

Martin Lehmann

## Möglichkeiten der Reduzierung schädigender Kunststoffe auf Wandmalereien

### Einleitung

Die Ergebnisse zurückliegender Forschungen<sup>1</sup> konnten zeigen, 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 unterschiedlichen 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 spezifischen Klimafaktoren und der Beschaffenheit des Baukörpers ergeben sich unterschiedliche Schadensabläufe, die bei fortschreitender Dynamik ein Eingreifen erforderlich machen. Die Problematik der Reduzierung eingebrachter Kunststoffe gewinnt heute durch die Vielzahl der betroffenen Objekte an Aktualität, so dass es einer umfassenden Zusammenstellung und Bewertung bisheriger Verfahren und möglicher Materialien bedarf. Diese erleichtert im Umgang mit gefährdeten Wandmalereien eine individuelle und objektorientierte Auswahl bestimmter Behandlungsmöglichkeiten.

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 während der konservatorischen Bearbeitung an den romanischen Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg entwickelte 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. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der an den Außenwandmalereien der Kirche St. Nikolai in Jena-Lichtenhain erprobten Verfahren vorgestellt.

### 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 Filmes auf der Oberfläche (Abb. 1).



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

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 erhöhte *Lichtreflexion* verantwortlich. Das Phänomen ist auf eine geringe Penetration des Festigungsmittels zurückzuführen. Durch unterschiedliche Saugfähigkeit des Untergrundes kann es zur Ausbildung partieller Glanzmuster kommen (Abb. 2). Die Ursache eines eher flächig ausgeprägten Glanzbildes liegt in einer hohen Polymerkonzentration an der Oberfläche.



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

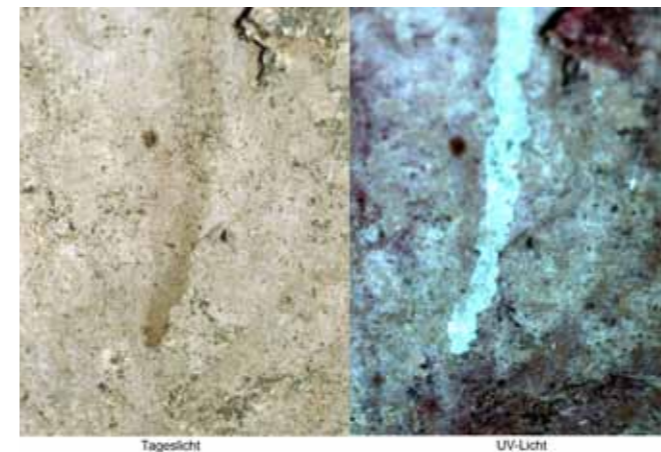


Abb. 3: Verbräunter Kunststofffläuer an den Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg, Bildbreite ca. 6 cm

*Vergilbungen und Verbräunungen* der Maleroberfläche sind auf die Verfärbung des aufliegenden Polymerfilms zurückzuführen und können vor allem an Kunststofffläuern 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<sup>3</sup>. Diese Reaktionen wurden in Abhängigkeit vom Hydrolysegrad auch für das Polymer Polyvinylalkohol nachgewiesen<sup>4</sup>. Zudem ist besonders PVAL bei Einwirkung von UV-Strahlung der Photooxidation 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 bewirken bei Abwesenheit von Sauerstoff vor allem bei den Acrylharzen und Polyvinylacetat eine Versprödung und Vergilbung und führen zur Bildung unlöslicher 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



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

Abbauprozessen und Biodegradation entstehenden Stoffe, insbesondere organische Säuren, können chemisch mit Umgebungsmaterialien reagieren. Die Umwandlung von Calciumcarbonat in schwer lösliche Calciumcarboxylate ist eine mögliche 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 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 von 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 hygri-schen Eigenschaften zu einer Steigerung von Dehn-, Quell-, und Schwindprozessen, die im Verlauf zyklischer Klimaschwankungen strukturelle Schäden verursachen und Deformationen hervorrufen.

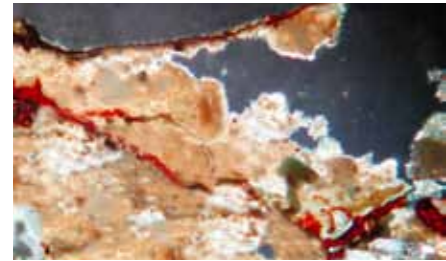


Abb. 5: Lichtmikroskopische Untersuchung am Dünnschliff, linear polarisiert, Anfärbung mit Iod-Kaliumiodidlösung, Scherkraft eines aufliegenden Polymerfilms (rot), Bildbreite ca. 3,5 mm

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.

#### 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 Lösetest 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.

Tabelle 1: Löslichkeitsparameter ausgewählter Kunstharze, Banik 1984, S.89,\* Lorenz 1998, S. 92, fd van der Waals'sche Kräfte, fp Dipol- Dipol- Wechselwirkungen, fh Wasserstoffbrückenbindungen.

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

#### 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. Einge-tragene Kunststofflösungen oder -dispersionen penetrieren unterschiedlich gut, lagern sich an den Wänden der Kapillarporen an und bilden einen Film aus (Abb. 6).

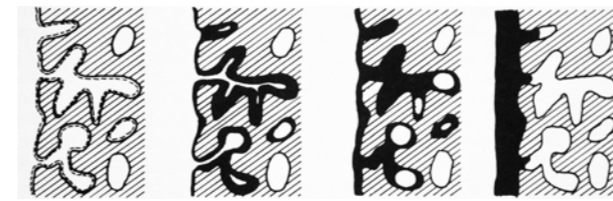


Abb. 6: Filmbildung im porösen Gefüge bei unterschiedlicher Penetration des Festigungsmittels

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 PMMA aus Keramikproben zeigten, dass eine vollständige Entfernung des Kunstharzes auch bei mehrstündigem Einlegen der Proben in Aceton nicht erfolgte.<sup>18</sup> Der Erfolg einer Behandlung zur Reduzierung eingebrachter Kunststoffe wird insbesondere durch ihre Lage im porösen Gefüge bestimmt. Aufliegende Filme lassen sich einfacher mobilisieren 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.

#### Bekannte Techniken und Materialien zur Reduzierung von Kunststoffen in porösen mineralischen Gefügen

##### Lösemitteltampon, Wattebausch, Wattestäbchen

Die Verwendung von Lösemitteltamppons ist eine der gebräuchlichsten Techniken zur Reduzierung eingebrachter Substanzen. Der um ein Holzstäbchen gewickelte und in Lösemittel getauchte Wattebausch wird reibend über die Oberfläche bewegt oder auf dieser abgerollt. Dabei wird Lösemittel appliziert und gleichzeitig gelöste Bestandteile abgenommen.

Die Technik ermöglicht eine selektive Anwendung im kleinen Bereich. Ein homogener Reduzierungsgrad kann jedoch nur schwer erreicht werden und hängt u.a. von der Fertigkeit des Bearbeiters ab. Ein erheblicher Nachteil des Verfahrens liegt in der hohen mechanischen Beanspruchung der Oberfläche, die durch die Reinigung über Japanpapier zwar verringert aber nicht ausgeschlossen werden kann. Die unkontrollierte Penetration des Lösemittels führt zum Einschweben gelöster Bestandteile in das poröse Gefüge. Das Resultat ist eine Reduzierung der Kunststoffe an der Oberfläche und eine Anreicherung in tieferen Schichten.

Die Anwendung von Lösemitteltamppons eignet sich für die Erprobung verschiedener Lösemittel im Rahmen der Testphase, ist jedoch bei einer flächigen Reduzierung als ineffektiv einzustufen.

##### Lösemittelgele und -pasten

Viele der zur Verfügung stehenden Gele und Pasten sind nur in Kombination mit Wasser und hochpolaren Lösemitteln anzuwenden und deshalb nur bedingt geeignet. Dies betrifft die Gruppe feindisperser Tonminerale (Bentonite, Attapulgit, Sepiolith, Kaoline) und Methylcelluloseether (Tylosen, Methocel). Von Interesse sind hingegen Trägersubstanzen, die in organischen Lösemitteln unterschiedlicher Polarität quellfähig sind. Dies betrifft aus der Gruppe der Celluloseether

die Hydroxypropylcellulosen (Klucel) und Ethylcellulosen. Zusätzlich eignen sich Polyacrylsäuren (Carbopol, Carbogel) und synthetische Schichtsilikate (Tixogel, Acematt) zu Herstellung thixotroper Gele.

Die Applikation erfolgt je nach Konsistenz mittels flexiblem Spachtel oder Pinsel. Eine gründliche Reinigung ist nach der Anwendung erforderlich, um Rückstände von der Oberfläche zu entfernen. Um die mechanische Beanspruchung zu vermindern, empfiehlt sich der Einsatz über Japanpapier. Um eine Verklebung mit der Oberfläche zu vermeiden, sollte die Trägersubstanz nicht trocknen sondern immer feucht entfernt werden.

Die Vorteile von Gelen und Pasten liegen in ihrem guten Lösemittelrückhaltevermögen. Ein tieferes Eindringen der Lösemittel wird verhindert und die Gefahr des Einschwebens gelöster Bestandteile verringert. Weiterhin besteht gegenüber der Reinigung mit Wattetampon die Möglichkeit einer homogenen Anwendung. Nachteile ergeben sich aus der feindispersen Gestalt ihrer kleinen Partikel. Rückstände können sich trotz zwischenliegendem Japanpapier auf der Oberfläche anlagern und sind oft nur schwer zu entfernen. Ebenso muss mit dem Verbleib gelartiger transparenter Trägerstoffe auf der Oberfläche gerechnet werden.

Lösemittelgele und -pasten wirken nur an der Oberfläche. Eine Reduzierung im porösen Gefüge angereicherter synthetischer Polymere ist hierbei nicht zu erwarten.

##### Lösemittelkompressen

Lösemittelkompressen sind lösemittelgetränkte inerte Feststoffe, die aufgrund ihrer hohen inneren Oberfläche hohe Absorptionskräfte gegenüber Flüssigkeiten aufweisen<sup>19</sup>. Bewährt haben sich Materialien wie Japanpapier, Löschkartons, Textilien und Zellstoff. Cellulosefasern (Arbocel) sind in unterschiedlicher Faserlängen (40-1400µm) erhältlich und eignen sich aufgrund ihrer guten Haftung und Formflexibilität besonders für die Anwendung auf unebenen und vertikalen Flächen von Wandmalerei. Bei der Verwendung kurzer Faserlängen besteht die Gefahr, dass sich geringe Bestandteile auf der Oberfläche ablagern. Die meisten Kompressenmaterialien haben kein gutes Flüssigkeitsrückhaltevermögen. Ein Vorteil bei der Anwendung von Lösemittelkompressen besteht in der geringen mechanischen Beanspruchung der Oberfläche und dem verhältnismäßig geringen Reinigungsaufwand nach der Abnahme.

Aus einer Kombination verschiedener Trägermaterialien können sich Vorteile in den Anwendungseigenschaften ergeben. Beispielsweise kann das schlechte Flüssigkeitsrückhaltevermögen der Cellulosefasern durch die Zugabe quellfähiger Gele und Pasten gewinnbringend beeinflusst werden.

Auch bei den Kompressenmaterialien ist eine vollständige Trocknung der Komresse zu vermeiden, da diese sonst mit der Oberfläche verklebt. Der durch die Trocknung erzeugte Kapillarsog ist ohnehin nicht befähigt, die langkettigen Moleküle einer Kunststofflösung zu mobilisieren. Die Anwendung von Lösemittelkompressen führt lediglich zu einer Reduzierung an der Oberfläche.

##### Pettenkoferverfahren

Das Verfahren geht auf die Anwendung in der Gemälderestaurierung zurück und ist nach seinem Begründer Pettenkofer benannt. Es diente

ursprünglich der Regenerierung gealterter und „krepierter“ Harzfirnisse durch das Einbringen von Lösemitteldämpfen<sup>20</sup>. In der Wandmalerei wird sich dieser Technik zum schonenden Eintrag von Lösemitteln bedient. Ein sogenannter Pettenkofer-Kasten, in dessen Inneren sich mit Lösemittel befeuchtete Zellstofflagen befinden, wird mehrere Minuten an die Maleroberfläche angedrückt. Im so entstehenden Zwischenraum baut sich eine hohe Konzentration des flüchtigen Lösemittels auf, welches berührungslos über die Gasphase eingebracht werden kann. Aufliegende Polymerfilme werden durch die Wirkung der Lösemitteldämpfe angequollen und können in einem zweiten Schritt mit Hilfe eines Lösemitteltampons leichter abgenommen werden. Es ist schwer zu beurteilen, ob durch die Anwendung lösemittelgetränkter Wattetampons im zweiten Arbeitsgang gelöste Bestandteile ins Gefüge eingeschwemmt werden, da bisher nur wenig Erfahrungen zur Verfügung stehen. Lauth<sup>21</sup> sieht in der Anwendung des Pettenkoferverfahrens eindeutige Vorteile. Die beim direkten „Abtamponieren“ der Oberfläche verursachte Verlagerung gelöster Bestandteile in tiefere Schichten konnte nach vorhergehendem Anquellen durch Lösemitteldämpfe nicht beobachtet werden. Das Verfahren verringert die Intensität der mechanischen Beanspruchung und ermöglicht eine „von der Oberfläche ausgehende Reduzierung“. Eine unkontrollierte Penetration von Lösemittel ist zumindest für den ersten Teil der Behandlung auszuschließen. Der Verzicht auf jede Art von Trägermaterial zur Applikation der Lösemittel und Steuerung der Einwirkungsdauer ist als ein Vorteil dieses Verfahrens zu werten.

#### Mikroemulsionen und Mizellare Systeme

Synthetische Polymere sind durch Alterungsprozesse ausgelösten Vernetzungsreaktionen<sup>22</sup> unterworfen, die eine Veränderung der Löslichkeit bewirken. Die Bildung schwer löslicher Filme ist die Folge. Zur Reduktion gealterter Kunststoffe bedarf es oft aggressiver und hoch toxischer Lösemittel, deren Penetration bei der Anwendung auf porösen Gefügen schwer zu kontrollieren ist. Auf der Grundlage dieser Erfahrungen wurden in Florenz Nanopartikelösungen<sup>23</sup> entwickelt, die zur Abnahme gealterter Acryl- und Vinylpolymere Anwendung fanden. Die Effizienz dieser Lösungen konnte anhand durchgeführter Tests auf Probekörpern und durch naturwissenschaftliche Untersuchungen (FTIR, REM/ EDX, Kontaktwinkelmessung) belegt werden. Weiterhin erfolgte eine Erprobung der Mischungen an verschiedenen Objekten (Fresco von Spinello Aretino in der Cappella Guasconi in San Francesco, Arezzo; Malereien in der Kathedrale von Conegliano). Zwei unterschiedliche Systeme wurden dabei auf ihre Wirksamkeit überprüft. Zum einen handelte es sich um eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, bei der ein unpolares Lösemittel in Wasser emulgiert wurde. Die Emulsion wurde durch Zugabe eines Tensids und eines Coten-sids stabilisiert. Das andere System ist als eine mizellare Lösung zu bezeichnen und beinhaltet ein polares Lösemittel, Tensid und Coten-sid. Verwendung fanden Lösemittel mit hoher Neigung Acryl- bzw. Vinylpolymere zu lösen (p-Xylol, Propylencarbonat). Die Nanopartikelösungen zeichneten sich durch ihre hohe innere Oberfläche aus, was dem Löseprozess zugute kam. Die Applikation der Lösungen erfolgte mittels Zellstoffkompressen, welche zum Schutz vor Verdunstung mit Plastikfolie bedeckt wurden. Nach einer Kontaktzeit von bis zu drei Stunden wurde die Oberfläche einer gründlichen Reinigung mit destilliertem Wasser unterzogen. Dies war erforderlich, um die eingebrachten Tenside zu

entfernen. Seitens der Autoren wird darauf hingewiesen, dass zurückbleibende Reste an Tensiden (z.B. SDS<sup>24</sup>) unter Umständen die Malerei gefährden können. Untersuchungen am Probenmaterial per EDX konnten solche Befürchtungen jedoch zerstreuen, da sich keinerlei Hinweise auf den Verbleib eines anionischen Tensids nach der Reinigung ergaben. Das Verfahren wurde für einen großflächigen Einsatz für die Anwendung auf Freskomalerei erprobt. Bei der Reduzierung eines Acrylpolymerüberzugs wurden die besten Erfolge mit Mikroemulsion C erreicht (Tab. 2).

Tabelle 2: Anteile in Masseprozent der drei O/W-Mikroemulsionen für das Lösen von Acrylpolymere (Carretti et al. 2003, S. 7868)

Anteil in Ma.- %	Mikro-emulsion A	Mikro-emulsion B	Mikro-emulsion C
Tween -20	7,6	-	-
Natriumdodecylsulfat (SDS)	-	4,1	3,9
Ethylenglykol	5,9	-	-
1-Pentanol	-	7,9	6,5
Wasser	79,2	85,4	86,2
p-Xylol	7,3	2,6	1,8
Nitroverdünnung	-	-	1,6

Ein großer Vorteil ergibt sich aus der geringen toxischen Belastung, die ein Resultat des verminderten Eintrags an organischen Lösemitteln ist. Den Mikroemulsionen wurden zwischen 2,6 und 7,3 M.-% p-Xylol zugegeben. Negativ ist der massive Eintrag an Tensiden (3,9–7,6 M.-%), aus dem sich die Notwendigkeit einer intensiven Nachreinigung ergibt. Hierbei ist mit einer hohen mechanischen Beanspruchung der Maleroberfläche zu rechnen. Beim Verbleib des anionischen Tensids SDS ist zudem während des hydrolytischen Abbaus des Netzmittels mit einer Schädigung der Malereien durch den Einfluss von Schwefelsäure zu rechnen.

#### Enzymatische Verfahren

Enzyme sind in den letzten Jahren verstärkt zum Abbau von Kasein und Öl auf Wandmalerei erprobt worden<sup>25</sup>. Dabei ergaben sich Probleme aus dem unkontrollierten Eintrag, dem Verbleib im porösen Gefüge und aus den entstehenden Abbauprodukten, die als Nahrungsquelle zum Wachstum von Mikroorganismen beitragen können. Durch den Einsatz immobilisierter Enzyme gelang es in der Vergangenheit, mit Hilfe geeigneter Trägermembranen hinsichtlich dieser Schwierigkeiten erfolgversprechende Lösungen aufzuzeigen<sup>26</sup>. Gegenüber dem Einsatz organischer Lösemittel liegt der Vorteil enzymatischer Methoden in der physiologischen Unbedenklichkeit der verwendeten Substanzen. Der Einsatz von Enzymen zur Reduktion synthetischer Polymere an Wandmalereien ist bisher wenig erprobt. Auf diesem Gebiet ist jedoch ein zukünftiges Potential an Forschung zu sehen, was sich anhand weniger veröffentlichter Beiträge andeutet. Versuche zur Entfernung eines gealterten Acrylharzüberzugs (Paraloid B72) auf



Abb. 7: Die Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg, Zustand 2006

Tafelmalereien unter Verwendung von Lipase verliefen erfolgreich<sup>27</sup>. Es wird angenommen, dass das verwendete Enzym (Esterase) in der Lage ist, die Esterverbindungen des Acrylpolymer zu hydrolysieren. Die theoretisch aus der Reaktion hervorgehende Polyacrylsäure wäre wasserlöslich und würde in der verwendeten leicht basischen Pufferlösung Carboxylationen ausbilden. Eine vollständige Löslichkeit gegenüber Wasser konnte jedoch nicht bestätigt werden. Die Behandlung führte durch den Eintrag des wässrigen Mediums zu einer Quellung des Films.

#### Reduzierung von Kunststoffen am Beispiel der Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg

In Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Denkmalpflege<sup>28</sup> und der Fachklasse für Konservierung und Restaurierung von Wandmalerei und Architekturfarbigkeit der Hochschule für Bildende Künste Dresden<sup>29</sup> wurde von 2001 bis 2006 ein umfangreiches Forschungs- und Arbeitsprogramm an den Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg verwirklicht (Abb. 7). Auf der Basis einer umfassenden Objektanalyse stand als Ziel die Erarbeitung eines Konservierungskonzeptes. Einen Schwerpunkt der Forschungen bildeten die in den 1960er Jahren unter Konrad Riemann zur Festigung der Malereien eingebrachten Kunststoffe. Dabei kamen verschiedene Produkte zur Anwendung, die aus der Produktion der chemischen Industrie der DDR bzw. des Ostblocks verfügbar waren und zuvor am Labor des damaligen Instituts für Denkmalpflege in Halle in Zusammenarbeit mit dem Naturwissenschaftler Helmut Materna getestet worden waren<sup>30</sup> sowie Artikel von Arnold & Arnold in diesem Band. 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. Es ist anzunehmen, dass das Produkt Polyvinylacetat Schkopau DJ 501 in Quedlinburg zur Anwendung kam. Polyvinylalkohol wurde zur Verfestigung gelockerter und puderner Malschicht flächig aufgesprüht. Das als Granulat erhältliche Produkt der Bezeichnung Polyvinylalkohol Schkopau 55/02 wurde



Abb. 8: Gewölbmalereien Stiftskirche Quedlinburg, Feld III, UV-Aufnahme, Zustand vor der Bearbeitung 2004

in den Buna-Werken hergestellt, im Labor der Restaurierungswerkstatt in Halle getestet und für den Einsatz in der Konservierung weiter empfohlen. Polymethylmethacrylat wurde als eine Art Abschlussfirnis aufgetragen. Dieser Überzug sollte die Malerei vor hygri-schen 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 et al. (1983) ist das Produkt unter dem Namen Disapol M1-40 aufgeführt<sup>31</sup>. Neben der negativen visuellen Beeinträchtigung durch Glanz und Verbräunung bewirkten die eingebrachten Kunststoffe nachweislich eine Verschärfung der Schadensdynamik (Abb. 8)<sup>32</sup>. Der als Diffusions-sperre gegenüber wässriger Lösungen fungierende Kunststoff-film führte zu einer Anreicherung bauschädlicher Salze im Putzgefüge und zur Ausprägung blasenartiger Deformationen der oberen Putzhaut. Darüber hinaus waren die eingebrachten organischen Konservierungsmittel neben der hohen Feuchtebelastung für das starke Wachstum der zum Teil gesundheitsgefährdenden Schimmelpilzkulturen verantwortlich. Die sich durch den Kunststoffeintrag ergebenden Risiken für den Erhalt der Malereien mussten bei der Vielzahl der vorhandenen Schäden als hoch eingestuft werden. Eine Reduzierung war insofern notwendiger Bestandteil eines nachhaltigen Konservierungskonzeptes. Die Möglichkeiten dazu wurden im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>33</sup> erprobt und führten zur Entwicklung eines neuartigen Verfahrens unter Verwendung von Niederdruck.

gehört zum Fußnotentext!

#### Das 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 Lösemittelkom- presse konnten Penetration, Retention und Transportverhalten des verwendeten Lösemittels modifiziert und den praktischen Erforder- nissen angepasst werden. Der gleichmäßige Kontakt der Kom- presse



zum Untergrund gestattete ein einheitliches Resultat der Reduzierung auch auf unebenen Flächen. Die Mobilisierung langkettiger synthetischer Polymere gelang mit Hilfe 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 einer mechanischen Oberflächenreinigung die Gefahr des Abriebs sich lösender Partikel.

Die verwendete Lösemittelkompressse 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 Kompressse. In vorangestellten Lösetests war sichergestellt worden,

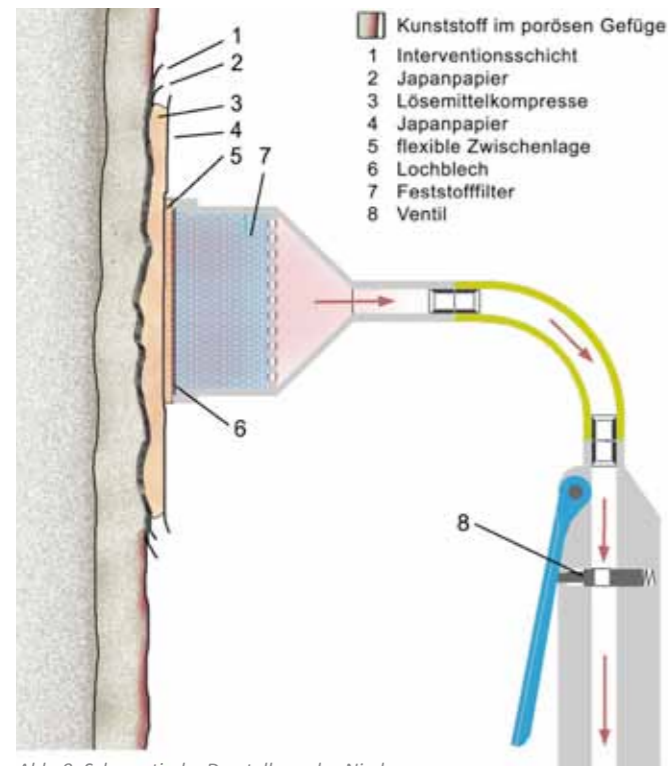


Abb. 9: Schematische Darstellung des Niederdruckverfahrens und seiner Anwendung



Abb. 10: Anwendung der Niederdruckvorrichtung, Quedlinburg 2004

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 80mbar und einer Saugluftmenge von mindestens 20m<sup>3</sup>/h.

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 Kompressse, die zudem Unebenheiten des Untergrunds egalisierte und einen gleichmäßigen Kontakt gewährleistete (Abb. 9). Die folgenden Schritte waren für eine erfolgreiche Behandlung erforderlich:

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

Nach Auftrag der Lösemittelkompressse musste diese wiederum mit Japanpapier abgedeckt werden, um den Abtransport feiner Kompressenbestandteile beim Saugvorgang einzuschränken. Während der Einwirkung erfolgt die Abdeckung der Kompressse 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 10 Minuten.

Nach Entfernung der dünnen Plastikfolie wurde die Niederdruckvorrichtung an die Kompressse angedrückt (Abb. 10). 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 aus den Poren. Ein feines Lochblech verhinderte, dass durch die starke Sogwirkung strukturelle Schäden im porösen Gefüge verursacht wurden. Der Saugtrichters war im Innern mit einem Partikelfilter ausgestattet, der es 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.

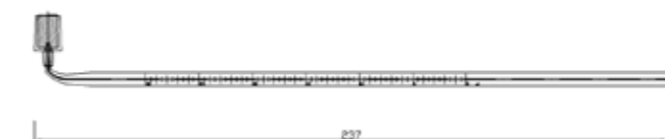


Abb. 11: Prüfröhrchen zur Ermittlung der Wasseraufnahme an sensiblen Wandmaleroberflächen

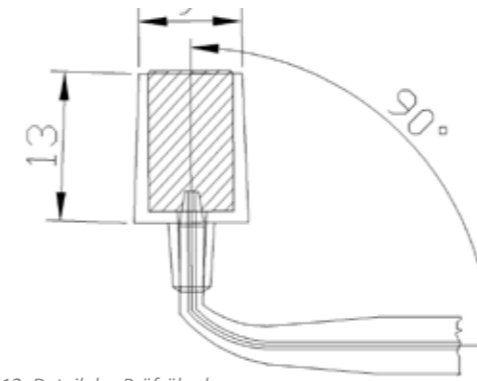


Abb. 12: Detail des Prüfröhrchens

Nach dem Absaugen der Lösung mit der Niederdruckvorrichtung war die noch latent feuchte Kompressse sofort von der Oberfläche zu entfernen, um deren Verklebung zu verhindern. Die durch die Ausschwemmung der Lösung an den Begrenzungen der Lösemittelkompressse entstandenen gelblichen Ränder konnten während einer nachfolgenden zweiten Anwendung restlos entfernt werden.

### Möglichkeiten der Bewertung und Kontrolle

#### 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>34</sup> Mit dem dafür hergestellten Glasröhrchen konnte das in einer bestimmten Zeit aufgenommene Wasservolumen erfasst werden (Abb. 11 und 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.

#### Lichtmikroskopische Untersuchung am Probenmaterial

Es erfolgten Probenentnahmen 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-Kaliumiodidlösung („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.

#### Instrumentelle Analytik (FTIR)

Instrumentelle Untersuchungen mittels FTIR wurden vom naturwissenschaftlichen Labor Prof. Jägers in Köln vorgenommen. Es waren keine Unterschiede des Kunststoffanteils vor und nach der Ausla-

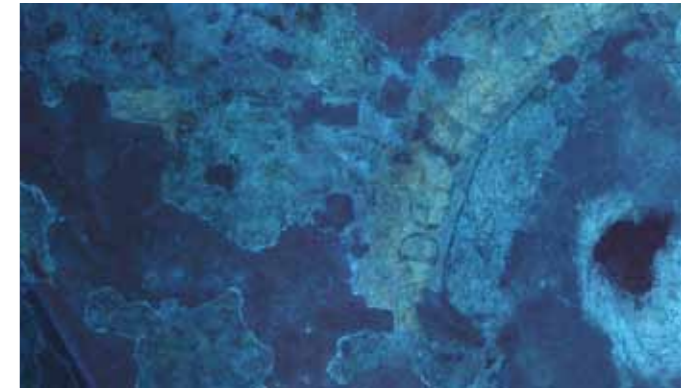


Abb. 13: Feld III, UV-Fluoreszenz nach Reduzierung der Kunststoffe, Gewölbemalereien Stiftskirche Quedlinburg

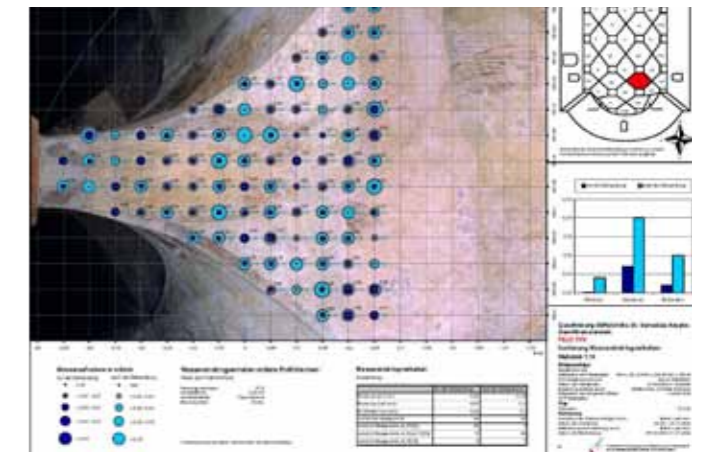


Abb. 14: Kartierung der kapillaren Wasseraufnahme in Feld XVII, Gewölbemalereien Stiftskirche Quedlinburg

ung zu belegen. Aufgrund der geringen Probenmenge konnte keine Extraktion vorgenommen werden, um die Kunststoffanteile allein zu identifizieren.

#### Fotografie der UV-Fluoreszenz

Aufnahmen der UV-Fluoreszenz im Vor- und Endzustand ermöglichten eine vergleichende Interpretation der visuellen Erscheinung.

### Ergebnisse

Durch die Reduzierung der Kunststoffe ergab sich eine Aufhellung der Oberfläche und Verringerung der Farbtiefe sowie der Vergilbung. Die veränderte visuelle Erscheinung war insbesondere im Vergleich der UV-Fluoreszenzbilder offensichtlich (vgl. Abb. 8 und 13). Während sich vor der Behandlung überall weiß fluoreszierende Kunststoffläufer und hell reflektierende Bereiche zeigten, erschien die Oberfläche nach der Anwendung weitestgehend beruhigt und homogen. Die Öffnung von Kapillarporen und die Verringerung hydrophober Eigenschaften des mineralischen Gefüges konnten durch das erhöhte Wassereindringverhalten dokumentiert werden. Dies bestätigten die in einem Gewölbefeld exemplarisch durchgeführten Messungen (Abb. 14). In einem gleichmäßigen Raster von 15 cm erfolgte die Erfassung des Wassereindringverhaltens vor und nach der Behandlung. Vor der Behandlung zeigten große Bereiche durch ihr hydrophobes Verhalten keinerlei Wasseraufnahme. Danach ergaben die Werte ein erhöhtes Saugvermögen. Die kapillaren Eigenschaften der



Oberfläche hatten sich somit durch die Reduzierung der Kunststoffe zum positiven verändert.

Durch die Anfärbung von Querschliffen mittels Iod-Kaliumiodidlösung konnte die erfolgreiche Reduktion bis in 2 mm Tiefe belegt werden. Die eingebrachten Vinylpolymere waren nach der Behandlung nicht mehr nachweisbar. Somit wurde auch bestätigt, dass es nicht zum Einschweben gelöster Bestandteile in die Tiefe gekommen war.

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

Das an den Außenwandmalereien der Kirche St. Nikolai in Jena-Lichtenhain (Abb. 15) 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 70er 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 thermohygrischen 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.



Abb. 15: Lokalisierung der Testflächen, Außenwandmalereien der Kirche St. Nikolai in Jena-Lichtenhain

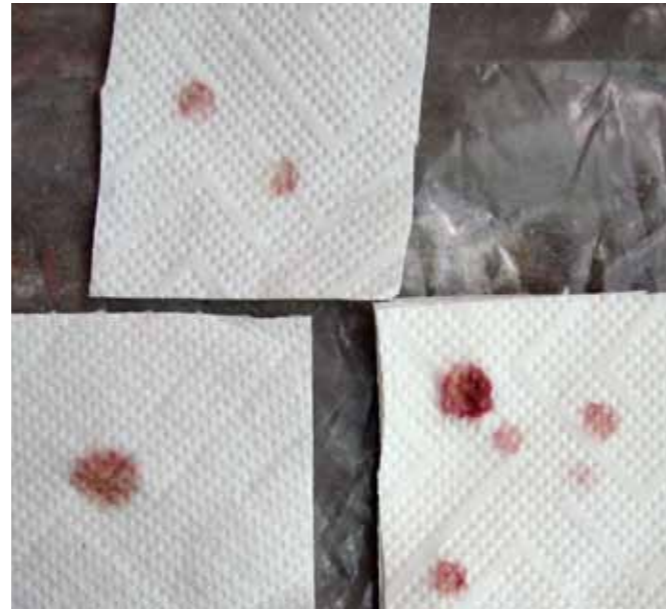


Abb. 16: Zellstofftücher nach der Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck

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.

#### Niederdruckverfahren

Funktionsweise und verwendete Materialien wurden aufgrund der guten Erfahrungen an den Quedlinburger Gewölbmalereien für eine Erprobung in Jena-Lichtenhain unverändert übernommen.

#### Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck

Zunächst erfolgte die Applikation der Lösemittelkompressen (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 Kompressen angebracht. 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-Kaliumiodidlösung angefärbt werden, wodurch sich ihre Wirksamkeit unmittelbar belegen ließ (Abb. 16).

#### Möglichkeiten der Bewertung und Kontrolle

Neben den bereits oben beschriebenen Möglichkeiten einer Erfassung des Wasseraufnahmeverhaltens und der Durchführung Lichtmikroskopischer Untersuchungen am Probenmaterial, welche die Zustände des Maleriträgers vor und nach der Anwendung gegenüberstellen, wurden bei der Erprobung in Jena-Lichtenhain weitere



Abb. 17: Probefläche Nr. 02 nach der Behandlung, Vergleich der Testflächen Niederdruckverfahren (links) und Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck (rechts)



Abb. 18: Detail, Aufhellung der Oberfläche nach der Anwendung des Niederdruckverfahrens, Bildbreite ca. 8 cm

Kriterien für die Kontrolle und Interpretation der angewandten Verfahren herangezogen:

#### 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 0,001g Genauigkeit bestimmt.

Dazu wurden 10 g Kompressenmaterial entnommen, die Trockenmasse ermittelt und dann mit 500 ml 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 Kompressen bezogen auf die Größe der Testfläche in der Einheit g/m<sup>2</sup>. Die erhaltenen gelblichen Filme wurden zur Kontrolle mittels KJ3-Lösung angefärbt. Bei allen Proben konnte eine starke Rotfärbung registriert werden.

#### Ergebnisse und deren Bewertung

##### 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 Auflagenfläche

der Lösemittelkompressen des Niederdruckverfahrens ließ sich deutlich erkennen und grenzte sich hell gegenüber der Umgebung ab (Abb. 17 und 18). 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.

##### Kapillare Wasseraufnahme

Nach Anwendung beider Verfahren kam es zu einer Steigerung der kapillaren Wasseraufnahme im Vergleich zum Vorzustand (Abb. 19). 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.

##### Lichtmikroskopische Untersuchung

Die Untersuchung der unbehandelten Zustände erbrachte Erkenntnisse über die Eindringtiefe der synthetischen Polymere. Diese variierte abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche erheblich. Bei ehemals geschädigten und offenporigen Oberflächen konnten die Kunststoffe bis zu einer Tiefe von ca. 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 (vgl. Abb. 20 und 21). 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>35</sup>

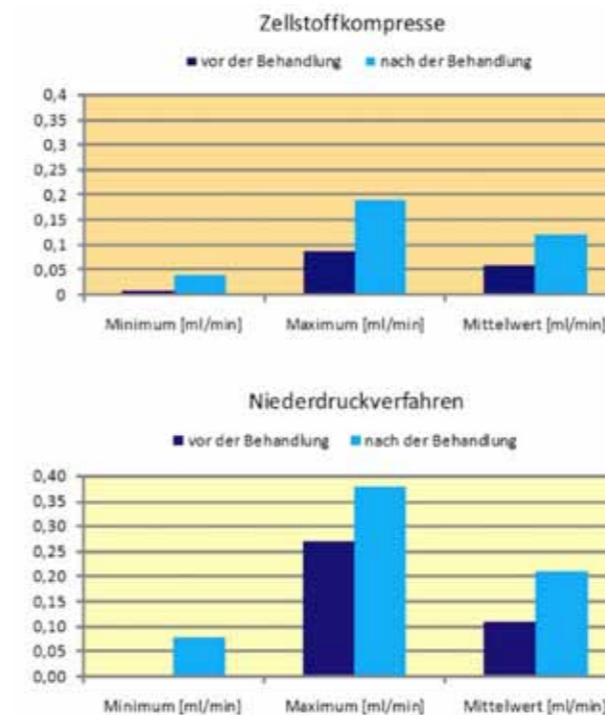


Abb. 19: Wassereindringverhalten der Probefläche Nr. 02 vor und nach der Anwendung beider Verfahren





Abb. 20: Poröse Oberfläche vor der Behandlung, in die Poren eingedrungener, rot angefärbter Kunststofffilm



Abb. 21: Dichte Oberfläche vor der Behandlung, auf der Oberfläche aufliegender, rot angefärbter Kunststofffilm

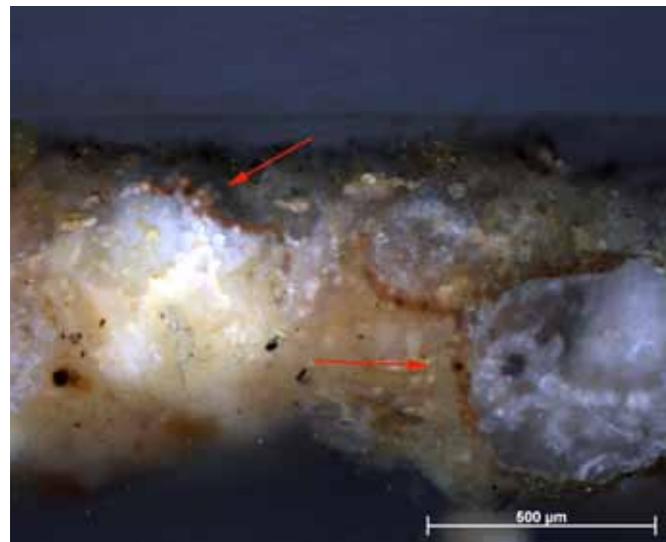


Abb. 22: Nach der Kompressenbehandlung mit Diffusionsdruck, rote Anfärbung eines Kunststofffilms in den Porenräumen

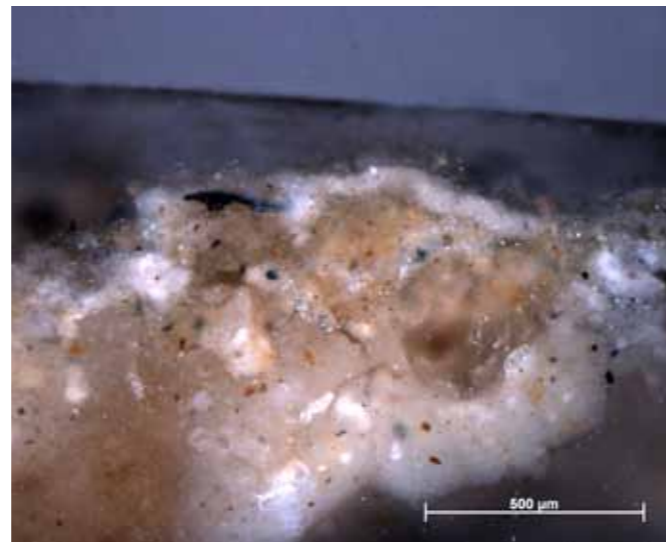


Abb. 23: Nach der Anwendung des Niederdruckverfahrens, kein Vinylpolymer mittels Iod-Kaliumiodidlösung nachweisbar

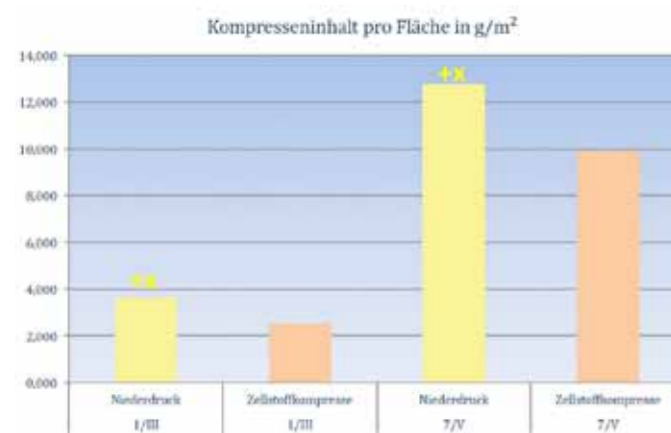


Abb. 24: Gravimetrisch ermittelte Kompresseninhalte beider Verfahren in den Probeflächen 1/III und 7/V

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 (vgl. Abb. 22 und 23). 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.

#### Bestimmung der Kompresseninhalte

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

Die im Diagramm (Abb. 24) 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 unbekannte Anteil (+x) sollte bei der Interpretation der Werte zusätzlich berücksichtigt werden.

#### Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Aufgrund der Wirkung der in den 60er Jahren an den Gewölbmalereien in Quedlinburg eingebrachten Kunststoffe ergab sich eine erhebliche visuelle Beeinträchtigung durch Glanz und Vergilbung. Die nachweislich durch die Behinderung wässriger Austauschprozesse verursachten substanzialen Schäden und die sich durch Abbauprozesse und Biodegradation ergebenden Risiken waren ausschlaggebend für die Evaluierung von Möglichkeiten einer Reduzierung der eingebrachten synthetischen Polymere. Anhand der Zusammenstellung und Überprüfung bereits bekannter und am Objekt erprobter Materialien und Verfahren konnten Vor- und Nachteile gegenübergestellt werden. So gelang es durch die Kombination geeigneter Trägermaterialien, Penetration, Retention und Transportverhalten des verwendeten Lösemittels zu modifizieren und den objektspezifischen Gegebenheiten anzupassen. Die für die Behandlung festgelegten Kriterien einer schonenden und homogenen Anwendung konnten mit der Entwicklung des Niederdruckverfahrens umgesetzt und sichergestellt werden. Der gleichmäßige Kontakt der Komprese zum Untergrund gestattete ein einheitliches Resultat der Reduzierung. Mithilfe des erzeugten Unterdrucks gelang eine Mobilisierung der langkettigen synthetischen Polymere und ein Abtransport gelöster Bestandteile aus dem porösen Gefüge. Die aufliegenden Papiere und die Lösemittelkomprese gewährleisteten den Schutz der sensiblen Maleroberfläche während der gesamten Anwendung. Da auf eine mechanische Oberflächenreinigung verzichtet werden konnte, war ein Verlust durch Abrieb sich lösender Partikel nicht zu befürchten. Zudem konnten zukünftige potentielle Gefahren, die sich aus der Verwendung von Tensiden und schwer flüchtigen oder hygroskopischen Lösemitteln ergeben, durch den Einsatz des gut flüchtigen Lösemittels Aceton ausgeschlossen werden.

Auch 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 technischem 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. Diese Veränderung verdeutlichte, dass die Maleroberfläche durch die Wirkung des gelalterten 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.

#### Literatur

- Albers, M. (2000):** Untersuchungen zum Einfluss des Acrylharzüberzuges einer früheren Restaurierung am Tempel Angkor Wat, Kambodscha, auf die Gesteinsparameter und Möglichkeiten zu dessen Abnahme.- Unveröffentlichte Diplomarbeit FH Köln.
- Banik, G. & Krist, G. (1984):** Lösungsmittel in der Restaurierung.- Wien
- Bellucci, R., Cremonesi, P. & Pignagnoli, G. (1999):** A Preliminary Note on the Use of Enzymes in Conservation: The Removal of Aged Acrylic Resin Coating with Lipase. - Studies in Conservation, S. 44, S. 278 – 281.
- Beutel, S. (2000):** Innovative Verfahren zur enzymatischen Abnahme von schädigenden Kaseinüberzügen auf Wandmalerei.- Dissertation Universität Hannover.
- Beutel, S., & Klein, K. (2002):** Schädigende Kaseinüberzüge auf Wandmalereien, Teil 1: Innovatives Verfahren zur enzymatischen Abnahme.- Restauo 7/2002, S. 496 – 501.
- Cariati, F., Rampazzi, L., Tonioli, L. & Pozzi, A. (2000):** Calcium Oxalate Films on Stone Surfaces: Experimental Assessment of the Chemical Formation.- Studies in Conservation, Vol. 45, S. 180 – 188.
- Carretti, E., Dei, Luici & Baglioni, P. (2003):** Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Applikation of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation.- Published on Web, American Chemical Society, Vol. 19, No. 19, Langmuir.
- De la Rie, R. E. (1992):** Stability and Function of Coatings Used in Conservation.- Polymers in Conservation, Ed.: Allen, N.S., Edge, M. & Horie, C.V., Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- De Witte, E., Florquin, S. & Goessens, M. (1984):** Influence of the Modification of Dispersions on Film Properties.- Adhesives and Consolidants, Ed.: Brommelle, N.S., Pye, E.M., Smith, P. & Thomson, G., London.
- De Witte, E. (1977):** Polyvinyl Alcohol, Some Theoretical and Practical Informations for Restorers.- Bulletin Institut Royal du Pateimoine Aetistique, S. 16, S. 120 – 129.
- Dei, L., Carretti, E. & Baglioni, P. (2000):** Microemulsions in Cultural Heritage Conservation to Solubilise Hydrophobic Materials.- Proceedings of the 5th World Surfactants Congress, Cesio, S. 517 – 524.
- Emmenegger, O., Pursche, J. & Möller, R. (1994):** Die alte Kirche in Idensen – Maltechnik und Schadensbilder der Wandmalerei.- Forschungsprojekt Wandmalerei-Schäden (BMFT), Arbeitshefte der Denkmalpflege in Niedersachsen, S. 11, Hannover.
- Farbwerke Hoechst AG (1969):** Mowilith-Handbuch, 4. Aufl.- Frankfurt/M.
- Feller, R.L. (1994):** Accelerated Aging – Photochemical and Thermal Aspects.- The Getty Conervation Institute, Los Angeles, S. 63 – 90.
- Franck, A. & Biederick, K. (1990):** Kunststoff-Kompendium. Würzburg.
- Heidingsfeld, V. & Smejkalová, Z. (1983):** Zepevnováti omítky disperzemi a roztoky polymeru II. Merenti hloubky penetrance.- Polymery-Chemie, Vlastnosti a zpracování, Praha.
- Heyn, C., Petersen, K. & Krumbein, W.E. (1996):** Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau in der Denkmalpflege eingesetzter Polymere.- Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 2.
- Hoechst Firmenschrift (1973):** Kunstharze und Dispersionen zur Restaurierung und Konservierung historischer Bauwerke und archäologischer Funde.- Frankfurt/M.
- Horie, C.V. (1982):** Reversibility of Polymer Treatments.- Resins in Conservation, Proceedings of the Symposium, Edinburgh.
- Horie, C.V. (1987):** Materials for Conservation, Organic Consolidants, Adhesives and Coatings.- Butterworth & Co. Ltd. Bodmin Cornwall, Oxford.

**Ikonomova, A. & Nikolova, D. (1991):** Verwendung von Enzymen in der Restaurierung von Malerei.- Restauo 2/1991, S. 99

**Klopfer, H. (1976):** Anstrichschäden. Wiesbaden, Berlin.

**Koller, J. & Baumer, U. (2000):** Kunstharzfirmisse – Teil II: Mechanische Eigenschaften, Alterungsverhalten und Löslichkeit von polymeren Kunstharzfirmissen.- Restauo 8/2000.

**Lauth, T. (1994):** Bestands- und Zustandsuntersuchung der Wandmalereien des Süd-Ostjoches der Kapelle der Burg Kriebstein, Entwicklung einer Konservierungs- und Restaurierungskonzeption.- HfBK Dresden 1994.

**Lehmann, M. (2004):** Langfristige Schädigung von Wandmalerei durch die Wirkung eingebrachter Kunststoffe, Am Beispiel der Gewölbmalereien in der Krypta der Quedlinburger Stiftskirche St. Servatius.- Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 1, Worms, S. 95 – 116.

**Lehmann, M. (2004):** Die Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg,- Erstellung eines Konservierungs- und Restaurierungskonzeptes. Diplomarbeit HfBK Dresden.

**Lehmann, M. (2003):** Kunststoffe in der Konservierung von Wandmalerei, Die Gewölbmalereien in der Krypta der Stiftskirche St. Servatius in Quedlinburg, Untersuchungen zum Einfluss eingebrachter Kunststoffe der Konservierung in den 1960er Jahren.- Seminararbeit HfBK Dresden.

Lorenz, G. (1998): Mit Lösemitteln rechnen. Hamburg.

**McNeill, C.V (1992):** Fundamental Aspects of Polymer Degradation.- Polymers in Conservation, Ed.: Allen, N.S., Edge, M. & Horie, C.V.: Royal Society of Chemistry, Cambridge, S. 17 – 61.

**Petersen, K. (1984):** Überlegungen zur Auswirkung restauratorischer Maßnahmen auf die mikrobielle Besiedlung von Wandmalereien.- Forschungsprojekt Wandmalereischäden, Hannover.

**Pettenkofer, Max von (1902):** Über Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerie durch das Regenerierungsverfahren.- 2. Aufl., Braunschweig.

**Pfund, H. (2001):** Überlegungen und Versuche zum Einsatz von Enzymen in der Wandmalereirestauration.- Konservierung von Wandmalerei, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Band 104, München, S. 195 – 212.

**Pietsch, A. (2001):** Lösemittel, Ein Leitfaden für die restauratorische Praxis.- VDR, Schriftenreihe zur Restaurierung.

**Riemann, K. & Materna, H. (1970):** 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, Institut für Denkmalpflege in der DDR, Halle.

**Robson, M. (1992):** Early Advences in the Use of Acrylic Resins for the Conservation of Antiquities.- Polymers in Conservation, Ed.: Allen, N.S., Edge, M. & Horie, C.V., Royal Society of Chemistry, Cambridge.

**Teas, J.P. (1968):** Graphic Analysis of Resin Solubility.- J. Paint Technology, S. 19 – 25.

**Timár-Balázszy, A. (1991):** Synthetische Doublierstoffe in der Textilkonservierung.- Restauratorenblätter, 12, S. 95 – 113.

**Zurl, A. (1999):** Konservierung von Wandmalerei mit Kunstharzen unter besonderer Berücksichtigung des Produktes Paraloid B 72. Untersuchung, Verhalten und Wirksamkeit.- Diplomarbeit FH Köln.

## Fußnoten

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> Lehmann 2004, S. 95f

<sup>3</sup> Horie 1987, S. 32ff; Heyn et al. 1996, S. 98

<sup>4</sup> De Witte 1976/77, S. 120 – 129

<sup>5</sup> Timár-Balázszy 1991, S. 95 – 113

<sup>6</sup> Franch 1990, S.165; McNeill 1992, S. 25

<sup>7</sup> Cariati 2000 S. 180 – 188

<sup>8</sup> Dei, Luigi: New Methodologies in Wall Painting Conservation, Referat am 21.03.2003 in Dresden

<sup>9</sup> Petersen 1994, S.135

<sup>10</sup> Zurl 1998, S. 56

<sup>11</sup> Klopfer 1976, S. 50

<sup>12</sup> Initiativen der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie der Universität Oldenburg (Dr. Petersen)

<sup>13</sup> Heyn et al 1996., S. 87

<sup>14</sup> Banik et al. 1984, S. 17

<sup>15</sup> Teas 1968, S. 19 – 25

<sup>16</sup> Feller 1994, S. 63 – 90

<sup>17</sup> Koller et al. 2000, S. 624

<sup>18</sup> Horie 1982

<sup>19</sup> Pietsch 2001, S. 145

<sup>20</sup> Pettenkofer 1902

<sup>21</sup> Lauth 1994, S. 72

<sup>22</sup> McNeil 1992, S. 25; Feller 1994, S. 63 – 90

<sup>23</sup> Carretti et al. 2003, S. 7867 – 7872

<sup>24</sup> Natriumdodecylsulfat

<sup>25</sup> Ikonomova et al. 1991, S. 99; Beutel et al. 2002, S. 496 – 501; Pfund 2001, S. 195 – 212

<sup>26</sup> Beutel 2000

<sup>27</sup> Bellucci et al. 1999, S. 278 – 281

<sup>28</sup> Prof. Dr. Thomas Danzl

<sup>29</sup> Prof. Heinz Leitner

<sup>30</sup> Riemann, Materna 1970, S. 8f

<sup>31</sup> Heidingsfeld, Šmejkalová, 1983, S. 217

<sup>32</sup> Lehmann 2004, S. 95f

<sup>33</sup> Lehmann 2004

<sup>34</sup> Die Veröffentlichung des Verfahrens steht noch aus

<sup>35</sup> Lehmann 2004