

In den 1960er Jahren begann in Sachsen-Anhalt mit einer neuen Generation von Restauratoren die Erprobung von Kunststoffprodukten für den Einsatz in der Konservierung von Wandmalerei. Die von der Kunststoffindustrie bereitgestellten Produkte wurden ausgewählt und im Labor sowie am Objekt getestet. Die vorerst positiven Ergebnisse führten zu einer schnellen und weitreichenden Akzeptanz synthetischer Polymere. Die 1967/68 unter der Leitung Konrad Riemanns durchgeführte Konservierung an den Gewölbmalereien der Krypta der Stiftskirche zu Quedlinburg war eine der ersten Anwendungen synthetischer Produkte im Gebiet der damaligen DDR.

Aufgrund einer vermehrten Schädigung der Malereien in den letzten Jahren erschien es erforderlich, die eingebrachten Materialien hinsichtlich ihrer Wirkung im porösen Gefüge zu überprüfen.

Viele der in den sechziger und siebziger Jahren in Sachsen-Anhalt konservierten Wandmalereien zeigen heute ein durch die Wechselwirkung von Salzen und Feuchtigkeit mit den filmbildenden Polymeren verursachtes Schadensbild, das sich durch Blasenbildung, mikrobiologischen Befall sowie Versprödung und Verbräunung der Maleroberfläche auszeichnet. Einige der Objekte, vor allem romanische Wandmalerei, weisen einen alarmierenden Zustand auf, der den Anlass zu einer kritischen Hinterfragung bezüglich filmbildender Materialien auf porösen Untergründen geben sollte.

In Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Denkmalpflege (LfD), Abteilung für Restaurierung (Dr. Thomas Danzl), und der Fachklasse für Konservierung und Restaurierung von Wandmalerei und Architekturfarbigkeit der Hochschule für Bildende Künste (HfBK) Dresden (Prof. Heinz Leitner) wird seit August 2001 ein mehrjähriges Arbeitsprogramm an den Gewölbmalereien der Krypta in der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg verwirklicht. Auf der Basis einer umfassenden Objektanalyse steht als Ziel die Erarbeitung eines Konservierungskonzeptes<sup>1</sup>, welches in einer Probeachse umgesetzt werden soll. Eine genaue fotografische Dokumentation<sup>2</sup>, die detaillierte Schadenskartierung<sup>3</sup> und Schadensanalyse, vertiefte raumklimatische Untersuchungen<sup>4</sup>, die kunsthistorische Einordnung der Malereien<sup>5</sup> und deren maltechnische Untersuchung<sup>6</sup> sowie die Erprobung verschiedener Behandlungsmethoden sind einige Punkte, die als erforderliche Grundlagen für eine fundierte Konzeption erarbeitet wurden oder werden.

Der Anteil der Kunststoffe am Schadensprozeß steht im Mittelpunkt dieser Veröffentlichung. Das heute an den Gewölbmalereien vorgefundene Schadensbild wurde auf seine Faktoren hin untersucht. Dabei waren vor allem die in Quedlinburg 1967/68 verwendeten Polymere Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylacetat (PVAc) und Polymethylmethacrylat (PMMA) von besonderem Interesse. Es sollte beantwortet werden, in wieweit die eingebrachten Kunststoffe am Schadensprozeß beteiligt sind. Hierbei waren die chemisch-physikalischen und mechanischen Eigenschaften des mineralischen Gefüges in Verbindung mit den Polymerfilmen von Bedeutung. Die Erarbeitung verschiedener Kennwerte erfolgte anhand ausgewählter Prüfverfahren.

## *Bestandserfassung*

### *Die Gewölbmalereien*

Das äußerst umfangreich angelegte Bildprogramm wird auf die letzten Jahrzehnte des 12. Jahrhunderts datiert<sup>7</sup>. Es sind Szenen aus dem Alten und Neuen Testament dargestellt, Heilige und Apostel sowie historische Persönlichkeiten. Es konnte bislang nur Otto der Große im Gewölbefeld VII-2 inschriftlich identifiziert werden. In der Darstellung des Ge-

# LANGFRISTIGE SCHÄDIGUNG VON WANDMALEREI DURCH DIE WIRKUNG EINGEBRACHTER KUNSTSTOFFE

## *Am Beispiel der Gewölbmalereien in der Krypta der Quedlinburger Stiftskirche St. Servatius*

Martin Lehmann

1 Lehmann, Martin: Die Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg, Erstellung eines Konservierungs- und Restaurierungskonzeptes, Diplomarbeit 2003/04, in Bearbeitung.

2 Asmus Steuerlein.

3 Stefan Klotz, Christian Schirmer, Arnulf Dähne, Kerstin Risse.

4 in Zusammenarbeit mit dem Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern (IDK) in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V., Dr. Kalisch.

5 Unger, Gabriele: Die romanische Wandmalerei in der Krypta von St. Servatius in Quedlinburg, Diss. TU Berlin, in Bearbeitung.

6 Ewert, Henry: Untersuchungen zur Maltechnik der Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius zu Quedlinburg, Seminararbeit 2003/04, in Bearbeitung.

wölbefeldes gegenüber dem Nordportal (Feld III) wird die Stifterin der Malereien, Äbtissin Agnes von Meißen (1148-1203), von der kunsthistorischen Forschung vermutet. Unter den jeweils dreiteilig erhaltenen biblischen Szenen sind das Speisenwunder Christi, das Salomonische Urteil und die Auferweckung des Lazarus noch gut ablesbar. Der zehnteilige Susannenzyklus beansprucht mit seiner Einzigartigkeit und Ausführlichkeit besondere Aufmerksamkeit (Abb. 1).

Die Malerei befindet sich auf einem weißgrauen geglätteten Kalkputz. Der Zuschlag besteht aus zum Teil eckigen Körnern mit leicht abgerundeten Kanten und enthält schluffige, ockerfarbene sowie glimmerartige und schiefrige Bestandteile.

Die Malerei ist nach bisherigen Erkenntnissen als eine Kalk- bzw. Seccomalerei einzustufen und liegt größtenteils direkt auf dem Putz. Zum Teil konnte jedoch auch eine flächig aufgetragene Kalktünche als Malschichtträger nachgewiesen werden.

### *Restaurierungsgeschichtlicher Abriss*

Durch den Umbau des romanischen Chores und den Einbau eines gotischen Nordportals 1320 wurden die Malereien entlang der Außenwände und im Ostteil der Krypta erheblich beschädigt. Der verloren gegangene Gewölbeverputz wurde wahrscheinlich bereits in der Folgezeit durch einen Kellenglättputz ergänzt. Vermutlich führten die Auswirkungen der Reformation unter Äbtissin Anna II. von Sachsen (1516 – 1574) zur Übertünchung der Malereien, die seitdem einige Jahrhunderte in Vergessenheit gerieten. Durch Franz Kugler, der die Räumlichkeiten in einem äußerst verwahrlosten Zustand vorfand, wurde die Stiftskirche durch eine Publikation 1838 erstmals ins Interesse der Öffentlichkeit gerückt<sup>8</sup>. Ende des 19. Jahrhunderts wurde die bis dahin durch Selbstfreilegung z.T. sichtbar gewordene Gewölbeausgestaltung durch den Kirchenmaler Reinhard Ebeling (1906/07) freigelegt und restauriert<sup>9</sup>. Es entstanden 31 kolorierte Pausen und 16 Aquarelle, die uns heute einen ungefähren Eindruck über den damaligen Bestand vermitteln<sup>10</sup>. Die Malereien blieben seitdem unter regelmäßiger Beobachtung des Provinzialkonservators. In einem Gutachten vom 30.10.1919 wurde das „Verblässen der Gewölbemalereien“ festgestellt und an einigen Stellen Tränkungsversuche mit Fluat und Petroleum veranlasst.<sup>11</sup> Erneute Ausbesserungsarbeiten wurden bereits 1934 aufgrund der „voranschreitenden Zerstörung“ erforderlich<sup>12</sup>. In drei Jochen wurde von A. Leusch in der Nähe des Nordportals die Festigung loser Malschichten einschließlich des gelockerten Putzes, vermutlich mit Kalkkasein und Gips, vorgenommen<sup>13</sup>.

### *Restaurierung 1967/68*

Unter der Leitung von Konrad Riemann arbeitete ein Kollektiv von insgesamt fünf Restauratoren zwischen 1967/68 an den Gewölbemalereien der Krypta. Die damalige Untersuchung sowie die konservatorischen Maßnahmen wurden in z.T. handschriftlichen Dokumenten erfasst und waren Gegenstand einer umfassenden Auswertung.

Der Zustand des Putzes als Malereiträger wurde darin für verschiedene Bereiche der Gewölbekappe sehr unterschiedlich charakterisiert. Die mittlere Bildzone bezeichneten die Autoren oftmals als glatt und fest, aber stellenweise hohlklingend. In der Zone über dem Kämpfer und im Scheitelbereich wurden stark blätternde Schollen und Blasen und z.T. weicher sandender Putz beobachtet. Die Malschicht wurde als partiell pudern bezeichnet.

Im Referat von Riemann und Materna „Beiträge zur Anwendung von Kunststoffen in der Restaurierungs- und Konservierungspraxis“,<sup>14</sup> das anlässlich der Restauratorentagung am 16.10.1967 in Görlitz gehalten wurde, wurden Angaben zur konservatorischen Behandlung von Wandmalereien gemacht, wie sie beispielsweise bei den Schwindfresken auf der Wartburg und an der Kryptenausmalung der Quedlinburger Stiftskirche durchgeführt wurden. Der Text stellt zudem Erzeugnisse der Kunststoffindustrie vor, die im Labor der Restaurierungswerkstätten Halle durch Materna hinsichtlich ihrer Eignung als Konservierungsmittel getestet wurden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kamen diese Testprodukte bei der Konservierung in Quedlinburg zur Anwendung. Aufgrund der hier gesammelten Erfahrungen konnten Empfehlungen in Hinsicht auf bestimmte Erzeugnisse ausgespro-

7 Demus 1968, S. 92; Riemann 1983, S. 353; Leopold 1988, S. 23.

8 Kugler, Ranke 1838, S.17.

9 Voigtländer 1989, S. 157f.

10 Ebeling 1907, Pausen und Aquarelle: Stiftskirche Quedlinburg, Krypta, Archiv im LfD Sachsen-Anhalt, Halle.

11 Abschrift von „Gutachten III., Verblässen der Farben, 30.11.1919, Stiftskirche Quedlinburg, Krypta, Archiv im LfD Sachsen-Anhalt, Halle, Abt. Restaurierung.

12 Gutachten, 1934, Akten von 1918-1934, Archiv im LfD Sachsen-Anhalt, Halle, Abt. Restaurierung.

13 Riemann, handschriftliche Notiz 1967/68, Eintrag von A. Leusch, Stiftskirche Quedlinburg, Krypta, Archiv im LfD Sachsen-Anhalt, Halle, Abt. Restaurierung.

14 Riemann, Materna 1970, S. 8f.

15 Heidingsfeld, Šmejkalová 1983, S. 217.

chen werden. Die im Referat verdichteten Angaben bestätigten die aus der Dokumentation gefilterten Informationen und gaben wertvolle Hinweise auf die verwendeten Produkte:

Eine Dispersion auf Basis von *Polyvinylacetat* wurde in erster Linie als Hinterfüllkleber pur oder mit Kalk vermischt zur punktuellen Konsolidierung des Putzes verwendet, aber auch zur flächigen Behandlung bindungsarmer, sandender Putze. Zudem wurde es dem Ergänzungsmörtel und den Retuschierfarben als zusätzliches Bindemittel beigemischt. Es ist anzunehmen, dass das Produkt *Polyvinylacetat Schkopau DJ 501* in Quedlinburg zur Anwendung kam, da im Referat von Riemann auf dessen besondere Eignung hingewiesen worden ist.

*Polyvinylalkohol* wurde zur Verfestigung gelockerter und pudernder Malschicht flächig aufgesprüht. Das als Granulat erhältliche Produkt der Bezeichnung *Polyvinylalkohol Schkopau 55/02* wurde in den Buna-Werken herausgegebene, im Labor der Restaurierungswerkstatt in Halle getestet und für den Einsatz in der Konservierung weiterempfohlen.

*Polymethylmethacrylat* wurde als eine Art Abschlußfirnis aufgetragen. Dieser Überzug sollte die Malerei vor allem vor hygrischen Einflüssen schützen und im Bereich aufliegender Weißschleier durch mehr Brillanz und Tiefenlicht die ästhetische Erscheinung aufwerten. Die tschechische Acrylat-Dispersion *Disapol* wurde zu diesen Zwecken von den ausländischen Kollegen bezogen. Der Hersteller in der damaligen ČSSR war der Betrieb VCHZ Synthesia Kolin. Bei Heidingsfeld ist das Produkt unter dem Namen *Disapol M1-40* aufgeführt.<sup>15</sup> Ob PMMA in allen Gewölbefeldern zur Anwendung kam oder eventuell nur in den Bereichen eingesetzt wurde, die einer "ästhetischen Aufbesserung" bedurften, muss dahingestellt bleiben.

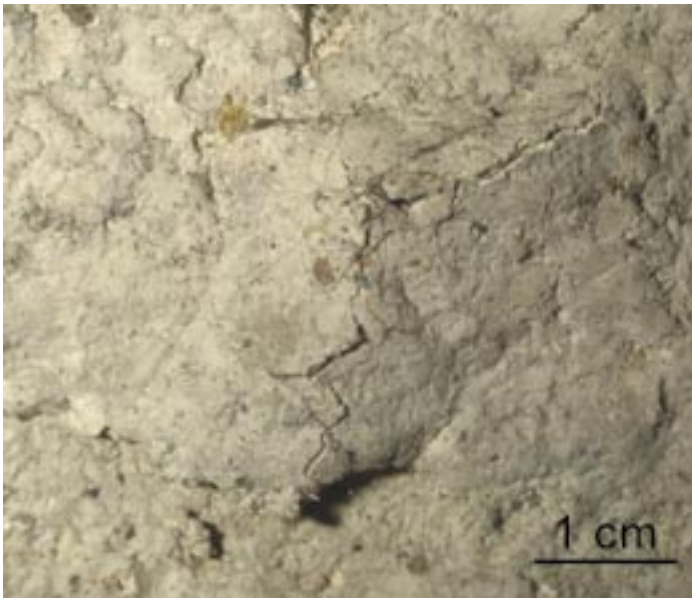
### *Allgemeiner Erhaltungsbestand*

Der heutige Zustand der Gewölbemalereien ist geprägt durch die Einwirkungen der Jahrhunderte, in denen Nutzung und bautätige Veränderungen, aber auch die restauratorischen Eingriffe neuerer Zeit das Erscheinungsbild beeinflussten und formten. Ein großer Teil des Malerei tragenden Gewölbeputzes ist verlorengegangen und wurde durch verschiedene Kittmörtel unterschiedlicher Restaurierungsphasen ergänzt. Großflächige Ergänzungen finden sich vor allem in den Gewölbefeldern entlang der Außenwände und in der Apsis. Hier ist in einigen Feldern mehr als die Hälfte des Malerei tragenden Putzes verlorengegangen.

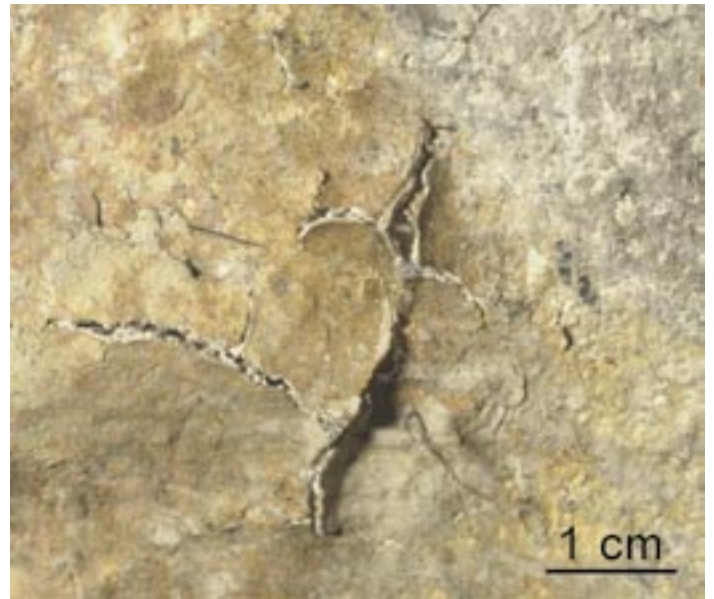
Der fragmentarische Erhaltungsbestand der Ausmalung erschließt sich hauptsächlich aus ihrer Unterzeichnung. Weiterhin haben sich in vielen Gewölbefeldern die Lokalfarben der



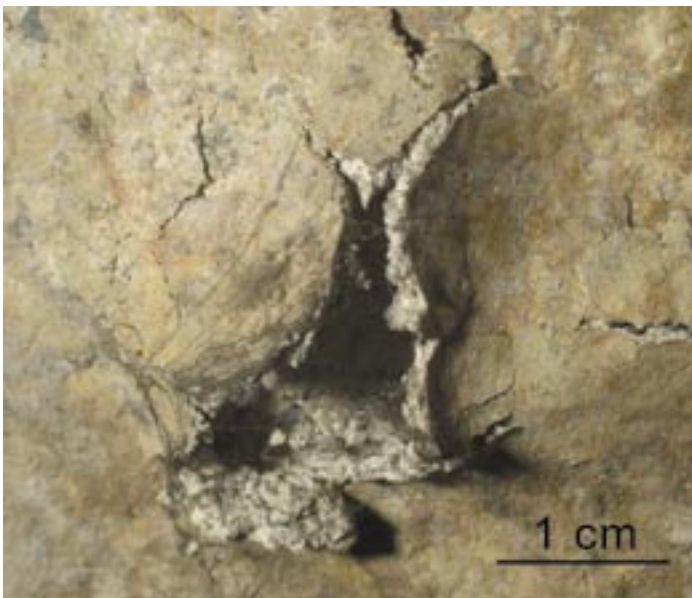
Abb. 1 Feld X-2, Gewölbemalerei in der Krypta der Quedlinburger Stiftskirche St. Servatius.



*Abb. 2* Deutliche Verwölbung, Blase 1.



*Abb. 3* Risse in der Blasenhaut, Blase 2.



*Abb. 4* Klaffende Blasenhaut mit aufstehenden Flanken, Blase 3.



*Abb. 5* Sandender Ausbruch.

Gewänder, Architektur und z.T. auch des Hintergrundes erhalten. Die Binnenzeichnung (Gestaltung von Gewandfalten, Gesichtern und Händen) ist nur anhand weniger Reste nachweisbar.

Wenn auch reduziert, präsentiert sich der bedeutende Zyklus romanischer Wandmalerei in einem relativ unverfälschtem Zustand. Dies verdanken wir den zurückhaltenden Eingriffen vergangener Restaurierungen, die es vermieden, das Vorgefundene durch ihre Interpretation zu vervollständigen oder im Geschmack ihrer Zeit zu ergänzen. In diesem Zusammenhang ist vor allem die letzte Restaurierung unter Konrad Riemann als beispielhaft hervorzuheben, durch deren minimale, auf konservatorische Maßnahmen beschränkte Eingriffe die Malereien in der heutigen Form auf uns überkommen sind, auch wenn der Einsatz synthetischer Polymere aus heutigem Erkenntnisstand kritisch zu hinterfragen ist.

## Schadensbildanalyse

Mit der Schadensbildanalyse erfolgte eine Aufnahme von Phänomenen vor Ort. Die Analyse beschränkte sich ausschließlich auf Schadensbilder, die mit den eingebrachten Kunstharzprodukten in irgendeiner Weise in Verbindung standen. Dabei wurde bereits durch die Auswahl eine Interpretation des Phänomens vorgenommen. Oftmals sind die Polymerfilme jedoch nur einer von vielen Schadensfaktoren.

### Blasen

Es ließen sich unterschiedliche Ausprägungen von Blasen differenzieren, die als chronologische Stadien im Schadensverlauf zu bewerten waren. Dabei entstanden die für die Gewölbemalereien charakteristischen Blasen durch einen Kohäsionsverlust der oberen Putzhaut, deren nachträgliche Verformung und räumliche Erhebung gegenüber ihrer Umgebung. Das Material der darunterliegenden aktiven Mürbzzone zeigte sich mehr oder weniger gelockert. Am Ende des Schadensprozesses stand mit dem Abbrechen der Putzhaut ein Substanzverlust, der als sandender Ausbruch ausgeprägt war. (Tab. 1, Abb. 2-5).

Abfolge	Abb.	Ausprägung	Ursache
1.	2	deutliche Verwölbung	lösen der äußeren Putzhaut durch Kohäsionsverlust zum Untergrund und plastische Verformung
2.	3	Risse in der Blasenhaut	Zerreißen der Putzhaut aufgrund von Spannungen
3.	4	klaffende Blasenhaut mit aufstehenden Flanken	weitere plastische Verformung der Putzhaut
4.	5	sandender Ausbruch	Abbrechen der Putzhaut durch Kohäsionsverlust

**Tabelle 1.** Chronologische Abfolge der Ausprägung des Phänomens Blase.

### Schuppige Abhebungen

Das vor allem im Scheitel der Gewölbefelder vorzufindende Schadensbild kleinteiliger schuppiger Abhebungen gefährdet große Bereiche der Malerei und ist nachweislich auf die Vergipsung und Verkrustung der Oberfläche zurückzuführen. Ob die eingetragenen Kunststoffe an der Ausprägung des Schadens beteiligt sind bzw. eine Vergrößerung der Abhebungen bewirken, konnte bislang noch nicht eindeutig geklärt werden.

### Aufrollende Malschicht

Die eher vereinzelt vorkommenden Partien aufrollender Malschicht sind ein Beleg für auftretende Scherspannungen, welche die synthetischen Polymerbeschichtungen auf ihren Untergrund ausüben. Das Phänomen ist im Bereich kompakter Polymerfilme, so vor allem bei den Läufern, zu beobachten und kann aufgrund seines geringen Umfangs als weniger bedenklich eingestuft werden (Abb. 6).

### Verbräunung

Verbräunungen konnten nur vereinzelt an Kunststoffläufern beobachtet werden. Sie sind jedoch ein wichtiger Hinweis dafür, dass Alterungsprozesse an den Polymeren bereits in vollem Gange sind. Bemerkenswert ist dabei, dass es in der relativ abgeschatteten Krypta zu Reaktionen kommt, die im Allgemeinen auf Lichteinwirkung und Wärme<sup>16</sup> zurückgeführt werden (Abb. 7).

### Bräunlicher Belag

Die bräunlichen, z. T. punktuellen Beläge können aufgrund der Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchung<sup>17</sup> als Kolonien von Pilzkulturen bezeichnet werden. Die eingebrachten Polymere fungierten trotz der Zugabe eines Biozids als Nahrungsquelle und ermöglichten eine mikrobielle Besiedlung der Wandmalereien (Abb. 8).

<sup>16</sup> Koller 2000, S.622; Timár-Balázs 1991, S 95-113; Schwarz 1992, S. 260; Horie 1987, S. 32ff.; Feller 1994.

<sup>17</sup> Voruntersuchung zur Schimmelpilzbehandlung am Institut für Chemie und Biologie des Meeres, AG Geomikrobiologie durch Prof. Dr. Petersen.

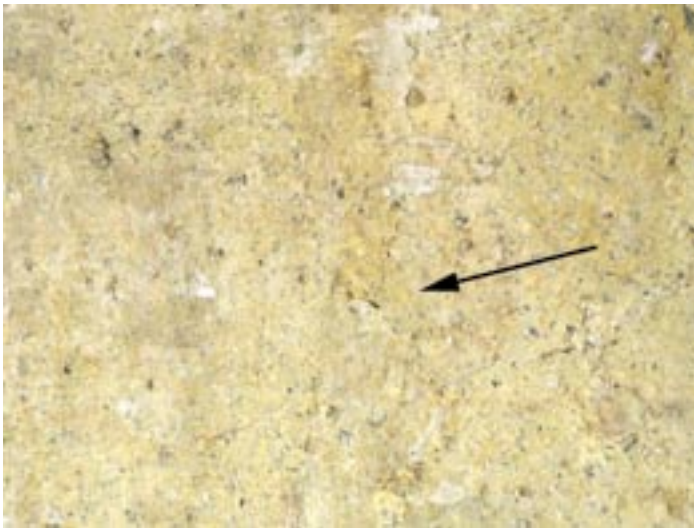


Abb. 6 Sich aufrollende Malschicht.



Abb. 8 Bräunliche, punktuelle Beläge.



Abb. 7 Verbräunter Kunststoffläufer.

### *Erfassung und Lokalisierung der Polymere am Objekt*

Während der Schadenskartierung am Objekt konnten eine Reihe phänomenologischer Kriterien zusammengestellt werden, anhand derer eine Lokalisierung der während der Restaurierung 1967/68 eingebrachten Polymere möglich war.

#### *Glanz*

Ein relativ sicheres Zeichen für die Anwesenheit von Kunststoffen auf der Maleroberfläche sind glänzende Bereiche. Ein aufliegender kompakter Polymerfilm veränderte hier die optischen Eigenschaften der sonst matten Oberfläche. Folgende Phänomene konnten dabei hinsichtlich ihrer Erscheinung unterschieden werden:

Die Filmbildung an der Oberfläche ist einerseits auf eine geringe Penetration zurückzuführen. Die unterschiedliche Adsorption des Untergrundes führte zur Ausbildung eines partiellen Glanzmusters, welches vor allem mit der geringen Saugfähigkeit aufliegender Tünchereste in Verbindung gebracht werden konnte. Andererseits wurde ein eher flächig ausgeprägtes Glanzbild mit einer hohen Polymerkonzentration an der Oberfläche in Zusammenhang gebracht, die als Resultat eines zu üppigen Eintrags an Festigungsmitteln zu verstehen ist. In diesen Bereichen war mit einer nahezu vollständigen Sättigung des Gefüges zu rechnen. Zusätzlich entstand eine Vielzahl von Läufern während der Injektion eines PVAc/Kalk-Gemisches zur Hinterfüllung und Verklebung von Putzschollen.

#### *Farbvertiefung*

Durch den Eintrag synthetischer Polymere auf mineralischen Untergründen kommt es aufgrund einer Erhöhung des Brechungsindex und einer Verringerung der diffusen Reflexion zu einer optischen Farbvertiefung. Dieser Effekt wurde bewusst ausgenutzt, um der Malerei mehr Brillanz zu verleihen. Zusätzlich wurde durch die Kunststoffbeschichtung die Wirkung störender Weißschleier beseitigt.

#### *Wassereindringverhalten*

Die Bestimmung des Wassereindringverhaltens mit einem extra angefertigten Prüfröhrchen<sup>18</sup> ermöglichte eine Beurteilung kapillarer Eigenschaften des porösen Gefüges und die Wirkung eingebrachter Materialien auf die Wasserpermeabilität. Bei den bisherigen Messungen konnte eine z.T. äußerst reduzierte Wasseraufnahme registriert werden. Eine Vielzahl der Testpunkte musste gegenüber flüssigem Wasser als komplett dicht eingestuft werden. Die hydrophoben Eigenschaften der Oberfläche zeigten sich bereits beim Benetzen, wobei sich einzelne Wassertropfen als Kugeln zusammenschlossen.

18 in Anlehnung an Mirowski, Patent Nr.: 125504, weiterentwickelte Methode zur punktuellen Bestimmung des Wassereindringverhaltens an sensiblen Wandmaleroberflächen, in Entwicklung.

19 Araldite 2020 A/B, Epoxidharz der Firma Vantico GmbH & Co. KG.

20 Schramm, Hering 1995, S. 205.

21 Schramm, Hering 1995, S. 214f.; Matteini, Moles 1990, S. 52f.

## *Klimatische Situation*

Die klimatischen Verhältnisse sind für den Schadensprozeß von übergeordneter Bedeutung. Der zyklische Wechsel von Temperatur und Feuchtigkeit ist eine wesentliche Ursache dynamischer Degradationsprozesse. Zusätzlich sind objektspezifische exogene Einflüsse nicht zu vernachlässigen, so z.B. die Wirkung von Sonneneinstrahlung und atmosphärischen Gasen.

Das Innenraumklima der Krypta wird wesentlich durch äußere Einflüsse bestimmt. Durch seine exponierte Lage ist der Kirchenbau vor allem an seiner Süd- und Ostseite der direkten Witterung ausgesetzt. Die zweifache Raumschale der Krypta bietet jedoch gegen die äußere Witterung ausreichenden Schutz. Problematisch sind jedoch alle Arten von Raumöffnungen, wobei undichte Fenster und Türen einen ungehinderten Luftaustausch ermöglichen. Eine weitere Beeinflussung muss durch eine Vielzahl baulicher Mängel und unzureichende Wasserableitung vermutet werden. Zusätzliche Probleme ergaben sich aus dem erheblichen Besucherverkehr der Vergangenheit und damit verbundenen kritischen klimatischen Schwankungen sowie aus extremer Zugluft durch offengehaltene Türen.

Kontinuierliche Messungen des Innenraum- und Außenklimas, sowie der Oberflächen-temperatur sollen Klarheit über die klimatische Situation der Krypta bringen. Die Daten hierzu standen gegenwärtig noch nicht zur Verfügung.

## *Lichtmikroskopische Untersuchung und Anfärbung der Polymere*

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der in Kunstharz<sup>19</sup> eingebetteten Proben erfolgte an Quer- bzw. Dünnschliffen im Labor der HfBK Dresden. Zur Analyse wurden verschiedene spezifische Färbemethoden herangezogen. Von Interesse war in erster Linie die Frage nach der Art der eingebrachten Kunststoffe und deren Verteilung im porösen Gefüge.

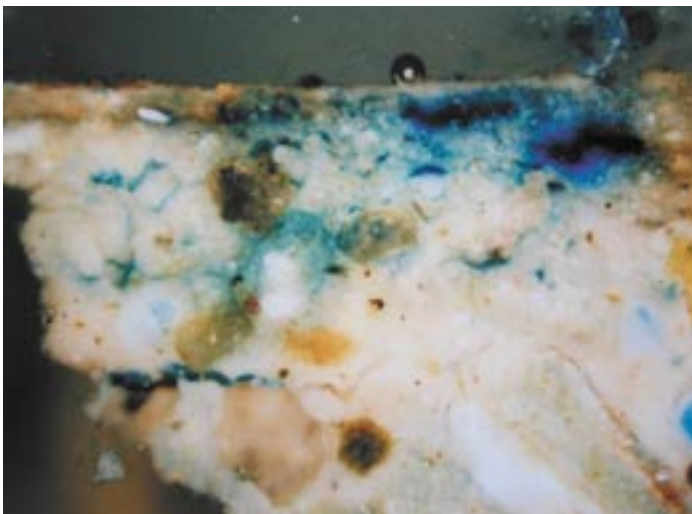
Mit einer Iod-Kaliumiodidlösung (0,01 mol/l) lassen sich die Polyvinylderivate Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol anfärben. Durch die unterschiedliche Farbreaktion erhält man Informationen über den Gehalt an Acetylgruppen im Polymer. Teilhydrolysiertes PVAL und PVAc reagieren rot bis rotbraun, vollhydrolysiertes PVAL (mit einem Hydrolysegrad über 90 %) verfärbt sich blau bis schwarz.

Das Ergebnis der Farbreaktion wird bei Anwesenheit von Dextrin und Stärke verfälscht. Es kommt zur bekannten Iod-Stärke Reaktion, die zu einer blauen Färbung führt. Dextrine reagieren blauviolett bis rot.<sup>20</sup>

Histochemische Verfahren sind im Bereich der synthetischen Polymere noch relativ unerprobt. Bisher konzentrierten sich die Färbemethoden auf den Nachweis natürlicher organischer Bindemittel.<sup>21</sup> Beim Färbevorgang ist besonders bei porösem Probenmaterial darauf zu achten, störende Adsorption des Farbstoffes in die Poren zu vermeiden. Daher wurden

**Abb. 9** Lichtmikroskopische Untersuchung am Querschliff, Bildbreite ca. 4 mm, histochemische Anfärbung mit Fett-Blau B, zeigt eine Durchdringung des Gefüges mit Acrylharz an, Ansammlung des Polymers v.a. in den großen Porenzwischenräumen.

**Abb. 10** Lichtmikroskopische Untersuchung am Querschliff, Bildbreite ca. 4 mm, Anfärbung mit  $KJ_3$ -Lösung, deutliche Anreicherung des Vinylderivats PVAL oder PVAc an der Oberfläche und in den Poren.



die Poren der Schliffe vor der Anfärbung mit dem Lösemittel gesättigt, in dem der Indikatorfarbstoff gelöst ist.

Acrylpolymeren lassen sich mit Fettfarbstoffen anfärben. Zur Anfärbung eignen sich u.a. die Farbstoffe Fett-Blau B (Clariant, Frankfurt) und Telasol-Blau RLS (Ciba Pigmente, Bad Säckingen). Die Farbstoffe werden in einer 0,2 %igen, filtrierten Ethanollösung angewendet. Dazu werden die Proben 10 min in die Farbstofflösung eingelegt und danach gründlich mit Wasser gespült. Mit Fett-Blau B konnten bei der Überprüfung anhand definierter Proben gute Ergebnisse erzielt werden.

Bei einer Vielzahl der am Objekt entnommenen Proben war die Anfärbung eines synthetischen Konservierungsmittels möglich. Dabei ergab sich aus der Anfärbung mit Fett-Blau B ein spezifischer Nachweis von Acrylharz im Probenmaterial (Abb. 9). Die rote Farbreaktion der Iod-Kaliumiodidlösung ermöglichte eine Zuordnung zu den Vinylderivaten PVAc und PVAI (teilhydrolysiert) (Abb. 10). Eine weitere Differenzierung beider Polymere war anhand des Farbausschlages nicht möglich.

### *Zusammenfassende Darstellung der Analyseergebnisse*

Unter vielfältigen Fragestellungen wurden im Bearbeitungsabschnitt 2002 durch die HfBK Dresden am Objekt Proben entnommen, welche im Rahmen einer interdisziplinären Zusammenarbeit mit verschiedenen Instituten und Laboren unterschiedlichen Analysen unterzogen wurden. Die einzelnen Ergebnisse der Untersuchungen sollen im Folgenden kurz vorgestellt und zusammengefasst werden. Sie ergeben ein ganzheitliches Bild, das für die Beschreibung der schadensdynamischen Prozesse die nötigen Argumente liefert:

1. Aufliegende und in das Gefüge penetrierte Polymerfilme verdichten die Poren und behindern so den Feuchtetransport im Putzmörtel.
2. Gips wirkt als schädigender Faktor durch seine Kristallisation und Verdichtung der Oberfläche und Veränderung thermischer und hygrischer Eigenschaften oberflächennaher Bereiche.<sup>22</sup> Das während der Reinigung 1967/68 eingetragene anionische Tensid Fettalkoholsulfat kann zu Schwefelsäure hydrolysieren und stellt somit eine mögliche Quelle der Sulfationen dar.
3. Weiterhin verursachen leichtlösliche Salze, v. a. Nitrate und Chloride, durch zyklische Kristallisation eine Schwächung des Gefüges. Die quantitative Salzanalyse erbrachte den Nachweis von Natriumnitrat.<sup>23</sup> Ein Zusammenhang der hohen Chloridgehalte mit der 1967/68 durchgeführten Behandlung mittels verdünnter Salzsäure zur Reduzierung von Weißschleiern ist stark anzunehmen.
4. Die von der Wandmalerei isolierten Pilzkulturen *Cladosporium* und *Aspergillus flavus* belegen die Aktivität mikrobiologischer Abbauprozesse, wobei die 1967/68 eingebrachten organischen Konservierungsmittel den Organismen als Nährboden dienen.<sup>24</sup> Zusätzlich verweisen Oxalate auf die Gegenwart mikrobieller Abbauprozesse. Das Abbauprodukt Oxalsäure verbindet sich mit Kalk zu dem schwer löslichen Salz Calciumoxalat.<sup>25</sup>

### *Schadensphänomene und ihre Ursachen*

Neben einer Vielzahl von Schäden, die durch Abbaureaktionen oder mikrobiologischen Befall am Polymerfilm selbst ausgelöst werden, sind vor allem solche von Interesse, die durch die Wirkung auf das poröse Gefüge substantielle Veränderungen an Wandmalereien hervorrufen. So wird in Untersuchungsberichten verschiedener Objekte auf Schadensphänomene hingewiesen, in deren Ursache die Autoren eingebrachte Kunststoffüberzüge vermuten.

Filmbildende Materialien führen zur Verdichtung der Oberfläche und somit zu einer Veränderung der Durchlässigkeit von Wasser in gasförmiger sowie flüssiger Form. Sie behindern den Feuchteausgleich zwischen Luft und Wandmalerei. Aufgrund dieser Wirkung ergeben sich vielfältige Probleme, die sich in unterschiedlichen Schadensphänomenen äußern. Vor allem im Zusammenhang auskristallisierender Salze konnte eine Steigerung der Schadensausbildung erfasst werden.<sup>26</sup>

Ein oft beobachtetes Phänomen sind dabei, wie in Quedlinburg, lose, blasenförmig aufstehende Putzschichten, die im Untergrund absanden. Unter einer festen, teils spannungs-

22 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Probenmaterials am Institut für Konservierungswissenschaften und Restaurierung – Technologie der Universität für Angewandte Kunst Wien durch Prof. Dr. J. Weber.

23 Material- und Salzanalysen (Röntgendiffraktometrie, qualitative und quantitative Salzanalyse) am IDK Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V. durch Dr. Steffen Laue.

24 Voruntersuchung zur Schimmelpilzbehandlung am Institut für Chemie und Biologie des Meeres, AG Geomikrobiologie durch Prof. Dr. Petersen.

25 Infrarotspektroskopische Untersuchung im Mikroanalytischen Labor durch Prof. Dr. Jägers.

26 Emmenegger et al. 1994, S. 79f.



reichen Schicht wird durch die Ausbildung einer Mürbzone die Stabilität des gesamten Gefüges gefährdet. Eine Ursache dieses Schadens liegt in der geringen Penetration des Festigungsmittels. Die geringe Eindringtiefe führt aufgrund der Makromoleküle synthetischer Polymere, zum Teil hoher Viskositäten sowie durch Rückwanderung der Lösemittel zur Bildung von Krusten. Zudem ist zu erwähnen, dass die spezifischen thermischen und hygri-schen Eigenschaften synthetischer Polymere weitere Schäden implizieren. Bei zyklischen Schwankungen der Oberflächentemperatur und der relativen Luftfeuchte kommt es zu Dehn-, Quell- und Schwundprozessen. Die hierbei entstehenden mechanischen Spannungen führen zum Lockern, Reißen und Aufrollen der Malschicht. Solche Schäden konnten an Wandmalereien in Idensen<sup>27</sup> beobachtet werden. Auch an den Malereien von St. Martin in Biberach und der Michaelskirche in Gräfenhausen wird von aufrollenden Malschichtbereichen aufgrund hoher Oberflächenspannung eines offensichtlich zu hoch dosierten synthetischen Festigungsmittels berichtet.<sup>28</sup>

Verformungen der Malschicht sind als Folge auftretende Eigenspannungen filmbildender Materialien zu sehen,<sup>29</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 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 (Abb. 11). Bei guter Haftung kommt es zur Ausbildung ausgeprägter Reißbilder (keilförmiger, klaffender Riß); Schwachstellen im Gefüge führen bei Kontraktion der Oberflächenzone zur Schüsselbildung, und zur Blasenbildung bei Dehnung bzw. Quellung.

Neben den substantiellen Schäden 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 (z. B. Calciumoxalat) sind die Folge. Prozesse dieser Art führen zur Verringerung des Porenvolumens und zur Bildung starrer Krusten.<sup>30</sup> Sichtbare Veränderungen ergeben sich durch chemische Reaktionen mit bestimmten Pigmenten. Dabei gilt die Umwandlung blauer Kupferpigmente zu grünem Kupferacetat durch den Einfluß von Essigsäure als sicher.<sup>31</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.<sup>32</sup>

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 daraus resultierender Klebrigkeit in den Film eingelagert. Tendenzen starker Verschmutzung konnten an den Gemälden von St. Martin in Biberach beobachtet werden.<sup>33</sup>

In den gesichteten Untersuchungsberichten ist vielfach eine Unsicherheit bei der Bewertung der Schäden zu bemerken, die sich aus der Unüberschaubarkeit einwirkender Faktoren am Objekt ergibt. Es ist oftmals nicht abzuschätzen, wie stark der Schadensprozeß durch synthetische Polymere beeinflusst ist oder aber andere Faktoren (Salze, Materialspezifik, Wassereintrag etc.) als primäre Schadensursache zu sehen sind. Hinsichtlich dieser Unklarheit besteht dringender Forschungsbedarf.

## Experimenteller Teil

### Einführung

Die Durchführung der Labortests orientierte sich an den objektspezifischen Gegebenheiten. Dazu wurden Parameter ausgewählt, die für die Klärung der Schadensprozesse von Interesse waren. Die physikalischen Eigenschaften des Polymerfilms und des Putzmörtels und deren Wechselwirkung beeinflussen den Verlauf struktureller Degradationen während

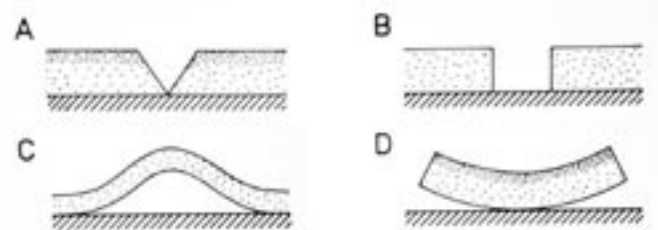


Abb. 11 Schadensformen nach Klopfer 1976, S.53.  
 A Keilförmiger Riss, bei Volumenkontraktion an der Oberfläche  
 B Klaffender Riss, bei schlechter Haftung  
 C Blasenbildung, bei Volumenvergrößerung  
 D Schüsselbildung, bei Volumenkontraktion

<sup>27</sup> Ebenda.

<sup>28</sup> Zurl 1998, S. 47.

<sup>29</sup> Klopfer 1976, S. 50.

<sup>30</sup> Dei: New Methodologies in Wall Painting Conservation, Referat am 21.03.2003 in Dresden.

<sup>31</sup> Petersen 1994, S. 135.

<sup>32</sup> Jägers, mündliche Mitteilung 2003.

<sup>33</sup> Zurl 1998, S. 56.

der Einwirkung exogener Einflüsse. Solche Einflüsse sind primär klimatische Faktoren, wie Feuchtigkeit und Temperatur. Zudem wirken leichtlösliche Salze durch ihre zyklische Kristallisation mechanischen Streß auf das Gefüge aus. Anhand definierter Probekörper erfolgte die Durchführung teils genormter Prüfverfahren, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Daher soll im Folgenden eine Auswahl relevanter bauphysikalischer Parameter kurz vorgestellt und im Bezug zur Fachliteratur diskutiert werden.

Fragestellung	Parameter	Methode
Veränderung der Wasserpermeabilität des porösen Gefüges durch Eintrag von Kunststoffen	Wasserpermeabilität	in Anlehnung an DIN EN 1062-3
Veränderung der Dampfdiffusion des porösen Gefüges durch Eintrag von Kunststoffen	Wasserdampfdiffusion	„wet Cup“-Methode in Anlehnung an DIN EN ISO 12572
Veränderung der Porengeometrie und sorptiver Prozesse	Sorptionsfeuchte und Sorptionsdehnung	nach Knöfel 1993
Veränderung der linearen Quelleigenschaften bei klimatischen Schwankungen	Wärmedehnung	Probekörper nach DIN 52 450 und nach Knöfel 1993
Eindringverhalten der Kunststoffe bei unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit der Prüfkörper (offen/ verdichtet)	Penetration	Anfärbung der Polymere, lichtmikroskopische Analyse am Querschliff
Schadensverlauf und Schadensgraduierung bei klimatischen Stresssituationen kunststoff-beschichteter und salzbelasteter Prüfkörper	-	künstliche Bewitterung, Feuchte/Temperatur-Wechsel nach Simon 2001 im Klimaschrank

**Tabelle 2.** Zusammenstellung der angewandten Prüfmethode und deren Fragestellungen.

### *Wesentliche Parameter*

Die *Wasserpermeabilität* beschreibt die Durchlässigkeit eines Materials gegenüber Wasser in flüssiger Form. Die Möglichkeit, Wasser kapillar aufzunehmen und wieder abzugeben, ist von entscheidender Wichtigkeit für den Feuchtehaushalt eines porösen Systems. Gerade hinsichtlich bauschädlicher Salze ist es von Bedeutung, inwiefern die zur Festigung eingesetzten Materialien diese Eigenschaft beeinflussen. Trotzdem ist das Thema in der Literatur nur relativ spärlich vertreten. Es finden sich kaum Zahlen, die zur Bewertung synthetischer Konservierungsmaterialien herangezogen werden könnten. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass der Dampfdiffusionsoffenheit wesentlich mehr Bedeutung entgegengebracht wird. Ausschließlich in steinkonservatorischer Literatur wird der Wasserpermeabilität ausreichend Interesse eingeräumt, jedoch oftmals nur bezüglich der Wirkung von Hydrophobierungsmaßnahmen.

Die *Wasserdampfdurchlässigkeit* (Wasserdampfdiffusion, Permeabilität) eines Baustoffs bezeichnet seine Fähigkeit, Wasser in gasförmiger Phase aufgrund der Gesetze der Diffusion zu transportieren.

Die Durchlässigkeit eines Polymers gegenüber Wasserdampf ist in erster Linie von seiner Wasserlöslichkeit bestimmt und wird somit als Lösungsdiffusion bezeichnet.<sup>34</sup> Polare Kunststoffe, wie z.B. Polyvinylalkohol, zeichnen sich durch eine erhöhte Permeabilität gegenüber Wasserdampf aus. In der Literatur ist man sich im Wesentlichen einig darüber, dass nach einer Behandlung mittels synthetischer Polymere die Dampfdurchlässigkeit eines Mörtels nicht wesentlich differiert. Diesen Sachverhalt bestätigen eine Reihe von Arbeiten,<sup>35</sup> bei denen ganz unterschiedliche Erzeugnisse überprüft wurden.

Die *Sorptionsfeuchte* (auch Sorptionsisotherme, Gleichgewichtsfeuchte) gibt Auskunft über die hygroskopischen Eigenschaften mineralischer Baustoffe. Darüber hinaus lassen sich Rückschlüsse auf die Beeinträchtigung der Porengeometrie durch filmbildende Substanzen ziehen, so z. B. darauf, inwieweit die Mikroporen verschlossen oder deren innere Oberfläche reduziert wird. Die Sorptionsfeuchte ist abhängig von materialimmanenten Eigenschaften, wie der Porengeometrie, der Porenverteilung und der Wechselwirkung zwischen Porenwänden und den Wassermolekülen sowie von Temperatur und Luftfeuchte.

Die Hauptmechanismen der Adsorption von Wasserdampf sind Kapillarkondensation und Hykroskopizität. Die Kapillarkondensation beginnt bei höheren Luftfeuchten (über 50 % relativer Feuchte) und wird durch feine Poren hoher Krümmung initiiert. Die Hykroskopi-

<sup>34</sup> De la Rie 1992, S. 66.

zität beschreibt die hydrophilen Eigenschaften eines Materials. Poröse Materialien streben ein hygrisches Gleichgewicht mit ihrer Umgebung an. Der sich bei einer bestimmten Temperatur und relativen Luftfeuchte einstellende Gehalt an Wasser wird als Gleichgewichtsfeuchte bezeichnet.

Angaben zur Wirkung synthetischer Polymere auf die Sorptionsfeuchte poröser Gefüge sind kaum erhältlich. Böttger<sup>37</sup> kommt zu dem Ergebnis, dass die Sorptionsfeuchten der getesteten Mörtel ohne Polymerzusätze am höchsten sind. Einerseits ist diese Reaktion auf die Verschließung der Porenräume und Unterbrechung von Kapillarporen zurückzuführen. Andererseits ist ein hydrophober Einfluß der Polymerzusätze zu vermuten.

Bei der *Sorptionsdehnung* (auch hygrische Dehnung, Dilatation) wird die Längenänderung eines Prüfkörpers infolge einer Feuchteänderung erfasst. Die Mechanismen, welche bei Wasseraufnahme zur Dilatation führen, wurden bei Möller<sup>38</sup> beschrieben. Einen wesentlichen Anteil am hygrischen Quellverhalten im Mörtel haben Tonminerale im Zuschlag.

Synthetische Polymere tendieren infolge ihrer Eigenschaft, z.T. erhebliche Mengen Wasser einzubinden, zu Quellerscheinungen bei Feuchteeinwirkung. Die Sorptionsdehnung erhöht sich nach Böttger bei der Zugabe von Kunststoffdispersionen zum Mörtel erheblich.<sup>39</sup>

Aus dem Bereich der Steinkonservierung stehen aufgrund der Erfahrungen mit Hydrophobierungsmitteln wiederum weitaus mehr Informationen zum Quellverhalten synthetischer Polymere in mineralischen Materialien zur Verfügung. Für Polymethylacrylate konnte eine Verdopplung der Quellwerte im Sandstein bei gleichzeitiger Reduktion der Wassersättigung auf ein Viertel gemessen werden.<sup>40</sup>

Die *Wärmedehnung* mineralischer Baustoffe scheint vorwiegend vom Quarzgehalt bestimmt zu sein. So wird der thermische Dehnungskoeffizient von der Art und dem Anteil des Zuschlags bestimmt.<sup>41</sup>

Eine spezielle Anwendung erfolgte bisher hauptsächlich im Bereich der Steinkonservierung zur Beurteilung synthetischer Polymere für die Hydrophobierung. Nach Wendler et al.<sup>42</sup> liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient von Kunststoffen um das zehnfache höher als der mineralischer Stoffe. Bei thermischer Beanspruchung kommt es zu Spannungen zwischen Polymerfilm und Untergrund, die bei geringer Eindringtiefe des Polymers zur Schalenbildung in oberflächennahen Bereichen führen. Eine solcher Schadensverlauf ist für mineralisch gebundene Mörtel ebenso vorstellbar und sollte anhand geeigneter Tests überprüft werden.

Böttger bestätigt den Zusammenhang zwischen Polymerzusatz und thermischer Dehnung: Diese "nimmt mit steigendem Kunststoffgehalt der Mörtel deutlich zu".<sup>43</sup>

Auf die Bedeutung der *Penetration* von Konsolidierungsmitteln wurde im Zusammenhang von Schadensphänomenen bereits eingegangen. Aufgrund der Viskosität verschiedener filmbildender Substanzen ergeben sich unterschiedliche Eindringtiefen. Grundsätzlich muss hierbei zwischen Dispersion und Lösung unterschieden werden. Die Viskosität einer Polymer-Dispersion wird neben dem Polymergehalt von der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und dem Gehalt an Stabilisatoren bestimmt. Sie ist im Vergleich zur Lösung nicht vom Molekulargewicht des Polymers abhängig. Trotz der Möglichkeit, die Viskosität der Produkte zu modifizieren, wird selbst bei niedrig dosierter Anwendung eine unzureichenden Penetration zu erwarten sein.

### *Künstliche Bewitterung*

Die künstliche Bewitterung des Probenmaterials erlaubt direkte Aussagen über die Wirkung und Beständigkeit von Konservierungsmaterialien bei Einwirkung extremer klimatischer Faktoren. Durch zyklische Variation von Temperatur und Feuchte in einem Bewitterungsprogramm werden Streßsituationen im Probenmaterial ausgelöst, die infolge mechanischer Spannungen zu Schäden führen. In der experimentellen Konservierungswissenschaft werden künstliche Bewitterungsmethoden bevorzugt herangezogen, da direkte Rückschlüsse auf die Schadensdynamik möglich sind und sich eventuell Parallelen zu objektspezifischen Phänomenen ergeben. Das Verhalten der Materialien bei Anwesenheit bauschädlicher Salze ist als Fragestellung für die Wandmalereikonservierung von wesentlicher Bedeutung. Dabei wird der Einfluß von Salzen auf das poröse System bei zyklischer Bewitterung erprobt.

35 Pinchin 2000; Bielefeld 2001; Heine 1995; Albers 2000; Niemeyer et al 1996.

36 Torraca et al.1986, S. 21.

37 Böttger 1997, S. 127.

38 Möller 1993.

39 Böttger 1997, S. 127.

40 Lindner 1997, S. 120.

41 Lindner 1997, S. 118.

42 Wendler et al. 1996, S. 55ff.

43 Böttger 1997, S. 126.

### *Auswahl der Kunstharze*

Die Auswertung der Dokumente und Quellen ergab relativ sichere Erkenntnisse über die 1967/68 bei der Restaurierung verwendeten Kunststoffprodukte. Da diese Erzeugnisse der osteuropäischen Kunststoffproduktion nicht mehr erhältlich waren, wurde anhand von Produktinformationen nach vergleichbaren Fabrikaten aus dem heute verfügbaren Angebot gesucht. In Tabelle 3 werden die in Quedlinburg eingebrachten Kunststoffe den für die Prüfverfahren ausgewählten Produkten gegenübergestellt. Bei der Auswahl stand die Anwendungsform (Dispersion oder Lösung) und die chemische Zusammensetzung an erster Stelle. Weitere wichtige Vergleichswerte waren die Teilchengröße der Dispersionen und der Hydrolysegrad des verwendeten Polyvinylalkohols (Tab. 3).

	<b>Restaurierung 1967/68</b>	<b>Testprodukte</b>
<b>K1</b>	<b>Polyvinylalkohol Schkopau 55/02</b>	<b>Mowiol 4-98</b>
Hersteller	VEB Chemische Werke Buna	Clariant GmbH, Frankfurt am Main
Form	Polyvinylalkohol, Granulat	Polyvinylalkohol, Granulat
Hydrolysegrad	98 Mol %	98,4 ± 0,4 Mol %
Referenz	Wagner 1999, Kapitel PVAl.	Sicherheitsdatenblatt Kremer Pigmente 2002, Hoechst 1996.
<b>K2</b>	<b>Polivinylacetat Schkopau DJ 501</b>	<b>Mowilith DMC 2</b>
Hersteller	VEB Chemische Werke Buna	Clariant GmbH, Frankfurt am Main
Form	wässrige PVAC-Dispersion	wässrige PVAC-Dispersion
chem. Charakteristik	Copolymerisat aus Vinylacetat und Maleinsäure als inneren Weichmacher	Copolymerisat auf Basis von Vinylacetat und Maleinsäure-din-butylester
Teilchendurchmesser	nicht bekannt	0,3 – 2,0 µm
Referenz	Riemann 1970, S. 28; hier im Verweis auf eine Firmendruckschrift des VEB Chemische Werke Buna, ohne Jahresangabe.	Hoechst, Technisches Merkblatt 1987.
<b>K3</b>	<b>Disapol M1-40</b>	<b>Plectol D 498</b>
Hersteller	VCHZ Synthetia Kolin (ČSSR)	PolymerLatex GmbH & Co. KG
Form	wässrige Acrylharz-Dispersion	wässrige Acrylharz-Dispersion
chem. Charakteristik	Homopolymerisat aus Methacrylsäureester und Dibutylfthalat (weichmacherhaltiges Produkt)	Copolymerisat aus Methacrylsäureester und Acrylsäurebutylester
Teilchendurchmesser	0,15 µm	0,15 µm
Referenz	Heidingsfeld 1983, S.217f.	Polymer Latex Produktinformation 1997.

Tabelle 3. Gegenüberstellung der in Quedlinburg 1967/68 bei der Konservierung und der als Testprodukte verwendeten Polymere.

### *Herstellung der Probekörper*

Das Probenmaterial sollte der Mörtelzusammensetzung des Gewölbeverputzes der Quedlinburger Krypta so weit wie möglich gleichen. Zur Anwendung kam ein fetter Kalkmörtel, der sich aus einem Raumteil (RT) Neuwegelebener Sand ungewaschen, einem RT Dittfurter Sand gewaschen und einem RT Sumpfkalk zusammensetzte. Dittfurter Sand zeichnet sich durch einen hohen Anteil schiefriger Gesteinsbruchstücke aus. Feinen und schluffigen Bestandteile sind im Neuwegelebener Sand in ausreichender Menge vorhanden. Die Problematik der leichtlöslichen Salze wurde in die Beprobung einbezogen. Dazu wurde Natriumchlorid als Salz mittlerer Gleichgewichtsfeuchte ausgewählt und dem Frischmörtel in einem Anteil von 2,0 Vol % beigegeben. Weiterhin floß die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Malerei in die Beprobung ein. Dazu wurden offenporige und geschlossene Oberflächen an den Prüfkörpern hergestellt. Beide Situationen fanden sich vor der Konservierung 1967 an der Gewölbemalerei.

Die Aushärtung der Probekörper mit CO<sub>2</sub>-Begasung erfolgte über einen Zeitraum von 38 Tagen bei hohen Luftfeuchten (relative Feuchte 75 bis 90 %) und ca. 20 °C.

Die Probekörper wurden nach der Bestimmung der Trockenmasse<sup>44</sup> mit einer 3 %igen<sup>45</sup> Lösung bzw. Dispersion der drei Produkte (K1, K2, K3) besprüht. Die Anzahl der Applikation unterschied sich in ein, drei und sechs Aufträge. Dabei erfolgte das Aufsprühen „naß in naß“ und wurde wiederholt, wenn die Flüssigkeit von den Poren aufgenommen war. Danach wurde erneut die Trockenmasse bestimmt, um den Eintrag an Feststoffgehalt des Polymers abschätzen zu können.

Die Prismen für die Bestimmung der Sorptionseigenschaften und der Wärmedehnung mussten anders behandelt werden, da die Prüfverfahren eine homogene Beschaffenheit der getesteten Materialien vorschreiben. Die Probekörper wurden nach Bestimmung der Trockenmasse für 15 min unter Vakuum mit einer 3 %igen Lösung bzw. Dispersion von K1, K2 und K3 getränkt. Der eingetragene Feststoffgehalt unterlag erkennbaren Differenzen, die in erster Linie auf das unterschiedliche Penetrationsverhalten der Produkte zurückzuführen war. Eine vollständige Durchdringung der Probekörper wurde nicht erreicht.

### *Durchführung der Prüfverfahren*

#### *Wasserpermeabilität*

Die Messung der Wasserpermeabilität erfolgte in Anlehnung an DIN EN 1062-3. Für die Prüfung wurden 59 Tage gelagerte Mörtelprismen (4 x 4 x 10 cm) auf einer der Stirnseiten mit einer 3 %igen Lösung bzw. Dispersion der Produkte K1, K2 und K3 dreifach besprüht. Zur Abdichtung der anderen Flächen wurden die Probekörper mit Parafin ummantelt. Nach einer Trocknung von drei Tagen erfolgte die Durchführung der Messungen. Dazu wurden die Prüfkörper mit der beschichteten Seite in ein auf 23° C temperiertes Wasserbad eingestellt (Füllhöhe ca. 1 cm). Aus dem Verlauf der Massezunahme wurde abschließend der w-Wert berechnet.

#### *Wasserdampfdurchlässigkeit*

Die Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 12572. Die 40 Tage gelagerten Probekörper wurden mit der beschichteten Oberfläche auf die offene Seite eines Prüfgefäßes aufgebracht. Das Gefäß enthielt eine gesättigte Lösung Kaliumnitrat, die im Inneren eine relative Feuchte von 94 % (bei 23° C) stabilisierte. Diese Anordnung wurde in einem Exikkatorschrank über einer gesättigten Lösung von Magnesiumnitrat (Relative Feuchte 53,5 %, Temperatur 23° C) gelagert, wobei der Diffusionsstrom durch periodische Wägung erfasst wurde.

Die Prüfung bei hoher Luftfeuchte („wet Cup“) wurde anderen Bedingungen der relativen Luftfeuchte vorgezogen, da sie den klimatischen Verhältnissen vor Ort entspricht. Die Poren des Probemörtels beginnen bei hoher Luftfeuchte, Wasser aufzunehmen. Dies erhöht den Transport flüssigen Wassers und reduziert den Dampftransport. Prüfungen in diesem Bereich ergeben Hinweise über den Flüssigwassertransport im Mörtel.<sup>46</sup>

#### *Sorptionsfeuchte und Sorptionsdehnung*

Die Durchführung der Messreihe erfolgte in Anlehnung an Knöfel.<sup>47</sup> Die Herstellung der Probekörper folgte der DIN 52 450, wobei 44 Tage gelagerte Mörtelprismen in der Größe 4 x 4 x 16 cm Verwendung fanden. Die Prüfkörper wurden zu Beginn bis zur Gleichgewichtsfeuchte bei 70° C getrocknet und anschließend über Silicagel auf 20 °C abgekühlt. Der danach bestimmte Wert wurde als Wert für 0 % relativer Feuchte für die Bestimmung der Sorptionsfeuchten sowie für die Ausgangslänge der Sorptionsdehnung angenommen. Die Sorptionsfeuchten und die Sorptionsdehnung wurden bei 20° C und folgenden relativen Luftfeuchten 33 %, 50 %, 75 %, 99 % im Klimaschrank bestimmt.<sup>48</sup>

Die Messung der Sorptionsdehnung erfolgte nach erreichter Ausgleichsfeuchte nach ca. vier bis fünf Tagen Lagerung und wurde mit einem Setzdehnungsmesser auf 0,001 mm genau erfasst.

44 Nach Knöfel 1993, S. 58.

45 Feststoffgehalt.

46 DIN EN ISO 15148, Hygrothermal performance of building materials and products – Determination of water adsorption coefficient by partial immersion.

47 Knöfel 1993, S. 68.

48 Die Messungen wurden im Baustofflabor, Institut für Tragwerke und Baustoffe der TU Dresden, durchgeführt.

## Wärmedehnung

Bei der Wärmedehnung wird die Längenänderung eines Prüfkörpers infolge der Änderung der Temperatur bestimmt. Das Prüfverfahren erfolgte nach der bei Knöfel<sup>49</sup> beschriebenen Vorgehensweise. Die verwendeten Probekörper (4 x 4 x 16 cm) waren bei Beginn der Messungen 45 Tage alt und mit den jeweiligen Kunststoffprodukten getränkt worden. Nach einer Vortrocknung bis Massekonstanz, bei 70° C, wurden die Probekörper stufenweise Temperaturen zwischen -20° C und +60° C ausgesetzt. Beginnend mit 60° C wurde zunächst das Schwinden überprüft, wobei die Messung bei folgenden Temperaturen stattfand: +60° C, +40° C, +20° C, ±0° C, -20° C. Die Messung der thermischen Dehnung erfolgte, beginnend bei -20° C, bei den gleichen Temperaturmarken in umgekehrter Reihenfolge. Um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Luftfeuchte auszuschließen, wurden die Probekörper während der Temperierung in Plastikfolie eingepackt. Die Messung der Längenänderung erfolgte außerhalb des Trocken- bzw. Klimaschranks an kurzzeitig entnommenen Prüfkörpern mit Hilfe eines Setzdehnungsmessers auf 0,001 mm genau.

## Penetration

Die Penetration eines Polymers ermöglicht Rückschlüsse über dessen Verteilung im porösen Gefüge und dessen Beeinträchtigung des Porensystems. Sie ist abhängig von der Viskosität und Polarität des Konsolidierungsmittels und vom Dampfdruck des Lösungs- bzw. Dispergiermittels.

Die 3 %igen Kunststoffprodukte K1, 2 und 3 wurden mittels Sprühflasche in drei Durchgängen auf die 40 Tage gelagerten Prüfkörper appliziert und zuvor 2 %ig mit einer Farbstofflösung (Sudan Blau B, 1 %ig in Ethanol) versehen. Nach einer Trocknung von sieben Tagen erfolgte die Einbettung der Proben unter Verwendung eines Epoxidharzes<sup>50</sup> mittlerer Viskosität und die Anfertigung von Querschliffen, die zur Beurteilung der Eindringtiefe lichtmikroskopisch untersucht wurden.

## Künstliche Bewitterung

Die 40 Tage alten Probekörper wurden nach dem von Simon<sup>51</sup> vorgestellten Belastungszyklus einer künstlichen Bewitterung im programmierbaren Klimaschrank unterzogen (Abb. 12).

- In einem 24stündigen Zyklus schwankt die Temperatur zwischen -20° und +30° C und die relative Luftfeuchte zwischen 35 und 100 %.
- Die Änderungen zwischen den Maximalwerten verlaufen in größtmöglicher Geschwindigkeit.
- Um die Kondensation an der Oberfläche zu fördern, wurden die Probekörper nach einer zweistündigen Vorkühlung bei -20° C für kurze Zeit bei 15° C einer gesättigten Wasserdampfatmosfera (100 % relativer Feuchte) ausgesetzt, bevor sie den eigentlichen Frostzyklus bei -15° C durchlaufen.

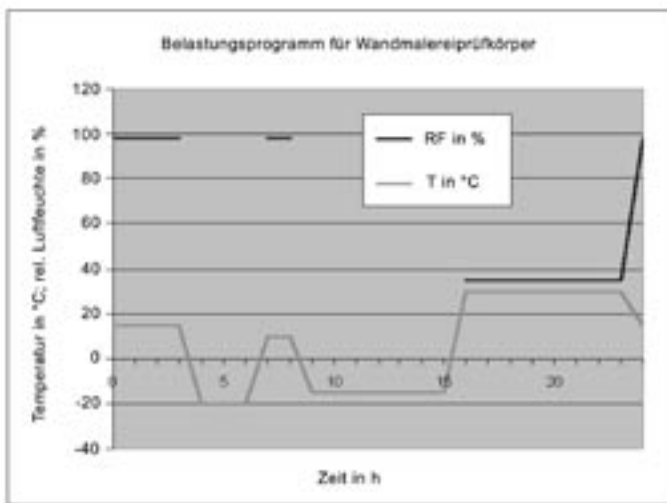


Abb. 12 Feuchte- und Temperaturverlauf des Belastungssystems nach Simon 2001, S.50.

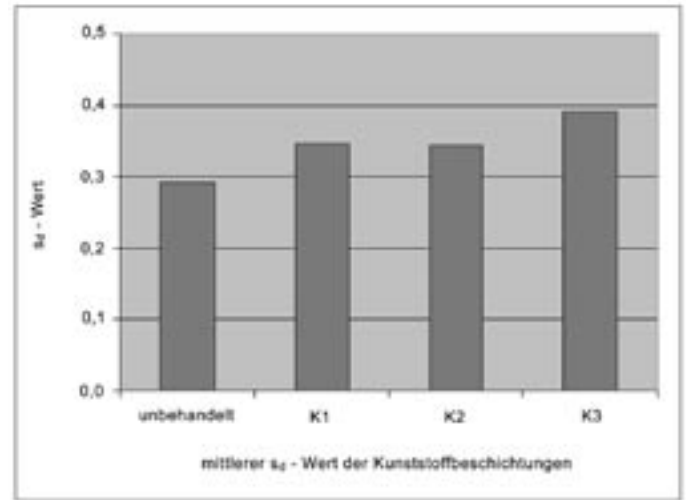
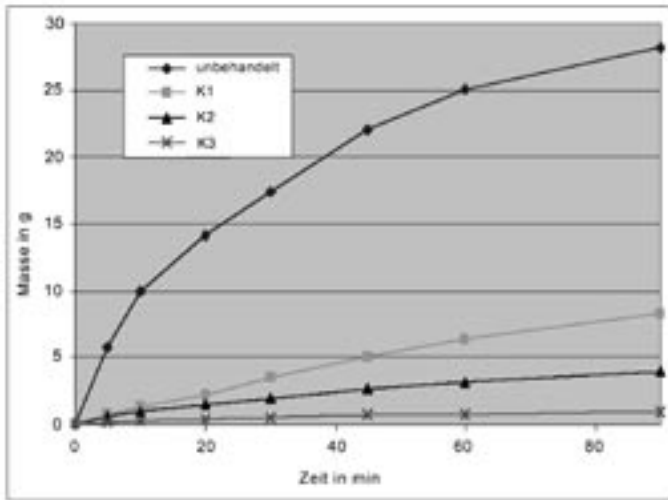
Der Vorteil dieses Profils gegenüber herkömmlichen Temperatur/Feuchte-Belastungsprogrammen ist, dass die Beanspruchung auf die äußere Oberfläche der Prüfkörper beschränkt bleibt. Da es sich um eine Überprüfung der zur Malschichtkonsolidierung verwendeten Substanzen handelt, ist eine tiefergehende Belastung unerwünscht.

Das Profil fördert somit die Kondensation von Feuchtigkeit an der Probenoberfläche und soll dort zu einer Anreicherung mikroskopischer Schäden führen. Die Probekörper wurden diesem Bewitterungsprogramm 45 Tage ausgesetzt und zwischenzeitlich auf ihren Zustand hin überprüft. Eine Schädigung einzelner Proben zeichnete sich erst nach ca. 30 Zyklen ab. Die Bewitterung erfolgte in einem Klimaschrank der Firma Weiss, Typ 222/21/149 des Institutes für Polymerforschung Dresden.

49 Knöfel 1997, S. 70.

50 Araldite 2020 A/B

51 Simon 2001, S. 49.



### Zusammenfassende Darstellung der Testergebnisse

Nach der Applikation und Trocknung der Polymere wurden Veränderungen, wie Glanz und Farbvertiefung, an den Probekörpern festgestellt. Diese waren abhängig von dem Polymergehalt auf der Oberfläche, der Offenporigkeit des Untergrundes und dem damit verbundenen Penetrationsvermögen der Kunststofflösung bzw. -dispersion.

Zunächst erfolgte die Bestimmung der *Wasserpermeabilität* der ausgewählten Kunststoffprodukte (Abb. 13). Im Vergleich zur unbehandelten Probe ergaben die 9 %igen Polymeraufstriche eine extrem verminderte Wasserdurchlässigkeit. Dabei ist innerhalb der w-Werte eine deutliche Abstufung zu erkennen, die von der Polarität des Polymers bestimmt zu sein scheint. Mowiol 4-98 (K1) zeichnet sich durch die höchste Permeabilität aus, gefolgt von Mowilith DMC 2 (K2) und Plextol D 498 (K3). Die starke Einschränkung der Wasserdurchlässigkeit durch die synthetischen Polymere wird bei der Interpretation schadensdynamischer Prozesse unbedingt zu berücksichtigen sein.

Anders als bei der Wasserpermeabilität zeigte sich bei der Messung der *Dampfdiffusion* eine geringe Beeinflussung durch die Polymerfilme. Lediglich eine leichte Erhöhung der s<sub>d</sub>-Werte konnte gegenüber der unbehandelten Probe bemerkt werden, wobei sich der Dampfdiffusionswiderstand der einzelnen Produkte kaum unterschied. Hinsichtlich der Einstufung nach DIN EN 1062-2 liegen alle Werte im Bereich mittlerer Dampfdurchlässigkeit (zwischen 0,14 und 1,4 m). Eine Einwirkung auf Schadprozesse durch Polymerfilme ist bezüglich dieser Größe somit nicht zu erwarten (Abb. 14).

Vermutlich konnten durch den überlagernden Prozeß der Karbonatisierung im Kern des Prüfkörpers bei der Messung der Sorptionsdehnung keinerlei schlüssige Ergebnisse erhalten werden.

Die *Sorptionsfeuchtegehalte* wurden durch die Wirkung der Polymere deutlich verringert. Eine Differenzierung der getesteten Produkte zeichnete sich besonders anhand der Werte bei 99 % relativer Feuchte ab (Abb. 15). Der steile Anstieg im letzten Teil der Kurven ist auf Kapillarkondensation bei hohen Luftfeuchten zurückzuführen. Hier erbrachte Plextol D 498 die geringsten Feuchtegehalte. Trotz der unbefriedigenden Eindringtiefe in die Probekörper zeigten die Werte eine deutliche Beeinflussung der Porengeometrie und den dadurch verringerten Feuchtegehalt im Mörtel. Es ist vorstellbar, dass es an der Grenzfläche mit Kunststoffen imprägnierter Zonen aufgrund dieser Eigenschaften zum Feuchtestau kommt, dass sich Salzlösungen aufkonzentrieren, um bei der Austrocknung des Mörtels in diesen Bereichen auszukristallisieren.

Durch den Einfluß der Polymere erhöht sich die *thermische Dehnung* der Probekörper um durchschnittlich 37%. Dabei konnte eine Abhängigkeit des Dehnungskoeffizienten vom Polymergehalt im Mörtel nachgewiesen werden (Abb. 16). Das Produkt Plextol D 498 zeigte die vergleichsweise größte Erhöhung der Wärmedehnung um über 50%. Dieses Ergebnis resultiert jedoch vor allem aus der guten Durchdringung und dem vergleichsweise höheren Polymergehalt im Probekörper. Die Erhöhung des Wärmedehnungskoeffizien-

Abb. 13 Wasseraufnahme in Abhängigkeit zur Zeit.

Abb. 14 Mittlerer s<sub>d</sub>-Wert (Wasserdampfdiffusionswiderstand) der 9%igen Kunststoffbeschichtungen, K1: Mowiol 4-98, K2: Mowilith DMC 2, K3: Plextol D 498.

Probe	w <sub>1</sub> in kg/(m <sup>2</sup> ·h <sup>0,5</sup> )
I (unbehandelt)	15,03
IK1 (Mowiol 4-98)	2,77
IK2 (Mowilith DMC2)	1,65
IK3 (Plextol D 498)	0,43

Tabelle 4. w-Werte der Probekörper.

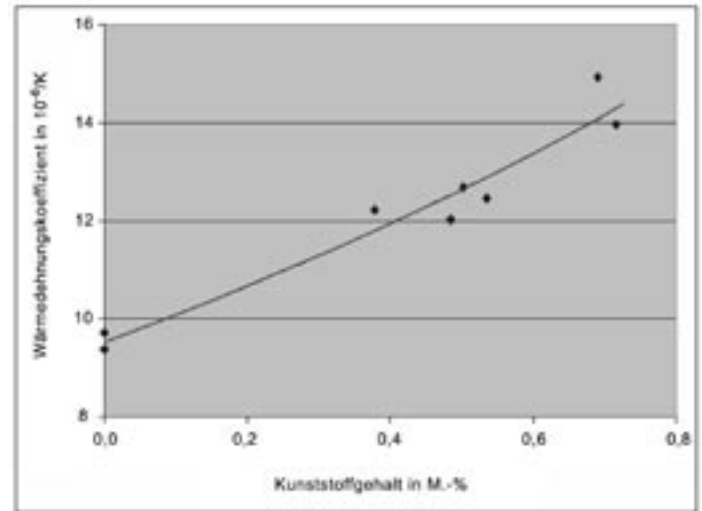
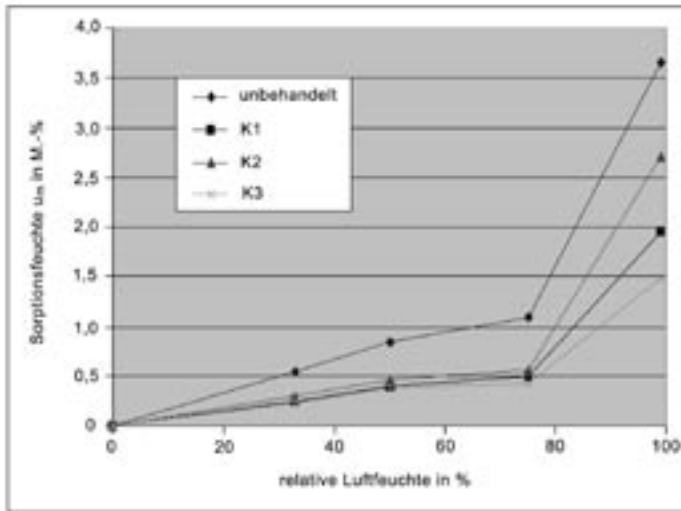


Abb. 15 Sorptionsfeuchtegehalte  $u_m$  der Probekörper in Abhängigkeit zur rel. Luftfeuchte.

Abb. 16 Korrelation zwischen Kunststoffgehalt und Wärmedehnungskoeffizienten, unabhängig von der Art des Polymers.

Proben	$\alpha_T$ in $10^{-6}/K$
I (unbehandelt)	9,5
IK1 (Mowiol 4-98)	12,6
IK2 (Mowilit DMC2)	12,1
IK3 (Plextol D 498)	14,4

Tabelle 5. Wärmedehnungskoeffizient  $\alpha_T$  als Mittelwert des gesamten getesteten Temperaturbereichs (-20° bis +60°C)

ten ist neben hygrischen Quellprozessen hinsichtlich der inhomogenen Verteilung eines synthetischen Konservierungsmittels im porösen Gefüge als Quelle oberflächenparalleler Spannungen einzustufen, die maßgeblich an der Ausbildung des Schadens beteiligt sind. Die *Penetration* der eingebrachten Kunststoffe wurde stark von der Beschaffenheit der Probenoberfläche beeinflusst. Bei den offenporigen Oberflächen ergaben sich erhebliche Unterschiede in der Eindringtiefe, welche von den Eigenschaften der getesteten Polymerlösungen bzw. -dispersionen bestimmt waren. Die geringste Penetration von höchstens 0,5 mm zeigte die PVAc-Dispersion Mowilith DMC 2. Mowiol 4-98 drang ca. 2,5 mm in das poröse Gefüge ein. Die beste Penetration zeigte Plextol D 498 mit einer Eindringtiefe zwischen 6 und 8 mm (Abb. 17-19). Abgesehen von den Werten des Plextols muss den synthetischen Polymeren im Allgemeinen jedoch eine unzureichende Penetration bescheinigt werden. Bereits verdichtete Oberflächen begünstigten die Ausbildung kompakter aufliegender Polymerfilme sowie Glanzbildung (Abb. 20). Die inhomogene Verteilung im Gefüge ist letztlich der Ausgangspunkt mechanischer Spannungen aufgrund differenter Schichtungen mit unterschiedlichen physikalischer Eigenschaften.

Die *künstliche Bewitterung* führte bei den salzbelasteten Prüfkörpern zu erheblichen Schäden. Dabei zeigten die Polymere eine deutliche Auswirkung auf die Ausprägung des Schadensbildes. Während die unbehandelte Probe durch die schädigende Wirkung des Salzes kleinteilige Absplitterungen zeigte, wiesen die mit den Polymeren besprühten Probekörper großflächige, deformierte Blasen auf, die teilweise geöffnet und mit verformten Reißflanken versehen waren. Die darunterliegende Mürbzone mit extrem gelockertem Gefüge war das Resultat zyklischer Kristallisation der Salze. Das hier entstandene Schadensbild zeigte deutliche Parallelen zu den an den Gewölbemalereien dokumentierten Phänomenen. Bereits die Applikation einer 3 %igen<sup>52</sup> Lösung bzw. Dispersion der getesteten Produkte bewirkte die Ausprägung des charakteristischen Schadensbildes. Das Produkt Mowiol 4-98 zeichnete sich durch ein erhöhtes Schadensausmaß aus. Hier waren die größten Verformungen, weit geöffnete Reißflanken und eine erheblich stärker ausgebildete Mürbzone, zu beobachten (Abb. 21). An den anderen Probekörpern (ohne Natriumchlorid) entstanden keine substantiellen Schäden.

### Interpretation der Ergebnisse

#### Schadensmechanismen

Die Ergebnisse, die sich aus der künstlichen Bewitterung der Probekörper ergaben, wurden im Folgenden anhand lichtmikroskopischer Untersuchungen analysiert und den Schadensbildern an den Quedlinburger Gewölbemalereien gegenübergestellt. Die Einbettung mit angefärbtem Gießharz erfolgte direkt am Probekörper. Dies gewährleistete eine zerstö-

52 Feststoffgehalt.

53 Rösch 1994, S. 111.

54 Hoechst 1996, S. E1.



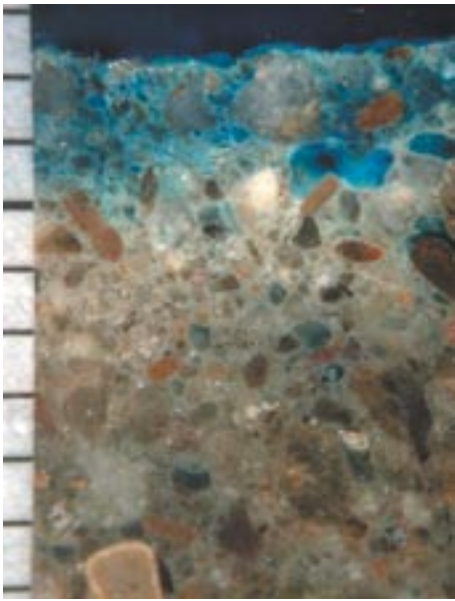


Abb. 17 Penetration von Mowiol 4-98 (K1) angefärbt, bei offenporiger Oberfläche.

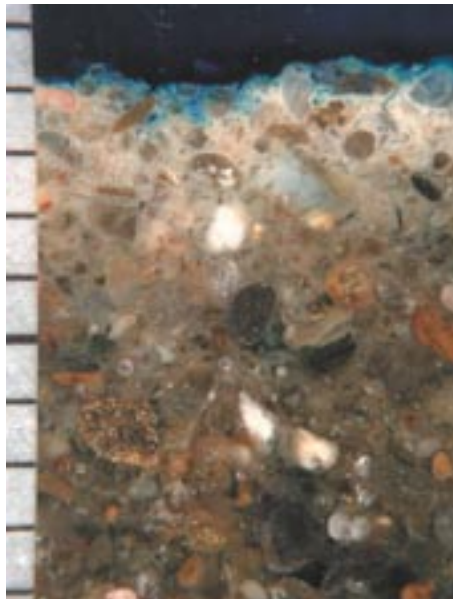


Abb. 18 Penetration von Mowilith DNC 2 (K2) angefärbt, bei offenporiger Oberfläche.

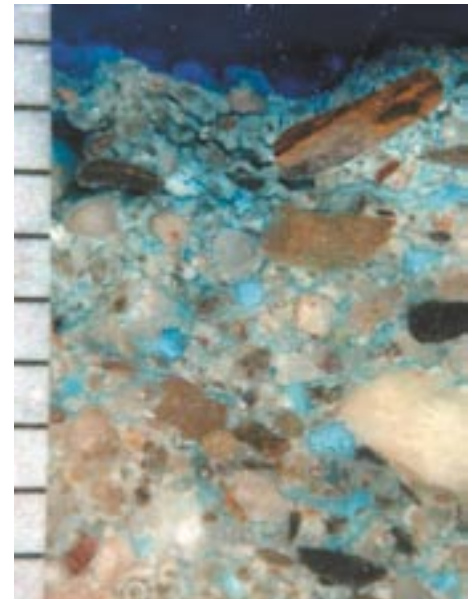


Abb. 19 Penetration von Plextol D 498 (K3) angefärbt, bei offenporiger Oberfläche.

rungsfreie Probenaufbereitung der fragilen Gefüge. Die blaue Färbung des Harzes ermöglichte eine Beurteilung der Porenzwischenräume.

#### Blasenbildung

Abbildung 24 zeigt den Dünnschliff der mit Mowiol 4-98 behandelten salzbelasteten Probe nach der künstlichen Bewitterung. Es zeichnet sich deutlich eine dünne Putzhaut ab, die sich räumlich vom darunter liegenden Gefüge entfernt hat. In der etwa 5 mm starken Mürbzone liegen die Körner größtenteils ohne jeglichen Zusammenhalt nebeneinander. Der Prozeß der dabei entstehenden Blasen bis hin zum Putzausbruch unterteilt sich in mehreren Stadien (Abb. 22):

Das *erste Stadium* umfasst eine Gefügeschädigung und wird durch die Wirkung kristallisierender Salze ausgelöst. Während der Austrocknung des Mörtels wandern Salzionen mit der Porenflüssigkeit Richtung Oberfläche und werden an der Verdunstungsebene des Wassers abgelagert. Die Polymere fungieren dabei als Sperre und behindern den Transport der Salzionen. Daraus resultiert eine Anreicherung von Salzen in den darunter liegenden Zonen. Die Kristallisation beginnt an den Schwachstellen des Gefüges, in kleinen Rissen und an den Kontaktstellen Zuschlagskorn/Bindemittel.<sup>53</sup> Die Salzkristalle treiben das Gefüge auseinander und bewirken vor allem an den Korngrenzen die Bildung feiner Risse. Durch zyklische Kristallisation kommt es zur Herausbildung einer salzaktiven Mürbzone. Leichtlösliche Salze wirken so als Initialzündler des Schadensprozesses (Abb. 23).

Die Sprengwirkung der Salze ist jedoch nur über geringe Distanzen vorstellbar. Der Dünnschliff zeigt kleine Salzkristalle an der einstigen Kontaktstelle zwischen Korn und Matrix. Die hier entstandene Distanz zur oberen Putzhaut, die letztlich zur Ausbildung einer Blase führt, wird durch andere Faktoren initiiert (Abb. 24).

Das *zweite Stadium* umfasst die Ausbildung blasenförmiger Deformationen der aufliegenden Putzhaut durch die Wirkung thermischer und hygrischer Dehnungsprozesse. Die Dimension dieser Putzhaut wird insbesondere durch die Eindringtiefe des Polymers bestimmt. Aufgrund der hohen Penetration von Plextol D 498 zeigten die damit behandelten Probekörper eine stärker ausgebildete Blasenhaut.

Die Einwirkung von Temperatur und Feuchtigkeit führt aufgrund der nachweislich veränderten Dehnungskoeffizienten kunststoffimprägnierter Zonen zu Spannungen im Gefüge. Eine Volumenvergrößerung ist für die Ausbildung blasiger Aufwölbungen verantwortlich. Vermutlich sind die starken Deformationen bei den mit Mowiol 4-98 behandelten Probekörpern aus der erhöhten Hygroskopizität des Polymers zu erklären. Laut Hersteller<sup>54</sup> kann



Abb. 20 Keinerlei Penetration des angefärbten Polymers (Plextol D498) bei verdichteter Oberfläche, Mörtel mit Kalktünche und Farbschicht.



Abb. 21 Salzbelastete Probekörper (NaCl) nach der künstlichen Bewitterung, mit Steiflicht von rechts (der Zeiger am Schlagschattenlineal hat eine Höhe von 2 cm).

das Produkt bei 100 % relativer Feuchte bis zu 15 % Wasser aufnehmen und ist somit bei Veränderung der Luftfeuchte extremen Volumenschwankungen unterworfen.

Kontraktion führt im *dritten Stadium* zur Ausbildung von Rissen in der Blasenhaut. Zyklische Schwankungen von Temperatur und Luftfeuchte verursachen dabei hydrothermische Bewegungen des Materials, die zur Verformung von Rißflanken und der Blasenhaut führen (Abb. 25).

Als *letztes Stadium* im Schadensprozeß steht der Abbruch der deformierten Scholle und der damit einhergehende Substanzverlust. Die Bildung sandender Fehlstellen ergibt sich aus dem Verlust des gelockerten Materials der Mürbzone.

Für das Phänomen der Blasenbildung, wie es als ausgeprägte Schadensform in den Bildzonen oberhalb der Kämpfer in Quedlinburg zu beobachten ist, konnte anhand der künstlichen Bewitterungstests ein eindeutiger Zusammenhang mit den 1967/68 eingebrachten Kunststoffen belegt werden. Neben den bauschädlichen Salzen und klimatischen Faktoren sind es vor allem die filmbildenden Polymere, die eine Steigerung der Schadensausbildung bewirkten. Dem gegenüber stehen die kleinteiligen Absplitterungen der leicht sandenden Oberfläche der unbehandelten Probe. Das offenporige Gefüge ermöglichte einen Transport schädlicher Salzionen bis an die Oberfläche. Hier kam es durch die Salzkristallisation zu kleinteiligen, auf das Einzelkorn bezogenen Ausbrüchen, die jedoch im Vergleich zu den starken Mürbzonen der polymerbehandelten Probekörper in keinem Verhältnis stehen.

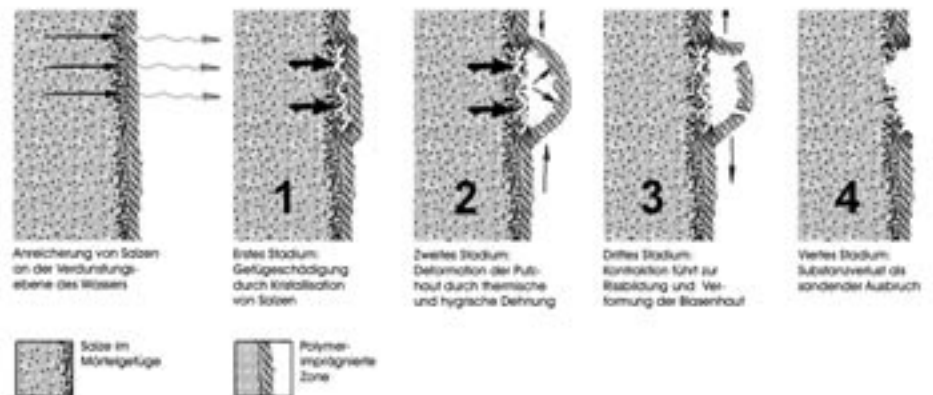
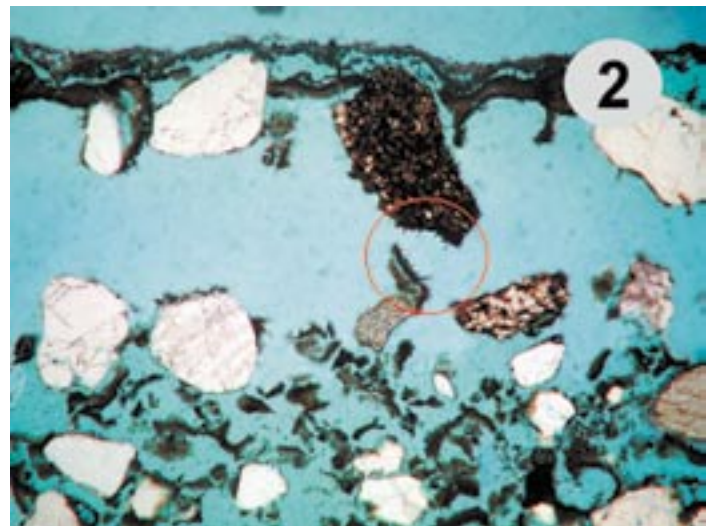
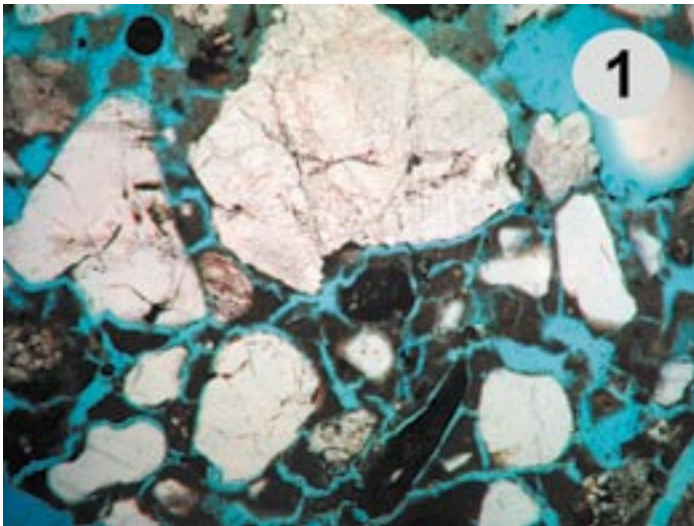


Abb. 22 Schadensmechanismus der Blasenbildung.



Vor Beginn der Restaurierungskampagne 1967/68 waren pudernde und vereinzelt auch sandende Bereiche die häufigsten Schadensphänomene an den Gewölbemalereien. Solche Schadensbilder sind aufgrund der eingetragenen synthetischen Polymere heute nicht mehr zu beobachten. Der Vergleich macht deutlich, dass die angewandten Konservierungsmaterialien auf lange Sicht eine Veränderung der Schadensmechanismen bewirkten, die zur Lagentrennung führten.

#### *Aufrollende Malschichten*

Aufrollende Malschichten konnten als Schadensform an den Prüfkörpern nicht beobachtet werden. Dies ist in erster Linie dadurch begründet, dass es sich um ein Phänomen handelt, das unter anderem auf Degradationsprozesse, insbesondere auf Versprödung der Polymere zurückzuführen ist. Zusätzlich ist jedoch ein Zusammenhang zu thermischen und hygri-schen Dehnungsprozessen zu sehen. Aufgrund starker Scherspannungen und Schrumpfung der Kunststofffilme kommt es zum Abreißen und Aufrollen der oberen Schicht. Dieses Phänomen ist vor allem im Bereich schlecht penetrierter, aufliegender Filme (z.B. Läufer) zu beobachten und spielt in Bezug auf die Gewölbemalereien eine eher untergeordnete Rolle.

#### *Zusammenfassung und Schlußfolgerung*

Am Beispiel der Quedlinburger Gewölbemalereien konnte ein Zusammenhang zwischen auftretenden spezifischen Schäden und den 1967/68 eingebrachten Kunststoffen eindeutig nachgewiesen werden. Die Schadensprozesse leiten sich dabei einerseits aus den nicht kompatiblen physikalischen Eigenschaften mineralischer Gefüge und der eingebrachten Substanzen ab. Andererseits werden durch den Porenverschluß synthetischer Kunststofffilme der Feuchttransport und die damit verbundenen sorptiven Prozesse erheblich eingeschränkt. Eine graduelle Steigerung des Schadensausmaßes konnte vor allem mit der Wirkung leichtlöslicher Salze in Verbindung gebracht werden. Zusätzlich ist durch die angewandten Konservierungsmaterialien eine Veränderung der Schadensmechanismen zu konstatieren, die zur Ausbildung ausgeprägter blasiger Abhebungen führt. Die hygroskopischen Eigenschaften synthetischer Polymere werfen hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit leichtlöslichen Salzen einige Fragen auf. Hier sind vor allem die gravierenden Schäden durch den getesteten Polyvinylalkohol (Mowiol 4-98) an den Probekörpern hervorzuheben. Ob die gesteigerte Affinität des Polymers zu Wasser

*Abb. 23* Dünnschliff im linear polarisierten Durchlicht, Bildbreite ca.4 mm, salzbelasteter Probekörper (NaCl), Mowiol 4-98, nach der künstlichen Bewitterung, Rissbildung an den Korngrenzen.

*Abb. 24* Dünnschliff im linear polarisierten Durchlicht, Bildbreite ca. 5 mm, salzbelasteter Probekörper (NaCl), Mowiol 4-98, nach der künstlichen Bewitterung, lagige Schichtentrennung im Gefüge, Ausbildung von Salzwhiskern an den Korngrenzen.

*Abb. 25* Dünnschliff im linear polarisierten Durchlicht, Bildbreite ca.4 mm, salzbelasteter Probekörper (NaCl), Mowiol 4-98, nach der künstlichen Bewitterung, Rissbildung in der oberen Putzhaut.



eine potentielle Verstärkung der Schäden durch bauschädliche Salze bewirkt, konnte an dieser Stelle nicht ausreichend geklärt werden.

Neben der gravierenden substantiellen Schädigung von Wandmalereien gibt das mittelfristige Alterungsverhalten synthetischer Polymere Anlaß zur Beunruhigung. Es ist oftmals die Ursache ästhetischer Beeinträchtigungen und birgt durch die Veränderung der Materialeigenschaften und auftretende Scherspannungen auch eine Gefährdung der oberen Malschicht. Problematisch ist zudem die fehlende Resistenz der Kunststoffe gegenüber mikrobiologischer Zersetzung, die zu einer gesteigerten Besiedlung von Wandmalereien durch schädigende Organismen führt.

Aus der Zusammenschau wirkender Prozesse ergibt sich ein alarmierendes Bild der Gefährdung, dessen Ausmaß aufgrund der fortschreitenden Entwicklung nur schwer abzuschätzen ist und ein sofortiges Handeln verlangt. Als konservatorische Lösung dieser Problematik ist eine Reduzierung eingebrachter Kunststoffe als oberstes Ziel zu sehen, wobei die Wiederherstellung der porösen Eigenschaften des mineralischen Gefüges von besonderer Bedeutung ist.

Weiterhin wird eine Erfassung und Beobachtung von Objekten ähnlicher Problematik angeraten. Bei einer Vielzahl von Objekten in Sachsen-Anhalt erfolgte seit den 60er Jahren nachweislich eine Konservierung mittels Kunststoffprodukten. Hier ist auf lange Sicht mit einer vermehrten Schädigung der Substanz in Abhängigkeit der jeweiligen klimatischen Situation zu rechnen, deren Folgen allein durch rechtzeitiges präventives Handeln aufgehalten werden können.

### *Danksagung*

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. Leiter, HfBK Dresden, der nicht nur die Anregung zu dieser Arbeit gab, sondern sie auch fachlich betreute und mir bei der Veröffentlichung hilfreich zur Seite stand. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Herm, HfBK Dresden, für die kritische Durchsicht der Manuskripte außerordentlich danken. Weiterhin danke ich Frau Prof. Dr. E. Jägers, FH Köln, für die schnelle und zuverlässige Bearbeitung von Probenmaterial und ihre vielseitigen Anmerkungen zur Arbeit. Für die unzähligen Diskussionen und hilfreichen Anregungen möchte ich Herrn R. Lenz, Ass. HfBK Dresden, besonderen Dank aussprechen. Ferner danke ich Herrn Dr. T. Danzl, LfD Sachsen-Anhalt, Leiter der Abt. Restaurierung, für die Bereitstellung von Archivalien und eigenen Skripten zur Restaurierungsgeschichte des Landes sowie Prof. R. Möller für dessen Informationen hinsichtlich des Produktes "Disapol". Herrn K. Riemann danke ich für die freundlichen und bereitwilligen Auskünfte bezüglich der Restaurierungskampagne des Institutes für Denkmalpflege, Halle, 1967/68 an den Gewölbemalereien in Quedlinburg. Weiterhin sei den Mitarbeitern des Baustofflabors, Institut für Tragwerke und Baustoffe der TU Dresden (Herr Hempel), sowie des Institutes für Polymerforschung Dresden e.V. (Herr Kretschmar) für deren freundliche Betreuung der Prüfverfahren und Bereitstellung instrumenteller Geräte gedankt.

### *Zusammenfassung*

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem konservatorischen Einsatz synthetischer Polymere an Wandmalereien in den 1960er Jahren. Am Beispiel der Quedlinburger Gewölbemalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius wurde der Einfluss eingebrachter Kunststoffe einer Restaurierung vor 35 Jahren untersucht. Dabei war die Klärung schadensdynamischer Prozesse von besonderer Bedeutung und konzentrierte sich auf die Wirkung der nachweislich eingetragenen Polymere Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Acrylharz.

An ausgewählten vergleichbaren Produkten (Mowiol 4-98, Mowilith DMC 2 und Plextol D 498) wurden verschiedene Prüfungen durchgeführt, um die Wirkung synthetischer Polymere auf das poröse mineralische Gefüge zu testen. Neben einem mittelfristigen Langzeitverhalten konnte dabei eine graduelle Steigerung des Schadensausmaßes beobachtet werden.

### *Abstract*

The topic of the following paper is the use of synthetic polymers for conserving mural paintings in the 1960ies. The influence of applied polymers was investigated on a 35-years-old restoration work of the paintings in the vault of the crypt of the church St. Servatius in Quedlinburg. The main focus was on the analysis of the damage processes caused by the applied polymers polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate and acrylic resin.

Different examining methods were carried out with a selection of comparable products (Mowiol 4-98, Mowilith DMC 2 and Plextol D 498) to test the effects of synthetic polymers on porous mineral structures. Along with a medium-term durability, a gradual increase of the damage extent was discovered over time.

## Literatur

- ALBERS, M., Untersuchungen zum Einfluss des Acrylharzüberzuges einer früheren Restaurierung am Tempel Angkor Wat, Kambodscha, auf die Gesteinsparameter und Möglichkeiten zu dessen Abnahme, Dipl. FH Köln 2000.
- BIELEFELD, T., Untersuchung ausgewählter Kunstharze zur Festigung und Fixierung unterschiedlich erhaltener Malschichten und ihres Kalksteinträgers, Diplomarbeit an der FH Hildesheim 2001.
- BÖTTGER, K. G., Mörtel für die Erhaltung historischer Kalkputze: Haftmörtel, Hinterfüllmörtel und Kalkputze, Diss. Uni. Weimar 1997.
- CHVATAL, T., "Zum Hydrophobieren von Steinmaterial, Referat mit Diskussion, gehalten auf der 10. Arbeitstagung der ATM in Mannheim 1974". In: Arbeitsblätter für Restauratoren 1976, Heft 1, S.64-82.
- DE LA RIE, R. E., "Stability and Function of Coatings used in Conservation" In: *Polymers in conservation*, edited by Allen, N.S.; Edge, M.; Horie, C.V.: 1992, Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992.
- DE WITTE, E., "Polyvinyl Alcohol, some theoretical and practical Informations for Restorers" In: *Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique*, 16, 1976/77, S. 120-129.
- DEMUS, O., Romanische Wandmalerei, München 1968.
- EMMENEGGER, O./ PURSCHE, J./ MÖLLER, R., "Die alte Kirche in Idensen - Maltechnik und Schadensbilder der Wandmalerei". In: Forschungsprojekt Wandmalerei-Schäden (BMFT), Arbeitshefte der Denkmalpflege in Niedersachsen 11, Hannover 1994.
- FELLER, R. L., Accelerated Aging, Getty Institute, Research in Conservation, Bd.4, 1994.
- HEIDINGSFELD, V./ ŠMEJKALOVÁ, Z., "Zepevnování omítky disperzemi a roztoky polymeru II. Merenti hloubky penetrance" In: *Polymery - chemie, vlastnosti a zpracování*, Praha 1983.
- HEINE, S., Untersuchungen zum Problem der Festigung wasserglasgeschädigter Wandmalerei mit Acrylharz Paraloid B72, Dipl. FH Köln 1995.
- HOECHST, FIRMENSCHRIFT, Mowiol, Polyvinylalkohol 1996 Frankfurt am Main.
- HORIE, C. V., *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*, Oxford 1987.
- HUMMEL, H. D., Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse, 3. Aufl., Band 1: Definierte Polymere, 1991. Band 2: Technische Polymere: Kunststoffe, Fasern, Kautschuk, Harze, 1984/88. Band 3: Zusatzstoffe, Pigmente, Hilfsstoffe, München, Wien 1981.
- KLOPPER, H., *Anstrichschäden*, Wiesbaden, Berlin 1976.
- KNÖFEL, D./ SCHUBERT, P., *Handbuch Mörtel und Steingergängungsstoffe in der Denkmalpflege*, Sonderheft der BMFT-Verbundforschung zur Denkmalpflege, Berlin 1993.
- KOLLER, J./ BAUMER, U., "Kunstharzfirmisse - Teil II: Mechanische Eigenschaften, Alterungsverhalten und Löslichkeit von polymeren Kunstharzfirmissen". In *Restaura* 8/2000, S. 616.
- KUGLER, F./ RANKE, K., Beschreibung und Geschichte der Schloßkirche zu Quedlinburg und der in ihr vorhandenen Altertümer nebst Nachrichten über die St. Wipertikirche bei Quedlinburg, Die Kirche zu Kloster Grönigen, die Schloßkirche zu Gernrode, die Kirchen zu Frose, Drübeck, Huyseburg, Conradsburg etc., Berlin 1838.
- LEOPOLD, G./ FLEMMING, J., *Die Stiftskirche und die Wipertikirche in Quedlinburg (Das christliche Denkmal 37/37A)*, Berlin 1988.
- LINDNER, O., Die Änderung der hygrischen Dehnung und anderer physiko-mechanischer Parameter am Beispiel ausgewählter tonmineralhaltiger Sandsteine nach der Behandlung mit unterschiedlichen Konservierungsmitteln, Dipl. FH Köln 1996.
- MÖLLER, U., Thermo-hygrische Formänderung und Eigenspannung von natürlichen und künstlichen Mauersteinen, Diss. Uni. Stuttgart 1993.
- MOWILITH-HANDBUCH, [Hrsg.: Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt (Main), Verkauf Lackrohstoffe], 4. vollkommen überarb. Aufl., Frankfurt (Main), 1969.
- NIEMEYER, R./ STADLBAUER, E., "Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Wandoberflächen im Innenraum der Stiftskirche Königslutter". In: Braunschweiger Vereinigte Klöster, Institut für Denkmalpflege (Hrsg.), *Der Kaiserdom in Königslutter*, Hannover 1996, S. 54f.
- PETERSEN, K., "Überlegungen zur Auswirkung restauratorischer Maßnahmen auf die mikrobielle Besiedlung von Wandmalereien". In: Forschungsprojekt Wandmalereischäden, Hannover 1994.
- PINCHIN, S. E., *An investigation of the influence of wax and Paraloid B72 on the sorption and water vapour transmission of painted lime plaster*, Diss. 2000, Courtauld Institute of Art, London 2000.
- RIEMANN, K./ MATERNA, H., *Beiträge zur Anwendung von Kunststoffen in der Restaurierungs- und Konservierungspraxis*, Referate zur Tagung der Arbeitsgruppe Restauratoren im VBK- DDR am 16. 10. 1969 in Görlitz, hrsg. vom Institut für Denkmalpflege in der DDR, Halle 1970.
- RIEMANN, K., "Untersuchungen zur Technik und Farbigkeit mittelalterlicher Malerei und Stuck". In: *Denkmale in Sachsen-Anhalt*, Weimar 1983.
- RIEMANN, K., "Wandmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius". In: *Restaurierte Kunstwerke in der DDR*, Ausstellungskatalog, Altes Museum Berlin, Berlin 1980, S. 224-226.
- RÖSCH, H./ SCHWARZ, H. J., "Mineralogische und anorganisch-chemische Untersuchungen zur Klärung der Schadensursachen an romanischen Wandmalereien". In: Forschungsprojekt Wandmalerei-Schäden, Hannover 1994, S.104-113.
- SCHRAMM, H. P./ HERING, B., *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*, Stuttgart 1995.
- SCHWARZ, O., *Kunststoffkunde*, Würzburg 1992.
- SIMON, S., "Die Evaluierung von Produkten und Verfahren zur Wandmalereikonservierung als konservierungswissenschaftliche Fragestellung". In: *Konservierung von Wandmalerei*, Arbeitshefte des Bayerischen LfD, München 2001.

- TIMÁR-BALÁZSY, A., "Synthetische Doublierstoffe in der Textilkonservierung". In: Restauratorenblätter 12, 1991, S. 95 -113.
- TORRACA, G., Poröse Baustoffe, Eine Materialkunde für die Denkmalpflege, Wien 1986.
- VOIGTLÄNDER, K., Die Stiftskirche St. Servatii zu Quedlinburg. Geschichte ihrer Restaurierung und Ausstattung, Berlin 1989.
- WAGNER, L., Kunststoffe in der DDR, Seminararbeit an der HfBK Dresden, Dresden 2000.
- WENDLER, E./ LOTZMANN, S./ SCHWAMBOER, B., "Quell- und Schwindverhalten als Wirksamkeitskriterium zur Beurteilung von Steinschutzstoffen" In: Sneathlage (Hrsg.); Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Bd. 6, Stuttgart 1996.
- ZURL, A., Konservierung von Wandmalerei mit Kunsthärzen unter besonderer Berücksichtigung des Produktes Paraloid B 72. Untersuchung, Verhalten und Wirksamkeit, Dipl. FH Köln 1999.