. Ablesen lässt sich eine Tendenz, in die sich auch die Einführung und Weiterentwicklung des Verfahrens der ACRYLHARZVOLLTRÄNKUNG (AVT) von der Firma IBACH STEINKONSERVIERUNG GMBH & CO. KG eingliedert (Patentanmeldung 1972). Die Beschreibung dieses Verfahrens und die Zusammenfassung der darauf bezogenen Veröffentlichungen würde aber für die vorliegende Arbeit zu weit führen.

Erst ab Mitte der 80er Jahre finden sich eine Reihe von Forschungsarbeiten, die sich speziell mit der Eignung von MMA bzw. PMMA für eine restauratorische Verklebung beschäftigen:

KOOB (1985): Untersucht wird die Eignung von Paraloid B 72 als Klebstoff für die Restaurierung archäologischer Keramikfunde. Das Material wird bei richtiger Anwendung in nahezu allen Belangen als geeignet beschrieben. Im Kontext einer Keramikverklebung ist die notwendige Verdampfung des Lösemittels auf Grund der meist geringen Materialstärken relativ unproblematisch. Bei einer Verklebung von feinporigen Gesteinsvarietäten kann das Lösemittel jedoch ausschließlich über die Randbereiche der Klebefuge entweichen, was zu einem starken Anstieg der Aushärtungszeit führt. Völlig vernachlässigt wird darüber hinaus die vergleichsweise hohe Schrumpfung des Materials, die in der physikalischen Aushärtung des Systems begründet liegt.

BAROV (1986): Im Zuge der Restaurierung eines Fragments einer alt-ägyptischen Granitskulptur und einer persischen Wandvertäfelung aus Terrakotta werden eine Reihe handelsüblicher Kunstharzklebstoffe im Hinblick auf ihre Scherfestigkeit, ihre Löslichkeit und ihre Tendenz zur Randbildung nach Applikation betrachtet. Bei den Kunstharzen handelt es sich um vier verschiedene Epoxidharze, ein Polyesterharz und ein Methylmethacrylat (TECHNOVIT 4004). BAROV kommt zu dem Schluss, dass das Acrylharz im Sinne der formulierten Anforderungen in allen Belangen geeigneter ist. Das Produkt TECHNOVIT 4004 ist bis heute verfügbar und wird von der Firma HERAEUS KULZER als Einbettungsmedium für Probenmaterial vermarktet. Ob und inwieweit das Kunstharz seit 1986

modifiziert wurde, bleibt unklar. In seinen Eigenschaften ist es mit dem Produkt Technovit 5071 vergleichbar, das im Rahmen der dieser Arbeit vorangestellten Facharbeit⁶⁴ und bei PUNG (2000) eingehend untersucht wurde. Problematisch für eine Anwendung als Klebstoff ist die niedrige Viskosität und die geringe Topfzeit beider Materialien. Da es sich um ein bereits vorgemischtes zweikomponentiges System aus einer Flüssigkeit (MMA + Beschleuniger) und einem Pulver (PMMA + Peroxid) handelt, ist eine nachträgliche Modifikation der Topfzeit nicht möglich. Für die vorliegende Arbeit lässt sich daher vor allem hervorheben, dass BAROV bereits Mitte der 80er Jahre festgestellt hat, dass ein reaktives Kunstharz auf der Basis von unvernetztem MMA für eine restauratorische Steinverklebung eine interessante Alternative zu den sonst üblichen Epoxid- und Polyesterharzen darstellt.

PODANY (1987): Die Veröffentlichung dokumentiert die Remontage einer mehrteiligen alt-griechischen Kourosstatue aus Marmor. Angewandt wird ein aus der Spannbetontechnik übernommenes und modifiziertes Verfahren der Vorspannung ohne Verbund. Die Figur, die an vier Stellen im Bereich der Knie und der Knöchel gebrochen ist, wird nicht verklebt, sondern über Edelstahldrähte mit einer speziell angefertigten Bodenplatte verspannt. Da die Bruchflächen jedoch in Folge von Rückwitterung nicht passgenau sind, werden Zwischenstücke aus Polymethylmethacrylat (TECHNOVIT 4004) eingesetzt. Im Bereich der Knöchel wird das Kunstharz zusätzlich mit Aramidfasern (KEVLAR) verstärkt. Für die vorliegende Arbeit ist vor allem interessant, dass nach PODANY trotz einer Auflast von 150 - 200 kg pro Bruchfläche (der Durchmesser wird nicht angegeben, müsste aber bei einer lebensgroße Figur bei ca. 10 cm liegen) kein *kalt*es *Fließen* des Kunststoffes zu erwarten ist. Die materialspezifische Neigung zum Kriechen wird dagegen nicht angesprochen.

SALE (1995): Im Rahmen einer vergleichenden Untersuchung wird neben verschiedenen Kunstharzen auch das reaktive Acrylharz TENSOL 70 auf seine Eignung für eine Verklebung von Objekten aus PMMA überprüft. Es handelt sich offensichtlich um ein vernetzendes Methacrylat, da als ein wesentlicher Nachteil wiederholt auf die Unlöslichkeit des Harzes hingewiesen wird. Als am Besten

⁶⁴ vgl. REINHARDT (2009)

geeigneter Klebstoff für PMMA wird eine Kombination aus PARALOID B 67 und PARALOID F10 empfohlen. Interessant ist außerdem, dass im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Möglichkeiten der künstlichen Alterung von Kunstharzen miteinander verglichen werden.

ISIK-YÜRÜKSOY, GÜVEN (1997): Diese Untersuchung beschäftigt sich mit dem Thema der in situ Polymerisation von Ethylmethacrylat in entfestigtem Kalkstein. Die Arbeit bezieht sich auf den in der Region Denizli in der Türkei anstehenden Kalkstein. Als Initiator für die Polymerisation wurde ein Redoxsystem aus Schwefeldioxid und Tertiärbutylhydroperoxid vor dem Hintergrund ausgewählt, dass besagter Kalkstein in hohem Maße in der Stadt Ankara verbaut wurde, deren Luft stark mit Schwefeldioxid belastet ist. Die erzielten Ergebnisse weisen das ausgewählte Redoxpaar als geeigneter als die verschiedenen oben aufgeführten Initiatorsysteme aus, da trotz einer Kalthärtung keine Risse im Gefüge des Gesteins beobachtet wurden. Die Möglichkeit einer Nutzung des in der Luft enthaltenen Schwefeldioxids zur Radikalaufspaltung wird lediglich als Ausblick formuliert.

NERLICH (1999): Es handelt sich um eine vergleichende Klebstoffuntersuchung verschiedener handelsüblicher Systeme vor dem Hintergrund einer Eignung für eine restauratorische Verklebung im Außenbereich. In der Auswahl der Klebstoffe befindet sich kein unvernetztes Methacrylat. NERLICH kommt zu dem Schluss, dass sämtliche der untersuchten Materialien die von ihm formulierten Anforderungen nicht oder nur unzureichend erfüllen. Für die vorliegende Arbeit lässt sich konstatieren, dass NERLICH das Acrylharz PARALOID B 72 als noch am ehesten geeignet einstuft.

PUNG (2000): Diese Forschungsarbeit bildet die eingangs erwähnte Grundlage zur vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 1). Unter den hier aufgeführten Veröffentlichungen ist es nach BAROV (1986) die erste Arbeit, die die Eignung von reaktivem MMA im direkten Kontext einer restauratorischen Steinverklebung untersucht. Es handelt sich um eine vergleichende Untersuchung verschiedener Klebstoffsysteme auf Kunstharzbasis, unter anderem auch um selbst formulierte Rezepturen eines redoxinitiierten Methylmethacrylats. Als Initiator wird Dibenz-

zoylperoxid eingesetzt, das mit Hilfe des Aminbeschleunigers Dimethyl-p-toluidin zu Radikalen aufgespalten wird. Zur Steigerung der Viskosität wird zunächst PARALOID B 72 als Polymerzuschlag und darüber hinaus gefälltes Calciumcarbonat dazugegeben. PUNG kommt zu dem Schluss, dass MMA als Klebstoffgrundlage in der musealen Steinkonservierung eine geeignete Alternative zu den handelsüblichen Klebstoffsystemen bildet.

PODANY (2001): Vor dem Hintergrund der Restaurierung einer mehrteiligen Marmorskulptur wird die Eignung von PARALOID B72 (gelöst in Aceton, Toluol und als Fertigprodukt HMG B72) als Klebstoff sowie als Trennschicht zwischen Fügeteil und Klebschicht untersucht. Als Referenzklebstoffe werden je ein handelsübliches Polyester- und Epoxidharz hinzugezogen. Geprüft werden die Scher- und die Haftzugfestigkeit⁶⁵ sowie die Wiederanlösbarkeit der Klebung. Die Dicke der Klebschicht wird nicht definiert, sondern entsteht durch das manuelle Andrücken der Fügeteile ohne Abstandhalter. Erwartungsgemäß liegen die Scher- und Haftzugfestigkeiten der beiden reaktiven Kunstharze über der Festigkeit des Gesteins. Die Haftzugfestigkeit der Klebungen mit PARALOID B72 in einem Verhältnis von 1:1 in beiden Lösemitteln übersteigt ebenfalls die Zugfestigkeit des Marmors. Bei der Scherzugfestigkeitsprüfung mit PARALOID B72 als Trennschicht kommt es zu einem Versagen innerhalb dieser Trennung. Die Untersuchung der Wiederanlösbarkeit fällt erwartungsgemäß zu Gunsten von PARALOID B72 aus. Die Kriechneigung und der niedrige Glastransformationsbereich des Kunstharzes werden ebenfalls thematisiert, jedoch nicht empirisch untersucht. Die Veröffentlichung belegt einmal mehr die Eignung (bei entsprechenden Rahmenbedingungen) von PARALOID B72 als Klebstoff für die Steinkonservierung und unterstreicht damit auch grundsätzlich das Potential von PMMA.

GRASSEGGGER/SCHMID (2004): Es handelt sich um die Erläuterung des Restaurierungskonzepts und dessen Umsetzung zum Erhalt eines Alabastergrabmals. Die Besonderheit des Objekts liegt darin begründet, dass im Vorfeld zu den in der Arbeit diskutierten Restaurierungsmaßnahmen bereits mehrfach

⁶⁵ bei PODANY (2001) wird die Untersuchung als Zugfestigkeitsprüfung beschrieben, da es sich aber um eine Verbunduntersuchung mit Marmorprüfkörpern handelt, die in ihrem Versuchsaufbau vergleichbar mit der Haftzugprüfung der vorliegenden Arbeit ist, wird in der vorliegenden Kurzzusammenfassung von Haftzugprüfung bzw. -festigkeit gesprochen

konservatorische Eingriffe erfolgten, darunter auch eine Volltränkung mit Acrylharz im Jahr 1984. Mit dieser Maßnahme wird auch erklärt, dass sämtliche eingesetzten Materialien zur Verklebung, zur Festigung, zur Rissinjektage und zur Retusche auf der Basis von Methacrylaten gewählt wurden. Für die Verklebung wurde das Produkt MOTEMA PMMA 220 ausgesucht, auf dessen Eigenschaften und Zusammensetzung jedoch nicht näher eingegangen wird. Da die Firma MOTEMA ihre Produktion eingestellt hat, erscheint eine vertiefende Recherche im Hinblick auf die vorliegende Arbeit nicht sinnvoll.

SIMKE (2004): Als Kern der Arbeit wird die Entwicklung eines reaktiven Acrylatklebstoffs zur Klebung zweier archäologischer Glasfunde formuliert. Die Polymerisation wird hierbei über photochemische Initiatoren eingeleitet; das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt im Vergleich verschiedener handelsüblicher Initiatoren. Als Ergebnis der Arbeit wird neben der Restaurierung der Glasfunde der Prototyp einer Klebstoffrezeptur mit der Bezeichnung ARCHÄOVIT 04 D im Rahmen der Verfahrens- und Produktentwicklung des LANDESAMTES FÜR DENKMALPFLEGE UND ARCHÄOLOGIE SACHSEN-ANHALT (LDA) vorgestellt. Die bei der Restaurierung archäologischer Gläser auftretenden Anforderungen, Schwierigkeiten und technischen Möglichkeiten unterscheiden sich zum Teil recht erheblich von den Bedingungen in der Steinkonservierung. Den visuellen Eigenschaften eines Materials kommt zum Beispiel eine deutlich größere Bedeutung als der Festigkeit der Klebstoffe zu, da das Material immer sichtbar bleibt, die zu erwartende Belastung auf die Klebefuge aber verhältnismäßig gering ist. Darüber hinaus wird als Fügetechnik die sogenannte Infiltrationsklebung angewandt, bei der eine möglichst niedrige Viskosität der Klebstoffe wichtig ist. Schließlich ermöglicht die Lichtdurchlässigkeit der zu verklebenden Objekte den Einsatz photochemischer Initiatoren, was in der Steinverklebung nicht möglich ist. Für die vorliegende Arbeit lässt sich daher vor allem wiederum die generelle Eignung von MMA für eine Verklebung im restauratorischen Kontext hervorheben.

PUNG (2005): Die Veröffentlichung ist zunächst eine Zusammenfassung der Forschungsergebnisse von PUNG (2000) und die Dokumentation einer praktischen Anwendung des Klebstoffs im Rahmen der Restaurierung einer altägyptischen Relieftafel. Die vorgeschlagene Klebstoffrezeptur weicht in der Konzen-

tration der eingesetzten Materialien geringfügig von den Ergebnissen der Arbeit PUNG (2000) ab. Ferner enthält die Arbeit einige nützliche Hinweise zur Erleichterung der Herstellung und der Anwendung des Klebstoffs.

WANNER (2009): Diese Untersuchung beschäftigt sich mit der Eignung verschiedener Klebstoffsysteme für die Restaurierung von Hinterglasmalereien. Überprüft wird die Alterungsbeständigkeit, die Biegefestigkeit, die Neigung zur Farbveränderung, sowie mögliche Schadstoffemission der Materialien. Verglichen werden sowohl zweikomponentige, als auch photochemisch initiierte Acrylat- und Epoxidharzklebstoffe. Als am geeignetsten wird das zweikomponentige Epoxidharz HXTAL NYL-1 bewertet. Die speziellen Anforderungen bei der Glasrestaurierung definieren auch bei dieser Veröffentlichung die Bewertungsparameter für die Klebstoffe, so dass die Relevanz für die vorliegende Arbeit sehr begrenzt ist.

5 Empirischer Teil

5.1 Auswahl der Klebstoffe

Das folgende Kapitel setzt sich zunächst mit der Auswahl der Kunstharze, also den reaktiven Komponenten der Klebstoffsysteme zusammen. Im Anschluss erfolgt die Auswahl des Zuschlagstoffes und deren Begründung.

5.1.1 Zusammensetzung der reaktiven Komponenten

5.1.1.1 Reaktive Bestandteile der Klebstoffe K01 und K01/T

Aus der Entscheidung, die von PUNG (2000) formulierten Ergebnisse und die dadurch entstandenen Fragen weiter zu untersuchen, resultierte zunächst eine Kontaktaufnahme mit Herrn Pung. Diese diente dazu, den aktuellen Stand bezüglich der Zusammensetzung und der praktischen Anwendung der selbstformulierten Rezeptur im Laufe der letzten Jahre zu erörtern. Dabei stellte sich neben kleinen Modifikationen in der Zusammensetzung ebenfalls heraus, dass der ursprünglich für den kontrollierten musealen Kontext entwickelte Klebstoff sich in der Praxis ebenfalls für eine Anwendung im Außenraum bewährt hat und darüber hinaus von Herrn Pung seit vielen Jahren regelmäßig eingesetzt wird.⁶⁶ Diese praktischen Erfahrungen mit dem Material unterstrichen einmal mehr das offensichtlich nicht nur in der Theorie nachvollziehbare Potential von MMA für eine restauratorische Verklebung.

Für die vorliegende Arbeit wurde folgende Basisrezeptur untersucht:

⁶⁶ die Dokumentation einer Anwendung des Materials als Injektionsharz findet sich auch bei BECK (2009), S. 19

Basisrezeptur PUNG

Komponente A

- MMA (stabilisiert mit Hydrochinon)	210,00 g	65,68%
- PMMA (PARALOID B 44)	105,00 g	32,84%
- N,N-Dimethyl-p-toluidin	004,00 g	01,25%
- Paraffin	000,75 g	00,23%

Komponente B

- Dibenzoylperoxid 20%ig (HÄRTERPULVER 20)		05,50%
--	--	--------

Zur Untersuchung des Einflusses eines Übertragungsreglers wurde folgende Anpassung vorgenommen:

Basisrezeptur PUNG + Übertragungsregler

Komponente A

- MMA (stabilisiert mit Hydrochinon)	210,00 g	65,00%
- PMMA (PARALOID B 44)	105,00 g	32,50%
- N,N-Dimethyl-p-toluidin	004,00 g	01,27%
- Iso-oktylthioglykolat	003,23 g	01,00%
- Paraffin	000,75 g	00,23%

Komponente B

- Dibenzoylperoxid 20%ig (HÄRTERPULVER 20)		05,50%
--	--	--------

Die Konzentration von Dibenzoylperoxid im HÄRTERPULVER 20 liegt bei 20% (phlegmatisiert mit Calciumsulfat und Siliciumdioxid), wodurch sich ein Peroxidgehalt von 1,1% bezogen auf die gesamte Komponente A ergibt.

Es bietet sich an die Komponente A der Basisrezeptur vorzumischen, d.h. zunächst den Polymerzuschlag PARALOID B44 in der entsprechenden Menge MMA unter Verschluss zu lösen, was bei größeren Mengen einige Tage dauern kann (Erwärmung und die Nutzung eines Magnetrührers beschleunigen den Vorgang). Das Paraffin sollte in möglichst kleinen Flocken hinzugegeben werden, da es sich nur schlecht löst. Die Mischung muss daher anschließend auch auf ca. 40-50°C erwärmt werden. Nachdem sich eine homogene Mischung eingestellt hat, können Beschleuniger und Übertragungsregler hinzugegeben werden. Die Komponenten A beider Rezepturen erwiesen sich bei dunkler und kühler Aufbewahrung (Gefahrenstoff-Schrank Typ 90 - DIN EN 14470-1) als lagerstabil für mindestens 12 Wochen, so dass je nach Bedarf geringe Mengen des Harzes entnommen und nach der Empfehlung von PUNG mit 5,5% HÄRTERPULVER 20 polymerisiert werden konnten. Bei einem Harzansatz mit Übertragungsregler kam es nach ca. 12 Wochen zu einer Polymerisationsreaktion.

5.1.1.2 Reaktive Bestandteile der Klebstoffe K02 und K02/T

Das von der Firma KUNSTSTOFF- UND FARBEN-GMBH (KFG) zur Verfügung gestellte Kunstharz trägt die Bezeichnung VP 58/18. Als Polymerzuschlag wurde, mit dem Bestreben eine verbesserte Löslichkeit zu erreichen, ein niedermolekulares PMMA (Bezeichnung XP 27) hinzugegeben. Als Beschleuniger enthält das Harz Propoxy-p-toluidin, das nach Aussage von Herrn Geipert eine höhere Monomerumsetzung als Dimethyl-p-toluidin gewährleistet.⁶⁷ Der mitgelieferte Peroxidhärter mit der Bezeichnung HÄRTER 13 enthält ca. 6% Dibenzoylperoxid (in Dimethylphtalat zur Phlegmatisierung), von dem eine Zugabe von 3-6% empfohlen wird. Wenngleich der Weichmacher Dimethylphtalat augenblicklich noch nicht kennzeichnungspflichtig ist, wird davon ausgegangen, dass dieser frucht-schädigend wirkt. Aus diesem Grund wird der HÄRTER 13 in naher Zukunft aus dem Sortiment von KFG gestrichen und durch ein unbedenklicheres Produkt ersetzt. Vor diesem Hintergrund wurde ebenfalls das 5-10%ige Dibenzoylperoxid PEROXAN BP-PASTE 7 A (Firma PERGAN) getestet, das mit Hilfe des Weichmachers Adipinsäurepolyester phlegmatisiert ist. Leider erwies sich dieser Härter

⁶⁷ Die Information entstammt einem persönlichen Telefongespräch

in einer ersten Testreihe als weniger geeignet, da es im Zuge der exothermen Polymerisationsreaktion zu Verformungen an den Probekörpern kam. Generell kann davon ausgegangen werden, dass beide Härter gleichermaßen für eine redoxinitiierte Polymerisation geeignet sind. Da für mehrere Untersuchungsreihen möglichst planparallele Probekörper mit einer Schichtdicke von 5 mm nötig waren, wurde beschlossen, den ursprünglich vorgesehenen HÄRTER 13 als Initiator zu verwenden.

Für die vorliegende Arbeit ergeben sich daraus folgende Rezepturen:

Kunstharz VP 58/18

Komponente A

- MMA (stabilisiert mit einem Hydrochinonderivat)	ca. 68,50%
- niedermolekulares PMMA (XP 27)	ca. 30,00%
- Propoxy-p-toluidin	ca. 00,50%
- Paraffin	ca. 01,00%

Komponente B

- Dibenzoylperoxid 6 %ig (HÄRTER 13)	ca. 05,00%
--------------------------------------	------------

Kunstharz VP 58/18 + Übertragungsregler

Komponente A

- MMA (stabilisiert mit einem Hydrochinonderivat)	ca. 67,81%
- niedermolekulares PMMA (XP 27)	ca. 29,70%
- Propoxy-p-toluidin	ca. 00,50%
- Iso-oktylthioglykolat	ca. 01,00%
- Paraffin	ca. 00,99%

Komponente B

- Dibenzoylperoxid 6 %ig (HÄRTER 13) ca. 05,00%

Vergleicht man die prozentualen Anteile von Initiator und Beschleuniger der Basisrezeptur PUNG mit denen von VP 58/18, zeigt sich, dass PUNG eine deutlich höhere Konzentration des Redoxsystems empfiehlt. Zu erwarten ist, dass sich dies vor allem in der Topf- und Aushärtungszeit, evtl. aber auch in der Löslichkeit des entstandenen Polymerisats niederschlägt, da aus einer höheren Konzentration des Initiators auch niedermolekulare Makromoleküle resultieren müssten (vgl. Abschnitt 3.2.1.4 und 3.2.1.5).

Es wurde beschlossen, die Klebstoffzusammensetzung trotz der divergierenden Konzentrationen des Redoxsystems den Empfehlungen entsprechend zu untersuchen und zunächst keine Angleichung vorzunehmen.

5.1.2 Zuschlagstoffe

Durch den Zuschlag von ca. 30% PMMA wird die niedrige Viskosität von MMA bereits deutlich angehoben. Dennoch sind die vier oben formulierten Kunstharzzusammensetzungen für einen den eingangs formulierten Anforderungen entsprechenden Klebstoff noch zu flüssig. Eine gleichmäßige Applikation an geneigten oder überhängenden Fügeflächen kann bei dieser Viskosität nicht gewährleistet werden. Ferner ist mit einer Migration des Harzes in den Porenraum des Gesteins zu rechnen. Eine deutliche Erhöhung der Konzentration von gelöstem PMMA mit dem Ziel, die Zugabe eines inerten Zuschlags zu umgehen, ist jedoch unmöglich. Die Option, eine Verdickung des Harzes durch kontrollierte Prepolymerisation eines Teils der Monomere zu erreichen, ist ebenfalls nicht über einen Grenzwert von ca. 30% hinaus möglich und im Vergleich zur Lösung von PMMA in der Durchführung ungleich aufwändiger.

Um also eine geeignete Viskosität der Materialien einzustellen, muss auf einen Zuschlag zurückgegriffen werden, der die Fließfähigkeit des Materials beeinflusst, ohne sich reaktiv an der Polymerisation zu beteiligen. Da ein Zuschlag in der Regel den materialspezifischen Volumenschwund eines Bindemittels beeinflusst, sollte er im vorliegenden Fall so gewählt sein, dass das relativ hohe Schwindmaß bei der Polymerisation von MMA zu PMMA möglichst minimiert wird. Darüber hinaus muss sich der Zuschlag mit dem Kunstharz gut homogenisieren lassen und sollte weder zu schwer noch zu leicht sein, um ein Absinken bzw. Aufschwimmen der Teilchen innerhalb des Harzes zu vermeiden. Der Einfluss auf die visuellen Eigenschaften des Klebstoffs ist von untergeordneter Bedeutung, da davon ausgegangen wird, dass der Klebstoff an einer restauratorischen Verklebung im Randbereich der Klebefuge nicht sichtbar sein sollte. Für eine Kaschierung der Klebefüge im sichtbaren Bereich sollte ein speziell auf die Objektoberfläche abgestimmte Anstrichmasse oder ein Injektionsmörtel eingesetzt werden.

Im Rahmen einer Voruntersuchung sollte aus einer Reihe von handelsüblichen Zuschlägen und Tixotropiermitteln ein geeignetes Material ausgewählt werden. Sowohl aus zeitlichen als auch logistischen Gründen war es nicht möglich, die verschiedenen Zuschläge in Verbindung mit den Harzen einzeln auf der Grundlage einer physiko-mechanischen Analytik zu beurteilen. Die Auswahl erfolgte daher ausschließlich durch einen subjektiven Vergleich der Handhabbarkeit und der makroskopischen Bewertung der ausgehärteten Klebstoffe im Hinblick auf die Schrumpfung bzw. die Ausbildung von Schwundrissen.

Die Zuschlagstoffe wurden nur in Verbindung mit dem Kunstharz VP 58/18 + Härter 13 untersucht, da nicht davon auszugehen war, dass sich die vier Rezepturen in ihrer Verträglichkeit mit den untersuchten Materialien unterscheiden würden.

5.1.2.1 Auswahl der zu bewertenden Zuschlagstoffe

Calciumcarbonat (gefällt): Es handelt sich um synthetisch hergestelltes Calciumcarbonat, das durch Einleitung von Kohlensäure in Kalkmilch ausgefällt wird. Der Vorteil gegenüber natürlichem Calciumcarbonat liegt in dem hohen Reinheitsgrad und einer einheitlicheren Teilchengröße. Der Zuschlag wurde bereits bei PUNG (2000) eingesetzt und fand vor diesem Hintergrund Eingang in die Untersuchung.

Hohlgaskügelchen: Der Zuschlagstoff Hohlgaskügelchen SCOTCHLITE S 22 wird aus alkaliarmem Borosilikatglas hergestellt, das eine Verarbeitung mit alkalischen Mörteln ermöglicht. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 29 μ . Als Zuschlagstoff für Mörtel ist es besonders auf Grund seines sehr niedrigen Eigengewichtes geeignet. Im Datenblatt des Vertreibers (KREMER PIGMENTE) wird ausdrücklich auf die wärmeisolierenden Eigenschaften von Hohlgaskügelchen hingewiesen.⁶⁸ Im Zusammenhang mit einer flächig aufgetragenen Klebschicht ist dieses Phänomen auf Grund der dadurch eingeschränkte Wärmeleitfähigkeit des Gesamtgefüges als nachteilig zu bewerten.

Polyethylenfasern: Ausgewählt wurde das Thixotropierungsmittel SYLOTHIX 51 der Firma J. RETTENMAIER & SÖHNE. Es wird als besonders geeignet für Bindemittelsysteme auf der Basis von Epoxy, Polyester, Polyurethan, Bitumen und Polyvinylchlorid bezeichnet. Die Länge der Kunststofffasern wird mit 400 μ m angegeben.⁶⁹ Der Zuschlagstoff wurde auf Anraten von Herrn Geipert in die Untersuchung mit einbezogen, da er sich als geeignet für die Verdickung von reaktiven Acrylharzen erwiesen hat.

Hochdisperse Kieselsäure: Untersucht wurden die Produkte AEROSIL (Vertreiber DEFFNER & JOHANN) und ACEMATT HK 25 (Vertreiber KREMER PIGMENTE). Die beiden Zuschlagstoffe auf der Basis amorpher Kieselsäure wurden ausgewählt, weil sie im restauratorischen Kontext bereits häufig erfolgreich als Thixotropierungsmittel eingesetzt wurden.

⁶⁸ SCOTCHLITE S 22: Produktinformation des Vertreibers

⁶⁹ SYLOTHIX 51: Thixotropic Agent; Product Information; Technisches Merkblatt des Herstellers/Vertreibers; erhalten Okt. 2009 von J. RETTENMAIER & SÖHNE

Natürliches Magnesiumsilikat: Dieser Zuschlag ist als Thixotropierungsmittel unter der Bezeichnung Meerschaumpulver oder Sepiolith bei dem Vertreiber KREMER PIGMENTE erhältlich. Die mineralische Zusammensetzung wird mit ca. 85% Sepiolith und ca. 15% anderer, nicht näher definierter Tonminerale angegeben. Die mittlere Faserlänge wird mit 2 μm angegeben und die Schüttdichte beträgt ca. 180 g je Liter.

5.1.2.2 Bewertung der Zuschlagstoffe

Betrachtet man zunächst die Schrumpfung und die damit verbundene Neigung zur Schwundrissbildung wird deutlich, dass die Materialien AROSIL, ACEMATT HK 25 und Meerschaumpulver für eine Verarbeitung mit MMA nicht geeignet sind. Im Falle des Zuschlagstoffes AEROSIL kam es nicht zur Rissbildung, die Schrumpfung muss jedoch als zu stark bewertet werden. SYLOTHIX 51 kann insgesamt noch als bedingt geeignet betrachtet werden, da eine Minderung der Schrumpfung im Vergleich zum reinen Kunstharz beobachtet wurde. Die Handhabung erwies sich jedoch als problematisch, da sich das Material nur schwer homogenisieren ließ. Sowohl das gefällte Calciumcarbonat als auch die Hohlglaskugeln SCOTCHLITE S 22 erwiesen sich im Hinblick auf die Untersuchungskriterien als geeignet. Beide Materialien zeigten sehr gute Verarbeitungseigenschaften, eine gute bis sehr gute Schrumpfminderung im Gegensatz zum reinen Kunstharz und waren im jeweiligen Mischungsverhältnis von geeigneter bis akzeptabler Viskosität. Im Hinblick auf die beschriebenen Untersuchungskriterien erscheint SCOTCHLITE S 22 als geringfügig geeigneter. Bei einer manuellen Biegebeanspruchung der Klebstoffproben erweckte die Mischung aus Kunstharz und Hohlglaskügelchen jedoch einen weniger festen und steiferen Eindruck. Aus diesem Grund wurde entschieden, beide Zuschlagstoffe im Rahmen einer biaxialen Biegezugprüfung zu vergleichen und anhand ihrer Festigkeitswerte und E-Moduli zu bewerten.

Tabelle 01 gibt einen Überblick über die Beobachtungen während der Untersuchung der Zuschläge auf ihre Verarbeitbarkeit und die Schrumpfminderung:

Bewertung verschiedener Zuschläge vor dem Hintergrund ihrer Verarbeitbarkeit, der Viskosität (bei angegebenem Mischungsverhältnis) und der Schrumpfminderung				
Basisrezeptur: Kunstharz VP 58/18 + Härter 13 (5 %)				
Zuschlag	Verhältnis BM : Z (Gewichtsteil)	Verarbeitbarkeit	Viskosität	Schrumpfung (makroskopische Bewertung)
Calciumcarbonat (gefällt)	1 : 1	sehr gut; Material lässt sich sehr gut homogenisieren	geeignet; noch leicht fließfähig	gering; keine Rissbildung
SCOTCHLITE S 22 (Hohlglaskügelchen)	5 : 1	sehr gut; Material lässt sich sehr gut homogenisieren	geeignet; nur noch leicht fließfähig	sehr gering; keine Rissbildung
SYLOTHIX 51 (Polyethylenfasern)	30 : 1	nicht gut; Material lässt sich nur schwer homogenisieren	etwas zu hoch; kaum noch fließfähig	noch akzeptabel; keine Rissbildung
AEROSIL	10 : 1	nicht gut; Material lässt sich nur schwer homogenisieren; Einschluss von Luftblasen	etwas zu hoch; kaum noch fließfähig	stark; keine Rissbildung
ACEMATT HK 25	5 : 1	mäßig; Material lässt sich nur mäßig homogenisieren (besser als Sylothix 51 und Aerosil); Einschluss von Luftblasen	geeignet; nur noch leicht fließfähig	sehr stark; starke Rissbildung (feines gleichmäßiges Krakelee)
Meer-schaum-pulver (Sepiolith)	5 : 1	gut; Material lässt sich gut homogenisieren	geeignet; nur noch leicht fließfähig	sehr stark; starke Rissbildung (grobes, vom Rand ausgehendes Krakelee)

Tab. 01: Bewertung der Zuschlagstoffe in Verbindung mit dem Kunstharz VP 58/18

Tabelle 02 gibt einen Überblick über die Mittelwerte der Festigkeitsmessung:⁷⁰

Vergleich der biaxialen Biegezugfestigkeiten und der statischen E-Moduli							
Kunstharz VP 58/18 + Härter 13 (5 %) + Übertragungsregler							
Zuschlag	r3	h	F _{max}	L _{Fmax}	t _{Fmax}	σ _{bB}	E
	mm	mm	N	mm	s	N/mm ²	kN/mm ²
Calciumcarbonat (gefällt)	24,96	5,10	1240,25	00,94	57,27	36,78	2,57 (8,07)
SCOTCHLITE S 22	24,97	5,10	0659,97	01,55	94,34	19,24	0,72 (2,26)

Tab. 02: Überblick über die Mittelwerte der biaxialen Biegezugfestigkeiten und statischen E-Moduli der Zuschläge Calciumcarbonat (gefällt) und SCOTCHLITE S 22 (Hohlglaskügelchen)

⁷⁰ eine Beschreibung der Untersuchungsmethode und die vollständigen Messprotokolle finden sich im Anhang; S. A07f

5.1.2.3 Begründung für die Wahl des Zuschlagstoffes

Die in Folge der manuellen Biegebeanspruchung vermutete geringere Festigkeit von SCOTCHLITE S 22 konnte im Rahmen der Messung belegt werden. Dagegen ließ sich die als größer empfundene Steifigkeit durch die Messung nicht nachweisen. Das Material hat einen deutlich niedrigeren E-Modul, was es als elastischer kennzeichnet.

Auf Grund der Festigkeitsuntersuchung wurde beschlossen, das gefällte Calciumcarbonat als Zuschlagstoff für die weiteren Untersuchungen auszuwählen, da die Biegezugfestigkeiten von Scotchlite S 22 bereits im Bereich der Werte einiger Gesteinsvarietäten liegen.⁷¹ Die höhere Elastizität der Klebstoffrezeptur mit Hohlglaskügelchen als Zuschlag kann dabei zunächst ignoriert werden, da die E-Moduli beider Zuschläge unter den durchschnittlichen Werten für Denkmalgesteine liegen.⁷²

5.2 Referenz- und Prüfgestein

5.2.1 Begründung für eine Untersuchung im Verbund

Bei der Bewertung eines Klebstoffs stellt sich die Frage, inwieweit die Eignung eines Materials, das zur kraftschlüssigen Verbindung zweier Füge­teile vorgesehen ist, von der Beschaffenheit selbiger beeinflusst wird bzw. mit ihnen in Wechselwirkung tritt. Grundsätzlich erscheint es sinnvoll, einen Klebstoff für die Steinkonservierung auch im Verbund mit Naturstein zu bewerten, um eine möglichst große Nähe zur restauratorischen Praxis zu gewährleisten. Besonders im Bereich der adhäsiven Wechselwirkung ist das Material der Füge­teile und die Beschaffenheit seiner Oberfläche von entscheidendem Einfluss. Problematisch hierbei ist, dass sich die verschiedenen für die Steinkonservierung relevanten Natursteinvarietäten sowohl in ihrer mineralischen Zusammensetzung als auch im strukturellen Aufbau ihrer Bestandteile (Korngrö-

⁷¹ vgl. KOZUB (2006); S. 90-93; angegeben wird eine biaxiale Biegezugfestigkeit von ca. 18-20 N/mm² für unverwitterten Rosengranit

⁷² vgl. PUNG (2000); S. 25f

ße, Porengröße und -radienverteilung) und daher in ihren mechanischen und thermischen Kennwerten stark unterscheiden. Die Auswahl eines Gesteins führt somit unweigerlich zu einer Begrenzung des Aussagegehalts einer Untersuchung.

Hinzu kommt, dass die Festigkeitswerte reaktiver Kunstharzklebstoffe in der Regel deutlich höher liegen als die Werte durchschnittlicher Gesteinsfestigkeiten. Aus diesem Grund ist bei der Untersuchung der Klebschichtfestigkeiten im Verbund mit Naturstein meist mit einem Versagen der Füge­teile noch vor dem Versagen der Klebschicht zu rechnen.

Dennoch wurde beschlossen, im Bereich der Zugfestigkeitsprüfungen (Scher- und Haftzugfestigkeit) sowie in der Untersuchung der thermischen Dilatation parallel zu einer Analyse des reinen Kunststoffes auch ein Verbundsystem aus Klebstoff und Naturstein zu untersuchen.

5.2.2 Naga-Sandstein - eine Varietät der Nubischen Sandsteinformation

Auf Grund des im Vorwort formulierten Bestrebens, den Bezug zu den grabungsbegleitenden Restaurierungsarbeiten im Rahmen der archäologischen Ausgrabung in Naga im Sudan nicht gänzlich aufgeben zu wollen, wurde eine in Naga anstehende Natursteinvarietät als Prüf- und Referenzmaterial gewählt.

Die im südlichen Ägypten und in großen Teilen des Sudans anzutreffenden Sandsteinvorkommen werden im Allgemeinen mit der Bezeichnung "Nubischer Sandstein" zusammengefasst. Eine detaillierte Untersuchung der in Ägypten anstehenden Varietäten des Nubischen Sandsteins findet sich bei KLEMM-KLEMM (1992).⁷³ Die für diese Arbeit relevanteren Gesteinsvorkommen des nördlichen Sudans werden von WHITEMAN (1971) eingehender klassifiziert. Hiernach handelt es sich im Gebiet zwischen der Stadt Shendi und der

⁷³ zit. nach SCHUBERT (2003); S. 15 vgl. auch KLEMM/KLEMM (1992); S. 227f

Landeshauptstadt Khartoum um fünf verschiedene Sandsteinvarietäten der sogenannten "Nubischen Formation". Alle fünf Typen sind an den verschiedenen - sakralen Bauten der historischen Stadt Naga verbaut worden.

Als Prüfmaterial wurde der Gesteinstyp II (merkhiyat sandstone) ausgewählt, da es die am häufigsten verbaute Varietät in Naga darstellt. Das Material wird beschrieben als mittelkörniger, meist schwach gebundener Sandstein mit hohem Tonanteil (ca. 20%). Die Korngrößenfraktion von 0,25/0,5 mm macht ca. 75% der Gesamtkörnung aus.⁷⁵

5.2.3 Materialkennwerte des Naga-Sandsteins

Die Ermittlung einiger spezifischer Kennwerte für das Gestein wurden im Rahmen der grabungsbegleitenden Restaurierungsarbeiten durch die AMTLICHE MATERIALPRÜFUNGSANSTALT BREMEN (MPA BREMEN) vorgenommen und um die Werte für die biaxiale Biegezugfestigkeit und den statischen E-Modul (Messung an der FH POTSDAM) ergänzt.

Tabelle 03 gibt eine Übersicht über alle ermittelten Kennwerte:

Materialkennwerte Naga-Sandstein - Gesteinstyp II (merkhiyat sandstone)										
Material	RD	WA	OP	w-Wert	HD	TD	BZ	BZ (biax)	EM	DF
	[g/cm ³]	[M.-%]	[V.-%]	[kg/(m ² h ^{0,5})]	[µm/m]	[µm/m °C]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[kN/mm ²]	[N/mm ²]
Naga-Sandstein gelbe, mittelkörnige Varietät	2,06	7,24	14,94	3,75 (±0,1)	34,8	5,8	7,5 (±1,0)	7,88	1,86	29,1 (±5,0)
Legende:										
RD	Rohdichte			TD	thermische Dehnung					
WA	Wasseraufnahme			BZ	axiale Biegezugfestigkeit					
OP	offene Porosität			BZ (biax)	biaxiale Biegezugfestigkeit					
w-Wert	Wasseraufnahmekoeffizient			EM	statischer E-Modul					
HD	hygrische Dehnung			DF	Druckfestigkeit					
weiß unterlegt	Messung MPA BREMEN				grau unterlegt	Messung FH POTSDAM				

Tab. 03: Übersicht über einige spezifische Kennwerte des Naga-Sandsteins Typ II

⁷⁴ vgl. SCHUBERT (2003); S. 17, Übersicht über die in Naga verbauten Sandsteinvarietäten der Nubischen Formation nach WHITEMAN (1971)

5.3 Auswahl und Beschreibung der Untersuchungsmethoden

Entsprechend den eingangs formulierten Anforderungen an einen Klebstoff für die Restaurierung sollen die Materialien bezüglich ihrer Verarbeitungseigenschaften und ihrer Löslichkeit untersucht werden. Ferner sollen einige für einen Klebstoff relevanten mechanischen Kennwerte wie Biege-, Haft- und Scherzugfestigkeiten sowie die Elastizität ermittelt werden. Da es sich bei den untersuchten Klebstoffrezepturen um thermoplastische bzw -elastische Kunstharze handelt, soll außerdem die Relaxationseigenschaften und die thermische Dilatation der Materialien untersucht werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit bereits bestehenden Klebstoffuntersuchungen und den Daten der Technischen Merkblätter industrieller Fertigprodukte sollten sämtliche Analysemethoden nach bzw. in Anlehnung an bestehende Normen oder gängige Richtlinien durchgeführt werden. Auf Grund verschiedener technischer, finanzieller und materialspezifischer Faktoren war dies jedoch nicht immer möglich.

Die folgende Beschreibung der Untersuchungsmethoden skizziert kurz den Versuchsaufbau und, falls erforderlich, die jeweiligen Abweichungen von der Norm. Zusätzliche Informationen, Abbildungen der jeweiligen Versuchsanordnung und Messprotokolle befinden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

5.3.1 Verarbeitungseigenschaften

Unter dem Begriff der Verarbeitungseigenschaften sind die materialspezifischen Aspekte der Topf- und Aushärtungszeit, Handhabbarkeit, Viskosität sowie die Toxizität der Bestandteile zusammengefasst. Eine analytische Betrachtung der Klebstoffrezepturen unter diesen Aspekten ist vor allem im Fall der Topf- und Aushärtungszeit angebracht, da bei den Basisrezepturen als Folge der unterschiedlichen Konzentrationen der Redoxsysteme mit verschiedenen Reaktionszeiten zu rechnen ist.

5.3.1.1 Topf- und Aushärtungszeit

Die Ermittlung der Topf- und Aushärtungszeit erfolgt in Anlehnung an DIN 16945. Der relevante Abschnitt 6.2.2 der Norm beschreibt den Versuchsaufbau zur Ermittlung des Temperaturanstieges von Methacryl-Harzmassen während der Polymerisation. Es handelt sich also nicht direkt um ein normiertes Verfahren zur Bestimmung der Topf- und Aushärtungszeit. Die ermittelten Temperaturwerte lassen jedoch auf Grund des Gel- oder Trommsdorff-Effekts (Abschnitt 3.2.1.7) Rückschlüsse auf die Topfzeit zu.⁷⁶ PUNG ermittelt die Topfzeit ebenfalls in Anlehnung an dieses Verfahren, setzt aber aus Kostengründen nur jeweils sehr geringe Mengen (0,5 ml) der zu untersuchenden Kunstharze ein. In der thermischen Wechselwirkung der hohen Wärmekapazität des verwendeten Glasthermometers und den geringen Harzmengen vermutet PUNG eine *erhebliche Verfälschung* der Ergebnisse.⁷⁷ Um dem entgegenzuwirken wird eine Klebstoffmenge mit einem Kunstharzanteil von 30 g (Vorgabe der Norm: 50 g) eingesetzt und zur Messung ein digitales Thermometer mit integriertem Datenlogger und externem Temperaturfühler vom Typ TESTO 175 T2 verwendet. Programmiert wird ein Messintervall von 10 Sekunden. Der in der Norm beschriebene Versuchsaufbau muss aus Kostengründen zusätzlich noch etwas vereinfacht werden. DIN 16945 schreibt eine Durchführung der Messung in ineinander steckenden Reagenzgläsern, die sich in einem temperierten und konstant um-

⁷⁵ Bei starkem Anstieg der Temperatur im Rahmen der exothermen Reaktion ist die Beweglichkeit der Makromolekülketten bereits derartig eingeschränkt, dass eine ausreichende Benetzung der Fügeoberfläche nicht mehr gewährleistet werden kann, d.h. die Topfzeit endet bereits kurz vorher.

⁷⁶ PUNG (2000); S. 70

gewälzten Wasserbad ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) befinden. Die Abweichung zur Norm besteht zum einen in der Nutzung von ineinander steckenden Kunststoffgefäßen und zum anderen in einem nicht umgewälzten Wasserbad mit einer Temperatur von ca. 19°C . Abbildung 06 verdeutlicht schematisch den Versuchsaufbau.

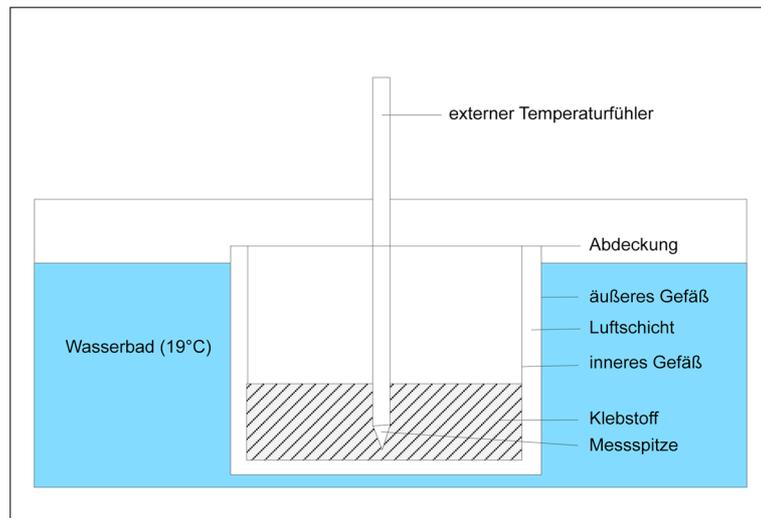


Abb. 06: Schematische Darstellung der Reaktionstemperaturmessung in Anlehnung an DIN 16945

5.3.1.2 Handhabbarkeit

Die Bewertung der Handhabbarkeit eines Klebstoffs erfolgt nicht in Anlehnung an normierte Verfahren. Es liegt hier lediglich eine subjektive Beobachtung zu Grunde, in der bewertet werden soll, ob sich die Klebstoffrezepturen untereinander in ihrer Handhabung unterscheiden und inwieweit diese Systeme Vor- bzw. Nachteile gegenüber den in der restauratorischen Praxis sonst gängigen Systemen besitzen.

5.3.1.3 Viskosität

Eine Bewertung der Viskosität der Klebstoffrezepturen erscheint für den vorliegenden Fall nicht sinnvoll, da sich beide Kunstharze wie auch ihre Modifikationen in ihrer Fließfähigkeit kaum unterscheiden und die Klebstoffe durch das selbst gewählte Verhältnis von Bindemittel (Kunstharz + Redoxsystem) und Zu-

schlag (gefälltes Calciumcarbonat) bereits speziell auf die eingangs formulierten Anforderungen für eine restauratorische Steinverklebung eingestellt sind (Abschnitt 5.1.2).

5.3.1.4 Toxizität

Die Bewertung der Toxizität der Klebstoffrezepturen erfolgt nicht analytisch, sondern durch eine Auswertung der sicherheitstechnischen Daten aller Bestandteile sowie der relevanten Fachliteratur.

5.3.2 Löslichkeit

Da es sich bei allen vier Rezepturen um unvernetzte Methylmethacrylat-Homopolymere handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die erhärteten Kunststoffe grundsätzlich in einer Vielzahl organischer Lösemittel löslich sind. Es ist daher nicht das Ziel der Untersuchung, die in der Literatur aufgeführten Lösemittel erneut auf ihre Eignung zu prüfen. Vielmehr soll im Rahmen einer Löslichkeitsuntersuchung geklärt werden, inwieweit die Steuerung des Molekulargewichts durch Initiatoranteil, Zugabe von Übertragungsreglern sowie dem Einsatz von niedermolekularem PMMA als Zuschlag die Dauer des Lösungsvorgangs beeinflusst.

Als Untersuchungsmethode wurde der bei BANIK/KRIST (1984) beschriebene Nadelttest ausgewählt. Der eigentliche Zweck dieser Untersuchung liegt in der Ermittlung eines geeigneten Lösemittels bzw. Lösemittelgemisches zur Entfernung von Malschichten, Firnissen oder Verunreinigungen. Mit Hilfe einer Kapillare wird ein Tropfen eines geeigneten Lösemittels auf eine Materialprobe gegeben und die Wirkung (Randbildung) mikroskopisch beobachtet. Anschließend wird die Härte der behandelten Testfläche mit Hilfe einer Nadel bewertet. Ferner wird die Testfläche mit einem Wattestäbchen auf Abrieb geprüft.

Der Vorteil dieser Untersuchungsmethode liegt im vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Versuchsaufbau. Darüber hinaus ist die benötigte Menge des Lösungsmittels sehr gering, was im Hinblick auf die Arbeitsbedingungen während der Durchführung positiv zu bewerten ist. Der wesentliche Nachteil der Methode ist in der manuellen Bewertung der Härte mittels Nadel zu sehen, da eine konstante Einleitung der Kraft auf diesem Weg nicht gewährleistet werden kann. Für die vorliegende Arbeit ist dies besonders problematisch, da die zu erwartenden Abweichungen in der Löslichkeit wahrscheinlich gering sind und zudem in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt werden sollen.

Als Ergänzung zum Nadelttest wird daher parallel eine Löslichkeitsuntersuchung formuliert, die den Aspekt der Zeit stärker berücksichtigt. Hierzu wird pro Klebstoffrezeptur ein Probekörper definierter Größe (24 x 24 x 8 mm) hergestellt, anschließend in ein Lösemittelbad gegeben und in regelmäßigen Abständen zur Wägung entnommen. Um ein möglichst unverfälschtes Ergebnis zu erhalten, werden die Probekörper in das Lösemittelbad gehängt und ebenfalls hängend gewogen, so dass es keinerlei Berührung mit dem Gefäß gibt.

Als Lösemittel für den Nadelttest wird in Anlehnung an PIETSCH (2002) Ethylmethylketon (auch: Methylethylketon, MEK, 2-Butanon) ausgewählt, da es als geeignetes Lösemittel für Methacrylat-Polymere angegeben ist. Es wird als *"leicht flüchtig, schnelles, polares Lösemittel mit mittlerem Penetrations- und Retentionsvermögen"*⁷⁷ beschrieben. Das Lösevermögen von Ethylmethylketon ist etwas schwächer als das des ebenfalls für das Lösen von PMMA geeigneten Acetons. Für die selbst formulierte Lösemitteluntersuchung in Abhängigkeit der Zeit, bei der die Flüchtigkeit des Lösemittels von sekundärer Bedeutung ist, wurde Aceton ausgewählt.

⁷⁷ PIETSCH (2002); S. 70

5.3.3 Festigkeit

Zur Bewertung der Festigkeit der Klebstoffe wurden verschiedene Analysemethoden ausgewählt. Mit der Messtechnik der FACHHOCHSCHULE POTSDAM (FHP) ist es möglich, die biaxiale Biegezugfestigkeit und die Haftzugfestigkeit zu bestimmen. Der für einen Vergleich von Klebstoffen ebenfalls geeignete Wert der Zugscherfestigkeit kann ebenfalls an der FHP bestimmt werden, ist aber auf Grund der komplizierten Probekörpergeometrie fehleranfällig.⁸⁰ Es wurde daher beschlossen, die Zugscherfestigkeit, die Zugfestigkeit und die Kriechneigung in Zusammenarbeit mit der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM) zu messen.

5.3.3.1 Biaxiale Biegezugfestigkeit und statischer E-Modul

Die Bestimmung der Biegeeigenschaften an Kunststoffen erfolgt nach der Norm DIN EN ISO 178 an Prismen und kann im 1-Punkt-, 3-Punkt- oder 4-Punkt-Biegeversuch durchgeführt werden. Die Messung der biaxialen Biegezugfestigkeit, die ebenfalls die maximal erreichte Biegespannung eines Körpers beschreibt, erfolgt dagegen über eine ringförmig eingeleitete Kraft an scheibenförmigen Probekörpern (\varnothing : 50mm; h: 5mm). Sie ist also auf Grund des abweichenden Versuchsaufbaus nicht unmittelbar vergleichbar mit den in den Technischen Datenblättern angegebenen Biegezugwerten handelsüblicher Kunstharzklebstoffe, beschreibt aber den gleichen Materialkennwert (Versagen durch auf Zug beanspruchte Randfaser). Die Analytik ermöglicht zunächst nur einen Vergleich der Klebstoffrezepturen untereinander und mit den Werten des Naga-Sandsteins.⁸¹ Eine ausführlichere Beschreibung des Verfahrens und des dazugehörigen Berechnungsmodells findet sich im Anhang (S. A08f).

⁷⁸ auf Anraten des Werkstatteleiters Dr. P. KOZUB wurde beschlossen, diese Untersuchung auszulagern

⁷⁹ vgl. REINHARDT (2009); S. 48: Bei der Ermittlung der biaxialen Biegezugfestigkeiten verschiedener Kunstharze (industrieller Fertigprodukte) wurden starke Abweichungen zu den von den Herstellern angegebenen Biege(zug)festigkeiten (Norm nur in wenigen Fällen bekannt) beobachtet. Die im Rahmen der Facharbeit ermittelten Werte können aber zum Vergleich herangezogen werden.

Neben der biaxialen Biegezugfestigkeit lässt sich mit dieser Analyse­methode außerdem der statische E-Modul der Klebstoffe bestimmen. Dieser Wert beschreibt das elastische Verhalten eines Materials, ausgedrückt durch das Verhältnis von Belastung zu elastischer Verformung.

Die Messung erfolgt an der Prüfvorrichtung ZWICK ROELL Z010. Abbildung 07 zeigt schematisch die Probekörperaufnahme der Messvorrichtung.

- 1 Kraftmessdose
- 2 auflagernder Belastungsring
- 3 Prüfkörper
- 4 unterlagernder Belastungsring
- 5 Zentriervorrichtung
- 6 induktiver Wegaufnehmer
- 7 Feststellschraube

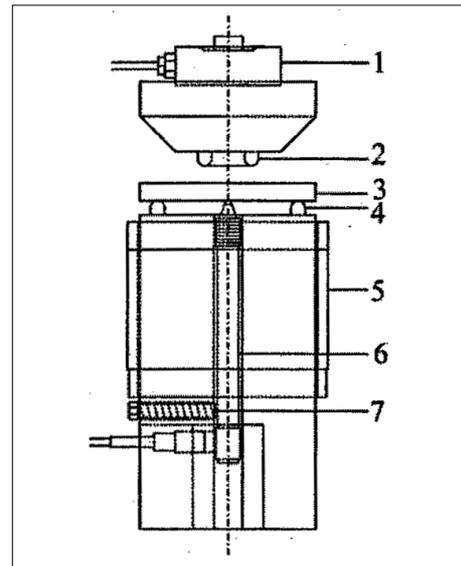


Abb. 07: Probekörperaufnahme der Messvorrichtung
(Quelle: KOZUB 2006)

5.3.3.2 Haftzugfestigkeit bzw. Zugfestigkeit im Verbund

Die Bestimmung der Haftzugfestigkeit oder Zugfestigkeit von Klebschichten erfolgt allgemein nach der Norm DIN 53288 bzw. DIN EN 26922. Bei diesem Prüfverfahren erfolgt die Beanspruchung unter Normalkräften (d.h. senkrecht zur Klebfläche) was relativ gute Spannungsverhältnisse gewährleistet und daher eine Bewertung der Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften ermöglicht.⁸⁰ Die Messung der Haftzugfestigkeit an der FHP ist dagegen kein normiertes Verfahren, wenngleich die Spannungsverhältnisse und der Versuchsaufbau prinzipiell identisch sind. Für die Messung werden zunächst Probekörperscheiben (\varnothing : 27-28mm; h: 10mm) aus Naga-Sandstein angefertigt und je zwei Scheiben vollflächig miteinander verklebt. Um eine gleichmäßige und definierte Klebschichtdicke zu gewährleisten, werden pro Testkörper je drei V2A-Drahtstücke (Durch-

⁸⁰ HABENICHT (2002), S. 675

messer 1mm, Länge ca. 2 mm) eingelegt. Die auf diesem Weg entstandenen Verbundkörper wurden an ihrer Unterseite mit einer Edelstahlplatte und ihrer Oberseite mit einem Edelstahlstempel (mit dem Epoxidharz AKEPOX 2010, Firma AKEMI) verklebt. Die Prüfvorrichtung für die Messung ist wiederum das Modell Z010 der Firma ZWICK ROELL. Abbildung 08 zeigt schematisch die Probekörperaufnahme und die Belastungsrichtung.

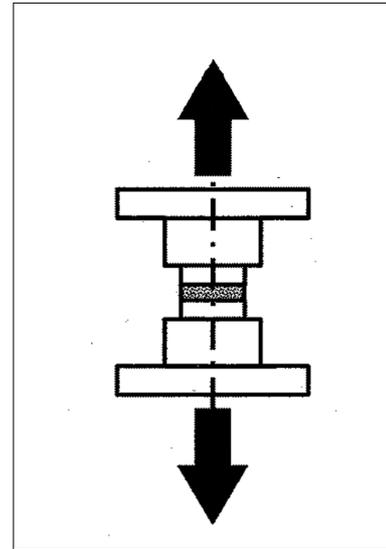


Abb. 08: schematischer Aufbau der Probekörperaufnahme und der Belastungsrichtung (Quelle: BROCKMANN (2005); S. 127; nachbearbeitet)

5.3.3.3 Zugfestigkeit

Die Bestimmung der Zugeigenschaften an thermoplastischen Kunststoffen nach DIN EN ISO 527-1 erfolgt im Gegensatz zu der unter Abschnitt 5.3.3.2 besprochenen Haftzugfestigkeitsprüfung nicht im Verbund mit Fügeteilen, sondern ausschließlich am Kunststoff selbst. Bei dieser Prüfmethode wird der Probekörper *"entlang seiner größten Hauptachse bei konstanter Geschwindigkeit gedehnt, bis er bricht (...). Während dieses Vorgangs werden die vom Probekörper getragene Belastung und die Längenänderung gemessen."*⁸³

Die Norm sieht eine Mindestanzahl von fünf Prüfungen je Werkstoff vor. Die Maße der Prüfkörper (Abbildung 09) sind in einem definierten Rahmen variabel und sollten so planparallel wie möglich sein. Auf Grund des Volumenschwundes

⁸¹ DIN EN ISO 527-1; 3 Prinzip

oder Werkstoffe mit gleichen oder höheren Elastizitätsmodulen ... und Streckgrenzen" ⁸⁵⁾ soll entsprechend der Norm mit einer definierten Oberflächenbehandlung (Norm: EN 13887) ausgeführt werden. Da für die vorliegende Arbeit ausschließlich das Thema der restauratorischen Steinverklebung relevant ist, wird abweichend von der Norm als Fügeteilmaterial Naga-Sandstein ausgewählt. Die geringe Eigenfestigkeit des Materials führt dabei jedoch zwangsläufig zu weiteren Abweichungen, da die Normstärke der Probekörper von 1,6 mm für Naturstein zu gering ist. Die aus dem vorgegebenen Versuchsaufbau resultierende ungünstige exzentrische Belastung der Klebschicht und der Prüfvorrichtung soll durch eine Veränderung der Prüfkörperanordnung (siehe Abbildung 12) und eine Umkehr der Kraffteinfuhr von Zug- auf Schubbelastung umgangen werden. Aus der geänderten Anordnung der Fügeteile entsteht eine Verdopplung der Klebfläche, die jedoch in der Berechnung berücksichtigt wird.

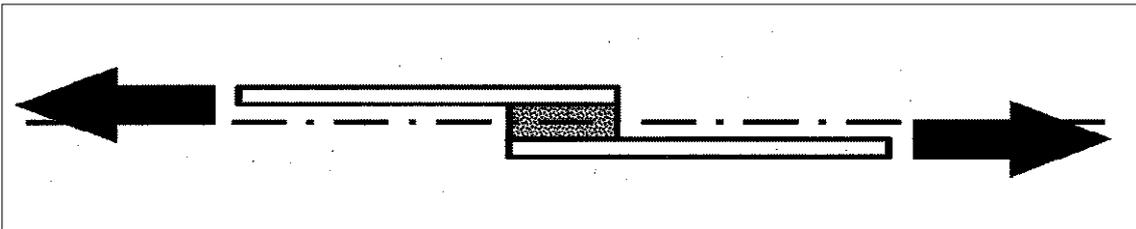


Abb. 11: schematischer Aufbau einer einschnittig überlappenden Zugscherprobe mit Belastungsrichtung (Quelle: BROCKMANN (2005); S. 127; nachbearbeitet)

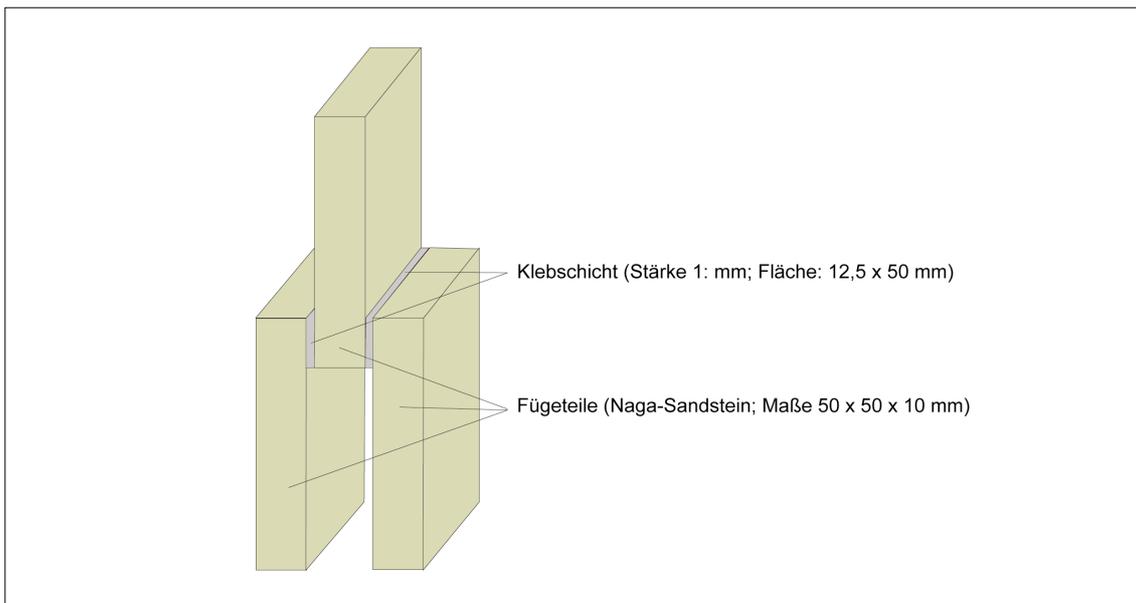


Abb. 12: schematische Darstellung der modifizierten Prüfkörperanordnung für den Schubversuch als Alternative zur Ermittlung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen

⁸³⁾ DIN EN 1465; Abschnitt 5

5.3.3.5 Relaxationsverhalten

Das entropie-elastische Dehnungsverhalten von Kunststoffen wird neben dem Kriechversuch (DIN 53444) durch den Spannungsrelaxationsversuch (Norm DIN 5344) beschrieben. Diese Untersuchung dient der Beurteilung des Relaxationsverhaltens von Kunststoffen, *"die in der Praxis langfristig dauernden, konstanten Dehnungen unterworfen werden. Sie zeigen wie eine durch plötzlich auftretende Dehnung entstandene Spannung infolge molekularer Relaxationsprozesse im Laufe der Zeit abklingt, wenn die Dehnung langfristig konstant bleibt."*⁸⁶ Die Untersuchung erfolgt bezüglich der Probekörperanordnung und der Prüfvorrichtung analog zum Zugfestigkeitsversuch nach DIN EN ISO 527-1. Die Probekörper werden bei dieser Untersuchung jedoch nicht bis zum Versagen belastet, sondern auf eine definierte Länge gedehnt und in dieser Position gehalten. Durch die Relaxation des Materials verringert sich die Spannung, die nötig ist, um die vorgegebene Dehnung aufrecht zu erhalten.

Die Abbildungen 13 und 14 zeigen schematisch den Verlauf der Dehnung bzw. der Spannung während eines Relaxationsversuchs jeweils in Abhängigkeit der Zeit.

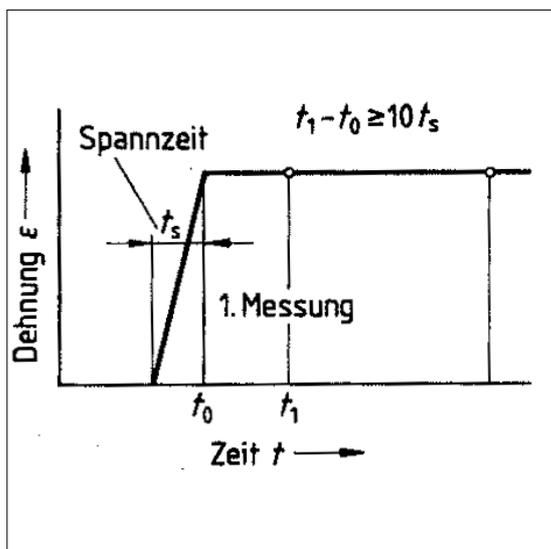


Abb. 13: schematische Darstellung der Dehnung in Abhängigkeit von der Zeit
(Quelle: DIN 53444)

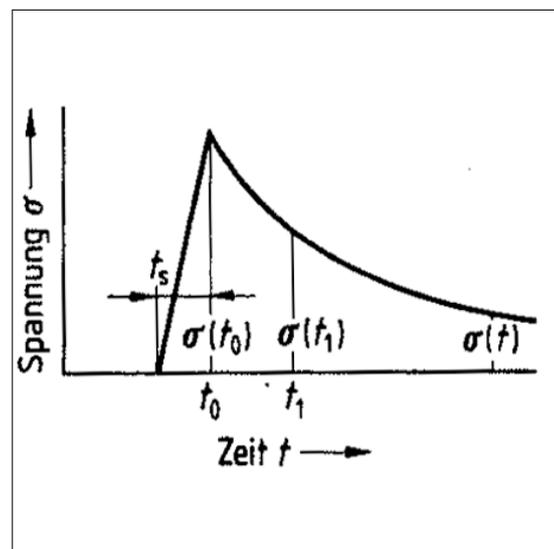


Abb. 14: schematische Darstellung der Spannung in Abhängigkeit von der Zeit
(Quelle: DIN 53444)

⁸⁴ DIN 53441; Abschnitt 1

5.3.4 Thermische Dilatation

Die lineare thermischen Dilatation der Klebstoffe sollte ursprünglich durch zwei unterschiedliche Verfahren gemessen werden. Neben der Ermittlung der temperaturabhängigen Längenänderung an Probekörpern aus den reinen Klebstoffen mit Hilfe eines Präzisionsdilatometers an der BAM sollte zusätzlich noch die thermische Dehnung im Verbund mit Füge­teilen aus Naga-Sandstein mit Hilfe von aufgeklebten Messstreifen durch das Fachlabor ETTL & SCHUH festgestellt werden. Leider konnte die Messung im Verbund aus terminlichen Gründen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr untergebracht werden.

Die Untersuchung der thermischen Dilatation mit Hilfe eines vakuumdichten horizontalen Schubstangendilatometers vom Typ DIL 402 C der Firma NETZSCH erfolgt am BUNDESAMT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG in der Fachgruppe V.4 Hochleistungskeramik. Aus finanziellen Gründen kann die temperaturbezogene Längenänderung nur ab Raumtemperatur gemessen werden, da für eine Messung unterhalb dieses Temperaturbereichs flüssiger Stickstoff benötigt wird und außerdem eine Kalibrierung des Dilatometers erfolgen muss. Der Messbereich wird daher oberhalb der Raumtemperatur bis ca. 100 °C festgelegt.

Die Darstellung der thermischen Dilatation erfolgt als relative Längenänderungskurve:

$$\Delta L/L_0$$

Längenänderung der Probe ΔL bezogen auf die Ausgangslänge L_0

und als physikalischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ bezogen auf die Temperatur:

$$\alpha(T) = L_0^{-1} \Delta L(T)/\Delta T$$

Ausgangslänge⁻¹ Längenänderung (temperaturbezogen)/Temperaturdifferenz

5.4 Auswertung der Untersuchungen

In den folgenden Kapiteln werden kurz die Beobachtungen während der Untersuchungen wiedergegeben, die Ergebnisse gegenübergestellt und diskutiert sowie mögliche Fehlerquellen und ihre möglichen Auswirkungen auf die Ergebnisse besprochen.

5.4.1 Bewertung der Verarbeitungseigenschaften

5.4.1.1 Temperaturverlauf während der Polymerisation

Die in Abschnitt 5.1.1.2 geäußerte Vermutung, dass sich der unterschiedliche Initiatoranteil der Rezepturen auch in der Topf- und Aushärtungszeit der Klebstoffe widerspiegeln muss, konnte im Rahmen der Probekörperherstellung für die verschiedenen Untersuchungen bestätigt und schließlich in der Untersuchung des Temperaturverlaufs messtechnisch erfasst werden. Diagramm 01 zeigt den Temperaturverlauf während der Polymerisation in Abhängigkeit der Zeit.

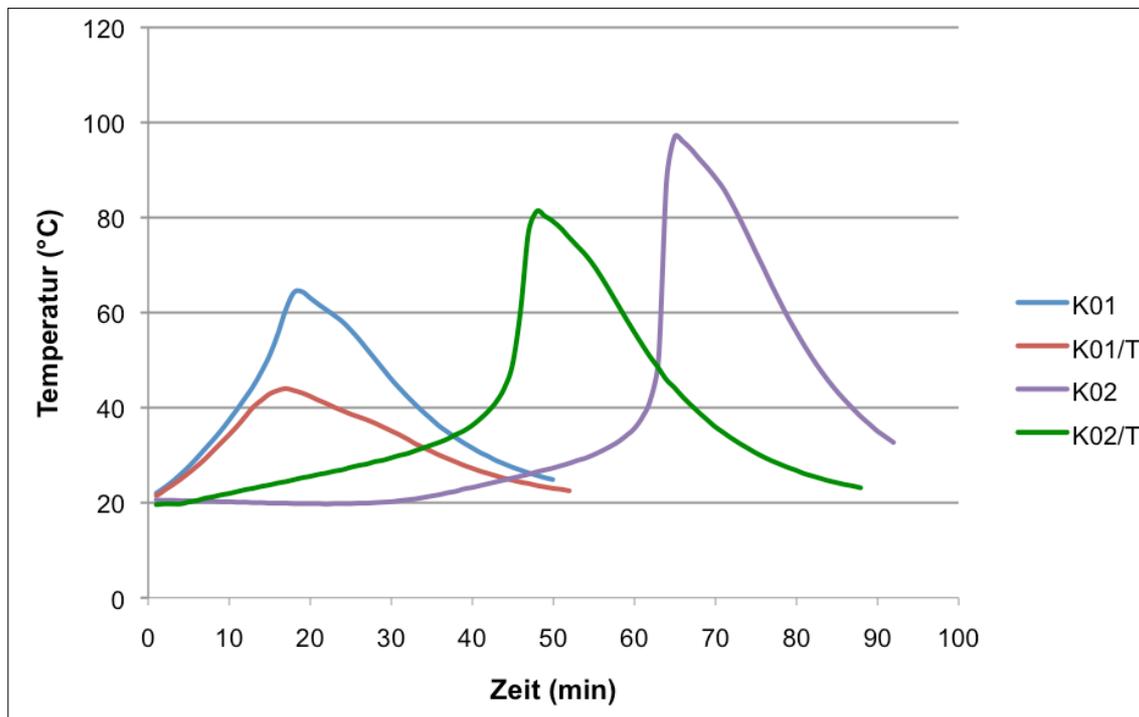


Diagramm 01: Temperaturverlauf während der Polymerisationsreaktion der Klebstoffe K01, K01/T, K02 und K02/T in Abhängigkeit der Zeit

Bei den Klebstoffen K01 und K01/T beginnt der Temperaturanstieg unmittelbar bei Beginn der Messung und steigt dann fast linear an. Der unregelmäßige Klebstoff K01 zeigt nach ca. 12 Minuten den in der Literatur beschriebenen exponentiellen Temperaturanstieg, allerdings in abgeschwächter Form. Die erreichte Höchsttemperatur liegt bei 64,6°C. Bei der geregelten Modifikation der Rezeptur von PUNG ist praktisch kein exponentieller Temperaturanstieg zu beobachten; die gemessene Maximaltemperatur liegt deutlich unter dem Wert von K01 bei 44°C. Die Klebstoffe K02 und K02/T verhalten sich weitestgehend analog zu den Angaben der Fachliteratur. Besonders bei der Rezeptur K02 kann deutlich die Inhibierungsperiode beobachtet werden, in der es zu keiner Temperaturveränderung kommt.⁸⁷ Der stark exponentielle Anstieg beginnt nach ca. einer Stunde und endet bei einer Höchsttemperatur von 97°C. Bei der durch das Mercaptan geregelten Modifikation beginnt der rapide Temperaturanstieg bereits nach ca. 42 Minuten und es wird eine Maximaltemperatur von 81,3°C erreicht. Der Beginn des exponentiellen Temperaturanstiegs setzt nach TROMMSDORFF bei einem Monomerumsatz von ca. 25% ein.⁸⁸ Es ist nur begrenzt sinnvoll, das Ende der Topfzeit mit diesem Zeitpunkt zu definieren, da die Beweglichkeit der Makromolekülketten schon stark eingeschränkt ist. Der Zeitpunkt kann aber als eine Art absoluter Grenzwert, bis zu dem eine Verklebung erfolgt sein muss, betrachtet werden. In diesem Zusammenhang sei nochmals explizit darauf hingewiesen, dass die Reaktionszeit bei der Polymerisation von MMA temperaturabhängig ist, d.h. dass eine Erhöhung der Umgebungstemperatur zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Die in Tabelle 04 zusammengefassten Empfehlungen für die Topfzeit der Klebstoffe beziehen sich daher auf einen Temperaturbereich um ca. 20°C ($\pm 5^\circ\text{C}$).

Empfehlung für die Topfzeit der Klebstoffe in Anlehnung an den Temperaturverlauf während der Polymerisation				
	K01	K01/T	K02	K02/T
Beginn des exponentiellen Temperaturanstiegs (min)	12	-	60	42
empfohlene Topfzeit (min)	8-10	5-7	45-50	30-35

Tab. 04: Überblick über die ermittelten exponentiellen Temperaturanstiege und die daraus abgeleiteten Empfehlungen für die Topfzeit

⁸⁵ Der im Kurvenverlauf sichtbare leichte Temperaturabfall, ist dem Temperaturunterschied von ca. 2 °C zwischen Klebstoff und Wasserbad geschuldet.

⁸⁶ TROMMSDORFF (1975); S. 31

Betrachtet man die empfohlenen Topfzeiten, so wird deutlich, dass die Klebstoffe K02 (45-50 Minuten) und K02/T (30-35 Minuten) auch für komplizierte Verklebungen größerer Füge­teile genügend Spielraum für eine kontrollierte Verklebung und eventuell nötige Korrekturen lassen. Bei den Klebstoffen K01 (8-10 Minuten) und K01/T (5-7 Minuten) sind die Topfzeiten schon deutlich geringer, was in einer Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten resultiert, aber bezüglich eines zügigen Arbeitens bei der Klebung mehr- und kleinteiliger Objekte auch vorteilhaft sein kann.

Betrachtet man den Einfluss der Übertragungsregler auf die jeweilige Basisrezeptur, wird deutlich, dass eine Regulierung des Molekulargewichts auch zu einer Verkürzung der Topfzeit führt. Dies kann mit der von ILIOPULOS (1956) beschriebenen Eignung der Mercaptane, selbst als Initiator für eine Polymerisation von MMA zu fungieren, erklärt werden.

Die stark von einander abweichenden Temperaturmaxima, die besonders bei den Klebstoffen K02 und K02/T für die restauratorische Praxis als durchaus grenzwertig bewertet werden können, müssen unter Vorbehalt betrachtet werden. Für eine oberflächennahe Verklebung an einem temperaturempfindlichen Objekt erscheint ein sprunghafter Temperaturanstieg auf 97 °C zunächst bedrohlich; diese Temperatur resultiert aber aus der großen Menge an Kunstharz, die für die Messung eingesetzt wurde. Die geringe Wärmeleitfähigkeit von PMMA und die in Anlehnung an die Norm geschaffenen Rahmenbedingungen begünstigen zudem eine derartige Wärmeentwicklung. Innerhalb einer Klebschicht im Millimeterbereich ist mit deutlich geringeren Temperaturmaxima zu rechnen.

Im Rahmen der Fehlerbetrachtung muss erwähnt werden, dass es bei den Klebstoffen K01 und K01/T im Rahmen der Untersuchung nicht zu einer vollständigen Aushärtung kam und Teilbereiche des Materials im Kunststoffgefäß nach dem Erkalten plastisch verformbar und klebrig blieben. Diese Beobachtung wurde im Umgang mit den Klebstoffen bis zu diesem Zeitpunkt nie gemacht. Es muss daher vermutet werden, dass sich das große Kunstharz­volumen störend auf die Polymerisation ausgewirkt hat. Da aus zeitlichen sowie fi-

nanziellen Gründen jeweils nur eine Messung pro Klebstoff durchgeführt werden konnte, sind die gemessenen Werte zudem unter Vorbehalt zu betrachten. Darüber hinaus wurde das gemietete Messgerät vor der Untersuchung lediglich mit einem herkömmlichen Glasthermometer verglichen und nicht eigens kalibriert. Alle vier Messungen decken sich jedoch mit den Beobachtungen, die im Rahmen von Testklebungen und der Probekörperherstellung für verschiedene Untersuchungen mit den Klebstoffen gemacht wurden.

Die in Diagramm 01 graphisch wiedergegebenen Messwerte sind im Anhang (S. A05) zu dieser Arbeit in tabellarischer Form nachzulesen. Zusätzlich findet sich im Anhang (S. A04) eine Abbildung des Versuchsaufbaus.

5.4.1.2 Bewertung der Herstellung und Handhabbarkeit

Vergleicht man die Klebstoffe mit handelsüblichen Kunstharzklebstoffen im Hinblick auf den Aufwand, der betrieben werden muss, um die Materialien anwendungsfertig zu machen, zeichnet sich ein nicht zu unterschätzender Nachteil ab. Im Falle der Basisrezeptur nach PUNG müssen zunächst sämtliche Materialien im Fachhandel für Chemikalien bestellt werden.⁸⁷ Da der Anteil des Redoxinitiators (also sowohl des Beschleunigers als auch der unmittelbar vor der Verklebung hinzugefügte Peroxidanteil) von entscheidendem Einfluss auf die Aushärungszeit ist, sollten die Mengen sehr genau abgewogen werden.⁸⁸ Besonders für geringe Klebstoffmengen ist hier eine Feinwaage unerlässlich. Die Zugabe des Zuschlags stellt einen weiteren Arbeitsschritt vor der Verklebung dar. Die Herstellung der Klebstoffe ist demnach mit einem Arbeitsaufwand verbunden, der bei den industriellen Fertigprodukten entfällt und bei der Bewertung der Anwendung berücksichtigt werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber auch deutlich, dass sich bei regelmäßiger Anwendung schnell eine Routine bei der Herstellung und der Handhabung einstellt. Vergleicht man die Applizierbarkeit der fertig angemischten Klebstoffe mit industriellen Kunstharzprodukten, die als Topware und nicht im Kartuschensystem mit statischem Mischrohr vertrie-

⁸⁷ Als Privatperson ist dies nicht möglich!

⁸⁸ Für die Klebstoffe K02 und K02/T gilt dies nur für den Peroxidanteil, da der Beschleuniger schon mit dem Kunstharz vorgemischt ist.

ben werden, können keine nennbaren Nachteile beobachtet werden. Bei der Reinigung von Applikationswerkzeugen und Gefäßen ist die Löslichkeit der Methacrylate dagegen ein klarer Vorteil.

Im Vergleich der Basisrezepturen untereinander müssen die Klebstoffe K02 und K02/T für die vorliegende Arbeit als anwendungsfreundlicher bewertet werden, da die Komponente A bereits fertig von der Firma KFG zur Verfügung gestellt wurde bzw. lediglich der Übertragungsregler hinzugegeben werden muss. Die dadurch entfallenen Arbeitsschritte können natürlich nur begrenzt als Vorteil bewertet werden, da sie der freundlichen Unterstützung von Herrn Geipert geschuldet sind und bei einer Anwendung in der restauratorischen Praxis finanziert werden müssten. Inwieweit das Kunstharz überhaupt in kleineren Mengen für eine kommerzielle Anwendung von KFG bezogen werden kann und zu welchem Preis wurde nicht ermittelt. Diese Fragestellung ist für das Ziel dieser Arbeit, die Grundlagenforschung am Material MMA im restauratorischen Kontext zu vertiefen, nicht von Bedeutung. Es sei aber an dieser Stelle angemerkt, dass die Materialkosten für die Klebstoffe K01 und K01/T, wenn man von einer regelmäßigen Anwendung ausgeht, deutlich niedriger als die von den marktführenden Herstellern von Epoxid-, Polyester- und Acrylharzen aufgerufenen Preisen sind.

5.4.1.3 Bewertung der Toxizität

Im folgenden Abschnitt sollen kurz die kennzeichnungspflichtigen Komponenten der Klebstoffe tabellarisch aufgeführt werden. Angegeben werden Name, CAS-Nummer (Chemical Abstracts Service Registry Number), Gefahrensymbol, Gefahrenbezeichnung und Gefahrenhinweise. Sofern nicht anders vermerkt dienen die Sicherheitstechnischen Datenblätter der Produkte als Quellen für die Angaben.

Im Anschluss an die Auflistung erfolgt eine kurze Bewertung der Materialien im Hinblick auf diese Kennzeichnungen und eine Erläuterung der zu treffenden Vorsichtsmaßnahmen.

Tabellarische Übersicht über die sicherheitstechnischen Daten				
Handelsname	CAS-Nr. Bezeichnung	Gefahrensymbol	Gefahrenhinweise	Gefahrenbezeichnung
reaktiver Bestandteil (%) (Bezugsquelle)				
Methacrylsäure-Methylester Methylmethacrylat (99%) (ROTH)	80-62-6 Methylmethacrylat		Xi - Reizend	reizt Atmungsorgane (R37) und Haut (R38); Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich (R43)
			F - Leichtentzündlich	leichtentzündlich (R11)
Härterpulver 20 Dibenzoylperoxid (20%) (BEIL)	94-36-0 Dibenzoylperoxid		Xi - Reizend	reizt Augen (R36); Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich (R43)
			O - Brandfördernd	kann Brand verursachen (R7)
Dimethyl-p-toluidin (REISS LABORBEDARF)	99-97-8 N, N-Dimethyl-p-toluidin		T - Giftig	giftig beim Einatmen (R23), Berührung mit der Haut (R24) und Verschlucken (R25), Gefahr kumulativer Wirkungen (R33);
			N - Umweltgefährlich	schädlich für Wasserorganismen (R52), kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkungen haben (R53)
Härter 13 Dibenzoylperoxid (ca. 6%) (KFGMBH)	94-36-0 Dibenzoylperoxid	auf Grund des geringen Anteils (ca. 6%) von Dibenzoylperoxid nicht kennzeichnungspflichtig		
Propoxy-p-toluidin (KFGMBH)	38668-48-3 Dipropoxy-p-toluidin	wie Dimethyl-p-toluidin aber auf Grund des geringen Anteils (0,5%) im Kunstharz VP 58/18 nicht kennzeichnungspflichtig		
Iso-oktylthioglykolat (KFGMBH)	25103-09-7 Isooktylmercaptoacetat	nicht kennzeichnungspflichtig		

Tab. 05: Übersicht über die kennzeichnungspflichtigen Gefahrenbezeichnungen der Klebstoffbestandteile

Die Übersicht in Tabelle 05 zeigt, dass bei der Herstellung der Klebstoffe K01, K01/T, K02 und K02/T mit Laborchemikalien gearbeitet werden muss, deren Wirkung auf den menschlichen Organismus von reizend bis hin zu toxisch wirken kann. MMA ist zudem als leichtentzündlich, Dibenzoylperoxid (20%ig) als brandfördernd, in höheren Konzentrationen sogar als explosionsgefährlich gekennzeichnet. Für die Bewertung der Klebstoffe im Vergleich zu handelsüblichen Fertigprodukten ist dies als Nachteil einzuschätzen, da zumindest bei der Herstellung der Klebstoffe K01 und K01/T die Zugabe des giftigen Beschleunigers Dimethyl-p-toluidin durch den Anwender erfolgt, d.h. dass die reine Chemikalie vom Restaurator bezogen, gelagert, verarbeitet und gegebenenfalls entsorgt werden muss. Bei handelsüblichen redoxinitiierten Methacrylharzen ist zwar in der Regel ebenfalls ein Aminbeschleuniger enthalten, da es sich aber meist um mengenmäßig sehr geringe Anteile handelt, sind die Klebstoffe selbst nicht kennzeichnungspflichtig. Bei der Gegenüberstellung der beiden Basisrezepturen sind die Klebstoffe K02 und K02/T im Vorteil, da einerseits der Beschleuniger Propoxy-p-toluidin bereits enthalten ist und andererseits der Gehalt an Dibenzoylperoxid im Härter 13 geringer ausfällt als der im Härterpulver 20. Analog zur Bewertung der Herstellung und Handhabbarkeit gilt aber, dass der Umgang mit dem Beschleuniger bei den Klebstoffen K02 und K02/T lediglich ausgelagert ist, aber dennoch stattfinden muss.

Bei der Herstellung und der Verarbeitung der Klebstoffe ist eine ausreichende Belüftung bzw. in geschlossenen Räumen eine Absaugung der Dämpfe zu gewährleisten. Haut- und Augenkontakt mit den Materialien sollten grundsätzlich durch den Gebrauch entsprechender Schutzkleidung vermieden werden. Die Materialien sollten nicht in der Nähe von Kindern, Nahrungsmitteln oder Feuerquellen aufbewahrt oder angewandt werden. Eine entsprechende Entsorgung nicht mehr benötigter Bestandteile ist zu gewährleisten. Vor der Herstellung und der Verarbeitung der Klebstoffe sollte sich der Anwender mit den vollständigen Sicherheitstechnischen Datenblättern vertraut machen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die voranstehenden Sicherheitshinweise so oder ähnlich auf alle reaktiven Kunstharze (auch handelsübliche Fertigprodukte) übertragbar sind.

5.4.2 Bewertung der Löslichkeit

Wie in Abschnitt 5.3.2 bereits als Vermutung geäußert, konnte der Nadelttest nach BANIK/KRIST die Löslichkeit der Klebstoffe nur generell bestätigen, die graduellen Unterschiede aber nicht deutlich genug aufzeigen. Tabelle 06 entspricht in ihrem Aufbau dem empfohlenen Untersuchungsprotokoll und gibt die Beobachtungen während des Versuchs wieder.

Untersuchung der Löslichkeit mit dem Nadelttest nach BANIK/KRIST				
Klebstoff	Randbildung	Nadelprobe	Bemerkungen	Wattetupfer
K01	+	löslich - deutlich weicher als vor der Benetzung	kein Unterschied zu den anderen Klebstoffen erkennbar	+
K01/T	+	löslich - deutlich weicher als vor der Benetzung	kein Unterschied zu den anderen Klebstoffen erkennbar	+
K02	+	löslich - deutlich weicher als vor der Benetzung	kein Unterschied zu den anderen Klebstoffen erkennbar	+
K02/T	+	löslich - deutlich weicher als vor der Benetzung	erscheint weicher als K02	+

Tab. 06: Untersuchungsprotokoll über die Beobachtungen beim Nadelttest

Bei allen Klebstoffen konnte eine Randbildung nach der Benetzung mit dem Lösemittel Ethylmethylketon beobachtet werden; außerdem zeigten die Materialien Erweichungserscheinungen im Benetzungsbereich. Der Klebstoff K02/T erschien geringfügig weicher als der Klebstoff K02 und demnach auch als die Klebstoffe K01 und K01/T, bei denen keine Unterschiede auszumachen waren. Inwieweit die Beobachtung durch die Annahme, dass es sich bei dem Klebstoff K02/T um das Material mit dem geringsten Molekulargewicht handeln könnte, beeinflusst wurde, ist schwer einzuschätzen. Es muss daher erneut darauf hingewiesen werden, dass diese Untersuchungsmethode im Kontext eines Löslichkeitsvergleichs von Materialien ähnlicher Löslichkeit ungeeignet ist.

Aufschlussreicher als der Nadelttest sind daher auch die Ergebnisse der selbst formulierten Löslichkeitsuntersuchung. Diagramm 02 gibt einen Überblick über die Gewichtsabnahme (y-Achse) der im Lösemittel Aceton gelagerten Probekörper in Abhängigkeit der Zeit (x-Achse).

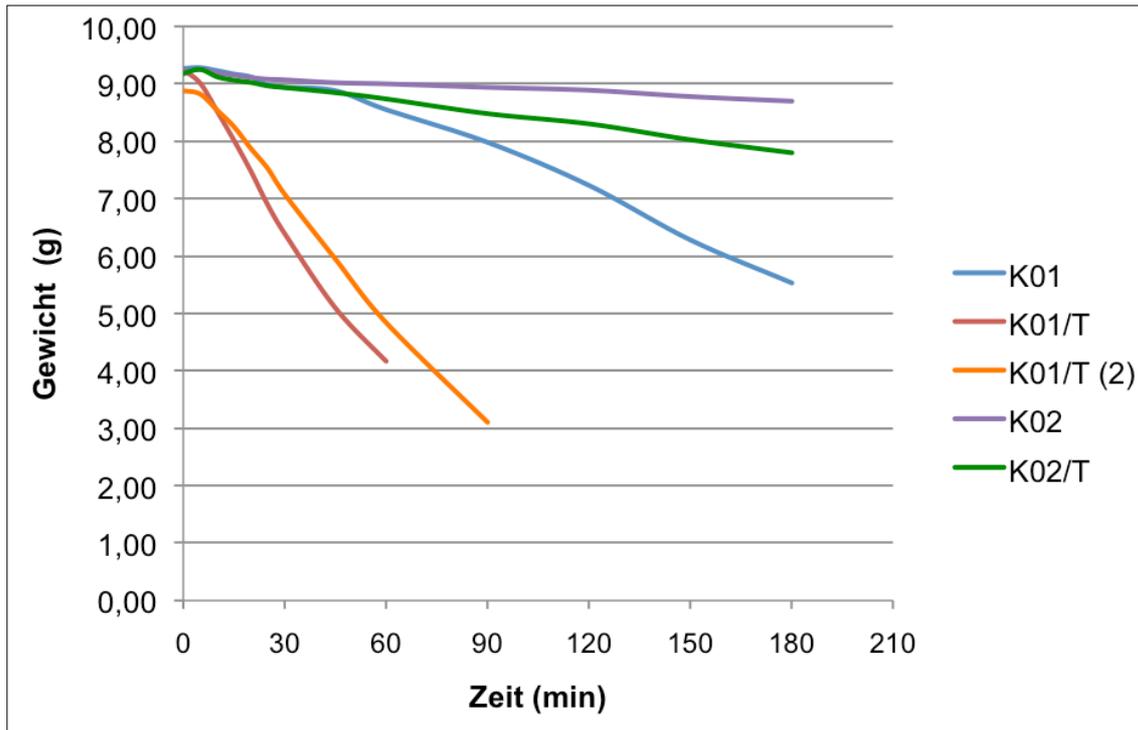


Diagramm 02: Übersicht über die Gewichtsabnahme der Probekörper im Lösemittelbad (Aceton) in Abhängigkeit von Zeit

Betrachtet man die Löslichkeit der Klebstoffe in Abhängigkeit der Zeit, so wird deutlich, dass der Probekörper aus dem Material K01/T sehr viel schneller als die Probekörper der anderen Klebstoffe gelöst wird. Auf Grund der Intensität der Abweichung wurde die Messung für das Material K01/T wiederholt, ohne dass jedoch ein grundlegend anderes Ergebnis erzielt wurde. Der unregelmäßige Klebstoff K01 zeigt sich beständiger als K01/T, löst sich jedoch schneller als die Klebstoffe K02 und K02/T. Im Vergleich dieser beiden Klebstoffe untereinander zeigt sich, dass das geregelte Polymerisat erwartungsgemäß weniger beständig ist.

Die Untersuchung belegt die Erwartung, dass die Zugabe eines Mercaptans zu einer gesteigerten Löslichkeit des Klebstoffs führt. Vor allem wird aber der Einfluss des Initiatoranteils und der damit verbundenen Polymerisationsgeschwindigkeit auf das Molekulargewicht deutlich. Betrachtet man die aus dem Temperaturverlauf abgeleitete Topfzeit und vergleicht sie mit der Löslichkeit, zeigt sich, dass der unregelmäßige Klebstoff K01, der eine geringe Topfzeit aufweist, leichter löslich ist als der geregelte Klebstoff K02/T, der eine verhältnismäßig lange Topfzeit aufweist. Für die Bewertung der Klebstoffe im Hinblick auf ihre Reversi-

bilität bedeutet dies, dass die Klebstoffe in Anlehnung an die Rezeptur von PUNG schneller und daher mit einem mengenmäßig geringeren Einsatz von Lösemitteln gelöst werden können.

Bei der Betrachtung möglicher Fehlerquellen gilt für die Klebstoffe K01, K02 und K02/T, dass die Untersuchung nur je einmal durchgeführt wurde. Die zweimalige Messung für das Material K02/T zeigt eine durchaus messbare, aber letztendlich zu vernachlässigende Abweichung. Bei der Entnahme der Probekörper sollte durch vorsichtiges Schütteln der Aufhängung gewährleistet werden, möglichst keine am Material verbliebenen Acetontropfen mit in die Wägung einfließen zu lassen. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass verbliebene Lösemittelreste an der Oberfläche geringfügigen Einfluss auf die Messwerte nehmen konnten.

Die tabellarische Übersicht über die Messwerte, aus denen Diagramm 02 erstellt wurde, findet sich zusammen mit einer Abbildung des Versuchsaufbaus im Anhang (S. A06).

5.4.3 Auswertung der Festigkeitsuntersuchungen

Die Ermittlung der biaxialen Biegezugfestigkeit und der Haftzugfestigkeit an der FHP erfolgte an unbehandelten Klebstoffproben sowie an Probekörpern, die für mindestens sechs Wochen bei 50°C und einer relativen Luftfeuchte von 50% im Klimaschrank gelagert wurden. Die Klimatisierung dient der Überprüfung der Möglichkeit, verbliebene Restmonomere nachträglich zu Polymerisieren. Es kann dabei keine quantitative Angabe bezüglich des Gehalts von Restmonomeren gemacht werden, sondern lediglich beobachtet werden, ob es zu einer Steigerung der Festigkeit im Zuge der thermischen Behandlung kommt. Die klimatisierten Proben sind durch die Bezeichnung "getempert" gekennzeichnet, da dieser Vorgang - wenngleich er im Allgemeinen bei höheren Temperaturen stattfindet - das Phänomen einer nachträglichen Polymerisation beschreibt. Die Temperatur von 50°C wurde im Hinblick auf den eingangs formulierten Rückbezug auf die Bedingungen in Naga (Sudan) ausgewählt.

Aus zeitlichen Gründen musste bei der Ermittlung der Relaxation sowie der Zug- und Scherzugfestigkeiten an der BAM auf eine "getemperte" Probenreihe verzichtet werden.

5.4.3.1 Bewertung der biaxialen Biegezugfestigkeit

Die biaxiale Biegezugfestigkeit und der sich daraus ableitende statische E-Modul wurde an je fünf Probekörpern gemessen bzw. errechnet. In den Fällen, in denen eine Messung im Vergleich zu den anderen völlig untypische Werte aufwies, wurde diese Messung aus der Bewertung herausgenommen. Die Mittelwerte der Biegezugfestigkeiten und E-Moduli für die untersuchten Klebstoffe und die Anzahl der ausgewerteten Messungen sind in Tabelle 07 gegenübergestellt.

Übersicht über die Mittelwerte der Biegezugfestigkeiten und der statischen E-Moduli								
Prüftemperatur: ca. 22°C	K01	K01 getempert	K01/T	K01/T getempert	K02	K02 getempert	K02/T	K02/T getempert
biaxiale Biegezugfestigkeit [N/mm ²]	30,68	34,15	36,18	35,34	39,59	43,63	21,27	21,51
statischer E-Modul [kN/mm ²]	2,51	2,71	2,57	2,14	2,53	3,05	2,22	2,93
Anzahl der ausgewerteten Messungen	5	4	5	4	3	5	5	5

Tab. 07: Übersicht über die Mittelwerte der biaxialen Biegezugfestigkeiten und statischen E-Moduli der unbehandelten und der klimatisierten Probekörper

Betrachtet man zunächst die Biegezugfestigkeit der unbehandelten Klebstoffe, wird deutlich, dass das unregelmäßige Material K02 mit 39,59 N/mm² die größte Festigkeit aufweist, während die geregelte Modifikation der selben Basisrezeptur K02/T mit einem Wert von 21,27 N/mm² die geringste Festigkeit besitzt. Die Klebstoffe K01 und K01/T liegen mit 30,68 N/mm² bzw. 36,18 N/mm² im Bereich zwischen den Materialien K02 und K02/T. Der durchschnittliche Festigkeitswert von K02/T muss unter Vorbehalt betrachtet werden, da die Werte der Einzelmessungen stark streuen (im Bereich von ca. 11-40 N/mm²)⁹¹. Dies belegt auch die vorgezogene Biegezugmessung im Rahmen der Zuschlagsauswahl, bei der für den Klebstoff K02/T eine Festigkeit von ca. 37 N/mm² gemessen wurde (siehe Tabelle 02). Eine Korrelation zwischen den Basisrezepturen im Hinblick auf die Zugabe des Übertragungsreglers kann nicht festgestellt werden. Im Fall der Basisrezeptur PUNG weist das geregelte Polymerisat eine höhere Festigkeit auf; bei dem Kunstharz der Firma KFG verhält es sich umgekehrt.

Die Elastizitätsmoduli der Klebstoffe liegen alle verhältnismäßig dicht bei einander und knapp unterhalb des in Abbildung 04 aufgeführten E-Moduls von reinem PMMA (umgerechnet ca. 3,14 kN/mm²).

Bei den Klebstoffen K01, K02 und K02/T führte die Klimatisierung der Proben zu einem leichten Anstieg der Festigkeit; bei K01/T kam es dagegen zu einer Verringerung der Festigkeit.

⁸⁹ vgl. Anhang, S. A07 - tabellarische Übersicht über die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen

Die biaxialen Biegezugfestigkeiten der Klebstoffe K01, K01/T und K02 können im Hinblick auf eine Steinverklebung als ausreichend, die Festigkeit des Klebstoffs K02/T nur als bedingt ausreichend bewertet werden. Bezüglich einer Verklebung von Fügeteilen aus Naturstein sind alle Klebstoffe von einer ausreichenden Elastizität.⁹²

Als mögliche Fehlerquelle bei dieser Untersuchungsmethode kommt zunächst die Prüfkörpergeometrie in Betracht. Die erforderliche Planparallelität der Probekörper, die auf Grund des materialspezifischen Volumenschwundes im Anschluss an die Herstellung noch auf die richtige Größe geschliffen werden mussten, konnte nicht immer gewährleistet werden. Ebenso ließ sich das erforderliche Verhältnis von Durchmesser zu Höhe (10:1) nicht exakt einhalten. Ein negativer Einfluss der Querkontraktionszahl ν , die im Rahmen der computergestützten Berechnung mit 0,25 als Mittelwert für Naturstein festgelegt wurde, ist ebenfalls denkbar, konnte aber in der vorliegenden Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht untersucht werden.

Eine Erläuterung des Berechnungsmodells für die biaxiale Biegezugfestigkeit und den statischen E-Modul, eine Abbildung der Prüfvorrichtung und die Messprotokolle der einzelnen Messungen finden sich im Anhang (S. A08/A09).

5.4.3.2 Bewertung der Haftzugfestigkeit

Die Untersuchung der Haftzugfestigkeit der Klebstoffe erfolgte einerseits im direkten Verbund mit den zur Prüfvorrichtung gehörenden Edelstahlstempeln und andererseits im Verbund mit Prüfscheiben aus Naga-Sandstein, wobei vor allem Letztere für die Auswertung interessant ist. Die Untersuchung im unmittelbaren Verbund mit den Prüfstempeln wurde lediglich als Referenzmessung durchgeführt; ihre Relevanz für eine Natursteinverklebung ist äußerst begrenzt.

⁹⁰ vgl. PUNG (2000), S. 25f; In Anlehnung an MIRWALD (1997) werden für verschiedene Natursteinvarietäten Biegezugfestigkeiten (DIN 52112) von ca. 2 bis 25 N/mm² und Elastizitätsmodule im Bereich von ca. 5 bis über 150 kN/mm² angegeben.

Die Mittelwerte der Haftzugfestigkeiten (im Verbund mit Naga-Sandstein), die Anzahl der ausgewerteten Messungen und der Bereich, in dem das Versagen erfolgte bzw. die Art des Bruchs sind in Tabelle 08 zusammengefasst.

Übersicht über die Mittelwerte der Haftzugfestigkeiten								
Prüftemperatur:	K01	K01 getempert	K01/T	K01/T getempert	K02	K02 getempert	K02/T	K02/T getempert
ca. 22°C								
Haftzugspannung [N/mm ²]	0,68	1,53	1,52	1,56	0,58	0,43	0,64	0,88
Anzahl der ausgewerteten Messungen	5	5	4	4	3	5	4	5
Bereich des Ver- sagens bzw. Art des Bruchs	Bruch im Stein	Bruch im Stein	Bruch im Stein	Bruch im Stein	haupts. Kohäsi- onsbruch	haupts. Kohäsi- onsbruch	haupts. Kohäsi- onsbruch	haupts. Kohäsi- onsbruch

Tab. 08: Übersicht über die Mittelwerte der Haftzugfestigkeiten, die Anzahl der ausgewerteten Messungen und den Bereich in dem das Versagen erfolgte bzw. die Art des Bruchs

Bei den unbehandelten und den klimatisierten Verbundkörpern mit den Klebstoffen K01 und K01/T erfolgte der Bruch bei allen Messungen im Steingefüge, d.h. die vom Klebstoff tolerierten Haftzugspannungen liegen oberhalb der in der Tabelle angegebenen Werte. Ein Vergleich der Haftzugfestigkeiten der Klebstoffe K01 und K01/T untereinander ist daher nicht möglich. Bei den Klebstoffen K02 und K02/T erfolgte das Versagen dagegen immer in der Klebschicht. Das vorherrschende Bruchbild ist dabei ein Kohäsionsbruch; wobei die Klebschicht meist nicht gleichmäßig mittig versagt, sondern partiell auch im Grenzbereich zur Fügeiteiloberfläche. Genaugenommen handelt es sich also um einen Mischbruch, der vorrangig kohäsiv ist (siehe Abbildung 15). Die ermittelten durchschnittlichen Festigkeitswerte von 0,64 N/mm² für die unbehandelten bzw. 0,88 N/mm² für die klimatisierten Verbundkörper weisen die geregelte Modifikation K02/T als fester aus als den unregelmäßig hergestellten Klebstoff K02 (0,58 N/mm² bzw. 0,43 N/mm²) aus. Im Vergleich der beiden Basisrezepturen wird deutlich, dass die Klebstoffe K01, K01 "getempert", K01/T und K01/T "getempert" höhere Haftzugfestigkeiten aufweisen als die unbehandelten sowie die klimatisierten Klebungen mit den Materialien K02 und K02/T.

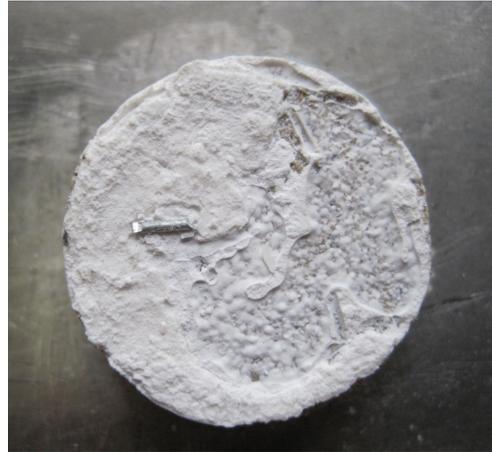


Abb. 15: typisches Bruchbild bei der Prüfung der Haftzugfestigkeit an den Klebstoffen K02 und K02/T

PUNG gibt für Klebungen mit unterschiedlichen selbst formulierte Klebstoffrezepturen auf Basis von MMA bei variierender Klebtechnik Haftzugfestigkeiten im Bereich von ca. $0,2 \text{ N/mm}^2$ bis oberhalb $0,8 \text{ N/mm}^2$ (Bruch im Steingefüge) an. Die größten Festigkeitswerte werden durch ein sogenanntes Primieren der Füge-teiloberflächen bzw. im Härterlackverfahren und durch Klimatisierung (28 Tage bei 70°C) der Proben erreicht.⁹³ Die Messwerte sind nicht vorbehaltlos mit denen der vorliegenden Arbeit zu vergleichen, da sie mit einer anderen Prüfvorrichtung ermittelt wurden. Die Tendenz, dass die Rezepturen der vorliegenden Arbeit - also die von PUNG selbst weiterentwickelte Modifikation seiner Rezeptur sowie die Rezepturen auf der Basis des Harzes VP 58/18 - höhere Festigkeiten aufweisen, lässt sich jedoch deutlich ablesen.

Als wahrscheinlichste Fehlerquelle im Rahmen dieser Untersuchung wird eine mögliche Abweichung der Belastungsrichtung vermutet. Sowohl die Probekörperaufnahme als auch die Beschaffenheit der Verbundkörper an sich können keine exakt senkrecht zur Klebfläche auftretende Belastung gewährleisten. Es bleibt jedoch unklar, wie gravierend sich eine geringfügige Abweichung der Belastungsrichtung auswirkt.

Generell kann die Haftzugfestigkeit aller untersuchten Klebstoffe im restauratorischen Kontext als ausreichend bewertet werden. Dies gilt ebenfalls für die Materialien K02 und K02/T, bei denen das Versagen innerhalb der Klebschicht er-

⁹¹ PUNG (2000); S. 62f

folgte, da in der Steinrestaurierung nur Fragmente verklebt werden, die in ihrem originalen Kontext statisch auch funktioniert haben. Die horizontale Verklebung eines Fragments muss also zunächst keine höhere Festigkeit aufweisen als das Gefüge des Objekts⁹⁴; sie sollte jedoch ebenfalls nicht deutlich darunter liegen. Bei einer statisch bedenklichen Anforderung an die Fügechnik wird darüber hinaus in der Regel mit Klammern oder Nadeln gearbeitet.

Abschließend soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Haftzugfestigkeit immer in unmittelbarem Verhältnis zur Art und Beschaffenheit der Füge-teile steht. Alle ermittelten Werte gelten daher ausschließlich für den Verbund mit dieser Varietät des Naga-Sandsteins und der für die Untersuchung gewählten Oberflächenbeschaffenheit.

5.4.3.3 Bewertung der Zugfestigkeit

Die Bewertung der Zugfestigkeitsprüfung nach DIN EN 527-1 erfolgte an je fünf Probekörpern des Prüfkörpertyps 1BA (siehe Abbildung 10). Die Mittelwerte der Zugfestigkeiten, die sich daraus ergebenden E-Moduli und die Anzahl der ausgewerteten Messungen sind in Tabelle 09 zusammengefasst.

Übersicht über die Mittelwerte der Zugfestigkeitsprüfung und die statischen E-Moduli				
Prüftemperatur: ca. 23°C	K01	K01/T	K02	K02/T
Zugspannung [N/mm ²]	23,85	24,09	20,59	10,07
E-Modul [kN/mm ²]	3,9	3,6	3,64	3,5
Anzahl der ausgewerteten Messungen	5	5	5	3

Tab. 09: Übersicht über die Mittelwerte der Zugfestigkeitsprüfung, die statischen E-Moduli und die Anzahl der ausgewerteten Messungen

Die Festigkeiten der Materialien K01 (23,85 N/mm²), K01/T (24,09 N/mm²) und K02 (20,59 N/mm²) liegen relativ dicht beieinander, während der geregelte Klebstoff K02/T (10,07 N/mm²) einen deutlich niedrigeren Wert aufweist. Die bei

⁹² eine spontane Überbelastung einer Klebschicht durch anthropogene Einflüsse ist bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt

BUCK (1975) angegebene Zugfestigkeit von reinem PMMA (PLEXIGLAS 240) liegt mit ca. $78,5 \text{ N/mm}^2$ deutlich höher. Es handelt sich dabei jedoch nicht um ein unkontrolliert kalt-gehärtetes Material, sodass von einer größeren Monomerumsetzung ausgegangen werden kann. Eine deutliche Senkung der Zugfestigkeit durch die Zugabe eines nicht an der Reaktion beteiligten Zuschlagstoffes lässt sich dennoch durch den Vergleich belegen. Die ermittelten Zugfestigkeiten der Klebstoffe K01, K01/T und K02 sind vor dem Hintergrund einer Natursteinverklebung generell als ausreichend zu bewerten. Der Klebstoff K02/T kann dagegen nicht uneingeschränkt als geeignet bewertet werden, da der Festigkeitswert im Bezug auf hochfeste Gesteine (z. B. Granit, Basalt) als zu gering einzustufen ist.⁹⁵

Die Elastizitätsmoduli liegen im Bereich von $3,5\text{-}3,9 \text{ kN/mm}^2$ und damit etwas höher als der in Abbildung 04 angegebene Wert für reines PMMA (umgerechnet ca. $3,14 \text{ kN/mm}^2$). Im Gegensatz zur Berechnung der E-Moduli im Rahmen der biaxialen Biegezugmessung erfolgte die Ermittlung der Werte in der Zugfestigkeitsuntersuchung durch eine computergestützte Bestimmung der Kurvensteigung im Spannungs-Dehnungsdiagramm. Grundsätzlich sind die Materialien im Hinblick auf eine Natursteinverklebung als ausreichend elastisch zu bewerten.

Als Hauptfehlerquelle bei dieser Untersuchung kommen aus dem Schleifgang resultierende Abweichungen in der Probekörpergeometrie in Betracht. Darüber hinaus erwies sich das Einspannen der Proben in die Prüfkörperaufnahme teilweise auf Grund von Abweichungen in der Planparallelität als schwierig. Geringfügige Abweichung in der Belastungsrichtung können daher nicht ausgeschlossen werden.

⁹³ Die Zugfestigkeit ist für Naturstein kein sehr gebräuchlicher Materialkennwert, da in der Regel die Biegezugfestigkeit angegeben wird. Grundsätzlich ist die Zugfestigkeit eines Materials geringer als seine Biegezugfestigkeit (BUCK 1975; S. 61). Als Vergleichswerte für die Zugfestigkeit von Naturstein können für Naga-Sandstein ersatzweise die Haftzugfestigkeiten (Abschnitt 5.4.3.2) und für Marmor die von PODANY (2001) ermittelten Zugfestigkeitswerte (im Bereich von ca. 5 N/mm^2) herangezogen werden.

5.4.3.4 Bewertung der Scherzugfestigkeit im Schubversuch

Da es sich um eine modifizierte Prüfkörperanordnung handelt, wurden zunächst zwei Testmessungen durchgeführt. In beiden Fällen kam es zu einem Versagen der Fügeiteile vor dem Versagen der Klebschicht. Da eine erneute Modifikation der Prüfkörperanordnung bzw. der Materialstärke der Fügeiteile aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, musste die Untersuchung ersatzlos gestrichen werden. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen die Prüfkörperanordnung und das Bruchbild nach der Testmessung.



Abb. 16: Prüfkörper aus Naga-Sandstein für den Schubversuch

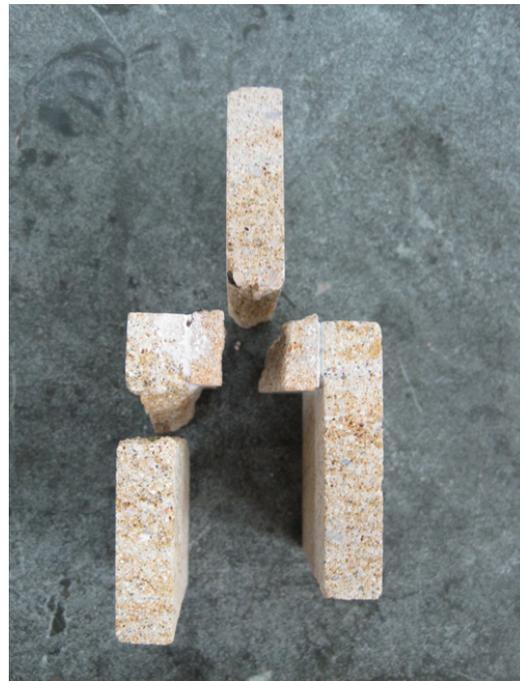


Abb. 17: Prüfkörper aus Naga-Sandstein nach der Testmessung

5.4.3.5 Bewertung der Relaxation

Die Diagramme 03 bis 06 zeigen den Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Zeit während der Relaxationsmessung.

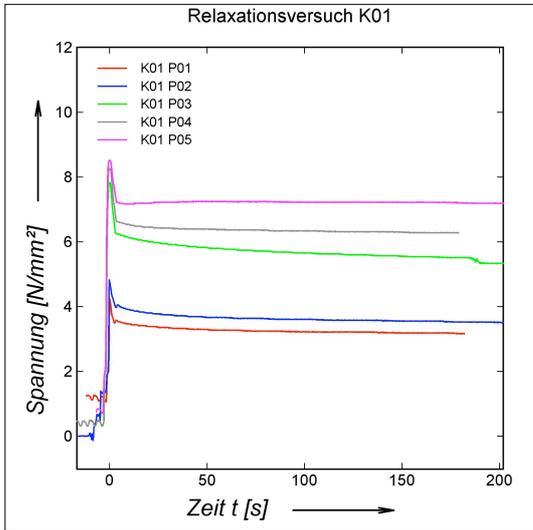


Diagramm 03: Spannungsverlauf im Relaxationsversuch - Klebstoff K01

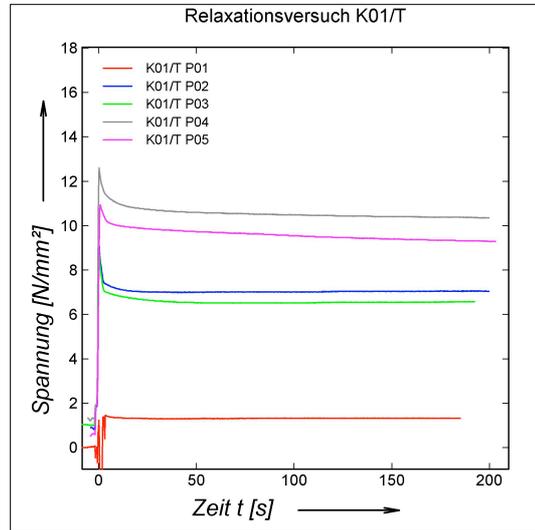


Diagramm 04: Spannungsverlauf im Relaxationsversuch - Klebstoff K01/T

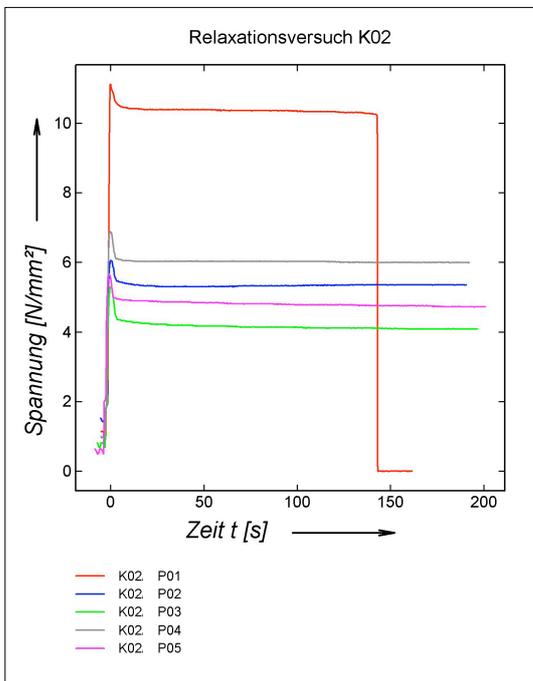


Diagramm 05: Spannungsverlauf im Relaxationsversuch - Klebstoff K02

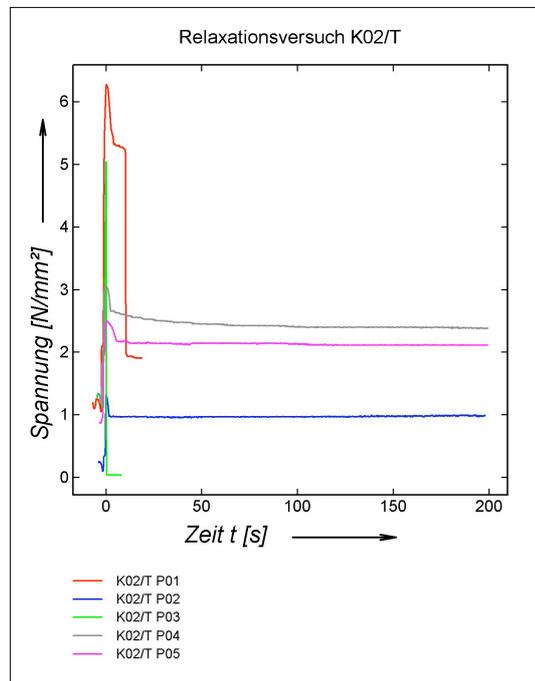


Diagramm 06: Spannungsverlauf im Relaxationsversuch - Klebstoff K02/T

Im Rahmen der Untersuchung wurde festgestellt, dass mit der Ermittlung der materialspezifischen Relaxation keine allgemeinen Rückschlüsse auf die Kriechneigung der Klebstoffe möglich sind. Betrachtet man die Kurvenverläufe, so zeigt sich, dass der Spannungsabfall unmittelbar nach dem Erreichen der definierten Dehnung eintritt und die Spannung anschließend weitestgehend konstant bleibt. Diese Beobachtung ist positiv zu bewerten, da sie nahe legt, dass sich unmittelbar nach dem Auftreten der Belastung wieder ein Gleichgewicht einstellt und die Moleküleinheiten offensichtlich schnell die für die Belastung günstigste Position eingenommen haben (vgl. Abschnitt 3.3.1.1). Der Klebstoff K02 (Diagramm 05) versagte bei der ersten Messung bei einer Spannung von ca. 10 N/mm^2 nach knapp 2,5 Minuten. Es handelt sich also um ein Versagen in Folge von viskosem Fließen. Bei dem Klebstoff K02/T (Diagramm 06) trat dieses Phänomen bereits bei geringerer Spannung auf. Dies belegt die starke Abhängigkeit der Zugfestigkeit von dem Faktor der Zeit.

Der praxisbezogene Erkenntnisgewinn in Folge der Untersuchung muss als gering bewertet werden. Die Problematik des Kriechens und Fließens von PMMA konnte auf diesem Weg nicht durchdrungen und fundiert bewertet werden. Die Messung der Relaxation an den Klebstoffen K02 und K02/T belegen aber die Bedeutung des Phänomens im Hinblick auf die Gewährleistung der Langzeitstabilität einer restauratorischen Verklebung. Sinnvoll wäre eine Ergänzung der Untersuchung durch einen Kriech- oder Retardationsversuch sowie eine praktische Versuchsreihe mit entsprechender Langzeitbeobachtung. Im zeitlich begrenzten Rahmen dieser Diplomarbeit konnte beides nicht geleistet werden.

5.4.4 Bewertung der thermischen Dilatation

Die Bewertung der thermischen Dehnung erfolgt auf der Basis der graphischen Darstellung der Messwerte im Diagramm 07. Dargestellt ist einerseits die Längenänderung bezogen auf die Ausgangslänge in Abhängigkeit der Temperatur sowie der physikalische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur.

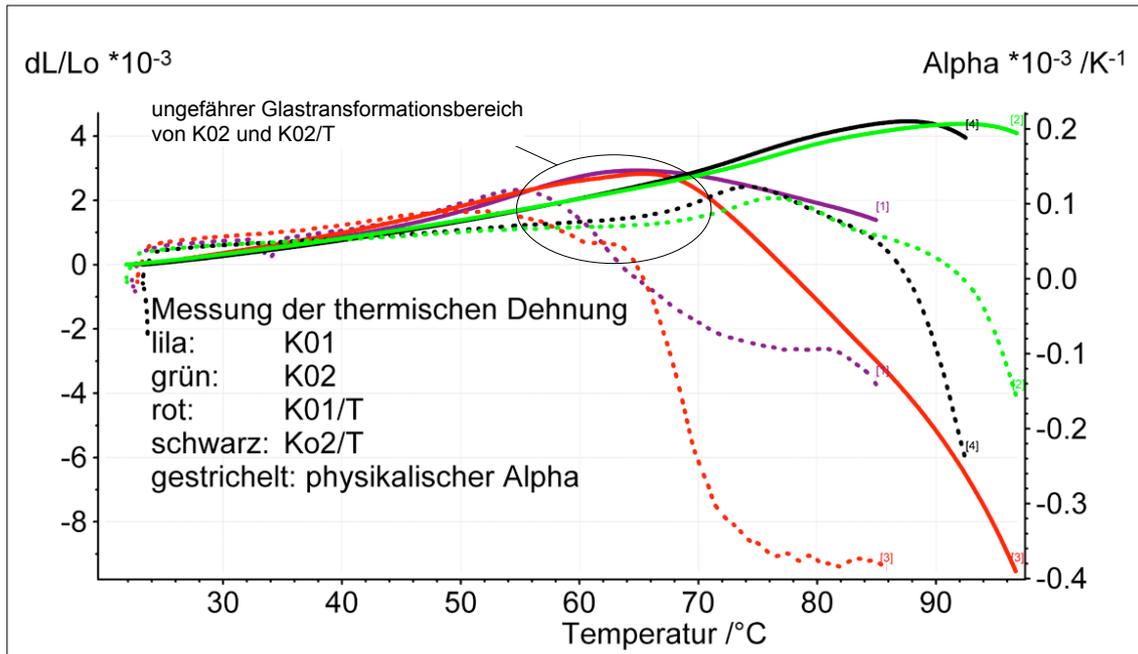


Diagramm 07: graphische Darstellung der thermischen Dilatation der Klebstoffe in Abhängigkeit der Temperatur (Quelle: BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG)

Die Kurvenverläufe belegen die bei PMMA stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der thermischen Dilatation. Im für die Restaurierung relevanten Temperaturbereich (Normaltemperatur bis ca. 45°C) verhalten sich die Klebstoffe nahezu gleich (deckungsgleicher Kurvenverlauf). Im Temperaturbereich oberhalb 45°C dehnen sich die Klebstoffe K01 und K01/T stärker aus, bis sie bei ca. 65°C ihren Erweichungspunkt (Kurvenmaxima) erreichen. Dieser Erweichungspunkt ist kein materialspezifischer Kennwert, sondern abhängig von der verwendeten Prüfvorrichtung. Man spricht daher auch vom dilatometrischen Erweichungspunkt. Er beschreibt den Moment, in dem die Anpresskraft, die vom Stempel auf die Probe in Folge der Ausdehnung ausgeübt wird, zur Deformation der Probe führt. Für die restauratorische Praxis ist dieser Wert interessant, da er einen Temperaturbereich beschreibt, in dem die Klebstoffe den Spannungen, die aus der thermischen Dehnung resultieren, nicht mehr widerstehen können. Die Klebstoffe K02 und K02/T zeigen sich im Hinblick auf den Erweichungspunkt als deutlich stabiler.

Aus der graphischen Darstellung lässt sich darüber hinaus noch der Glastransformationsbereich eingrenzen. Eine Bestimmung des genauen Glasübergangspunktes T_G ist für amorphe Thermoplaste bzw. -elaste generell schwierig (siehe Abschnitt 3.3.1.2). Die Eingrenzung des Temperaturbereichs erfolgt durch das

Anlegen von Tangenten an die Dehnungskurven.⁹⁴ Je nach Kurvenverlauf sind beim Anlegen der Tangenten jedoch Abweichungen möglich, sodass der ermittelte Schnittpunkt unter Vorbehalt zu betrachten ist. Für die vorliegende Arbeit lässt sich der Bereich vereinfacht durch die Betrachtung der Kurve eingrenzen (charakteristische Veränderung des Steigungswinkels). Die ovale Markierung im Diagramm 07 kennzeichnet den Bereich für die Klebstoffe K02 und K02/T.

Vergleicht man die Klebstoffe K01 und K01/T mit K02 und K02/T im Hinblick auf ihren Erweichungspunkt und den Glastransformationsbereich, wird deutlich, dass die Materialien auf der Basis des Kunstharzes VP 58/18 in einem größeren Temperaturspektrum "stabil" sind.

Die ermittelten thermischen Dehnungen lassen sich leider nicht direkt mit den Werten der Fachliteratur für handelsübliche Klebstoffe vergleichen, da der Ausdehnungskoeffizient α in der Regel als Mittelwert (technisches Alpha) und nicht als physikalisches Alpha angegeben wird. Eine Umrechnung anhand der Messwerte ist zwar möglich, konnte aber aus zeitlichen Gründen nicht mehr realisiert werden. Generell weichen die thermo-mechanischen Eigenschaften von PMMA im Vergleich zu den Eigenschaften von Naturstein stark ab, was als Nachteil bewertet werden muss. Inwieweit die geringere Steifigkeit der Klebstoffe (niedrigere E-Moduli) die höhere Dehnung bzw. aus ihr resultierende Spannungen kompensieren kann, konnte empirisch nicht belegt werden. Bei dem Einfluss der Temperatur auf die Stabilität einer Verklebung mit MMA besteht nach wie vor ein großer Forschungsbedarf, da die Thematik durch die Untersuchung in der vorliegenden Arbeit nicht durchdrungen werden konnte.

⁹⁴ Diese Information entstammt einem persönlichen Telefongespräch (März 2009) mit Dipl.-Ing. Reinhard Schadrack von der BAM (Fachgruppe V.4 Hochleistungskeramik) im Rahmen meiner Facharbeit. Herr Schadrack hat die thermischen Dehnungsmessungen in der Facharbeit sowie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

5.5 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse und Bewertung der Klebstoffrezepturen

Im Hinblick auf die Verarbeitungseigenschaften Herstellung, Handhabung, Toxizität sowie Topf- und Aushärtungszeit sind die Klebstoffe K02 und K02/T als geeigneter anzusehen. Auf Grund der Vormischung der Komponente A durch die Firma KFG_{MBH} entfielen Arbeitsprozesse bei der Herstellung der Klebstoffe sowie der direkte Umgang mit dem giftigen Beschleuniger. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass eine industrielle Herstellung des Harzansatzes in der Regel eine gleichbleibendere Materialqualität gewährleistet. Die durch den geringeren Initiatoranteil bedingte längere Verarbeitungszeit der Klebstoffe ist generell ebenfalls von Vorteil, wenngleich eine geringe Topfzeit im Hinblick auf ein zügiges und kontinuierliches Arbeiten in Einzelfällen hilfreich sein kann.

Hinsichtlich der Reversibilität einer Verklebung ist die Löslichkeit des Klebstoffs K01/T als besonders positiv hervorzuheben. Generell sind alle vier Rezepturen löslich und erfüllen damit die Minimalanforderung für eine Entklebung. Für die Verklebung kleinerer Objekte, die sich nicht in einem größeren Verbund befinden und in ein Lösemittelbad gelegt werden können, sind demnach alle Klebstoffe geeignet. Bei größeren oder schlechter zugänglichen Klebschichten sowie Objekten, die nicht transportabel sind, ist der Grad der Löslichkeit allerdings von entscheidender Bedeutung. Allein vor dem Hintergrund der Löslichkeit ist hier der Klebstoff K01/T zu empfehlen; die geringe Topfzeit des Materials ist jedoch besonders in einem solchen Kontext nachteilig.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Festigkeitsmessungen korrelieren nur begrenzt miteinander. Stellt man die Ergebnisse der biaxialen Biegezugfestigkeit denen der Zugfestigkeit gegenüber, wird deutlich, dass das Material K02/T erheblich geringere Festigkeitswerte aufweist. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Ergebnissen des Relaxationsversuchs. Aus diesem Grund kann der Klebstoff zumindest bei statisch komplexen Anforderungen an eine Verklebung nicht empfohlen werden. Die anderen Rezepturen weisen dagegen untersuchungsübergreifend Festigkeiten auf, die für eine restauratorische Steinverklebung als absolut ausreichend betrachtet werden können. Der Klebstoff

K01/T lässt sich in dieser Gruppe hervorheben, da er die zweithöchste Biegezugfestigkeit, die höchste Haftzugfestigkeit (Versagen trat jedoch sowohl bei K01 als auch bei K01/T im Gefüge des Steins auf) und die höchste Zugfestigkeit aufweist. Ungeklärt bleibt der Einfluss der materialspezifischen Eigenschaften des Kriechens und des Fließens auf die Langzeitfestigkeit einer Verklebung mit MMA.

Im praxisrelevanten Temperaturbereich weisen alle Klebstoffe eine ähnliche thermische Dilatation auf. Das Erweichungsgebiet bzw. der Glastransformationsbereich liegt bei den Klebstoffen K01 und K01/T niedriger als bei den Klebstoffen K02 und K02/T, was im Hinblick auf die eingangs formulierte Überprüfung der Materialien für die Restaurierungsarbeiten in Naga im Sudan ein Nachteil darstellt. Für eine restauratorische Verklebung, die hohen thermischen Belastungen ausgesetzt ist (z. B. im ariden Außenbereich oder in der Nähe von starken Wärmequellen) ist der Klebstoff K02 und unter Vorbehalt auch der Klebstoff K02/T als geeigneter einzustufen als die Materialien K01 und K01/T.

Eine eindeutige Empfehlung im Sinne der formulierten Anforderungen für eine der vier Rezepturen kann abschließend nicht ausgesprochen werden. Das Material K02/T kann auf Grund seiner geringen Festigkeit für eine restauratorische Verklebung nicht oder nur sehr eingeschränkt empfohlen werden. Da die Löslichkeit im Vergleich zu K02 nur geringfügig größer ist und sich beide Rezepturen in ihren Verarbeitungseigenschaften und dem thermischen Verhalten kaum unterscheiden, gibt es keinen Grund, die geregelte Rezeptur der unregelmäßig vorzuziehen. Im Fall der beiden Rezepturen K01 und K01/T kann festgehalten werden, dass die Modifikation der Rezeptur PUNGS durch die Zugabe eines Übertragungsreglers im Hinblick auf die Reversibilität von Vorteil ist. Es wurde außerdem eine geringfügige Steigerung der Festigkeit in Folge der Mercaptanzugabe beobachtet. Dem gegenüber steht die Senkung der ohnehin schon sehr geringen Topfzeit.

5.6 Vorschläge zur Modifikation der Rezepturen

Die Untersuchungen belegen das Potential des Materials MMA, durch gezielte Modifikation einzelner Parameter, eine Anpassung der Eigenschaften zu erreichen. Im folgenden Abschnitt soll kurz erläutert werden, welche Modifikationsversuche im Hinblick auf eine Anwendung im restauratorischen Kontext unter Berücksichtigung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse sinnvoll erscheinen.

Zunächst bildet die Wahl des Zuschlags eine Möglichkeit die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Klebstoffe entscheidend zu variieren. Der Vergleich der Zuschlagstoffe Calciumcarbonat und Hohlglaskügelchen im Rahmen der vorgezogenen Festigkeitsuntersuchung zeigt, dass die Biegezugfestigkeit und der E-Modul bis zu einem gewissen Grad auch abhängig vom Zuschlag sind. Ebenso können Eigenschaften wie Gewicht, Farbigkeit und Oberflächenbenetzung durch die Zugabe eines Füllstoffs gesteuert werden. Die Auswahl der untersuchten Zuschläge im Rahmen dieser Arbeit basierte auf persönlicher Erfahrung, der Auswertung der zur Verfügung stehenden Literatur und Empfehlungen. Die Kriterien, nach denen die Bewertung der Zuschläge erfolgte, wurden aus zeitlichen Gründen verhältnismäßig unpräzise formuliert (subjektive Bewertung messbarer Größen wie Viskosität und Schrumpfung). Die methodische Untersuchung eines breiteren Spektrums von Zuschlagstoffen und eine Betrachtung verschiedener Bindemittel-Zuschlag-Verhältnisse stellen einen notwendigen nächsten Schritt bei der Weiterentwicklung der untersuchten Rezepturen dar.

Die vergleichende Untersuchung der beiden Basisrezepturen belegt den unmittelbaren Einfluss des Redoxsystems auf die Eigenschaften der Polymerisation und des Polymerisats. Modifikationsmöglichkeiten bieten sich besonders im Bereich der Konzentration des Amin-Peroxid-Systems an. In der geringen Topfzeit und der guten Löslichkeit vereint der Klebstoff K01/T einerseits einen Nachteil und andererseits einen großen Vorteil im Hinblick auf eine kontrollierte reversible restauratorische Verklebung. Eine leichte Steigerung der Topfzeit auf Kosten einer geringfügig verschlechterten Löslichkeit ist vermutlich schon durch eine

gezielte Reduzierung der Initiatorkonzentration erreichbar. Auch in diesem Fall kann eine Optimierung der Materialzusammensetzung aber nur durch methodische und daher sehr arbeitsintensive Vorgehensweise erreicht werden. Ebenso bietet die Wahl des Redoxsystems an sich schon die Möglichkeit die Polymerisation zu beeinflussen. Nach Angabe des Chemikers A. Geipert kann davon ausgegangen werden, dass durch die Verwendung von Propoxy-p-toluidin eine größere Monomerumsetzung gewährleistet wird. Demgegenüber steht die Möglichkeit einer Reduzierung der Toxizität durch die Verwendung von Ethoxy-p-toluidin (nicht giftig im Sinne der Kennzeichnungspflicht).⁹⁵

Die Konzentration und die Wahl des Übertragungsreglers bieten eine weitere Möglichkeit der Modifikation hinsichtlich der Topfzeit, der Löslichkeit und der Festigkeit des Polymerisats.

Ferner bietet die Variabilität des Systems MMA + redoxinitiierte Kalthärtung + Zuschlagstoff die Möglichkeit die Applikationstechnik des Klebstoffs zu beeinflussen. In diesem Zusammenhang empfiehlt sich eine vertiefende Untersuchung des sogenannten "Härterlack-Verfahrens", bei dem die beiden reaktiven Komponenten ungemischt auf die Fügeteile aufgetragen werden und die Polymerisation erst durch eine Verbindung der Fügeteile initiiert wird. Das Problem der Topfzeit wird durch diese Technik umgangen. Durch die Verwendung eines pöstösen oder gelartigen Härters wie dem Peroxid PEROXAN BP-PASTE 7 A der Firma PERGAN besteht theoretisch die Möglichkeit den Klebstoff über ein handelsübliches Kartuschensystem mit statischem Mischrohr zu applizieren. Dies würde zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit und einem berührungsfreieren Umgang mit dem Material führen.

Eine weitere - vor dem Hintergrund dieser Arbeit in seiner Dimension kaum einzuschätzende - Modifikationsoption bietet das Feld der Copolymerisation. In diesem Zusammenhang bietet sich beispielsweise die Untersuchung der Monomere Ethylhexylacrylat und Butylmethacrylat in Verbindung mit MMA an. Durch eine Copolymerisation mit diesen Monomerbausteinen kann eine Verringerung

⁹⁵ Die Informationen bezüglich der unterschiedlichen Aminbeschleuniger entstammen persönlichen Gesprächen mit Herrn Geipert und wurden darüber hinaus nicht durch weitere Quellen belegt

der Steifigkeit, also eine Senkung des E-Moduls erzielt werden.⁹⁶ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ermittelten E-Moduli für eine restauratorische Steinverklebung zwar als ausreichend bewertet, hinsichtlich möglicher Spannungen in Folge der thermischen Dilatation ist eine Steigerung der Elastizität eventuell aber sinnvoll.

Das Anpassungspotential eines Klebstoffsystems auf der Basis von MMA ist durch diesem Abschnitt nicht erschöpfend beschrieben. Wiedergegeben wurden lediglich die Optionen die sich auf Grund der Erfahrungen mit dem System, persönlichen Gesprächen und den Untersuchungsergebnissen aufdrängen. Diese Möglichkeiten zeigen andererseits auch den begrenzten Aussagegehalt dieser Arbeit im Bezug auf die praktische Verwendung der untersuchten Rezepturen im restauratorischen Kontext auf. Nur durch eine vertiefende Materialforschung kann eine Rezeptur formuliert werden, die den besonderen steinkonservatorischen Anforderungen bestmöglich entgegen kommt.

⁹⁶ Die Möglichkeit der Senkung des E-Moduls durch Copolymerisation (mit Ethylacrylat) findet sich u.a. bei MUNNIKENDAM (1967b) die Empfehlung die Monomere Ethylhexylacrylat und Butylmethacrylat zu untersuchen entstammt einem persönlichen Gespräch mit Herrn Geipert

6 Fazit

Die Bewertung der Klebstoffrezepturen und die Diskussion möglicher Modifikationsoptionen wurde bewusst in den vorangegangenen Abschnitten 5.5 und 5.6 formuliert, um im abschließenden Fazit Raum für die Frage nach der Berechtigung bzw. der Notwendigkeit einer solchen Arbeit im Rahmen der steinkonservatorischen Ausbildung zu schaffen und somit einen Bezug zum Vorwort herzustellen.

Generell kann die von PUNG formulierte Eignung von MMA als reaktive Grundlage eines reversiblen Klebstoffs für die Steinkonservierung durch die vorliegende Arbeit bestätigt und bekräftigt werden. Inwieweit eine Nutzung des Systems im spezifischen steinkonservatorischen Alltag auf der Grundlage der Erkenntnisse von PUNG (2000), PUNG (2005) sowie der vorliegenden Arbeit möglich ist, bleibt abzuwarten. Der Aufwand der betrieben werden muss, um einen solchen Klebstoff herzustellen, die Beschaffenheit einiger an der Reaktion beteiligter Materialien an sich und die Gewährleistungspflicht, die mit der Verwendung eines Klebstoffs in der Restaurierung einhergeht legen nahe, dass das System nach wie vor noch kein wirklich praxistaugliches Anwendungsniveau erreicht hat. Eine Anknüpfung an die Ergebnisse dieser Arbeit und eine Weiterführung der Untersuchung des Materials MMA im steinkonservatorischen Kontext ist somit sowohl wünschenswert als auch notwendig, sofern langfristig eine echte Alternative zu den handelsüblichen Kunstharzklebstoffen aufgezeigt werden soll.

Rückblickend muss zudem festgestellt werden, dass eine Verknüpfung der Polymerchemie mit der Mechanik der Kunststoffe und den spezifischen Ansprüchen konservatorischer Inhalte im Rahmen einer restauratorischen Diplomarbeit nur schwerlich zu leisten ist. Der Versuch, innerhalb einer solchen Forschungsarbeit, eine adäquate Auseinandersetzung mit einem der Teilbereiche zu gewährleisten, führt fast zwangsläufig zu Abstrichen bei den anderen Bereichen. Ein Beispiel für diese Problematik vom naturwissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet ist die Kriechneigung des Materials PMMA, die - obgleich ihrer großen Bedeutung im Hinblick auf eine Langzeitstabilität - in der vorliegenden Arbeit nicht durchdrungen werden konnte. Vom restauratorischen Standpunkt aus

drängt sich das Beispiel der Reversibilität auf. Dieser Begriff wird in dieser Arbeit häufig verwendet, ohne dass die Möglichkeit einer Entklebung unter erschwerten praxisnahen Bedingungen methodisch untersucht wurde. Im Rahmen eines kleinen praktischen Tests wurde parallel zu den naturwissenschaftlichen Untersuchungen versucht, eine Klebung zweier Fügeteile aus Naga-Sandstein (Klebefläche ca. 25 x 25 cm) einseitig durch Lösemittelinjektion über die Klebfuge zu entkleben. Nachdem innerhalb von wenigen Tagen mehrere Liter Lösemittel eingesetzt wurden, die Klebfuge aber nur auf einige Zentimeter tiefe ausgespült war, wurde der Versuch abgebrochen. Dies heisst nicht, dass eine Verklebung dieser Größenordnung mit einem löslichen Klebstoff per se irreversibel ist. Der Test belegt indess, dass allein die Untersuchung der Entklebung im Hinblick auf eine Reversibilität ein eigenständiges noch nicht ausreichend behandeltes Themenfeld darstellt.

Dennoch ist eine wissenschaftlich fundierte restauratorische Materialforschung notwendig und in Folge von mangelndem industriellen Interesse und begrenzten akademischen Perspektiven nahezu ausschließlich im Rahmen von Diplomarbeiten möglich. Die Auslagerung der naturwissenschaftlichen Teilbereiche durch eine interdisziplinäre Kooperation mit anderen Studienrichtungen und eine anschließende Bündelung der Erkenntnisse unter restauratorischen Gesichtspunkten stellt eine denkbare Alternative dar. Fraglich bleibt dabei, inwieweit die Kooperationspartner einen persönlichen Nutzen im restaurierungsrelevanten Teilbereich erkennen.

7 Literatur

BANIK/KRIST (1984) Banik, G./Krist, G.: Lösemittel in der Restaurierung; 3. Auflage; Verlag Der Apfel; Wien 1984

BAROV (1986) Barov, Zdravko: The Use of Methylmethacrylate as an Adhesive in the Conservation of Two Objects From the W.R. Hearst Collection, in: IIC Preprints of the Contributions to the Bologna Congress, 21-26 Sept.1986, Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings, London 1986, S.112-115

BECK (2009) Beck, R.: Max Klingers Hauptwerk "Christus am Olymp" - Eine Restaurierung und Rekonstruktion; in: Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut, Heft 2, 2009, S. 7-23

BEYER/WALTER (2004) Walter, W./Wittko, F.: Lehrbuch der organischen Chemie; 24. Auflage; Hirzel Verlag; Stuttgart 2004

BÖHM (1992) Böhm, R.: Restaurierung von Büsten und Antikenkopien für Repräsentationsräume der Schlösser von Sanssouci; in: Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 2, 1992, S. 247-250

BROCKMANN et al. (2005) Brockmann, W./Geiß, P. L./Klingen, J./Schröder, B.: Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren; WILEY-VCH Verlag; Weinheim 2005

BUCK (1975) Buck, Manfred: Mechanische Eigenschaften der Acrylgläser; in: Polymethacrylate; Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung; in: Kunststoffhandbuch Band IX; München 1975; S. 57-168

DERSCHAU/UNGER (1998) Derschau, D von/Unger, A.: Epoxidharz-Restaurierung. Zum Problem der Entfernung; in: Restauo - Zeitschrift für Kunsttechnologie; Verlag D. W. Callwey, München; Heft 7/1998, S. 486

DE WITTE, et al. (1977) De Witte, E./Huget, P./Van Den Broeck, P.: A Comperative Study of Three Consolidation Methods on Limestone; in: Studies in Conservation, Volume 22; 1977, p. 190-196

DOWN (1986) Down, J. L.: The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on High-Intensity Light Aging; in: Studies in Conservation, Volume 31; 1986, p. 159-170

EILENBERGER (2003) Eilenberger, M.: Flankierende restauratorische Maßnahmen in Vorbereitung der Acrylharzvolltränkung am Beispiel einer Sandsteinskulptur vom Alten Katholischen Friedhof in Dresden; Diplomarbeit; FH Potsdam 2003

FRANCK (1984) Franck, A.: Kunststoff-Kompendium, Vogel Verlag, Würzburg 1984

GRASSEGGER/SCHMID (2004) Grassegger, G./Schmid, G.: Eine mehrstufige Restaurierung auf der Basis von Methacrylaten am Hatzfeld-Sarkophag als Zweitrestaurierung; in: Natursteinsanierung, Neue Natursteinrestaurierungsmaßnahmen und messtechnische Erfassungen; Tagung am 19. März 2004 in Stuttgart; Siegl 2004

HABENICHT (1997) Habenicht, G.: Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 3. erweiterte und aktualisierte Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1997

HABENICHT (2002) Habenicht, G.: Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendungen, 4. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2002

HABENICHT (2008) Habenicht, G.: Kleben - erfolgreich und fehlerfrei; Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie; 5. überarbeitete und ergänzte Auflage; Vieweg + Teubner, Wiesbaden 2008

HORIE (1987) Horie, C. V.: Materials in Conservation; London 1987

HORIE (1995) Horie, C. V.: Resins; useful but a problem? in: Resins, Ancient and Modern; Pre-Prints of the SSCR's 2nd Resins Conference, held at the Department of Zoology, University of Aberdeen, 13-14 September 1995; The Scottish Society for Conservation and Restoration; Edinburgh 1995

HAMANN (2009) Hamann, J.: Naga-Projekt SUDAN, Archäologie und Restaurierung im Sudan - Restaurierungsethische Überlegungen zur Harthor-Kapelle; in: kulturGUT erhalten - Standards in der Restaurierungswissenschaft und Denkmalpflege; Staatliche Museen zu Berlin - Stiftung Preußischer Kulturbesitz; Verlag Philipp von Zabern, Berlin 2009

HINTERWALDNER (1975) Hinterwaldner, R.: Acryl- und Methacrylklebstoffe - Rohstoffe, Herstellung, Anwendung; Band 2; in Klebstoff-Monographien; Hinterwaldner-Verlag; München 1975

ILIOPULOS (1956) Iliopoulos, Miltiades Ioannu: Untersuchung über die Verwendung α -substituierter Thioäther und Mercaptane als Startmittel bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester; Dissertationsschrift; Technische Hochschule Stuttgart 1956

IŞIK-YÜRÜKSOY/GÜVEN (1997) Işık-Yürüksoy, B., Güven, O.: The Preservation of Denizli Limestones by *In Situ* Polymerization; in: Studies in Conservation, Volume 42; 1997, p. 55-60

KINLOCH (1987) Kinloch, A. J.: Adhesion and Adhesives - Science and Technology; Chapman and Hall, London 1987

KAUTTER (1975a) Kautter, C. T.: Synthese der Monomeren; in: Polymethacrylate; Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung; in: Kunststoffhandbuch Band IX; München 1975; S. 8-14

KAUTTER (1975b) Kautter, C.T.: Herstellung von Tafeln und Blöcken aus Methylmethacrylat durch Polymerisation in Substanz; in: Polymethacrylate; Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung; in: Kunststoffhandbuch Band IX; München 1975; S. 15-22

KOTLÍK, et al. (1980) Kotlík, P./Ignas, J./Zelinger, J.: Some Ways of Polymerizing Methyl Methacrylate in Sandstone; in: Studies in Conservation; Volume 25; 1980, p. 1-13

KOOB (1986) Koob, S. P.: The Use of Paraloid B-72 as an Adhesive: Its Application for Archeological Ceramics and other Materials; in: Studies in Conservation, Volume 31, 1986; p. 7-14

KOZUB (2006) Kozub, P.: Einsatz von wasseremulgierbaren Epoxidharzen für die Restaurierung des Rosengranits von Assuan am Beispiel der Säulenkollonade von Tell Basta (Ägypten); Dissertationsschrift; Logos Verlag, Berlin 2006

KOZUB (?) Kozub, P.: Naturwissenschaftliche Untersuchungen in der Steinkonservierung, unveröffentlichtes Skript, FH Potsdam

KRÖPER (2002) Kröper, K.: Metamorphoses of the Amun Temple in Naga; in: Acta Nubica; Proceedings of the X International Conference of Nubian Studies, Rome 9. - 14. September 2002; Libreria Dello Stato Istituto Poligrafico E Zecca Dello Stato

LEHMANN (2004) Lehmann, M.: Langfristige Schädigung von Wandmalerei durch die Wirkung eingebrachter Kunststoffe, Am Beispiel der Gewölbemalereien in der Krypta der Quedlinburger Stiftskirche St. Servatius; in: Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 1; Wernersche Verlagsgesellschaft; Worms 2004

MASSMANN (1997) Maßmann, W.: Die Restaurierung einer antiken Marmorskulptur; Einschenkender Satyr, Inv. Nr. SK 275; in: Jahrbuch der Berliner Museen, Neue Folge, 39. Band; Berlin 1997, S. 181-185

MENGES, et al. (2002) Menges, G.: Werkstoffkunde Kunststoffe; 5. völlig überarbeitete Auflage; Carl Hanser Verlag; München, Wien 2002

MUNNIKENDAM (1967a) Munnikendam, R. A.: Conservation of Waterlogged Wood using Radiation Polymerization; in Studies in Conservation, Volume 12, Number 2; 1967, p. 70-75

MUNNIKENDAM (1967b) Munnikendam, R. A.: Preliminary Notes on the Consolidation of Porous Building Materials by Impregnation with Monomers; in Studies in Conservation, Volume 14, Number 4; 1967, p. 158-162

MUNNIKENDAM (1969) Munnikendam, R. A.: Further Remarks on the Impregnation of Porous Materials with Monomers; in: Studies in Conservation, Volume 14, 1969, p. 132-135

MUNNIKENDAM (1973a) Munnikendam, R. A.: A New System for the Consolidation of Fragile Stone; in: Studies in Conservation, Volume 18, 1973, p. 95-97

MUNNIKENDAM (1973b) Munnikendam, R. A.: The Conservation of Waterlogged Wood with Glycol Methacrylate; in Studies in Conservation, Volume 18; 1973, p. 97-99

NERLICH (1999) Nerlich, G.: Vergleichende Untersuchungen zu Verklebungen von Naturstein im Außenbereich; Diplomarbeit, FH Potsdam 1999

ODIAN (1970) Odian, G.: Principles of Polymerization; McGraw-Hill; New York 1970

PIETSCH (2002) Pietsch, A.: Lösemittel, ein Leitfadens für die restauratorische Praxis; Theiss; Stuttgart 2002

PODANY (1987) Podany, J.: Advances in the Reassembly of Large Stone Sculpture at the J. Paul Getty Museum; in: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artefacts, Jubilee Conservation Conference; Summer School Press; London 1987

PODANY et al.(2001) Podany, J./Garland, K./Freeman, W./Rogers, J.: Paraloid B72 as a Structural Adhesive and as a Barrier Within Structural Adhesive Bonds. Evaluations of Strength and Reversibility; in: Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 40, Nr. 1, p. 15-33

PUNG (2000) Pung, O.: Überprüfung der Eignung reaktiver Methacrylatklebstoffe für die Restaurierung musealer Steinobjekte; Diplomarbeit, FH Hildesheim 2000

PUNG (2005) Pung, O.: Methylmethacrylat (MMA) - Reaktionsharz für reversible Klebungen in der Steinrestaurierung; in: Biuletyn Informacyjny Konserwarow Ziel Sztuki, 16. Jg. 2005; Nr. 1. S. 72 - 78

SABATZKI (2001) Sabatzki, C.: Konservierung von Granit - Vergleichende Untersuchung ausgewählter Bindemittelsysteme zur Konsolidierung von Schalen und Lockerzonen; Diplomarbeit; FH Potsdam 2001

SALE (1995) Sale, D.: An evaluation of six adhesives for repairing poly(methyl methacrylate) objects and sculpture: changes in tensile strength and colour after accelerated aging; in: Resins, Ancient and Modern; Pre-Prints of the SSCR's 2nd Resins Conference, held at the Department of Zoology, University of Aberdeen, 13-14 September 1995; The Scottish Society for Conservation and Restoration; Edinburgh 1995

SCHINDEL-BINELLI (1987) Schindel-Bidinelli, H. E. (Hrsg.): Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendung; Tagungsband; 1. Fachseminar am Technikum Rapperswil vom 12. - 14. Mai 1987; Hoppstedt Technik Tabellen Verlag; Darmstadt 1987

SCHUBERT (2003a) Schubert, D.: Konzeption und Entwicklung einer mineralischen Steinerergänzungsmasse für den in der antiken Stadt Naga/Sudan verbauten Sandstein; Diplomarbeit, FH Potsdam 2003

SCHUBERT (2003b) Schubert, D.: Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit als Einflussfaktoren auf eine erfolgreiche KSE-Festigung; Facharbeit; FH Potsdam 2003

TORRACA (1986) Torraca, G.: Poröse Baustoffe, Eine Materialkunde für die Denkmalpflege; Verlag Der Apfel (1986)

TROMMSDORFF (1975) Trommsdorff, E.: Herstellung von Formmassen; in: Polymethacrylate; Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung; Kunststoffhandbuch Band IX; München 1975; S. 22-43

VIEWEG/ESSER (1975) Vieweg, R./Esser, F (Hrsg.): Polymethacrylate; Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung; Kunststoffhandbuch Band IX; München 1975

WANNER (2009) Wanner, A.: Glasklebstoffe und -ergänzungsmassen für die Hinterglasmalerei; Tests zur Alterungsbeständigkeit, Biegebruchfestigkeit und Schadstoffemission; in: Restauro - Zeitschrift für Kunsttechnologie; Verlag D. W. Callwey, München; Heft 6/2009, S. 382-393

WIHR (1980) Wihr, R.: Restaurierung von Steindenkmälern, Verlag D. W. Callwey, München 1980

WIHR (1995) Wihr, R.: 15 Jahre Erfahrung mit der Acrylharzvolltränkung (AVT); in Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, 1995, S. 323-332

WILDUNG (1999) Wildung, D.: Die Stadt in der Steppe; Grabungen des Ägyptischen Museums Berlin in Naga, Sudan; Staatliche Museen zu Berlin - Stiftung Preußischer Kulturbesitz; Berlin 1999

WITTMANN/PRIMM (1985) Wittmann, F. H.; Primm, P.: Mesures de l'effet consolidant d'un produit de traitement de la pierre, Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne, 25.-27.09.1985, S. 788-789