

Dipl.- Restaurator Martin Lehmann

## Erprobung konservatorischer Verfahren zur Reduzierung schädigender Kunststoffe

### Einleitung

Die Ergebnisse zurückliegender Forschungen<sup>1</sup> konnten aufzeigen, dass sich mit der Verwendung synthetischer Polymere zur Konservierung mineralisch gebundener Wandmalereisysteme erhebliche Risiken verbinden. Durch Alterung und biologischen Abbau verändern sich die Materialeigenschaften der Filme. Vergilbung, Versprödung und eine Änderung des Löseverhaltens sind die Folge. Die beim Abbau entstehenden Reaktionsprodukte gefährden Bindemittel und Pigmente. Darüber hinaus führen die dichten Filme zu einer signifikanten Beeinträchtigung wässriger Austauschprozesse. Eine Anreicherung von Salzen im Gefüge und daraus resultierende strukturelle Schäden bewirken die Ausbildung meist blasenartiger Schadensformen. Die differenten hygrothermischen Eigenschaften von Kunststoff und mineralischem Substrat sind für die Ausprägung mechanischer Spannungen verantwortlich, wodurch schichtige Ablösungen und Deformationen der Maleroberfläche verursacht werden.

Abhängig von den spezifischen Klimafaktoren und der Beschaffenheit des Baukörpers ergeben sich unterschiedliche Schadensabläufe, die bei fortschreitender Dynamik ein Eingreifen erforderlich machen.

Bisherige Erfahrungen im Umgang mit Kunststoffreduzierungen beschränken sich auf die Bearbeitung weniger Objekte und konzentrieren sich maßgeblich auf den Einsatz organischer Lösemittel in unterschiedlichen Modifikationen. Gealterte Kunstharzfilme weisen ein vermindertes Löseverhalten auf und sind aufgrund ihrer makromolekularen Struktur extrem schlecht zu mobilisieren. Zur effektiven Reduktion bedarf es erheblicher Mengen an Lösemittel, die durch ihre Toxizität eine Gefährdung für die Gesundheit des Anwenders darstellen. Durch die Saugfähigkeit der mineralischen Untergründe ist die Penetration nur schwer kontrollierbar. Beispielsweise besteht die Gefahr, dass gelöste Bestandteile tiefer eingeschwemmt werden.

Das an den Außenwandmalereien der Kirche St. Nikolaus in Jena-Lichtenhain erprobte Niederdruckverfahren ermöglichte eine effektive und homogene Reduzierung sowie eine kontrollierte Penetration und Retention eingebrachter Lösemittel. Die an diesem Objekt gewonnenen Erkenntnisse und Möglichkeiten der Überprüfung und Evaluierung sollen im vorliegenden Beitrag diskutiert werden.

### Beeinträchtigung und Schädigung von Wandmaleroberflächen durch die Wirkung von Kunststoffen

Eine umfassende Darstellung von Schadensursachen, die durch die Wirkung synthetischer Polymere am porösen mineralischen Träger von Wandmalereien hervorgerufen werden können, wurde in einem Artikel der Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung unter dem Titel »Langfristige Schädigung von Wandmalereien durch die Wirkung eingebrachter Kunststoffe« vom Autor veröffentlicht.<sup>2</sup> Auf Grundlage dieser Arbeit soll im folgenden Abschnitt eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Erkenntnisse unter dem Aspekt der Schadensphänomene gegeben werden.

### Visuelle Beeinträchtigungen

Durch den Eintrag synthetischer Polymere in mineralische Untergründe kommt es aufgrund des höheren Brechungsindex des Festigungsmittels im Vergleich zum Substrat zu einer visuellen Veränderung, die als Farbvertiefung wahrgenommen wird. Zudem verringern sich durch den Polymerfilm diffuse Reflexionen. Das Phänomen ist abhängig von der Konzentration und damit von der Schichtdicke des Films auf der Oberfläche (Abb. 1).

Der hier beschriebene Effekt wurde beim Eintrag von Kunststoffen in der Vergangenheit bewusst ausgenutzt, um der Malerei mehr Brillanz zu verleihen. Zusätzlich konnte durch die Kunststoffbeschichtung die Wirkung störender Weißschleier beseitigt werden. Die ursprünglich matte und gedämpfte Farbwirkung der Wandmaleroberfläche ging dabei jedoch verloren.

Die Filmbildung an der Oberfläche ist für die Entstehung von Glanz, also erhöhter Lichtreflexion verantwortlich. Das Phänomen ist auf eine geringe Penetration des Festigungsmittels zurückzuführen. Durch unterschiedliche Saugfähigkeit des Untergrunds kann es zur Ausbildung partieller Glanzmuster kommen (Abb. 2). Die Ursache eines eher flächig ausgeprägten Glanzbildes liegt in einer hohen Polymerkonzentration an der Oberfläche.

Vergilbungen und Verbräunungen der Maleroberfläche sind auf die Verfärbung des aufliegenden Polymerfilms zurückzuführen und können vor allem an Kunststoffläufern beobachtet werden (Abb. 1 und 3). Sie belegen die Aktivität wirkender Alterungsprozesse an den organischen Festigungsmitteln.

Durch Einwirkung von Wärme, Licht und Feuchtigkeit kommt es zu Abbaureaktionen, bei denen teilweise organische Säuren gebildet werden. Beim Prozess der Hydrolyse und Thermolyse entsteht Essigsäure durch den Abbau von Polyvinylacetat (PVAC).<sup>3</sup> Diese Reaktionen wurden in Abhängigkeit vom Hydrolysegrad auch für das Polymer Polyvinylalkohol (PVAL) nachgewiesen.<sup>4</sup> Zudem ist besonders PVAL bei Einwirkung von UV-Strahlung der Fotooxidation unterworfen, bei der es zum Kettenbruch der Makromoleküle kommt.<sup>5</sup> Unter dem Einfluss von Licht und Wärme unterliegen die Polymere Vernetzungsreaktionen. Diese Polymerisationsprozesse



Abb. 1 Die ursprüngliche Putzfarbigkeit, durch vormals aufliegende Tünchereste bewahrt, verdeutlicht die Intensität der Farbvertiefung und Vergilbung des Polymerfilms, Quedlinburger Gewölbmalereien, *Bildbreite ca. 6,5 cm.*



Abb. 2 Differenziertes Glanzbild durch Eintrag einer Acrylharz-Dispersion auf unterschiedlich stark saugenden Untergrund, Malereien in der Barbarakapelle der Burg Grabštejn in Tschechien.

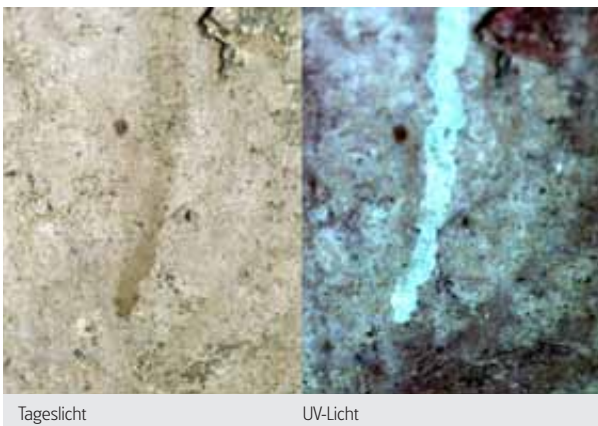


Abb. 3 Verbräunter Kunststoffläufer an den Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg, *Bildbreite ca. 6 cm.*

bewirken bei Abwesenheit von Sauerstoff vor allem bei den Acrylharzen und Polyvinylacetat eine Versprödung und Vergilbung und führen zur Bildung nichtlöslicher Filme.<sup>6</sup> Die Entstehung von Oxalaten auf der Maleroberfläche wird neben der Wirkung mikrobiologischer Aktivitäten auch auf die Oxidation organischer Substanz durch die Prozesse natürlicher Abbaureaktionen zurückgeführt.<sup>7</sup>

Es sind eine Reihe chemischer Prozesse bekannt, die durch den Abbau synthetischer Polymere verursacht werden und beispielsweise Pigmente und Bindemittel angreifen können. Eine Vielzahl der bei Abbauprozessen und Biodegradation entstehenden Stoffe, insbesondere organische Säuren, sind reaktiv. Die Umwandlung von Calciumcarbonat in schwer lösliche Calciumcarboxylate ist die Folge. Prozesse dieser Art führen zur Verringerung des Porenvolumens und zur Bildung starrer Krusten.<sup>8</sup>

Sichtbare Pigmentveränderungen ergeben sich durch chemische Reaktionen mit carbonathaltigen Pigmenten. Dabei gilt die Umwandlung blauer Kupferpigmente zu grünem Kupferacetat durch den Einfluss von Essigsäure als sicher.<sup>9</sup> Dass bei der Anwesenheit von Oxalsäure aus Kupfercarbonat grünes Kupferoxalat entsteht, konnte bisher nur aufgrund verschiedener Nachweise der grünen Substanz an Wandmalereien vermutet werden.

Auf die unpolaren Oberflächen synthetischer Polymerfilme wird deren schnelle Verschmutzung zurückgeführt. Es werden bevorzugt unpolare Schmutzpartikel aus der Luft festgehalten und durch die zum Teil niedrige Glasübergangstemperatur und die daraus resultierende Klebrigkeit in den Film eingelagert.<sup>10</sup>

### Strukturelle Schäden

Filmbildende Materialien führen zur Verdichtung der Oberfläche und somit zu einer Veränderung der Durchlässigkeit für Wasser in gasförmiger sowie flüssiger Form. Sie behindern den Feuchteaustausch zwischen Luft und Wandmalereiträger. Aufgrund dieser Wirkung ergeben sich vielfältige Probleme, die sich in unterschiedlichen Schadensphänomenen äußern. Vor allem bei Anwesenheit leichtlöslicher Salze und hohen Luftfeuchteschwankungen konnte eine Steigerung der Schadensformen erfasst werden.

Ein oft beobachtetes Phänomen sind dabei blasenförmig aufstehende Putzschichten (Abb. 4), die im Untergrund sanden. Unter einer festen, teils spannungsreichen Schicht wird durch die Ausbildung einer Mürbzone die Stabilität des gesamten Gefüges gefährdet. Eine Ursache dieses Schadens liegt in der geringen Penetration des Festigungsmittels. Aufgrund der Makromoleküle synthetischer Polymere, zum Teil hoher Viskositäten und durch die Rückwanderung der Lösemittel werden beim Eintrag des Festigungsmittels nur geringe Eindringtiefen erreicht.

Die Verdichtung behindert den Feuchtetransport. Leichtlösliche Salze reichern sich an und kristallisieren im Gefüge. Dies führt zu einer kohäsiven Schwächung und zur Ausbildung lagiger Abhebungen. Zusätzlich führen die veränderten thermischen und hygrischen



Abb. 4 Blase mit deformierter Putzhaut, Gewölbemalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg.

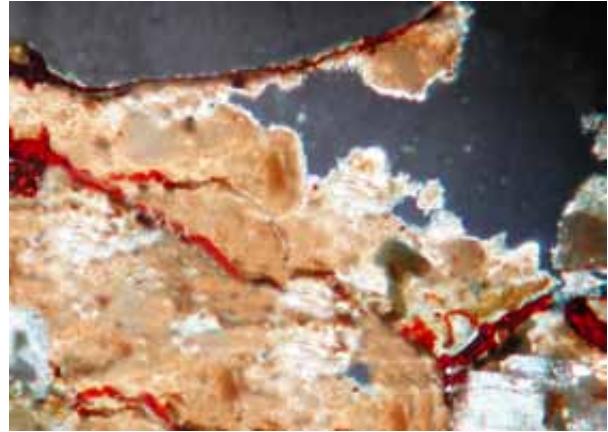


Abb. 5 Lichtmikroskopische Untersuchung am Dünnschliff, linear polarisiert, Anfärbung mit Iod-Kaliumiodid-Lösung, Scherkraft eines aufliegenden Polymerfilms (rot), Bildbreite ca. 3,5 mm.

Eigenschaften zu einer Steigerung von Dehn-, Quell-, und Schwundprozessen, die im Verlauf zyklischer Klimaschwankungen strukturelle Schäden verursachen und Deformationen hervorrufen.

Verformungen der Malschicht und des darauf liegenden Polymerfilms sind zudem als Folge auftretender Eigenspannungen filmbildender Materialien zu sehen,<sup>11</sup> die sich hauptsächlich auf Volumenänderungen zurückführen lassen. Schon bei der Erhärtung und Filmbildung treten innere Spannungen auf, die aus Volumenverkleinerungen bei der Trocknung resultieren. Durch die Abgabe flüchtiger Stoffe (Additive) während der Alterung kommt es sowohl zur Versprödung des Materials als auch zu einer Volumenkontraktion. Die Ausbildung der Schadensformen wird hingegen durch die Wirkung der gerichteten Spannung und die Ausprägung der Haftung von Polymerfilm und Untergrund bestimmt. Durch die Scherspannung der kompakten aufliegenden Polymerfilme und die gute Haftung zum Untergrund kommt es zum Abreißen der Malschicht und zur konkaven Verwölbung (Abb. 5).

#### Mikrobiologischer Befall und Abbau

Hinsichtlich des mikrobiellen Abbaus synthetischer Polymere haben Forschungen der letzten Jahre eine Vielzahl von Zusammenhängen ans Licht gebracht.<sup>12</sup> Vor allem die mit der Wandmalerei in Verbindung stehenden Mechanismen der Schädigung durch Mikroorganismen konnten zum Großteil geklärt werden. Die organischen Kohlenstoffverbindungen der Polymere dienen chemoorganotroph lebenden Organismen als Nahrungs- und Energiequelle.<sup>13</sup> Neben dem Angebot an organisch gebundenem Kohlenstoff stellt Feuchtigkeit eine weitere Voraussetzung für mikrobielle Aktivität dar.

Untersuchungen ergaben, dass Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat sowie Acrylharze mehr oder weniger dem Abbau durch Pilze, Hefen und Bakterien unterliegen. Zudem konnte festgestellt werden, dass Bakterien und insbesondere Hefen schneller in der Lage sind, Polymere mikrobiell zu verwerten, als es verschiedene Pilzarten tun.

Entstehende Stoffwechselprodukte (vor allem organische Säuren) können ihrerseits wiederum Polymere bzw. die Wandmalerei selbst angreifen und stellen eine zusätzliche Nahrungsgrundlage für Arten dar, die am direkten Abbau der Polymere nicht beteiligt sind.

Ursache	Wirkung
<input type="checkbox"/> Verminderte Wasserdurchlässigkeit <input type="checkbox"/> Verminderte Wasserdampfdurchlässigkeit	<input type="checkbox"/> Behinderung des Austausches von Wasser <input type="checkbox"/> Anreicherung von Salzen
<input type="checkbox"/> Erhöhte Sorptionsdehnung <input type="checkbox"/> Erhöhte Wärmedehnung <input type="checkbox"/> Unzureichende Penetration	<input type="checkbox"/> Strukturelle Schäden <input type="checkbox"/> Blasenbildung <input type="checkbox"/> Deformationen
<input type="checkbox"/> Alterungsprozesse <input type="checkbox"/> Biodegradation (Mikroorganismen)	<input type="checkbox"/> Vergilbung <input type="checkbox"/> Versprödung <input type="checkbox"/> Veränderung der Löslichkeit <input type="checkbox"/> Einwirkung organischer Säuren

Tab. 1 Ursache und Wirkung von Schadensprozessen durch den Einfluss synthetischer Polymere auf Wandmalereien.



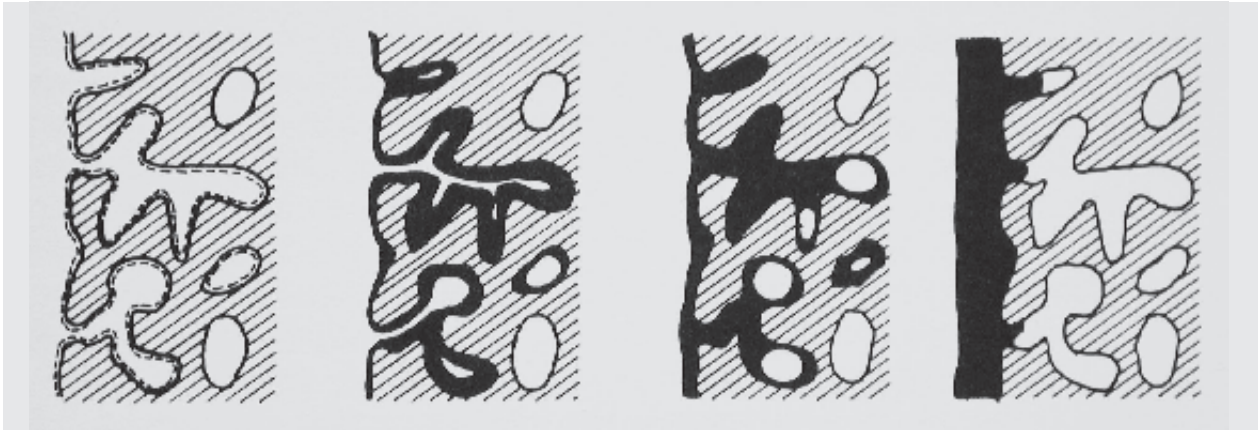


Abb. 6 Filmbildung im porösen Gefüge bei unterschiedlicher Penetration des Festigungsmittels.

### 3. Das Löseverhalten thermoplastischer Filmbildner

Beim Lösevorgang wird der zu lösende Stoff durch die Einwirkung des Lösemittels in einen Zustand größerer Verteilung überführt.<sup>14</sup> Polymere wechseln beim Löseprozess ihren Zustand oft nur sehr langsam. Dieses Verhalten wird durch ihre langkettigen Moleküle bestimmt. Die Lösemittelmoleküle dringen zwischen die Feststoffmoleküle und bewirken zunächst eine Quellung. Eine echte Lösung tritt nur dann ein, wenn die Makromoleküle vollständig voneinander getrennt werden. Die Löslichkeit wird somit vom Polymerisationsgrad eines Polymers beeinflusst. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Löslichkeit ab, bei gleichprozentigen Lösungen steigt die Viskosität. Durch die makromolekulare Struktur der Polymere ergeben bereits geringe Konzentrationen hoch viskose Lösungen. Durch ihr eingeschränktes Fließverhalten bedarf es zur Mobilisierung erheblicher Mengen an Lösemittel.

Für eine große Zahl der makromolekularen Stoffe wurden die Lösemittel mehr oder weniger empirisch bestimmt. Bei der Anwendung der Löslichkeitsparameter (fd, fp und fh) nach Teas<sup>15</sup> bleibt die Kettenlänge der Moleküle zu lösender Substanzen unberücksichtigt. Trotzdem werden die Löslichkeitsparameter in der Literatur auf das Verhalten synthetischer Polymere angewandt. Vor allem bei Kunststoffen mit hohem Polymerisationsgrad ist eine Abweichung der ermittelten Werte vom realen Löseverhalten zu erwarten. Die Löslichkeitsparameter sollten demnach lediglich als Orientierung herangezogen und anhand von Lösetests überprüft werden.

Eine zusätzliche Abweichung der Löslichkeitsparameter wird durch die Alterung verursacht. Licht und Temperatur können bei kontinuierlicher Einwirkung aufgrund von Vernetzungsreaktionen die Löslichkeit der Polymerfilme vollkommen verändern.<sup>16</sup> Einige Kunstharze können im Laufe der Zeit unlöslich werden (z.B. PVAC), bei anderen nimmt die Löslichkeit mit der Alterung rapide ab (Acrylharze).<sup>17</sup> Diese Phänomene sind jedoch abhängig vom Alter der Filme und von der Art und Dauer exogener Einflüsse.

Kunststoff	fd	fp	fh
Polymethylmethacrylat (Rohm & Haas)*	50,82	28,69	20,49
Polymethylmethacrylat	51	27	22
Polyvinylacetat (Mowilith 50, Hoechst)*	50,00	27,03	22,97
Polyvinylacetat (Mowilith 50, Hoechst)	51	27	22
Polyethylacrylat (Lucite 2042, Du Pont)*	56,23	30,99	12,78
Polyethylacrylat (Lucite 2042, Du Pont)	55	32	13

Tab. 2 Löslichkeitsparameter ausgewählter Kunstharze, Banik 1984, S. 89,\* Lorenz 1998, S. 92; fd = Van der Waals'sche Kräfte, fp = Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, fh = Wasserstoffbrückenbindungen.

### 4. Das poröse Gefüge

Die als Malereiträger fungierenden mineralischen Gefüge von Putzen und Gesteinen sind aufgrund ihrer Porosität prädestiniert, flüssige Substanzen durch kapillare Kräfte gut aufnehmen zu können. Eingetragene Kunststofflösungen oder -dispersionen penetrieren unterschiedlich gut, lagern sich an den Wänden der Kapillarporen an und bilden einen Film aus (Abb. 6).

In das Porensystem eingedrungener Kunststoff kann dann nicht mehr vollständig entfernt, sondern nur reduziert werden. Experimentell wurde dieser Zusammenhang vielfach bestätigt. Die von Horie durchgeführten Tests zur Extraktion von Polymethylmethacrylat (PMMA) aus Keramikproben zeigten, dass eine vollständige Entfernung des Kunstharzes auch bei mehrstündigem Einlegen der Proben in Aceton nicht erfolgte.<sup>18</sup>



Abb. 7 Jena-Lichtenhain, Kirche St. Nikolaus, Lokalisierung der Testflächen.

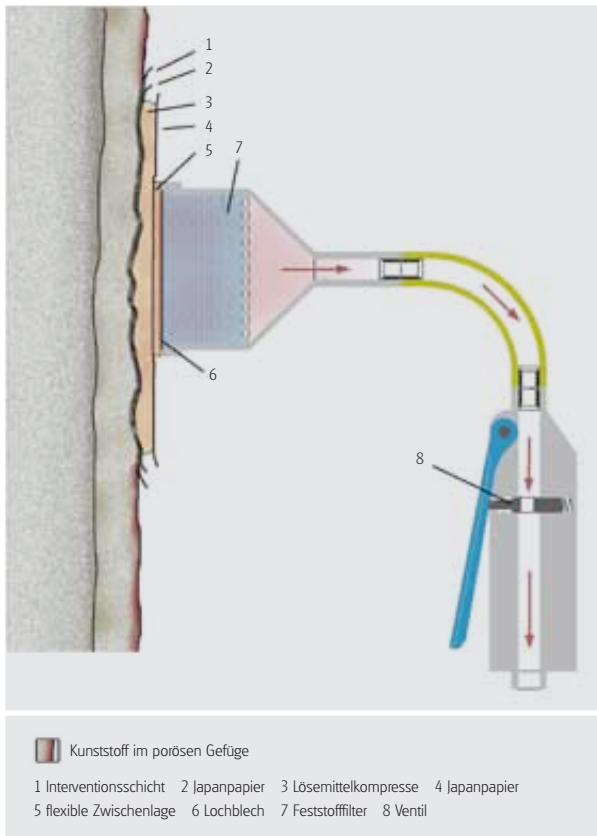


Abb. 8 Schematische Darstellung des Niederdruckverfahrens und seiner Anwendung.

Der Erfolg einer Behandlung zur Reduzierung eingebrachter Kunststoffe wird insbesondere durch ihre Lage im porösen Gefüge bestimmt. Aufliegende Filme lassen sich einfacher mobilisiert als in den Poren liegende. Durch ihren makromolekularen Aufbau sind Kunststoffe allgemein sehr schlecht mobilisierbar. Die Größe der Moleküle verlangsamt den Lösungsprozess und behindert den Transport der Lösung.

## 5. Reduzierung von Kunststoffen am Beispiel der Außenwandmalereien der Kirche St. Nikolaus in Jena-Lichtenhain (DBU-Forschungsprojekt)

Das an den Außenwandmalereien der Kirche St. Nikolaus in Jena-Lichtenhain (Abb. 7) durchgeführte DBU-Forschungsprojekt verfolgte das Ziel, ein Konzept für den langfristigen Erhalt der Malereien zu entwickeln. Bedingt durch ihre exponierte Lage und die damit verbundenen klimatischen Faktoren und Schadstoffemissionen kam es zur Ausbildung starker Schäden. Es war zu vermuten, dass die in den 1970er Jahren zur Festigung der Malereien eingebrachten Kunststoffe (PVAC, PMMA) an der Ausbildung der vorzufindenden Schäden wesentlichen Anteil hatten. Die als Festigungssubstanz eingebrachten synthetischen Polymere verursachten einen Verschluss der Oberfläche und behinderten Diffusionsprozesse sowie den Transport und den Austausch wässriger Lösungen in ihrer Flüssigphase.

Dieses Verhalten führte zu einer Anreicherung bauschädlicher Salze im Putz und durch deren Aktivität zur Lockerung des Gefüges. Die an der Oberfläche zu beobachtende Deformation mit darunter liegender Mürbzone war die Folge aus der thermohydrischen Bewegung der oberen Deckschicht und der Aktivität von Salzen im Putzgefüge. Eine Verstärkung dieses Phänomens ergab sich allem Anschein nach durch die zum Teil vollständig vergipste Oberfläche.

Neben der Einwirkung auf bauphysikalische Prozesse ergaben sich aus der Anwesenheit der eingebrachten Kunststoffe weitere Risiken, die insbesondere auf deren begrenzte Haltbarkeit und die Einwirkung von Abbauprodukten zurückzuführen sind (Vergleiche oben). Darüber hinaus bewirkte der aufliegende Kunststofffilm eine visuelle Veränderung der Oberfläche durch Farbvertiefung, Vergilbung und Glanz.

Die Aufgabe, ein auf die Außenwandmalereien abgestimmtes Verfahren zur effizienten Reduzierung der synthetischen Polymere zu entwickeln, stand im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dabei sollte das bereits an anderen Objekten erfolgreich eingesetzte Niederdruckverfahren erprobt und gegebenenfalls modifiziert werden. Dieses Verfahren wurde mit einer Kompressenanwendung verglichen, bei welcher der Diffusionsdruck trockener Zellstofflagen genutzt wurde, um einen Transport von Lösungen zu bewirken.

### 5.1 Niederdruckverfahren

Das Ziel einer schonenden und effektiven Reduzierung von Kunststoffen auf porösen mineralischen Untergründen stand im Mittelpunkt bei der Entwicklung des sogenannten Niederdruckverfahrens. Durch die Wahl geeigneter Trägermaterialien für die Lösemittelkompressse konnten Penetration, Retention und Transportverhalten des verwendeten Lösemittels modifiziert und den praktischen Erfordernissen angepasst werden. Der gleichmäßige Kontakt der Kompressse zum Untergrund gestattete ein einheitliches Resultat der Reduzierung.



Abb. 9 Anwendung der Niederdruckvorrichtung, Quedlinburg 2004.

rung auch auf unebenen Flächen. Die Mobilisierung langkettiger synthetischer Polymere gelang mithilfe des erzeugten Unterdrucks und ermöglichte den Abtransport gelöster Bestandteile aus dem porösen Gefüge. Das berührungsarme Verfahren gewährleistete dabei den Schutz sensibler Oberflächen und vermied durch den Verzicht auf eine mechanische Oberflächenreinigung die Gefahr des Abriebs sich lösender Partikel.

Die verwendete Lösemittelkompresse setzte sich zum einen aus den quellfähigen Schichtsilikaten Sepiolith und Tixogel VZ zusammen, die für die Regelung der Flüssigkeitsretention und der Streichfähigkeit erforderlich waren. Die anteilig zugesetzten Zellulosefasern (Arbocel) sorgten für die notwendige breiige Konsistenz und Körperhaftigkeit der Kompresse. In vorangestellten Lösetests war sichergestellt worden, dass das verwendete organische Lösemittel (Aceton) in ausreichendem Maße befähigt war, die vorgefundenen Kunststofffilme zu lösen und zu mobilisieren.

Die Niederdruckvorrichtung war über einen Schlauch mit einer Vakuumpumpe verbunden, die im abgeschlossenen System Unterdruck erzeugte. Bewährt hatten sich hierbei ölgeschmierte oder trockenlaufende Drehschieberpumpen mit einem Enddruck von mindestens 80 Millibar und einer Saugluftmenge von mindestens 20 Kubikmeter pro Stunde.

Über ein Ventil konnte die Stärke des erzeugten Unterdrucks geregelt werden. Die Kontaktfläche der Saugvorrichtung war mit einem durchlässigen, flexiblen und lösemittelbeständigen Schwamm

versehen, der den direkten Kontakt harter Bauteile mit der Oberfläche verhinderte. Ein zusätzlicher Schutz der Oberfläche ergab sich durch die applizierte Kompresse, die zudem Unebenheiten des Untergrunds egalisierte und einen gleichmäßigen Kontakt gewährleistete (Abb. 8). Die folgenden Schritte waren für eine erfolgreiche Behandlung erforderlich:

Die Applikation einer Schicht Japanpapier vor dem Auftrag der Lösemittelkompresse verhinderte die Auflagerung poröser Trägermaterialien auf der Maleroberfläche und gewährleistete nach erfolgter Anwendung eine schnelle und saubere Abnahme der Kompresse.

Nach Auftrag der Lösemittelkompresse musste diese wiederum mit Japanpapier abgedeckt werden, um den Abtransport feiner Kompressenbestandteile beim Saugvorgang einzuschränken. Während der Einwirkung erfolgt die Abdeckung der Kompresse mittels Plastikfolie. Damit wurde einem vorzeitigen Abdampfen des leicht flüchtigen Lösemittels vorgebeugt. Die Einwirkungszeit war auf das Löseverhalten der zu entfernenden Überzüge abzustimmen und betrug in der Regel nicht mehr als zehn Minuten.

Nach Entfernung der dünnen Plastikfolie wurde die Niederdruckvorrichtung an die Kompresse angedrückt (Abb. 9). Beim Öffnen des Ventils konnte ein Ansaugen der Apparatur durch den entstehenden Unterdruck beobachtet werden. Dabei wurde die flexible Zwischenlage (Schwamm) komprimiert und bildete einen luftdichten Abschluss. Der Unterdruck bewirkte den Abtransport der Lösung

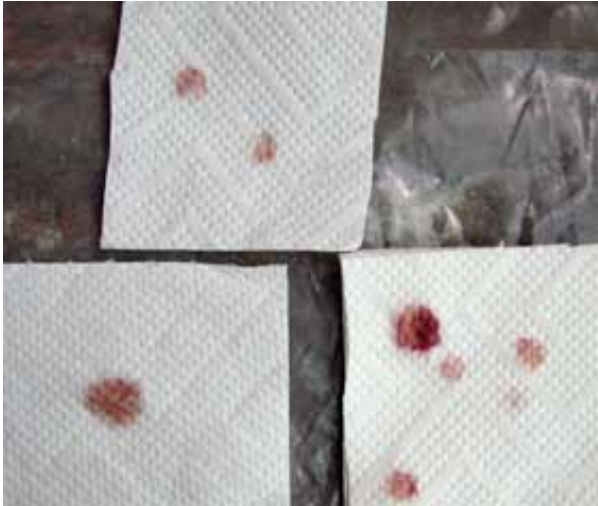


Abb. 10 Zellstofftücher nach der Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck.

aus den Poren. Ein feines Lochblech verhinderte, dass durch die starke Sogwirkung strukturelle Schäden im porösen Gefüge verursacht wurden. Der Saugtrichter war im Innern mit einem Partikelfilter ausgestattet, der verhinderte, dass feinste Kompressenbestandteile in die Vakuumpumpe wandern konnten. Zusätzlich war zwischen Pumpe und Saugtrichter ein Abscheider erforderlich, der die flüssigen Bestandteile zurückhielt. Aus Sicherheitsgründen war es notwendig, die Abluft der Pumpe ins Freie zu leiten. Damit konnte eine zusätzliche Kontamination des Arbeitsraumes vermieden werden. Beim Umgang mit leichtflüchtigen Lösemitteln war zudem eine Absaugvorrichtung am Arbeitsplatz unabdingbar. Diese sorgte für eine Verringerung der Schadstoffkonzentration in der Luft und verhinderte insbesondere die Bildung explosiver Luftgemische.

Nach dem Absaugen der Lösung mit der Niederdruckvorrichtung war die noch latent feuchte Komresse sofort von der Oberfläche zu entfernen, um deren Verklebung zu verhindern. Die durch die Ausschwemmung der Lösung an den Begrenzungen der Lösemittel-

telkomresse entstandenen gelblichen Ränder konnten während einer nachfolgenden zweiten Anwendung restlos entfernt werden.

### 5.2 Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck

Zunächst erfolgte die Applikation der Lösemittelkomresse (mehrere Lagen Zellstofftücher) durch mehrmaliges Aufstreichen von Aceton bis zur Sättigung. Nach einer kurzen Einwirkzeit (< 1 min) wurden mehrere Lagen trockenes Zellstoffpapier mit einer lösemittelbeständigen Schaumstoffrolle an die feuchte Komresse angedrückt. Die Kunststofflösung wanderte so durch Diffusion in die trockenen Papierlagen ab. Das beschriebene Verfahren wurde an gleicher Stelle sofort wiederholt. Die verwendeten Kompressenlagen konnten nach der Anwendung mittels Iod-Kaliumiodid-Lösung angefärbt werden, wodurch sich ihre Wirksamkeit unmittelbar belegen ließ (Abb. 10).

### 5.3 Möglichkeiten der Bewertung und Kontrolle

#### ■ 5.3.1 Wasseraufnahmeverhalten

Das kapillare Porensystem von Wandmalerei und ihrem dazugehörigen Putzträger ist mit seiner Fähigkeit, Flüssigkeiten zu transportieren, bei der Beurteilung von Schadensprozessen von übergeordneter Bedeutung. Beim Eintrag von Konservierungsmaterialien verändert sich der Porenraum und damit das Saugverhalten des porösen Gefüges. Mit der Erfassung des kapillaren Saugverhaltens ergab sich die Möglichkeit einer Bewertung durchgeführter Reduzierungsmaßnahmen hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Porenraum.

Das angewandte Verfahren wurde speziell für die Ermittlung der kapillaren Eigenschaften an sensiblen Wandmaleroberflächen entwickelt.<sup>19</sup> Mit dem dafür hergestellten Glasröhrchen konnte das in einer bestimmten Zeit aufgenommene Wasservolumen erfasst werden (Abb. 11, 12). Aufgrund kurzer Messzeiten erübrigte sich die Notwendigkeit einer festen Anbringung des Röhrchens. Durch die wiederholte Messung an mehreren Messpunkten vor und nach der Anwendung konnten Informationen über das Wassereindringverhalten ermittelt werden, die dann eine Beurteilung ermöglichten.

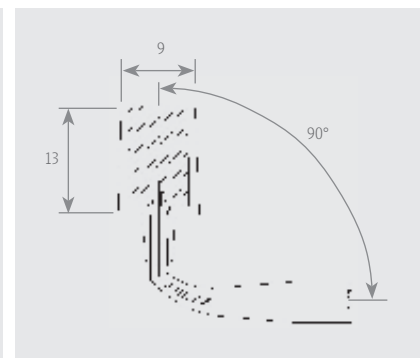
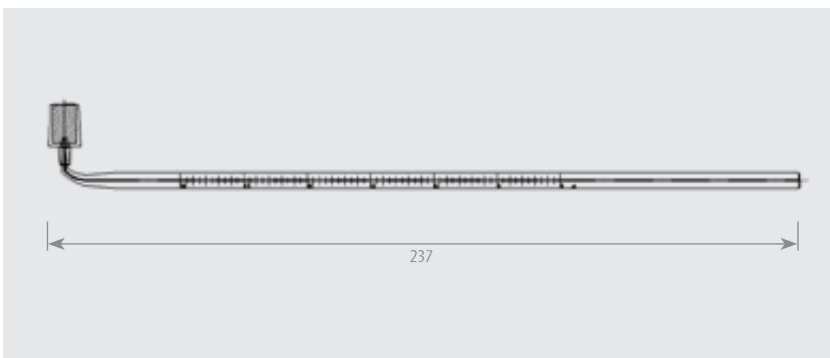


Abb. 11 und 12 Prüfröhrchen zur Ermittlung der Wasseraufnahme an sensiblen Wandmaleroberflächen.





Abb. 13 Probestfläche Nr. 02 nach der Behandlung, Vergleich der Testflächen Niederdruckverfahren (links) und Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck (rechts).



Abb. 14 Detail, Aufhellung der Oberfläche nach der Anwendung des Niederdruckverfahrens, Bildbreite ca. 8 cm.

### ■ 5.3.2 Lichtmikroskopische Untersuchung am Probenmaterial

Es erfolgte jeweils eine Probenentnahme vor und nach Durchführung der Kunststoffreduzierung.

Durch die lichtmikroskopische Untersuchung am Querschliff ermöglichten sich Aussagen zur Verteilung der Kunststoffe im Putzgefüge. Dazu wurde das Probenmaterial mittels Iod-Kaliumiodid-Lösung («Lugolsche Lösung») angefärbt. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat konnten so durch den roten Farbausschlag sichtbar gemacht werden. Diese Färbemethode ist äußerst sensibel und reagiert bereits bei Vorhandensein sehr geringer Mengen. Eine Anfärbung war zudem punktuell an der Maleroberfläche möglich und gestattet eine Aussage über die Anwesenheit und Verteilung der Vinylpolymere.

### ■ 5.3.3 Quantitative Bestimmung der Kompresseninhalte

Durch die quantitative Bestimmung der Kompresseninhalte gelang es, den effektiven Gehalt an extrahierten Kunststoffen zu ermitteln, wodurch ein direkter Vergleich beider Verfahren möglich wurde. Der Inhalt wurde gravimetrisch mit einer Präzisionswaage auf 0,001 Gramm genau bestimmt.

Dazu wurden 10 Gramm Kompressenmaterial entnommen, die Trockenmasse ermittelt und dann mit 500 Milliliter Aceton versetzt. Nach der Filterung des Eluats wurde das Lösemittel verdampft und der erhaltene Rückstand gewogen. Eine Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Trockenmasse der gesamten Komresse bezogen auf die Größe der Testfläche in Gramm pro Quadratmeter ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). Die erhaltenen gelblichen Filme wurden zur Kontrolle mittels KI3-Lösung angefärbt. Bei allen Proben konnte eine starke Rotfärbung registriert werden.

## 5.4 Ergebnisse und deren Bewertung

### ■ 5.4.1 Visueller Vergleich des Vor- und Endzustands

Durch die Anwendung beider Verfahren kam es zu einer Reduzierung des Glanzes sowie einer mehr oder minder starken Aufhellung der Oberfläche. Die Auflagefläche der Lösemittelkomresse des Niederdruckverfahrens ließ sich deutlich erkennen und grenzte sich hell gegenüber der Umgebung ab (Abb. 13, 14). Im Bereich der Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck konnte auch eine leichte Aufhellung registriert werden. Geht man davon aus, dass diese Aufhellung durch die Reduzierung der gealterten und vergilbten Kunststoffüberzüge bewirkt wurde, spricht das Ergebnis für eine höhere Effizienz bei der Kunststoffreduzierung mittels Niederdruck. Im Allgemeinen zeigte die Veränderung die starke Beeinflussung des Erscheinungsbildes durch die Wirkung der aufliegenden Filme.

### ■ 5.4.2 Kapillare Wasseraufnahme

Nach Anwendung beider Verfahren kam es zu einer Steigerung der kapillaren Wasseraufnahme im Vergleich zum Vorzustand (Abb. 15). Da das Saugverhalten an den verschiedenen Messpunkten stark differierte, war eine vergleichende Interpretation der erhaltenen Werte nicht möglich. Bei beiden Verfahren konnte in etwa eine Verdoppelung der Wasseraufnahme nach erfolgter Behandlung registriert werden. Zumindest war dieses Ergebnis ein Beleg für die Öffnung von Porenräumen bei beiden Verfahren.

### ■ 5.4.3 Lichtmikroskopische Untersuchung

Die Untersuchung der unbehandelten Zustände erbrachte Erkenntnisse über die Eindringtiefen der synthetischen Polymere. Diese variierten abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche erheblich. Bei ehemals geschädigten und offenporigen Oberflächen konnten



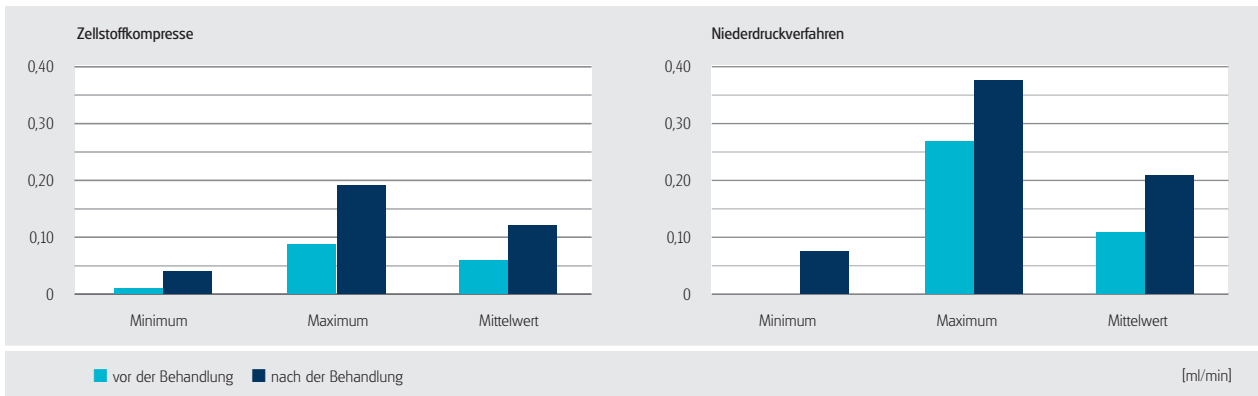


Abb. 15 Wassereindringverhalten der Probefläche Nr. 02 vor und nach der Anwendung beider Verfahren.

die Kunststoffe bis zu einer Tiefe von etwa ein bis zwei Millimetern nachgewiesen werden. Hingegen penetrierte das Festigungsmittel bei Vorhandensein einer intakten Grundierungsschicht nicht in das Putzgefüge, sondern lag als kompakter Film auf der Maleroberfläche (Abb. 16, 17). Dieses Ergebnis deckte sich mit den Untersuchungen an anderen Objekten und mit Versuchen zum Penetrationsverhalten. Demnach sind Kunststoffe weder als Dispersion noch als Lösung in der Lage, intakte Mal- und Kalkschichten zu durchdringen.<sup>20</sup>

Der Vergleich der Proben nach den Anwendungen zeigte eine gute Reduzierung aufliegender Kunststofffilme bei beiden Verfahren. Während beim Niederdruckverfahren kein Vinylpolymer im Putzgefüge nachweisbar war, zeigten sich bei der Probe der Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck deutliche Reste des rot angefärbten Kunststoffs in den Poren und Rissen entlang der Korngrenzen (Abb. 18, 19). Auch wenn eine Probenentnahme nur einen kleinen, zufällig gewählten Ausschnitt der gesamten Testfläche darstellt, ist dieses Ergebnis als ein Beleg für die höhere Tiefenwirkung der Kunststoffreduzierung mittels Niederdruck zu werten.

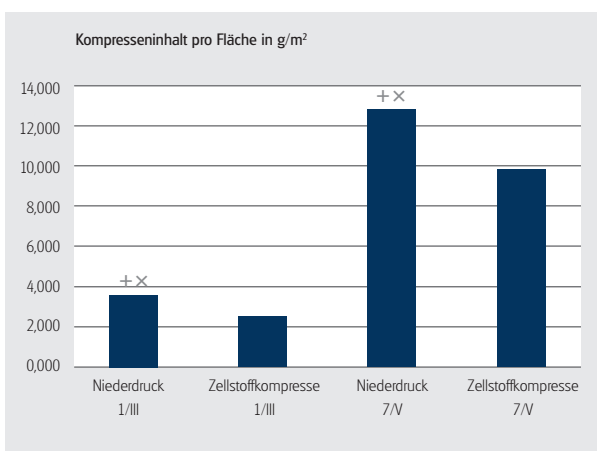


Abb. 20 Gravimetrisch ermittelte Kompresseninhalte beider Verfahren in den Probeflächen III/1 und V/7

#### 5.4.4 Bestimmung der Kompresseninhalte

Bei der Bestimmung der Kompresseninhalte ergaben sich für beide Verfahren sichtbare extrahierte gelbliche Filme, die sich bei Einwirkung von Iod-Kaliumiodid-Lösung rot anfärbten.

Die im Diagramm (Abb. 20) dargestellten gravimetrisch ermittelten Werte zeigen das Ergebnis in zwei unterschiedlichen Probefeldern. In beiden Fällen konnte in den Kompressen des Niederdruckverfahrens ein höherer Kunststoffgehalt ermittelt werden. Da ein Teil der extrahierten Kunststofflösung beim Niederdruckverfahren jedoch in die Apparatur abwandert und sich in den Schläuchen und im Abscheider niederschlägt, war eine komplette Erfassung nicht möglich. Dieser unbekannt Anteil (+ x) sollte bei der Interpretation der Werte zusätzlich berücksichtigt werden.

## 6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Aufgrund der Wirkung der in den 1970er Jahren an den Außenwandmalereien in Jena- Lichtenhain eingebrachten Kunststoffe ergab sich eine erhebliche visuelle Beeinträchtigung durch Glanz und Vergilbung. Die durch die Behinderung wässriger Austauschprozesse verursachten substanziellen Schäden und die sich durch Abbauprozesse und Biodegradation ergebenden Risiken waren ausschlaggebend für die Evaluierung von Möglichkeiten einer Reduzierung der eingebrachten synthetischen Polymere.

Die Ergebnisse der durchgeführten Tests an den Außenwandmalereien in Jena- Lichtenhain konnten eine effiziente und tiefenwirksame Reduzierung der eingebrachten Kunststoffe unter Anwendung des Niederdruckverfahrens belegen. Für die im Vergleich zum Niederdruckverfahren mit geringerem technischen Aufwand durchzuführende Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck konnte ebenso eine gute Reduzierung nachgewiesen werden, deren Wirkung jedoch auf die Oberfläche beschränkt bleibt. In beiden Probereichen kam es zu einer Verminderung des Glanzes sowie einer mehr oder minder starken Aufhellung der Oberfläche.

Damit es optisch klar sortiert ist, musste ich die Reihenfolge hier etwas ändern.

Die Nr. im Text müssen noch angeglichen werden.



Abb. 16 Poröse Oberfläche vor der Behandlung, in die Poren eingedrungener, rot angefarbter Kunststofffilm.

Jena Lichthai Probe 2A

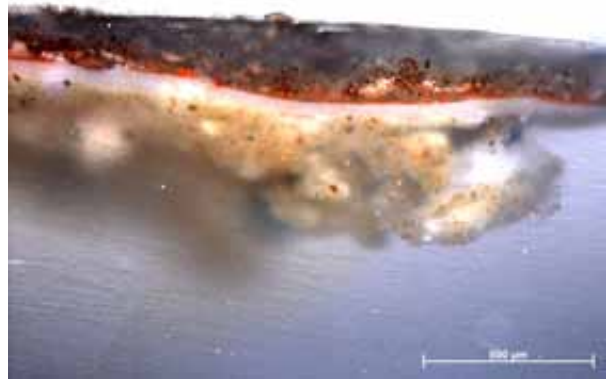


Abb. 17 Dichte Oberfläche vor der Behandlung, auf der Oberfläche aufliegender, rot angefarbter Kunststofffilm.

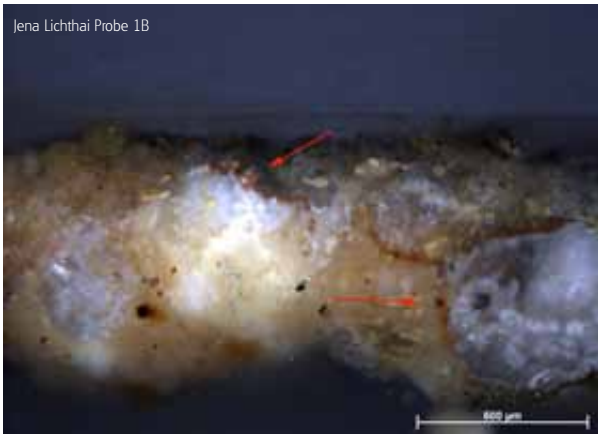


Abb. 18 Nach der Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck, rote Anfärbung eines Kunststofffilms in den Porenräumen.

Jena Lichthai Probe 2B

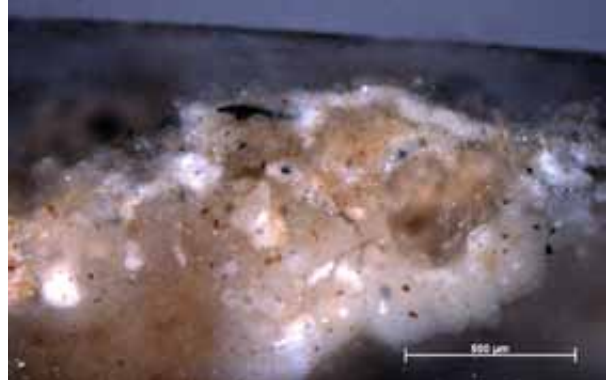


Abb. 19 Nach der Anwendung des Niederdruckverfahrens, kein Vinylpolymer mittels Iod-Kaliumiodid-Lösung nachweisbar.

Diese Veränderung verdeutlichte, dass die Maleroberfläche durch die Wirkung des gealterten und vergilbten Kunststoffüberzugs erheblich beeinträchtigt wird. Die Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme zeigte eine Steigerung des Saugverhaltens gegenüber dem Vorzustand. Durch beide Anwendungen kam es insofern zu einer nachweislichen Öffnung von Porenräumen. Im Vergleich zur Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck zeigte das Niederdruckverfahren eine bessere Tiefenwirkung und Effektivität. Dies konnte anhand mikroskopischer Untersuchungen an Querschliffen und der Erfassung von Kompresseninhalten bestätigt werden.

#### Anmerkungen

- 1 Albers 2000; Caretti et al. 2003; De la Rie 1992; Emmenegger et al. 1994; Feller 1994; Heyn et al. 1996; Koller 2000; Lehmann 2004; Robson 1992; Petersen 1994 u.a.
- 2 Lehmann 2004, S. 95f.
- 3 Horie 1987, S. 32f.; Heyn et al. 1996, S. 98.

- 4 De Witte 1976/77, S. 120–129.
- 5 Timár-Balázszy 1991, S. 95–113.
- 6 Franch 1990, S.165; McNeill 1992, S. 25.
- 7 Cariati 2000 S. 180–188.
- 8 Dei, Luigi: New Methodologies in Wall Painting Conservation, Referat am 21.3.2003 in Dresden.
- 9 Petersen 1994, S.135.
- 10 Zurl 1998, S. 56.
- 11 Klopfer 1976, S. 50.
- 12 Initiativen der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie der Universität Oldenburg (Dr. Petersen).
- 13 Heyn et al 1996., S. 87.
- 14 Banik et al. 1984, S.17.
- 15 Teas 1968, S. 19–25.
- 16 Feller 1994, S. 63–90.
- 17 Koller et al. 2000, S. 624.
- 18 Horie 1982.
- 19 Die Veröffentlichung des Verfahrens steht noch aus.
- 20 Lehmann 2004.