

Die Verwendung reaktiver Acrylatklebstoffe zur Klebung archäologischer Gläser

Diplomarbeit

vorgelegt dem Fachbereich 5, Gestaltung
Studiengang Restaurierung/Grabungstechnik
der Fachhochschule für Technik und Wirtschaft in Berlin

von: Ronald Simke

den: 17.05.2004

1. Betreuer: Prof. Dr. Matthias Knaut

2. Betreuer: Dr. Christian-Heinrich Wunderlich

Kurzzusammenfassung

Die Suche nach einem geeigneten Klebstoff war das Hauptproblem der Restaurierung zweier Keulengläser aus einer Ausgrabung in Naumburg. Vor der Arbeit an diesem Problem wurden die Objekte in ihrem Zustand nach dem Eingang in das Museum dokumentiert. Eine kurze Untersuchung der archäologischen Einordnung ist ebenfalls Bestandteil der Diplomarbeit.

Der Kern dieser Arbeit ist die Entwicklung des Prototyps eines reaktiven Acrylatklebstoffes zur Klebung archäologischer Gläser. Dieser Klebstofftyp bietet die Möglichkeit, die Verarbeitungseigenschaften eines Reaktionsklebstoffes mit den außerordentlichen Alterungseigenschaften und der Reversibilität der Acrylate zu verbinden.

Abstract

Finding a suitable adhesive proved to be the main problem during the restoration of two glass vessels ("Keulengläser"), from an excavation site in Naumburg. Before dealing with this problem the objects were documented concerning their condition upon arrival at the museum. A short analysis of the archaeological context is also part of this diploma dissertation.

The focus of this dissertation however lies in developing a prototype of a reactive acrylate-adhesive for the joining of archaeological glass objects. This type of adhesive allows combine the processing qualities of a reactive adhesive with the outstanding aging properties and reversibility of the acrylates.

Danksagung

Stellvertretend für die vielen Menschen, die mich bei der Erstellung der Diplomarbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle folgenden Personen besonders danken:

Meinen Betreuern Prof. Dr. Matthias Knaut und Dr. Christian-Heinrich Wunderlich. Besonders Herr Wunderlich hat mit vielen Tipps und hilfreichen Kritiken zum Gelingen der Tests und Untersuchungen beigetragen.

Den Mitarbeitern der Restaurierungswerkstatt des Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Heiko Breuer und Friederike Hertel, für ihre logistische und moralische Unterstützung.

Nicole Bogdahn, meinem Vater Dietmar Simke, Sybille Hanschke und meiner Freundin Lydia Heinke für das detaillierte Korrekturlesen aller meiner Entwürfe.

Meiner Familie für ihre langjährige Unterstützung, die mir den Weg bereits vor dieser Arbeit geebnet hat.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	11
<hr/>	
1 Die Objekte vor der Restaurierung	13
<hr/>	
1.1 Kurzprofil	13
1.1.1 Objekt A	13
1.1.2 Objekt B	16
1.2 Formale Beschreibung	20
1.3 Provenienz	30
1.3.1 Ausgrabungssituation, Bergung	30
1.3.2 Behandlung und Aufbewahrung nach der Grabung	31
1.3.3 Die Auswahl der zu restaurierenden Objekte	32
1.4 Zustand	33
1.4.1 Zustandskartierung	33
1.4.2 Zustandsbeschreibung	37
1.4.3 Abbildungskartierung	47
2 Konzept	53
<hr/>	
2.1 Restaurierungskonzept	53
2.2 Möglichkeiten einer Restaurierung/Konservierung	54
2.2.1 Reinigung	54
2.2.2 Festigung	55
2.2.3 Klebung	55
2.2.4 Konservierung	56

2.3	Möglichkeiten der technischen Durchführung	58
2.3.1	Reinigung	58
2.3.2	Fixierung	60
2.3.3	Klima	61
3	Die Klebung archäologischer Gläser	63
<hr/>		
3.1	Probleme im Zusammenhang mit der Klebung archäologischer Gläser	63
3.1.1	Klebertechnik	63
3.1.2	Abbindemechanismus des Klebstoffes	64
3.1.3	Festigkeit der Klebung	65
3.1.4	Vorbereitung der Oberfläche	69
3.1.5	Brechungsindex	72
3.2.	Anforderungen an einen Klebstoff zur Klebung archäologischer Gläser	74
3.3	Stand der Forschung	76
3.3.Z	Zusammenfassung	84
3.4.	Bisherige Umsetzung der Anforderungen an einen Klebstoff zur Klebung archäologischer Gläser	88
3.5	Schlussfolgerungen	94
4	Die Eignung reaktiver Acrylatklebstoffe zur Klebung archäologischer Gläser	96
<hr/>		
4.1	Chemische Grundlagen und Konsequenzen für die Eignung als Reaktionsklebstoff	97
4.1.1	Monomere	97
4.1.2	Polymere	98
4.1.3	Möglichkeiten der Polyreaktion	101
4.1.4	Initiatoren	104
4.2	Forschungsstand in der Restaurierung	110

4.2.1	Die Verwendung reaktiver Acrylate in der Restaurierung	110
4.2.2	Die Verwendung reaktiver Acrylatklebstoffe in der Restaurierung archäologischer Gläser	113
4.3	Spezielle Probleme bei der Anwendung reaktiver Acrylatklebstoffe	113
4.3.1	Schrumpfung	113
4.3.2	Monomerverdunstung	115
4.3.3	Sauerstoffinhibierung	116
4.3.4	Polymerzugabe	117
4.3.5	Der Geleffekt oder Trommsdorff-Norrish-Effekt	117
4.3.6	Monomerumsatz	119
4.3.7	Inhibitoren	120
4.4	Schlussfolgerungen für die weitere Arbeit	121
5	Die Entwicklung eines selbstformulierten reaktiven Acrylatklebstoffes zur Klebung archäologischer Gläser	123

5.1	Konzept	123
5.2	Allgemeine Voraussetzungen	124
5.2.1	Auswahl der Probekörper	124
5.2.2	Auswahl des Monomers	126
5.2.3	Auswahl des zugesetzten Polymers	127
5.2.4	Auswahl der Initiatoren	127
5.2.5	Eigenschaften der Initiatoren	128
5.2.6	Verwendete Strahlungsquellen	129
5.2.7	Umweltbedingungen	130
5.3.	Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe (Versuch 1)	130
5.3.1	Versuchsbedingungen	131
5.3.2	Durchführung	132
5.3.3	Beobachtungen während der Durchführung	132
5.3.4	Beobachtungen nach der Durchführung	133

5.3.5	Auswertung	133
5.4	Untersuchungen zur optimalen Initiatorkonzentration und Bestrahlung (Versuch 2)	134
5.4.1	Versuchsbedingungen	135
5.4.2	Durchführung	135
5.4.3	Beobachtungen	136
5.4.4	Auswertung der Messergebnisse	136
5.5.	Fehlersuche und Neuausrichtung der Versuchsanordnung	137
5.6	Versuche zur Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle (Versuch 3)	139
5.6.1	Versuchsbedingungen	139
5.6.2	Durchführung	140
5.6.3	Beobachtungen während der Durchführung	141
5.6.4	Beobachtungen nach der Durchführung	141
5.6.5	Auswertung	141
5.7	Die Eigenschaften von Irgacure® 819 bezüglich seiner Eignung als Initiator für einen reaktiven Acrylatklebstoff zur Restaurierung archäologischer Gläser	143
5.8	Versuche zur Eignung als Klebstoff zur Glasklebung (Versuch 4)	144
5.8.1	Versuchsbedingungen	144
5.8.2	Durchführung	146
5.8.3	Beobachtungen während der Durchführung	149
5.8.4	Beobachtungen nach der Durchführung	149
5.8.5	Auswertung	154
5.8.6	Zusätzlicher Bruchtest (Versuch 5)	155
5.9	Fehlerbetrachtung	158
5.10	Zusammenfassung der Ergebnisse	159

6.	Restaurierung und Schlussfolgerungen	162
<hr/>		
6.1	Durchführung	162
6.1.1	Entfernung der Altrestaurierung	162
6.1.2	Reinigung	163
6.1.3	Aufbau	164
6.1.4	Klebung	167
6.2	Vergleich der Klebstoffe in der praktischen Anwendung	169
6.3	Kurzprofile der Objekte nach der Restaurierung	171
6.3.1	Objekt A	171
6.3.2	Objekt B	174
6.4	Herstellungstechnik	177
6.5	Archäologische Einordnung	178
6.6	Ergebnisse der Restaurierung	182
7	Anhang	183
<hr/>		
Anhang 1	Auszugsweise Kopie des Grabungsberichtes	183
Anhang 2	Ausschnitt der Kopie der Planumszeichnung	190
Anhang 3	Zustand nach der Lösung der alten Klebungen, Dokumentation der Wandungsstärken	191
Anhang 4	Brechungsindexberechnungen (zu Kap. 3.1.5)	194
Anhang 5	Eigenschaften der Initiatoren (zu Kap. 5.2.5)	197
Anhang 6	Beobachtungen im Versuch 1 (zu Kap. 5.3)	210
Anhang 7	Probelösungen und Messergebnisse zu Versuch 2 (zu Kap. 5.4)	213
Anhang 8	Bau der Bestrahlungskammer (zu Kap. 5.5)	217

Anhang 9	Spektren verwendeter Leuchtstoffröhren (zu Kap. 5.6)	218
Anhang 10	Beobachtungen im Versuch 3 (zu Kap. 5.6)	219
Anhang 11	Messwerte zu Versuch 4 (zu Kap. 5.8)	221
Anhang 12	Archäologische Zeichnungen der Objekte (zu Kap. 6.5)	224
8	Literaturverzeichnis	226
<hr/>		
9	Verzeichnisse	234
<hr/>		
9.1	Verzeichnis der Abbildungen	234
9.2	Verzeichnis der Gleichungen	245
9.3	Verzeichnis der Diagramme	248
9.4	Verzeichnis der Tabellen	249
9.5	Verwendete Materialien und Bezugsquellen	252
10	Eidesstattliche Erklärung	254

Einleitung

Im Fundspektrum des späten Mittelalters und der frühen Neuzeit bilden Hohlgläser aus den Hausständen der städtischen Mittel- und Oberschicht einen bedeutenden Anteil des gesamten Fundaufkommens. Mit dem Ende des 15. Jh. nimmt hier die Vielfalt der Hohlglástypen in Deutschland sprunghaft zu. Teil dieser Mannigfaltigkeit verschiedenster Hohlglasformen sind auch die beiden Keulengläser aus einem Latrinenbefund des 15./16. Jh., die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Zum Ende des 16. Jh. verschwindet der Reichtum der verschiedenen Glástypen dann allerdings wieder recht schnell¹.

Gerade in Stadtkerngrabungen werden teilweise große Mengen an Hohlgläsern geborgen. Eine eigenständige archäologische Auswertung von Glasfunden erfolgt zumeist jedoch nur sporadisch. Unter diesen Umständen hat wahrscheinlich das vergleichsweise geringe Interesse der Archäologie für Hohlglasfunde auch einen gewissen Stillstand in der Entwicklung von Klebstoffen zur Klebung archäologischer Gläser bedingt, während Behandlungsmethoden zur Konservierung bewitterter Flachgläser, wie z. B. Kirchenfenster, oder Glasmalereien recht kontinuierlich weiterentwickelt wurden. Zur Verbesserung der Möglichkeiten für eine detaillierte wissenschaftliche Auswertung archäologischer Glasfunde sind wiederum weiter verbesserte Methoden der Restaurierung, namentlich der Klebung der Fragmente, notwendig. Die wichtigste Aufgabe der Restaurierung bleibt dabei aber immer der Erhalt der originalen Substanz der Funde.

¹ BAUMGARTNER / KRUEGER 1988, 329.

Mit dem Aufkommen der synthetischen Klebstoffe nach dem zweiten Weltkrieg begann zunächst eine stürmische Entwicklung, auch in der Restaurierung von archäologischen Hohlgläsern. Die Verwendung von reaktiven Klebstoffen auf Epoxidharz-Basis ermöglichte die Entwicklung einer geeigneten Klebtechnik zur Klebung von Hohlgläsern, der Infiltrationsklebung. Im Laufe der nächsten drei Jahrzehnte zeigten sich jedoch die Nachteile der Epoxidharzklebstoffe bezüglich ihres Alterungsverhaltens und ihrer Reversibilität. Acrylharzklebstoffe konnten ihre Vorteile in den letztgenannten Bereichen bisher nur in Lösungsmittelsystemen zur Geltung bringen, da sie in den kommerziellen reaktiven Systemen einerseits schlechtere Verarbeitungseigenschaften aufweisen oder als vernetzender Klebstoff ebenfalls ihre Alterungsbeständigkeit und ihre Löslichkeit verlieren.

Vor diesem Hintergrund soll in dieser Arbeit der Versuch unternommen werden, in der Entwicklung eines selbstformulierten reaktiven Acrylatklebstoffes eine Alternative zu den bisher verwendeten Klebstoffen aufzuzeigen. Das Ziel ist es, die Vorteile der beiden oben genannten Klebstoffsysteme zu vereinen. Außerdem bietet ein selbstformulierter Klebstoff den Vorteil einer weitgehend transparenten Rezeptur. Ein solches Produkt kann auch durch andere Restauratoren ständig weiterentwickelt werden. Immanenter Bestandteil dieser Diplomarbeit sind daneben die Dokumentation der Objekte und aller Restaurierungsmaßnahmen sowie eine kurze archäologische und herstellungstechnische Untersuchung.

1 Die Objekte vor der Restaurierung

Für diese Diplomarbeit wurden Glasfunde eines Latrinenbefundes des Fundplatzes Naumburg Markt 3 vom Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt (im Folgenden: LDA) zur Verfügung gestellt. Das erste Kapitel dokumentiert die zur Restaurierung ausgewählten Objekte in ihrem Zustand vor der Restaurierung.

1.1 Kurzprofil

1.1.1 Objekt A

Fundort:	Naumburg
Landkreis:	BLK (Burgenlandkreis)
Fundstelle:	Markt 3
Befundnummer:	20
Fundnummer:	11 aa
Inventarnummer:	2001:2198 aa
Fund (lt. Fundzettel):	1 Stangenglas
Datum:	30.05.1999
reale Höhe:	312 mm
ursprüngliche Höhe ca.:	340–350 mm
Durchmesser des Randes (außen):	43 mm
größter Durchmesser:	60 mm
kleinster Durchmesser:	19 mm



Abbildung 1-1
Vorzustand Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.

Abbildung 1-2
Vorzustand Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.



Abbildung 1-3
Vorzustand Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.

Abbildung 1-4
Vorzustand Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.

1.1.2 Objekt B

Nach einer Bestandsaufnahme konnte zum ausgewählten Objekt mit der Inventarnummer 2001:2198 z noch das Fragment des zugehörigen Fußes aufgefunden werden. Das Kurzprofil gibt die Daten der verschiedenen Inventarnummern getrennt wieder. In der weiteren Dokumentation werden sie dann zusammengefasst als Fragmente eines Gefäßes vorgestellt.

Die Addition der Höhen an den entsprechenden Passstellen ergab eine voraussichtliche Gesamthöhe des Gefäßes von ca. 370 mm.

Kelch und Stiel

Fundort:	Naumburg
Landkreis:	BLK (Burgenlandkreis)
Fundstelle:	Markt 3
Befundnummer:	20
Fundnummer:	11 z
Inventarnummer:	2001:2198 z
Fund (lt. Fundzettel):	1 Stangenglas
Datum:	30.05.1999

Höhe des Kelchfragmentes:	157 mm
Höhe des Stielfragmentes:	167 mm
Durchmesser des Randes (außen):	44 mm
größter Durchmesser:	58 mm
kleinster Durchmesser:	17 mm



Abbildung 1-5
Vorzustand Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 0°.

Abbildung 1-6
Vorzustand Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 90°.



Abbildung 1-7
Vorzustand Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 180°.

Abbildung 1-8
Vorzustand Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 270°.

Fragment des Fußes

Fundort: Naumburg
Landkreis: BLK (Burgenlandkreis)
Fundstelle: Markt 3
Befundnummer: 20
Fundnummer: 11 ad
Inventarnummer: 2001:2198 ad
Fund (lt. Fundzettel): Fragmente eines Stangenglases
Datum: 30.05.1999

Höhe des Fußfragmentes: 82 mm

Durchmesser des Bodens: 128 mm



Abbildung 1-9
Vorzustand Objekt B; 1 : 2;
Fuß, Seitenansicht.

Abbildung 1-10
Vorzustand Objekt B; 1 : 2;
Fuß, Ansicht von oben.

1.2 Formale Beschreibung

Da sich die Gefäße stark ähneln, wurden die Beschreibungen von Objekt **A** und **B** aus Rationalisierungsgründen in vielen Teilen zusammengefasst. Die Betrachtung nur jeweils eines Gefäßes wird an der entsprechenden Stelle gekennzeichnet. Detailfotos und mikroskopische Aufnahmen des folgenden Abschnittes sind in 1.4.3 kartiert.

Form

Detaillierte Merkmale des Profils und der äußeren Form sind den Zeichnungen im Anhang 12 und den Abbildungen 1-1 – 1-10 zu entnehmen.

Der typologische Begriff Keulengläser, unter dem beide Gläser eingeordnet werden können, beschreibt die äußere Form am treffendsten. Näheres zur typologischen Klassifizierung ist in 6.5 angeführt.

Vom Rand her verbreitern sich beide Profile in einem leicht eingezogenen Schwung zur breitesten Stelle der Gefäße bei etwa $\frac{3}{4}$ ihrer Gesamthöhe. Bis zu ihren schmalsten Partien kurz vor dem Übergang zum Fuß verjüngen sich beide Glaskörper beinahe gleichmäßig. Der leicht eingezogene Schwung ist optisch kaum wahrnehmbar. Die Profillinien beider Gefäße laufen anschließend von der schmalsten Stelle am Stiel zu einem breiten Fuß aus. Während der Fuß von Objekt **A** nur noch im Ansatz erhalten ist, ergibt sich für Objekt **B** durch das Fußfragment zumindest ein vollständiges Profil.

Auf den Fotos ist gut erkennbar, dass durchaus Abweichungen in der Symmetrie vorhanden sind. Zur Aufnahme des Profils ist jeweils die Partie mit den wenigsten Fehlstellen gewählt worden.

Farbe und Transparenz

Beide Gefäße weisen einen hellgrünen Farbton auf, wobei Objekt **B** etwas heller ist. Unter Beleuchtung mit Leuchtstoffröhren ist ein leichter Gelbstich wahrnehmbar.

Die Transparenz ist bei beiden Gläsern gut erhalten. Durch verschiedene Erdauflagerungen und Veränderungen durch Korrosion ist das heutige Erscheinungsbild allerdings eher fleckig.

Oberflächen

Die Oberflächen beider Objekte sind glatt und geschlossen. Auf den Außenseiten befinden sich nur vereinzelte opake Flecken von brauner, schwarzer oder grauer Farbe sowie wenige irisierende Stellen, während im Inneren beider Gefäße wesentlich mehr verschieden große und weit verteilte braune bis schwarze Flecken vorhanden sind.

Das eher fleckige optische Erscheinungsbild wird vor allem durch die braunen, grauen, z. T. auch schwarzen Schichten, besonders auf den Gefäßinnenseiten, erzeugt (Abbildung 1-11).

Bei Objekt **A** ist deutlich eine Konzentration der rotbraunen bis schwarzen Auflagen auf einer Seite der Innenfläche zu erkennen (Abbildung 1-13/1-14). Diese Verteilung ist in Gefäß **B** nicht so ausgeprägt. Hier sind die Auflagerungen außerdem kleinflächiger, deutlich dicker, fast blumenkohlartig und lockerer in der Konsistenz. Des Weiteren sind die Farben eher zu einem Braun-Grau verschoben. Auffällig ist außerdem, dass Flecken und Auflagerungen oft deutlich von den Bruchkanten abgegrenzt sind (Abbildung 1-12).

Wegen dieser verschiedenen Auflagerungen sind die Innenseiten beider Gläser auch deutlich rauer und stumpfer.



Abbildung 1-11
Vorzustand Objekt A; Detail des oberen Gefäßdrittels, Veränderung des optischen Eindruckes durch opake Flecken.



Abbildung 1-12
Vorzustand Objekt B; Detail des Gefäßkörpers, klare Abgrenzung einer Korrosionsschicht entlang der Bruchlinie.



Abbildung 1-13
Vorzustand Objekt A; Gesamtansicht der Innenfläche.
Wegen der Verzerrung wurde auf einen Maßstab verzichtet.



Abbildung 1-14
Vorzustand Objekt A; Detail der braunen Schichten auf der Innenfläche.

Makroskopische Gestalt der Glasmatrix/Wandungsstärke

Bereits makroskopisch sind einige Blasen in der ansonsten homogenen Glasmatrix erkennbar. Auffällig ist die Verteilung der Blasen im Glaskörper. Während die Blasen im Rand- und Fußbereich gleichmäßig rund sind (Abbildung 1-15/1-17), werden sie von der breitesten Stelle des Gefäßprofils zum Stiel hin immer langgestreckter. Ihre maximale Länge erreichen sie an der schmalsten Stelle des Stiels (Abbildung 1-16). Sie sind entlang der Längsachse des Gefäßes orientiert. Einschlüsse anderer Art sind nicht zu erkennen.

Die auf der Mantelfläche des Fußes von Objekt **B** gut zu beobachtenden großen, flachen, unregelmäßigen Blasen sind nicht Teil der eigentlichen Glasmatrix (siehe Abschnitt *Fuß*).

Im Gegenlicht treten stellenweise weiße, schwach sichtbare Schleier hervor. Augenscheinlich befinden sie sich in der Glasmatrix.

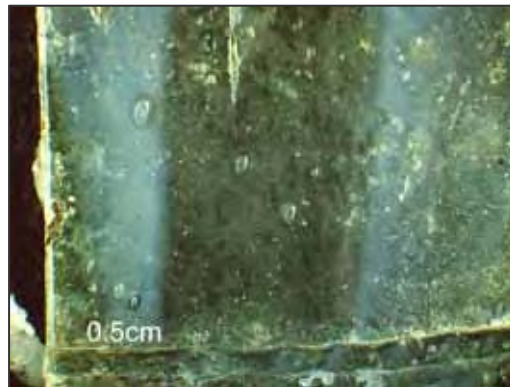


Abbildung 1-15
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4;
Blasen in der Glasmatrix über dem Dekor.

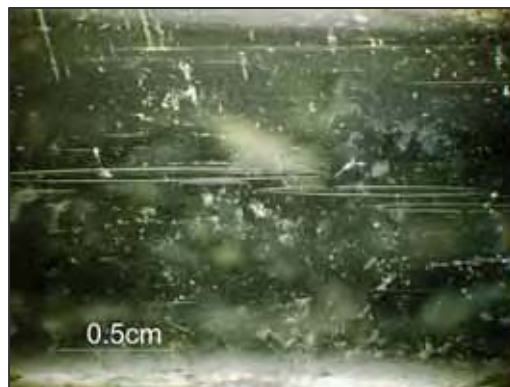


Abbildung 1-16
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4;
längliche Blasen in der Glasmatrix im Bereich des Stiels.



Abbildung 1-17
Vorzustand Objekt A; Vergrößerung: 6,4;
Blasen in der Glasmatrix am Bodenansatz.

Der optische Eindruck des Glases wird ferner durch die Wandungsstärke bestimmt, da die dünneren Partien deutlich heller erscheinen. Besonders am Ansatz des Fußes ist deshalb eine wesentlich dunklere Farbe wahrnehmbar. An der schmalsten Stelle der Gefäße am Stiel treten auch die geringsten Wandungsstärken auf².

Rand

Die Ränder beider Gefäße sind ebenfalls sehr ähnlich gestaltet und unterscheiden sich in ihren Dimensionen nur unwesentlich.

Sie sind überschmolzen und demzufolge weich gerundet. Der Gefäßabschluss ist unregelmäßig wellenförmig (Abbildung 1-18/1-19).



Abbildung 1-18
Vorzustand Objekt A; Detailansicht des
Randbereiches.



Abbildung 1-19
Vorzustand Objekt B; Detailansicht des
Randbereiches.

² Im Anhang 3 sind einige Zahlenwerte für die Wandungsstärken beider Gefäße dokumentiert.

Fuß

Soweit dies das Fragment des Fußes von Objekt **B** noch erkennen lässt, besitzt der Fuß eine flach kegelförmige Grundform. Die abgerundete Spitze des Kegels ragt in den Stiel hinein. Etwa 1/4 der gesamten Mantelfläche des Kegels ist bei Gefäß **B** noch vorhanden (Abbildung 1-10).

In der Aufsicht der äußeren Mantelfläche des Fußes sind besonders die großen, flachen, unregelmäßigen Blasen und die leicht wellige Oberflächenstruktur auffällig (Abbildung 1-20). Da die Bruchflächen hier eine augenfällig zweischichtige Struktur zeigen, kann die oben beschriebene Beobachtung auf den Aufbau aus zwei ungenügend miteinander verbundenen Glasschichten zurückgeführt werden (Abbildung 1-21).

Die eigentliche Standfläche des Gefäßes bildet ein etwa 7 mm breiter, hohler Standring. Sein Querschnitt ist tropfenförmig (Abbildung 1-22).



Abbildung 1-20
Vorzustand Objekt B; Detail des Fußes, Blasen zwischen den zwei Glasschichten des Fußes.



Abbildung 1-21
Vorzustand Objekt B; mikr. Vergr.: 6,4; zweischichtiger Aufbau des Fußes in einer Bruchfläche des Fußes.



Abbildung 1-22
Vorzustand Objekt B; Detail des Fußes, Querschnitt des Standringes.

Für Objekt A lässt sich zumindest der zweischichtige Aufbau der Mantelfläche noch erkennen (Abbildung 1-23).

Wegen der sonst großen Ähnlichkeit kann auch hier von einem vergleichbar aufgebauten Fuß ausgegangen werden.



Abbildung 1-23

Vorzustand Objekt A; Detail des Fußansatzes, zweischichtiger Aufbau des Fußes in der Bruchfläche des Fußansatzes.

Im Inneren beider Füße, in der Spitze des Kegels, sind deutlich die Haftmarken der Glasmacherpfeife oder eines Heftesens erkennbar (Abbildung 1-24). Die Reste der Ansatzmarken sind scharfkantig und somit nicht überschmolzen.

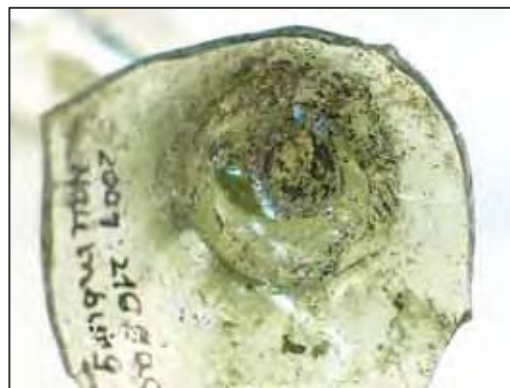


Abbildung 1-24

Vorzustand Objekt A; Detail der Fußinnenseite, Haftmarke im Fuß.

Dekor

Das Dekor beider Gefäße besteht grundsätzlich aus einer zweiteiligen Fadenauflage. Nach etwas mehr als zwei Wicklungen geht die obere gekerbte Fadenauflage in eine glatte Fadenauflage in etwa halber Gefäßhöhe ü-

ber. Der untere Teil des Dekors weist deutlich mehr Windungen auf. Alle Wicklungen, mit Ausnahme des Übergangs vom oberen zum unteren Teil, verlaufen flach spiralförmig, fast waagrecht, in regelmäßigen Abständen.



Abbildung 1-25
Vorzustand Objekt A; Detail des Dekors.

Abbildung 1-26
Vorzustand Objekt B; Detail des Dekors.

Objekt A:

Aus einem tropfenförmigen Ansatz, 71 mm unter dem Rand, geht das Fandekor dieses Gefäßes hervor (Abbildung 1-27). Die ersten $2\frac{1}{2}$ Windungen sind regelmäßig gekerbt bei einer relativ gleichmäßigen Breite der Fäden von 0,8–1,8 mm.

In einem Winkel von etwa 110° biegt der nunmehr glatte Faden dann nach unten ab (Abbildung 1-28). 32 mm schräg unterhalb dieser Stelle geht das Dekor dann wieder in gleichförmige, fast waagrechte Wicklungen des glatten Fadens über.



Abbildung 1-27
Vorzustand Objekt A; Detail des Dekors,
Ansatz und oberer Teil.



Abbildung 1-28
Vorzustand Objekt A; Detail des Dekors,
Übergang.

Dieser untere Abschnitt bricht
nach sechs Windungen 135 mm
unter dem Rand in einer Fehlstelle
ab.



Abbildung 1-29
Vorzustand Objekt A; Detail des Dekors,
unterer Teil.

Objekt B:

Im Gegensatz zu Objekt A wird der ebenfalls tropfenförmige jedoch breitere Ansatz des Dekors nach einer Wicklung von dem aufgelegten Faden wieder überquert (Abbildung 1-30). Etwa 20 mm danach knickt die Fadenauflage S-förmig nach unten ab. Der Beginn der Verzierung liegt hier 65 mm unter dem Gefäßrand. Der Faden ist im oberen Teil wieder regelmäßig gekerbt, weist aber eine stark schwankende (1,6 – 5,5 mm) und insgesamt größere Breite auf als bei Objekt A.

Nach ca. $2\frac{1}{4}$ Windungen beschreibt der nun ebenfalls glatte Faden einen etwa halbkreisförmigen Bogen nach unten (Abbildung 1-31).



Abbildung 1-30
Vorzustand Objekt B; Detail des Dekors,
Ansatz und oberer Teil.



Abbildung 1-31
Vorzustand Objekt B; Detail des Dekors,
Übergang.

36 mm unterhalb des Bogenansatzes beginnt der untere Teil des Dekors. Er wird aus fünf Wicklungen eines glatten Glasfadens gebildet. Auch bei diesem Gefäß endet die Auflage in einer Fehlstelle.



Abbildung 1-32
Vorzustand Objekt B; Detail des Dekors,
unterer Teil.

1.3 Provenienz

1.3.1 Ausgrabungssituation, Bergung

Im Rahmen einer baubegleitenden Maßnahme ist der Innenhof zwischen den Häusern Markt 3 und Engulgasse 19 in Naumburg (Burgenlandkreis, Ld. Sachsen-Anhalt) vom 18.02.1999 bis zum 01.03.1999 archäologisch untersucht worden.

Die vorliegenden Funde stammen aus dem Befund 20, einer Latrinenfüllung. Beide Befunde der Verfüllung (Befund 17 und Befund 20) befanden sich innerhalb einer gemauerten Latrine (Befund 16), die noch eine maximale Höhe von 1,55 m bei einer Grundfläche von 1,25 x 1,60 m aufwies³

³ Lokalisierung nach beiliegender Kopie der Zeichnung aus dem Grabungsbericht (Anhang 2).

(siehe Anhang 2). Gemäß Ausgrabungsdokumentation handelt es sich bei Befund 17 um die letzte Verfüllungsschicht, welche überwiegend Bau-schutt enthielt, mit dem die Latrine im 17. Jh. endgültig eingeebnet wurde. Die Verfüllung im Befund 20 wird als die eigentliche Nutzungsschicht angesprochen. Vom Ausgräber wurde diese anhand des Fundmaterials in die Wende vom 15. zum 16. Jh. (letztmalige Nutzung) datiert. Außerdem ließ das Fundspektrum und seine Schichtung auf eine schnelle Verfüllung schließen.

Den größten Anteil des Fundspektrums bilden die außergewöhnlich zahl-reichen Hohlgläser und Glasscherben. Aus dem Grabungsbericht kann geschlossen werden, dass ein Teil des Glases noch im Verband bzw. in Mikrostraten getrennt geborgen werden konnte, was die Zuweisung ge-trennter Fundnummern erklärt. Fotos oder Zeichnungen der speziellen Bergungssituation liegen nicht vor⁴.

1.3.2 Behandlung und Aufbewahrung nach der Grabung

Ein Telefonat mit Herrn Holger Rode⁵ ergab, dass der größte Teil der Glas-scherben nach der Bergung mit Wasser gereinigt wurde. Ausreichend vorhandene Gläser sind kurze Zeit später vom Ausgräber oder einem sei-ner Mitarbeiter mit Archäocoll 2000[®] geklebt worden.

Die geklebten Gefäße und Gefäßfragmente waren in verschiedenen Papp-kisten mit Holzwollefüllung verpackt. Zum Teil waren dabei vier Gefäße

⁴ Nach dem Grabungsbericht des Ausgräbers, Herrn Holger Rode, welcher in Auszügen der Arbeit als Kopie (Anhang 1) beiliegt.

⁵ freundl. mündl. Mittlg., RODE, 03.12.2003.

in einer Kiste, so dass Bruchgefahr durch das Aneinanderrollen der Gläser bestand.

Ein Kelchglas mit durchbrochenem Fuß war als einziges in einem Schaumstoffbett sicher verpackt. Das übrige Fundmaterial aus Glas war lose in PE-Tüten verpackt in unterschiedlichen Pappkartons eingeliefert worden.



Abbildung 1-33
Einlieferungssituation.

Nach der Einlieferung in das LDA

befanden sich die Funde in zwei verschiedenen geheizten aber sonst nicht speziell klimatisierten Depots.

1.3.3 Die Auswahl der zu restaurierenden Objekte

Aus der großen Menge der eingelieferten Funde musste eine Auswahl von Objekten getroffen werden. Einerseits sollte deren Restaurierung die wissenschaftliche Bearbeitung der Grabungsergebnisse voranbringen, andererseits musste das Material eine Restaurierung lohnend erscheinen lassen. Nach Rücksprache mit dem Ausgräber und dem Leiter der Sammlung im LDA sowie der ersten Durchsicht der Gläser und Glasscherben durch den Bearbeiter fiel die Wahl auf die beiden beschriebenen Keulengläser.

1.4 Zustand

1.4.1 Zustandskartierung

Objekt A

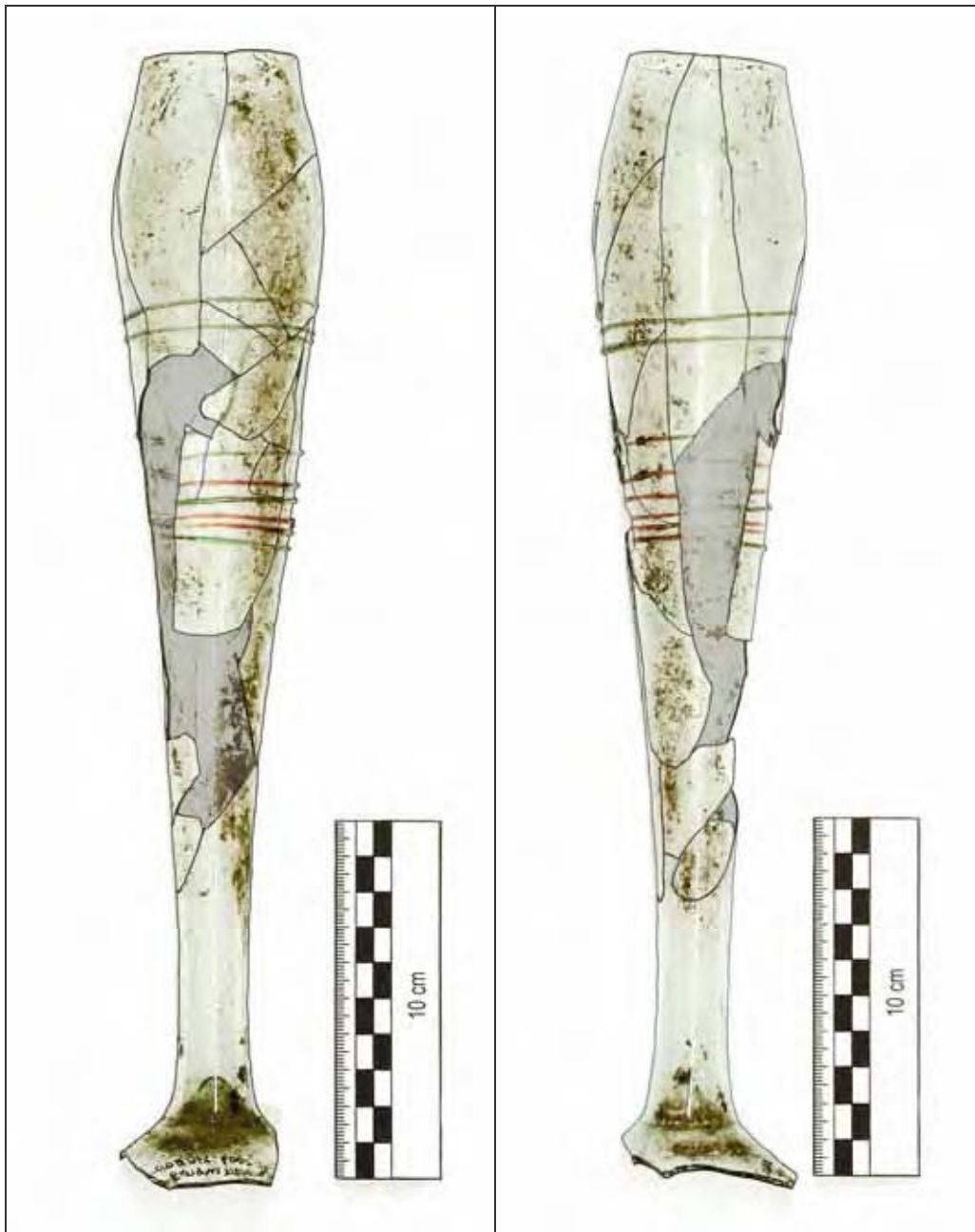


Abbildung 1-34
Zustandskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.

Abbildung 1-35
Zustandskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.

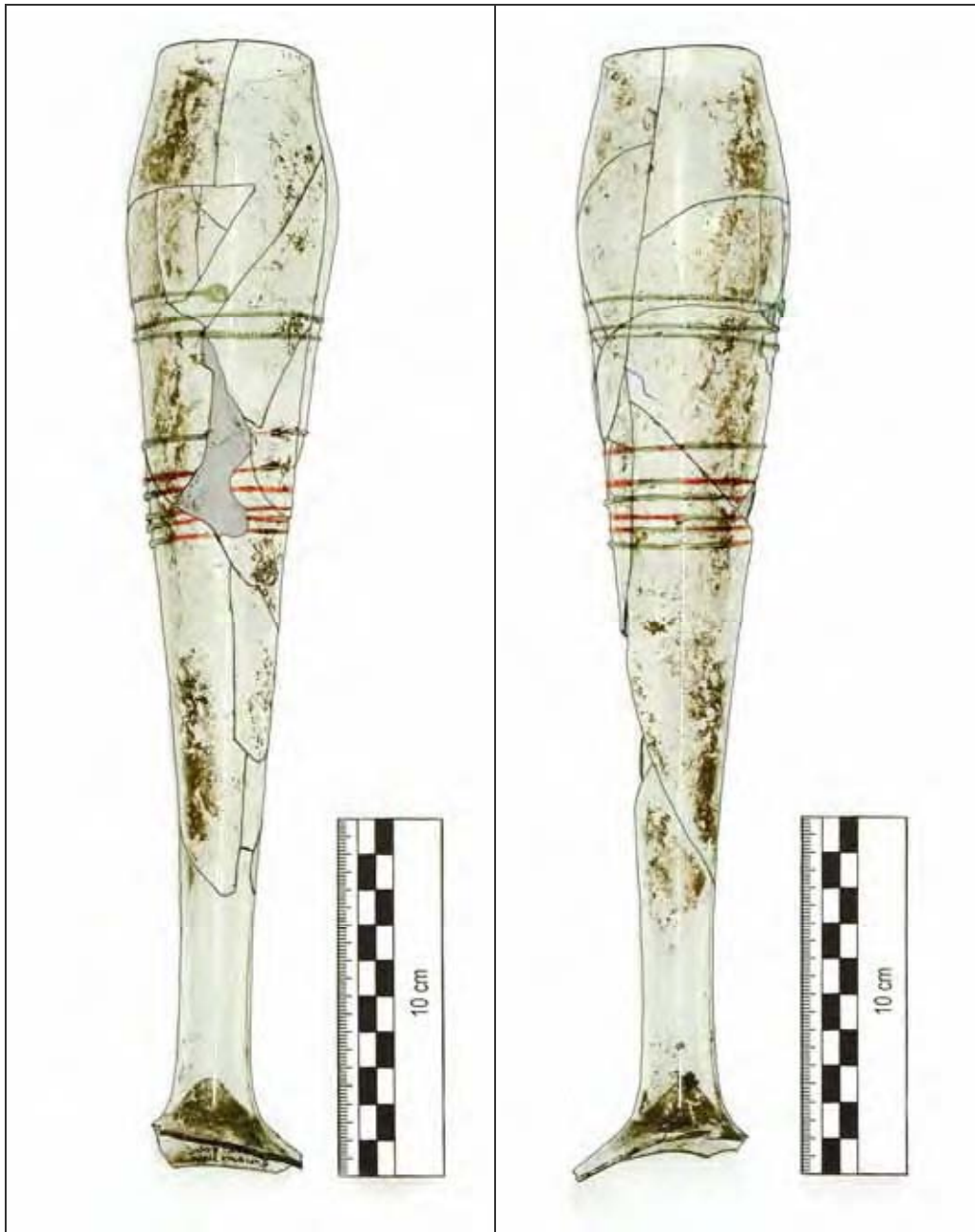


Abbildung 1-36
Zustandskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.

Abbildung 1-37
Zustandskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.



Verlauf der Brüche

Auflagerungen

Risse in der Glassubstanz



intakte Dekorabschnitte

Fehlstellen im Dekor

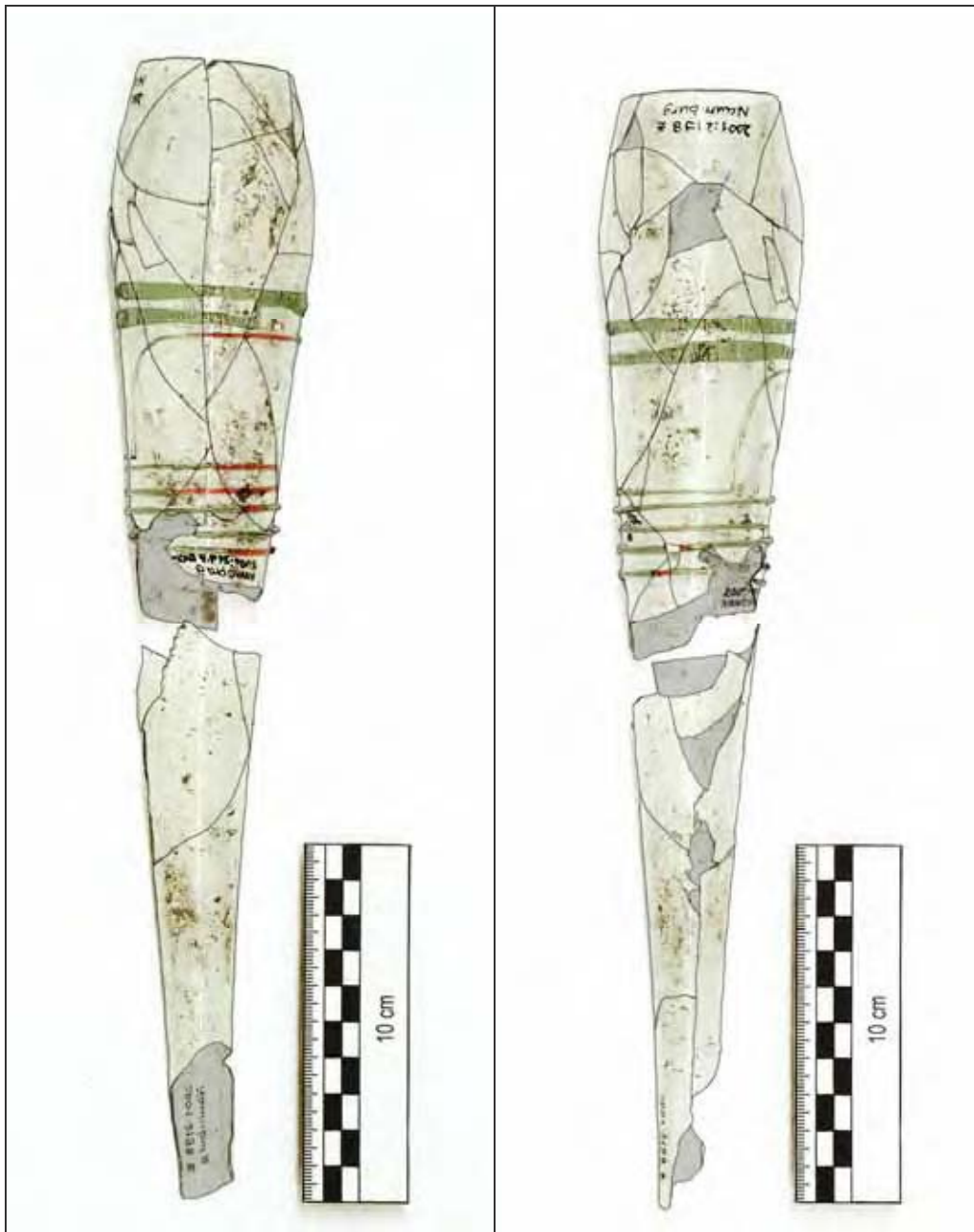
Objekt B

Abbildung 1-38
Zustandskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.

Abbildung 1-39
Zustandskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.

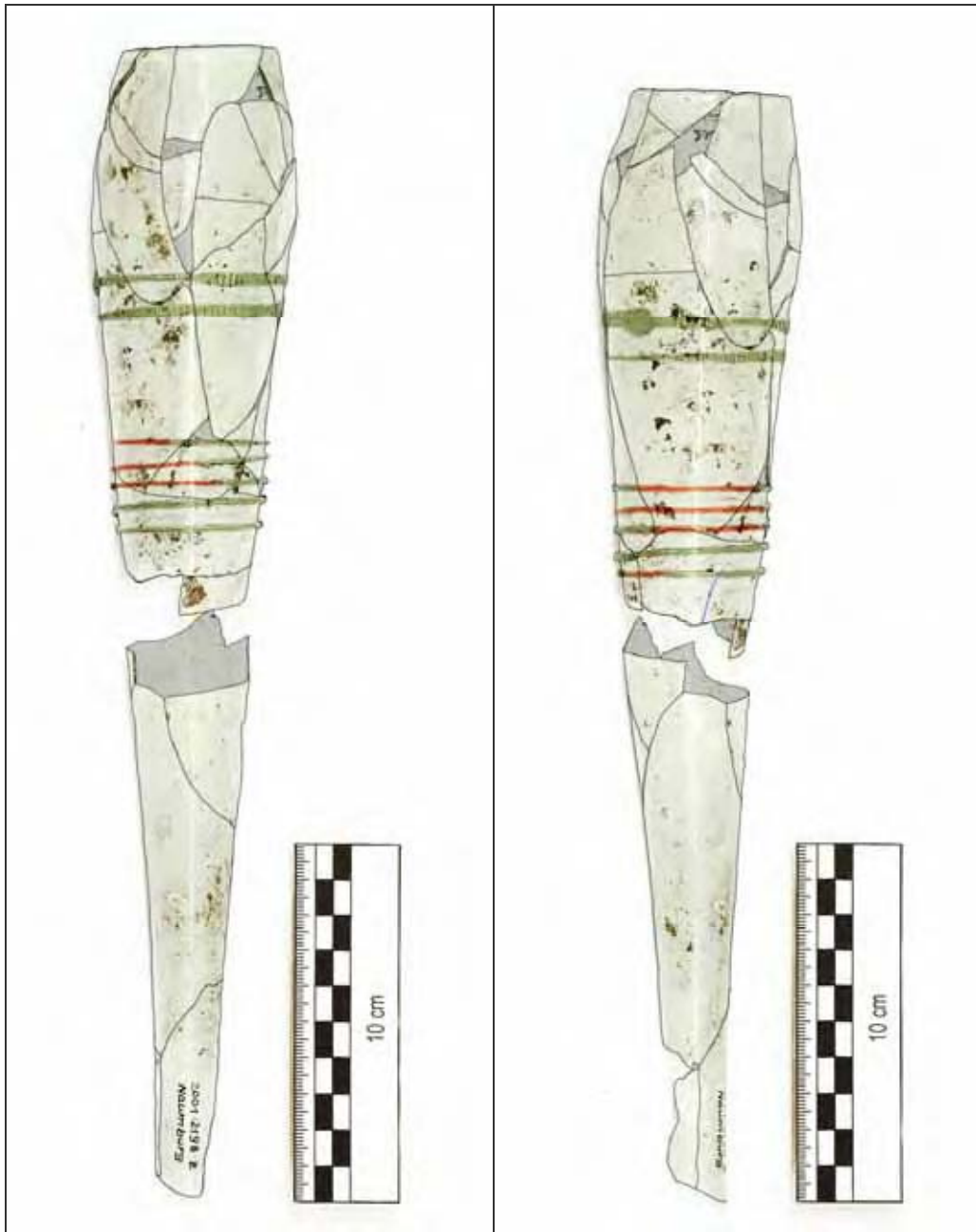


Abbildung 1-40
Zustandskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.

Abbildung 1-41
Zustandskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.



Verlauf der Brüche
Auflagerungen
Risse in der Glassubstanz



intakte Dekorabschnitte
Fehlstellen im Dekor

1.4.2 Zustandsbeschreibung

Die Detailfotos und mikroskopischen Aufnahmen im folgenden Abschnitt sind in 1.4.3 kartiert

Altrestaurierung

Wie bereits angesprochen lagen die Objekte in einem teilrestaurierten Zustand vor (siehe auch 1.3.2).

Eine Reinigung hatte direkt im Anschluss an die Bergung stattgefunden. Hierzu wurde normales Leitungswasser verwendet. Im Ergebnis dieser Behandlungen sind fast alle anhaftenden Erdreste, bis auf wenige Ausnahmen, entfernt worden. Sie verblieben vor allem in schlecht zugänglichen Teilen des Gefäßkörpers, wie z. B. im Inneren des Fußes (Abbildung 1-43), am Grund des Stiels (Abbildung 1-42) oder im Dekor auf der Oberfläche. Ansonsten befanden sich nur noch die fest haftenden Schichten auf dem Glas.

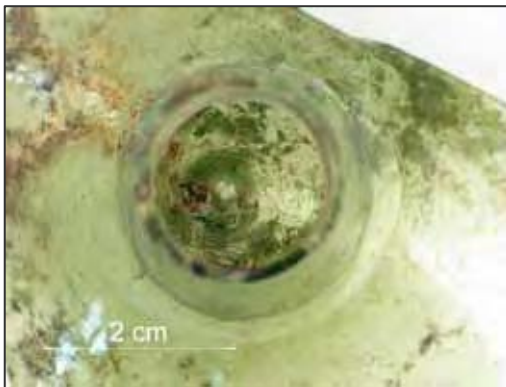


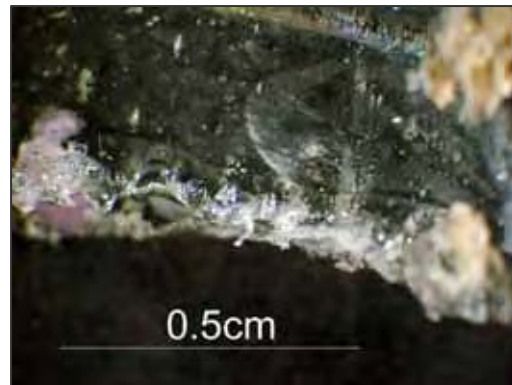
Abbildung 1-42
Vorzustand Objekt B; Detail des Fußes, Ansicht von oben, Erd- und Schlammreste im Stielansatz.



Abbildung 1-43
Vorzustand Objekt B; Detail der Fußinnenseite, Ansicht von unten, Erd- und Schlammreste auf der Fußunterseite.

Die Klebung war in Aufbautechnik erfolgt. Das Erscheinungsbild der Klebung war aus folgenden Gründen restauratorisch unbefriedigend:

- unvollständig ausgefüllte Klebefugen und Blasenbildung
- Reste übergetretenen Klebstoffes auf der Gefäßoberfläche und den Klebefugen (Abbildung 1-44)



- starke Versätze
- schlechte Beständigkeit des Nitrocelluloseklebstoffes Archäocoll 2000® vor allem bei freier Belichtung an einem transparenten Werkstoff wie Glas.

Abbildung 1-44

Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4;
Reste übergetretenen Klebstoffes.

Glasmatrix

Auch in der mikroskopischen Betrachtung sind im Inneren der Glasmatrix beider Gefäße keine weiteren Materialfehler, außer den bereits erwähnten Blasen, zu erkennen. Diese Lufteinschlüsse verbleiben beim Prozess der Glaserzeugung in der Glasmasse, nachdem diese wahrscheinlich nicht ausreichend geläutert wurde⁶.

Hinweise auf Veränderungen der Substanz nach der Herstellung, wie z. B. Spannungsrisse oder Risse im Zusammenhang mit Formen der Risskorrosion⁷, konnten ebenfalls nicht gefunden werden.

⁶ Unter Läuterung wird die Entfernung von Gasblasen und Schlieren verstanden. Dabei wird die Rohglasmasse auf über 1000°C, in jedem Fall aber 50–100°C über die eigentliche Schmelztemperatur erwärmt.

Durch die Verringerung der Viskosität und die erhöhte Temperatur steigen Gasblasen zur Oberfläche und die Glasmasse fließt besser, so dass die Masse homogenisiert wird.

⁷ WIHR 1977, 179 ff.

Für die weitere Stabilität des Glases stellen die vergleichsweise wenigen Blasen keine größere Gefahr dar, da sie keine Verbindung zur Umgebung besitzen. Lediglich bei starken mechanischen Beanspruchungen können sie Ausgangspunkte für Risse oder Brüche bilden.

Die makroskopisch sichtbaren weißen Schleier in der Glasmatrix sind in der mikroskopischen Betrachtung nicht zu erkennen. Vermutlich sind sie auf Inhomogenitäten in der Glasmasse während der Herstellung zurückzuführen.

Oberfläche

Bei der mikroskopischen Betrachtung der Oberfläche fallen vor allem auf den Innenseiten viele offene oberflächliche Blasen auf. Sie sind z. T. mit Erd- oder Schlammresten gefüllt. Möglicherweise sind sie auch für den raueren haptischen Eindruck der Innenflächen verantwortlich. Während besonders durch das Märbeln⁸ der Außenflächen die oberflächlichen Blasen zerstört oder überschmolzen worden sind, verblieben die Blasen auf den Innenseiten.

Der allgemein geringe Abbaugrad der Gläser des gesamten Befundes lässt sich neben der materiellen Stabilität der Glassubstanz (siehe auch Abschnitt *Zusammensetzung*) auch auf den wahrscheinlich geringen Stoffaustausch (wenig Belüftung, geringer Wasserdurchfluss) innerhalb dieses chemischen Systems der Latrinengrube zurückführen.

⁸ Märbeln ist das Ziehen und Drehen des Glaskübelns auf dem „Marmor“ (heute eine Metallplatte, früher eine Stein- bzw. Marmorplatte) oder in einer Holzkelle. Dies ist der grundlegende formgebende Vorgang nach dem Blasen des Glases selbst.

Die Oberfläche von Objekt A zeigt nur mäßige Spuren von Verwitterungs- und Korrosionserscheinungen. Dabei wäre die Hydratisierung der Oberfläche als erste Stufe des Abbaus noch nicht sichtbar.

Lediglich an wenigen Stellen sind die typischen irisierenden Schichten der Glaskorrosion zu erkennen (Abbildung 1-45).

Sie entstehen, wenn Alkalien aus der wasserreichen Oberflächenschicht ausgewaschen werden und später eine Austrocknung dieser Oberflächenschicht stattfindet. Dies geschieht in erster Linie nach der Bergung. Auf dem nicht angegriffenen Glaskern verbleiben dann mehr oder weniger fest haftende Schichten des ausgetrockneten Kieselgels⁹, die sich aufgrund von Schrumpfungen auch aufwölben

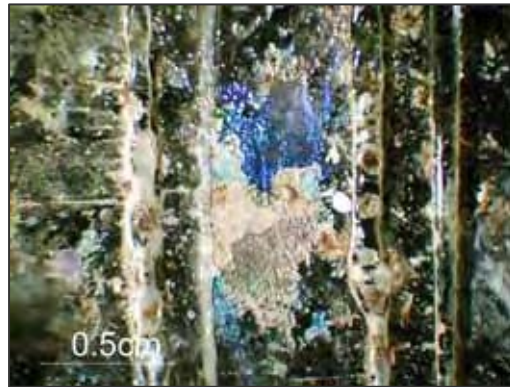


Abbildung 1-45

Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4; irisierende Korrosionserscheinung.



Abbildung 1-46

Vorzustand Objekt A; Detail, Auflagerungen auf der Gefäßinnenseite.

⁹ Auch: Silicagel oder Kieselsäuregel. Als Kieselgel wird kolloidal geformte oder ungeformte Kieselsäure von elastischer bis fester Konsistenz mit lockerer bis dichter Porenstruktur und hohem Adsorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten bezeichnet. In den Kieselgelen liegt die Kieselsäure in Form hochkondensierter Polykieselsäuren vor. Kieselsäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Formales Endprodukt der Kondensation von Kieselsäuren ist wiederum polymeres Siliciumdioxid, $(\text{SiO}_2)_x$, das Anhydrid der Kieselsäure. (nach RÖMPP 1995, Stichworte: Kieselgele, Kieselsäure)

können. Der optische Eindruck des Irisierens entsteht durch Interferenzerscheinungen an dünnen Schichten.

Weit auffälliger als die typischen Formen der Glaskorrosion sind die braunen bis schwarzen, meist sehr festen Auflagerungen auf der Oberfläche. Im mikroskopischen Bild treten zwei Formen dieser Auflagen hervor.

Den größten Teil der großflächigen Krusten bilden braune flache Schichten auf der Glasoberfläche, die zum Teil craqueliert oder abgeplatzt sind. Unter dieser Schicht ist deutlich das Grundglas zu erkennen (Abbildung 1-47 – 1-49).

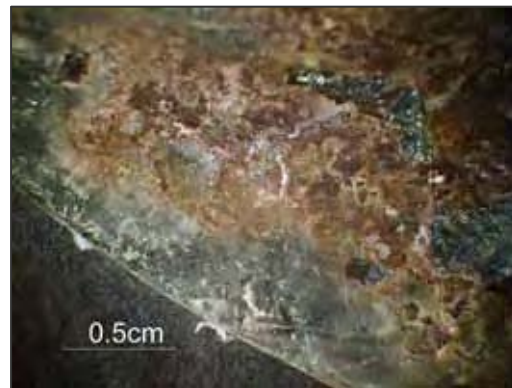


Abbildung 1-47
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4;
braune Auflagerungen.

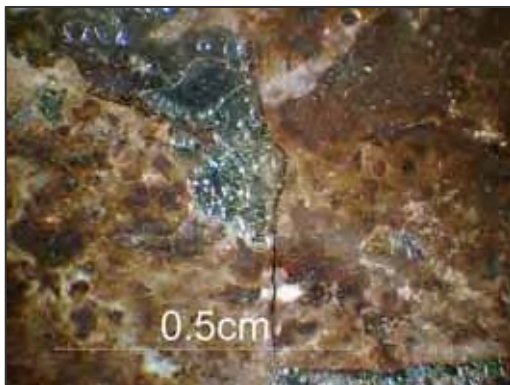


Abbildung 1-48
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 16;
braune Auflagerungen.

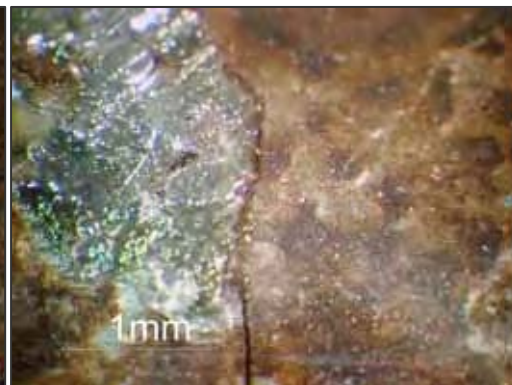


Abbildung 1-49
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 40;
braune Auflagerung auf dem Grundglas.

Die zweite Erscheinungsform sind raue Krusten auf einem weißgrauen, festen Untergrund. Braune Auflagen, die den makroskopischen Farbeindruck prägen, sind unregelmäßig auf der hellen Schicht verteilt (Abbildung 1-50 – 1-52).

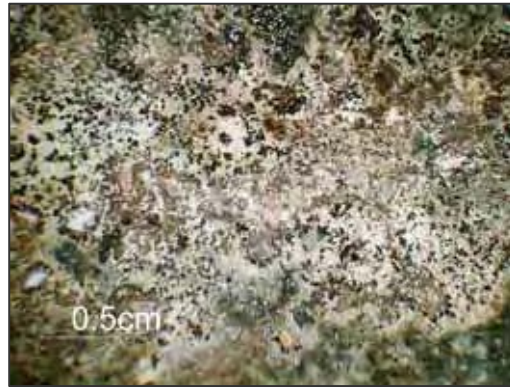


Abbildung 1-50
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4;
komplex strukturierte Auflagerung.

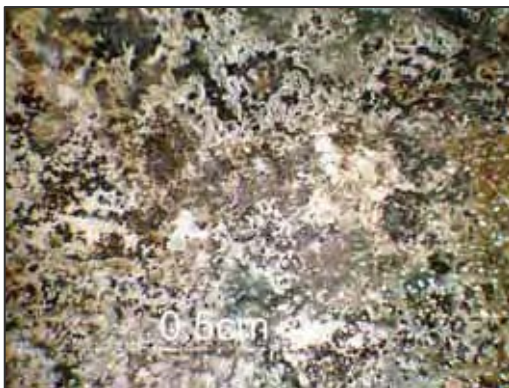


Abbildung 1-51
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 16;
komplex strukturierte Auflagerung.

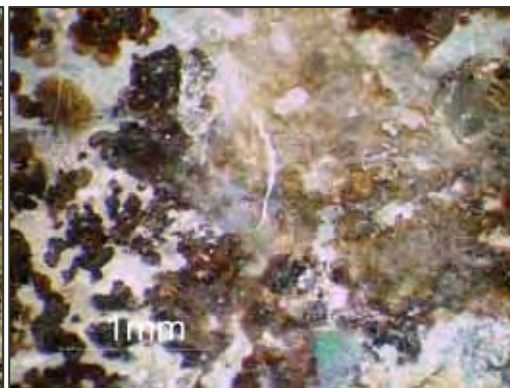


Abbildung 1-52
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 40;
braune Strukturen auf der weißen Schicht.

Vermutlich handelt es sich hier um Stoffe aus dem umgebenden Bodenmilieu, die sich chemisch mit der Glasoberfläche verbunden haben. Die Konzentration dieser Schicht bei Objekt A auf einer Gefäßseite lässt sich durch die Lage im Boden auf eben dieser Seite erklären. Dort, auf der undurchlässigen Gefäßinnenseite, haben sich Wasser und mobile Bodenbestandteile gesammelt. Sicherlich haben hier korrosive Reaktionen und Anlagerungsprozesse zusammengewirkt und zu diesen fest anhaftenden Schichten geführt.

Abbildung 1-53 zeigt punktförmige Auflagerungen gleicher Farbe und ähnlicher Struktur, die vermutlich in ähnlicher Weise entstanden sind.

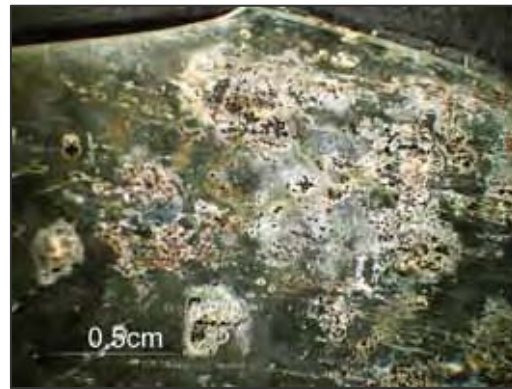


Abbildung 1-53
Vorzustand Objekt A; mikr. Vergr.: 6,4;
punktförmige Auflagerungen.

Chemisch gesehen gehen von diesen festen Auflagerungen sehr wahrscheinlich geringe bis keine Gefahren für die Substanz des Glases aus. Allerdings sind veränderte physikalische Eigenschaften durch zwei verschiedene, fest verbundene Schichten, wie z. B. verschiedene Wärmeausdehnungskoeffizienten oder Wasseraufnahmefähigkeiten, zu beachten und, speziell bei der späteren Klimatisierung, zu bedenken.

Wenn diese Korrosions- bzw. Auflagerungsschichten tatsächlich so wie oben beschrieben entstanden sind, dann muss das Gefäß zumindest eine Zeitlang noch im Ganzen oder im Verbund in der Latrinengrube gelegen haben. Dafür spricht ebenfalls die Art der Bruchbildung, die auf ein späteres Zerdrücken des Gefäßes schließen lässt. Zerschlagene oder zu Boden gefallene Gläser würden eher ein Zentrum kleiner und kleinster Scherben an der Einschlags- bzw. Aufschlagstelle aufweisen, von der viele Brüche direkt ausgehen. Eine solche Verteilung ist bei diesem Gefäß jedoch nicht zu beobachten.

Im Allgemeinen unterscheidet sich der Zustand der Oberfläche des Objektes **B** nur wenig von dem des Objektes **A**.

Zum Teil sind die Auflagen weniger fest oder besitzen sogar noch die körnige, lockere Struktur von Erde oder getrocknetem Schlamm. Im Übrigen gleichen sie denen von Objekt A, so dass eine ähnliche Entstehung angenommen werden kann. Auch das Gefahrenpotential kann ähnlich eingeschätzt werden.

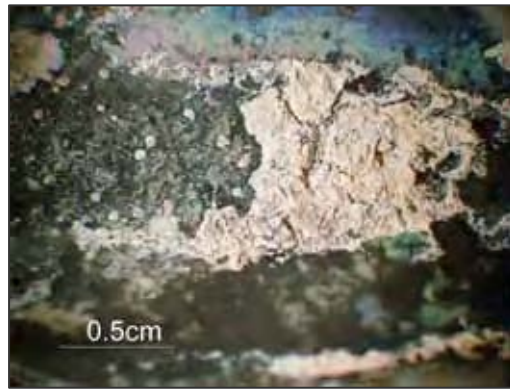


Abbildung 1-54
Vorzustand Objekt B; mikr. Vergr.; 6,4;
Erd- und Schlammauflagerungen auf der
Gefäßinnenseite.

Im Unterschied zu Objekt A sind die Auflagerungen nicht so eindeutig verteilt. Außerdem sind die festen braun-schwarzen Schichten hier auch auf der Außenseite zu finden und direkt nebeneinander liegende Scherben weisen ein unterschiedliches Erscheinungsbild auf, welches nicht auf den Reinigungsgrad zurückzuführen ist. Dies deutet darauf hin, dass dieses Gefäß bereits zerscherbt in die Latrine kam oder dort nach kurzer Zeit zerbrach.

Am Übergang vom unteren Dekorabschnitt zum Stiel ist weiterhin ein sehr kleinteiliger Bruch des Glases zu beobachten, was auf einen Schlag oder einen Sturz hinweist.

Bruchkanten

In der Regel zeigen die Bruchflächen von Objekt A kaum Korrosions- oder Verwitterungserscheinungen. Dagegen sind viele Bereiche der Bruchflächen des Gefäßes B von irisierenden Schichten überzogen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Objekt A noch eine gewisse Zeit im Ganzen oder in weniger fragmentiertem Zustand in der Erde lagerte.

Zusammensetzung

Aussehen, Farbe sowie alle mikroskopischen Befunde zeigen keine Auffälligkeiten, die auf eine für die Zeitstellung untypische Glaszusammensetzung schließen lassen. Typologisch und nach den Ausgrabungsbefunden lassen sich die Gläser ungefähr an die Wende vom 15. zum 16. Jh. datieren (siehe 6.5). Hier, am Übergang vom Spätmittelalter zur frühen Neuzeit, ist der mittelalterliche Glastyp des Holzasche-Kalk-Glases noch vorherrschend, bevor sich im 17. Jh. dann die Pottasche-Gläser durchsetzen, die zwar farblos, aber ohne zusätzliche Kalkbeigabe auch sehr instabil sind¹⁰. Das hier vorliegende Holzasche-Kalk-Glas zeichnet sich neben seiner grünen Farbe¹¹ durch eine gute Beständigkeit aus. Es gibt keinerlei Anhaltspunkte, die auf eine andere Zusammensetzung deuten könnten. Die typische Zusammensetzung der Grundbestandteile solcher Gläser ist¹²:

- 55,86 % SiO₂ (± 3,82 %)
- 23,69 % CaO (± 2,23 %)
- 2,58 % Na₂O (± 0,67 %)
- 5,10 % K₂O (± 1,53 %)

Auf eine regionale Besonderheit verweist WEDEPOHL. Gläser des 15.–17. Jh. aus Nordwestdeutschland weisen einen ungewöhnlich hohen Na₂O-Anteil auf, der auf einen natriumreichen Zusatz schließen lässt¹³. Vermutet wird hier eine Zugabe von Salz bzw. Salzaschen aus diversen Salinen. Un-

¹⁰ Durch das Eindampfen der Buchenholzasche zu Pottasche konnte man zwar den Anteil der färbenden Eisenanteile in der Schmelze verringern, senkte damit aber den stabilisierenden CaO-Anteil deutlich, weshalb die frühen Pottasche-Gläser eine geringe Stabilität zeigen (WEDEPOHL 1998, 90).

¹¹ Die typische grüne Farbe der Holzasche-Gläser, auch als „Waldglas“ bezeichnet, entsteht durch Eisenanteile in der Holzasche, welche das Glas grün färben.

¹² WEDEPOHL 1998a, 89 ff.

¹³ WEDEPOHL 1998b, 25.

tersuchungen von HARTMANN an Gläsern aus Glashütten im Eichsfeld (Thüringen) weisen die folgende Zusammensetzung auf¹⁴:

- 58,00 % SiO₂ (± 1,80 %)
- 21,1 % CaO (± 1,70 %)
- 3,54 % Na₂O (± 1,00 %)
- 3,90 % K₂O (± 1,12 %)

Beide Glaszusammensetzungen gehören jedoch zum gleichen Glastyp. Eine Untersuchung der Glaszusammensetzung im speziellen Fall erübrigt sich, da der technische Aufwand einer genauen qualitativen und quantitativen Analyse mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit keine aussagefähigeren Ergebnisse liefern würde. Auch für den weiteren Fortgang der Restaurierung, insbesondere der Klebung, ist eine noch genauere Kenntnis der Zusammensetzung über die obigen Angaben hinaus nicht notwendig.

Aus archäologischer Sicht wäre eventuell die Untersuchung der Zusammensetzung der Gläser des gesamten Befundes von Interesse. Mit solchen Daten wären u. U. Beziehungen zwischen Form, Zeit, Provenienz und Glastyp der einzelnen Gefäße herstellbar. Solche Untersuchungen sind aber bis auf weiteres nicht vorgesehen.

Da es sich bei dem Befund eindeutig um ein Abfalld Depot handelt, sind eventuell noch vorhandene Reste des Gefäßinhaltes auf dem Glas nicht zu erwarten. Es ist äußerst unwahrscheinlich, dass die Gefäße gefüllt entsorgt wurden. Weiterhin würden die vielfältigen organischen Reste einer solchen Latrine eine genaue Ansprache des möglichen Inhaltes des Glases nahezu ausschließen.

¹⁴ HARTMANN 1994, 107.

Herstellungs- und Gebrauchsspuren

Bis auf die bereits erwähnten Haftmarken in den Füßen der Gefäße lassen sich keine weiteren eindeutig als Herstellungsspuren anzusprechenden Strukturen auf den Gläsern finden. Die Außenflächen weisen keine Spuren des Märbelns auf, wie sie sich manchmal in Form von Schlieren auf der Glasoberfläche zeigen.

Kratzer oder Abrieb der Oberfläche, die teilweise im Randbereich zu beobachten sind (Abbildung 1-18), lassen sich nicht klar als Gebrauchsspuren oder Herstellungsfehler identifizieren. Eine Deutung muss deshalb offen bleiben. Typische Kratzspuren auf der Unterseite des Standringes, welche sicher als Gebrauchsspuren angesprochen werden könnten, sind auf dem erhaltenen Fuß von Objekt **B** nicht vorhanden.

1.4.3 Abbildungskartierung

In den folgende Abbildungen sind Detailfotos und mikroskopische Aufnahmen der Abschnitte 1.2 und 1.4.2 kartiert. Durchbrochene Linien geben die Stellen der Abbildungen der Gefäßinnenseite wieder.

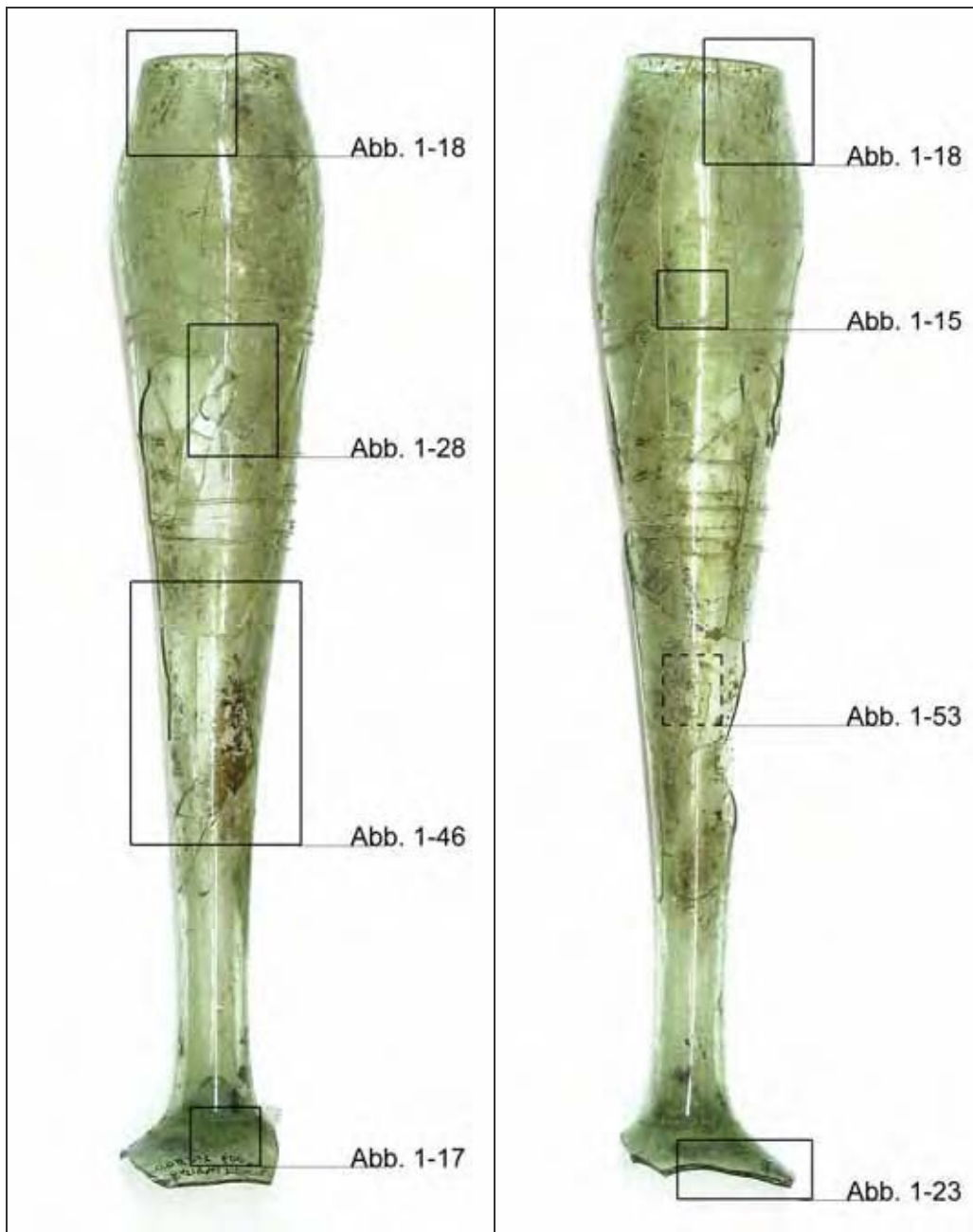


Abbildung 1-55
Abbildungskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.

Abbildung 1-56
Abbildungskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.

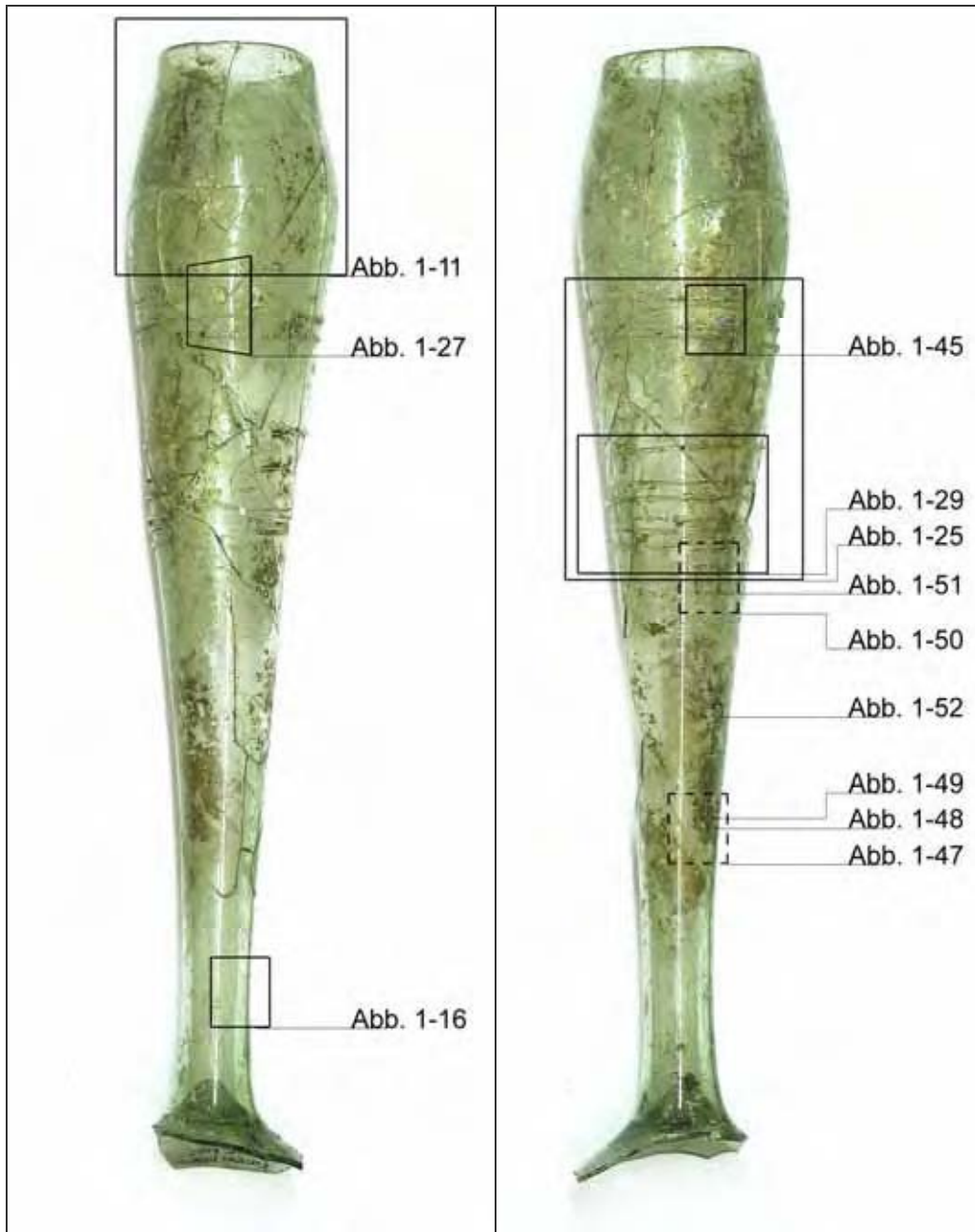


Abbildung 1-57
Abbildungskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.

Abbildung 1-58
Abbildungskartierung Objekt A; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.

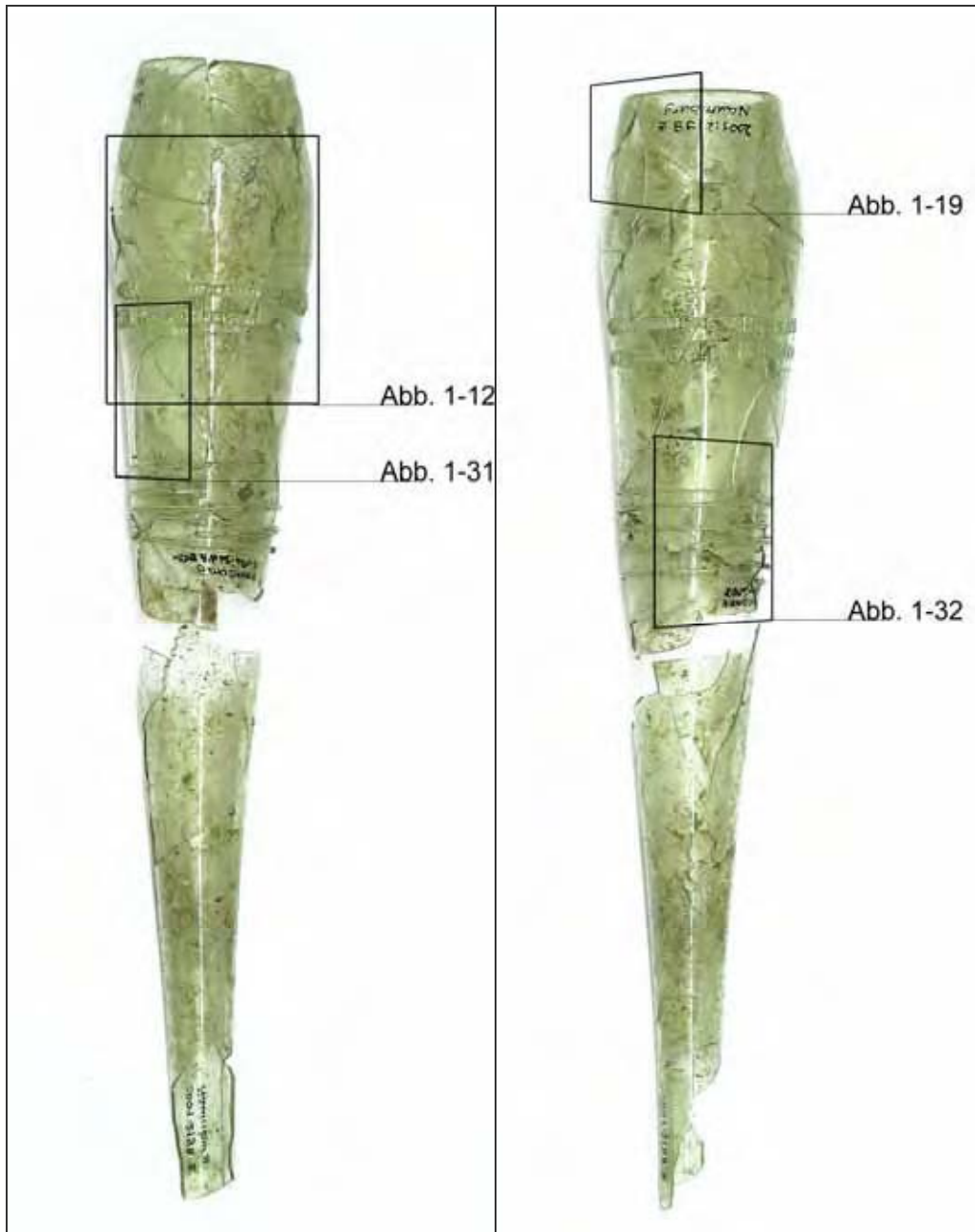


Abbildung 1-59
Abbildungskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 0°.

Abbildung 1-60
Abbildungskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 90°.

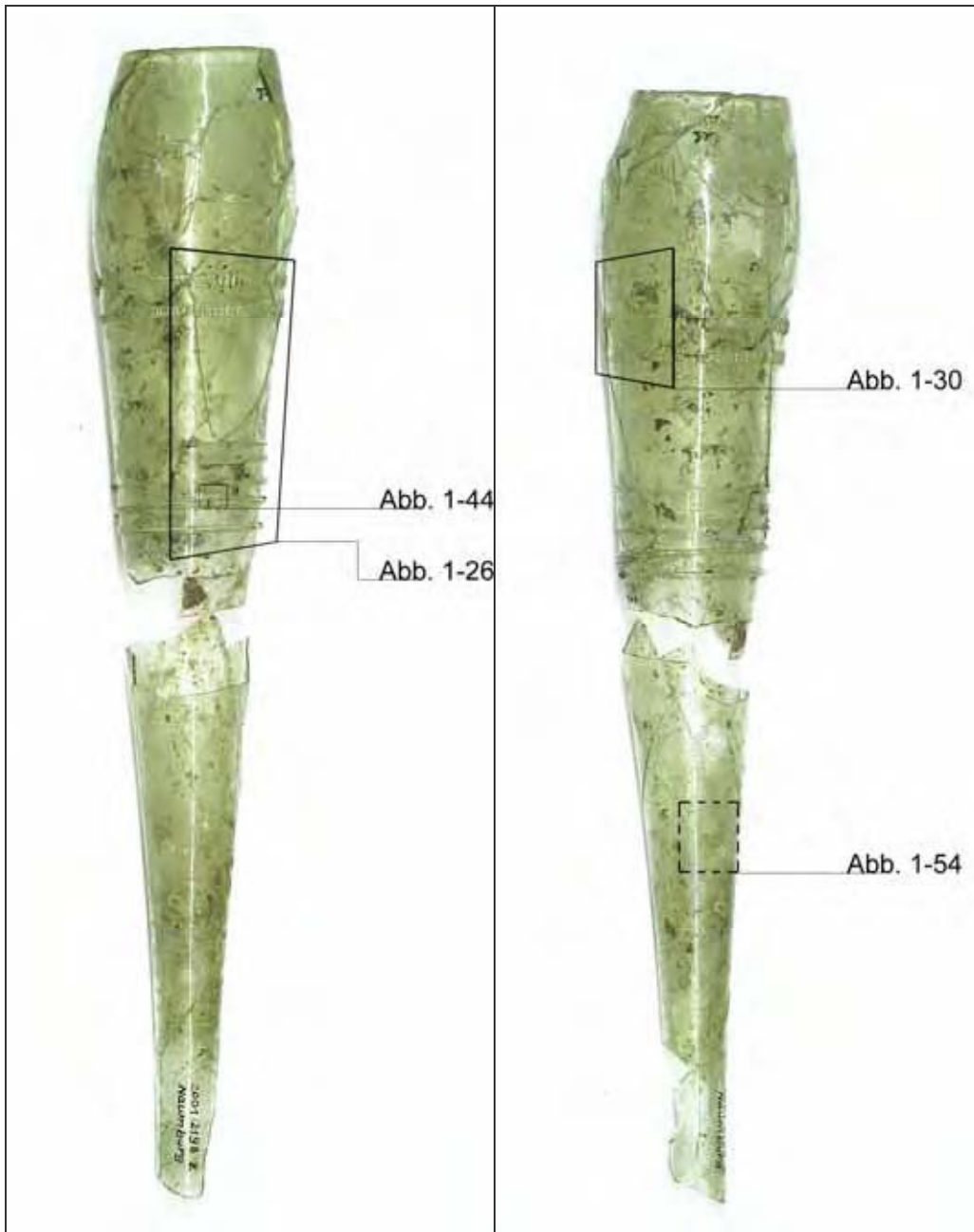


Abbildung 1-61
Abbildungskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 180°.

Abbildung 1-62
Abbildungskartierung Objekt B; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 270°.

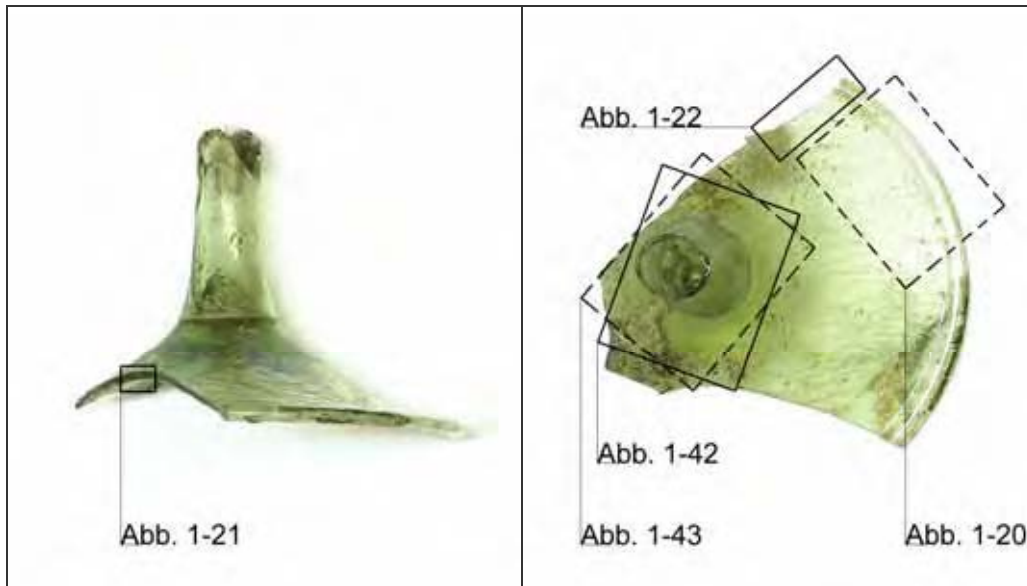


Abbildung 1-63
Abbildungskartierung Objekt B; 1 : 2;
Fuß, Seitenansicht.

Abbildung 1-64
Abbildungskartierung Objekt B; 1 : 2;
Fuß, Ansicht von oben.

2 Konzept

2.1 Restaurierungskonzept

Die vorliegenden, bereits geklebten Gefäßfragmente und Scherben sollen im Rahmen der Restaurierungsmaßnahmen in einen Zustand versetzt werden, der eine korrekte und detaillierte wissenschaftliche Bearbeitung der Gläser vor allem in typologischer Hinsicht zulässt.

Aus diesem Grund sollen zuerst die bestehenden, unbefriedigenden Klebungen gelöst werden, da sie im momentanen Zustand durch Versätze und Klebstoffreste auf der Oberfläche sowohl die ästhetische Wirkung als auch die wissenschaftliche Auswertbarkeit einschränken.

Weiterhin sollen die Scherben einer erneuten Reinigung unterzogen werden, um einen gleichmäßigeren Reinigungsgrad zu erreichen.

Der anschließende, wohl wichtigste Teil der Restaurierung ist das Zusammensetzen der Scherben, mit dem Ziel, ein formal und ästhetisch einheitliches Gefäß zu erhalten. Schon im jetzigen Zustand ist abzusehen, dass die Gefäße trotz einiger fehlender Originalteile ein ausreichend geschlossenes Bild aufweisen werden, weshalb der Ersatz dieser Originalteile nicht erforderlich ist.

Da eine Ausstellung bis auf weiteres nicht vorgesehen ist, kann auch auf eine rein ästhetische Ergänzung verzichtet werden. Die Notwendigkeit einer stabilisierenden Ergänzung ist ebenfalls nicht gegeben.

Dank des Entgegenkommens des LDA kann mit der Restaurierung der Objekte auch ein Langzeittest verschiedener Klebstoffsysteme unter realen Bedingungen verbunden werden. Zu diesem Zweck sollen die Gefäße mit jeweils verschiedenen Klebstoffen geklebt werden. An den Objekten kön-

nen dann die Langzeiteigenschaften der beiden Klebstoffe beobachtet werden. Voraussetzung dafür ist ein vergleichbarer Alterungsverlauf. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Gefäße gemeinsam zu verpacken und zu lagern. Aus demselben Grund müssten die Objekte im Falle einer Ausstellung auch gemeinsam präsentiert werden, was jedoch im Einzelfall zu prüfen wäre.

2.2 Möglichkeiten einer Restaurierung/Konservierung

2.2.1 Reinigung

Bei archäologischen Gläsern zieht die Frage nach geeigneten Strategien zur Reinigung der Scherben auch die Diskussion um die Abnahme oder das Belassen von Korrosions- oder Verwitterungsschichten nach sich.

Eine Abnahme fest haftender Korrosionsschichten ist in jedem Fall zu vermeiden. Da korrodiertes Glas, trotz einer teilweise deutlichen Gewichtsreduktion, keine nennenswerte Volumenänderung aufweist¹⁵, würde mit der Entfernung solcher Schichten nicht nur die originale Oberfläche samt der darin enthaltenen Herstellungs- und Gebrauchsspuren verloren gehen, sondern auch eine der wichtigsten technologischen Kenngrößen der Hohlgläser – ihre Wandungsstärke – verändert werden¹⁶. RUBINI / PAUSE verweisen sogar auf eine gewisse Schutzwirkung der Korrosionsschicht¹⁷.

¹⁵ WIHR 1977, 187.

¹⁶ CRONYN 1996, 135.

¹⁷ RUBINI / PAUSE 1997, 83.

Eine Diskussion über Korrosionsschichten, die keinen festen Kontakt mit dem gesunden Glaskern mehr besitzen, erübrigt sich an dieser Stelle, da diese am vorliegenden Material nicht auftreten (siehe 1.2 und 1.4).

Im Idealfall müssen die in 1.2 und 1.4 beschriebenen Erdauflagerungen und -krusten senkrecht von der Oberfläche des Glases abgelöst werden.

Dazu muss zuerst die Adhäsion zwischen dem Glas und den Auflagerungen soweit wie möglich verringert oder aufgehoben werden. Dafür kommen diverse Flüssigkeiten in Frage. Sie müssen die Glasoberfläche so gut benetzen, dass sie unter oder in die Auflagerungen dringen können.

Die so gelösten Stoffe und aufgeschwemmten Partikel sollten dann mit Hilfe eines geeigneten Materials gebunden und von der Oberfläche abgenommen werden.

2.2.2 Festigung

Wie in 1.4 geschildert, liegen auf den vorliegenden Scherben keine Korrosionsschichten vor, die nicht mehr fest auf dem Glaskern haften. Deshalb sind im Rahmen der Restaurierung keine Festigungsmaßnahmen vorgesehen.

2.2.3 Klebung

Eine eingehende Diskussion über geeignete Klebetechniken und Klebstoffe ist immanenter Bestandteil dieser Diplomarbeit. Alle diesbezüglichen Überlegungen, Tests und Schlussfolgerungen werden in den folgenden drei Kapiteln ausführlich dargestellt.

2.2.4 Konservierung

Zur langfristigen Erhaltung der materiellen Substanz des Glases müssen schädliche Umwelteinflüsse, und hier vor allem Schadstoff- und Feuchtigkeitszutritt, so weit wie möglich ausgeschlossen werden. Um dieses Ziel zu erreichen kommen grundsätzlich zwei Strategien in Frage:

- Aufbringung einer Schutzschicht direkt auf die Glasoberfläche, welche als Sperrschicht den Zutritt von schädlichen Substanzen verhindert
- Lagerung in einer schadstofffreien Atmosphäre.

Beide Möglichkeiten sind jeweils Idealfälle und können nie zu einem hundertprozentigen Schutz umgesetzt werden.

Für die erste Möglichkeit stehen nur anorganische und organische Überzüge zur Verfügung. Anorganische Überzüge, wie z. B. Wassergläser oder andere Silikate sind in jedem Fall irreversibel und stören maßgeblich die originale Substanz, weshalb sie nicht angewendet werden können. Die Nachteile der organischen Polymere sind neben der eigenen Neigung zu alterungsbedingten Veränderungen auch ihre Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit. Durch eventuell auftretende Kapillareffekte kann die Adsorption z. B. von Wasserdampf sogar verstärkt werden¹⁸.

Zur Umsetzung der zweiten Variante kommt eine Vakuumverpackung nicht in Frage, da die Glasmatrix Luftblasen enthält, die dem Druckunterschied u. U. nicht standhalten würden. Für die Erzeugung einer Schutzatmosphäre, auch für kleine Behälter, fehlen im Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt zum einen die technischen Voraussetzungen. Zum anderen wäre der Zugriff auf die Objekte durch eine

¹⁸ NEWTON / SEDDON 1999, 66 ff.

solche Verpackung stark eingeschränkt, was durch die zuständigen Stellen im LDA abgelehnt wird. Deshalb muss ein Kompromiss gefunden werden, der die Risiken so weit wie möglich senkt und die finanziellen und technischen Möglichkeiten eines Museumsdepots berücksichtigt. Letztlich bleibt nur die Regelung von Klima und Lichteinstrahlung, die sich mit vertretbarem Aufwand und ausreichenden Erfolgsaussichten umsetzen lässt.

Die Forderung nach Vermeidung übermäßiger Lichteinstrahlung ergibt sich in erster Linie aus der Verwendung organischer makromolekularer Klebstoffe, die unter Lichteinwirkung altern und u. a. durch Verlust ihrer Festigkeit oder Reversibilität das Objekt indirekt schädigen können. Auch andere Umweltfaktoren beeinflussen die Alterung der eingebrachten Kunststoffe. Ihre Toleranzwerte bewegen sich ansonsten aber innerhalb der für das gealterte Glas relevanten Grenzen, weshalb sie für die weiteren Betrachtungen vernachlässigbar sind.

Das Glas sollte möglichst kühl gelagert werden, da alle chemischen Reaktionen, so auch die Abbaureaktionen, bei niedrigeren Temperaturen langsamer ablaufen. Allerdings sind Temperaturen unter 10 °C zu vermeiden, weil die Volumenänderung des Wassers zu unvorhersehbaren Effekten in den wasserreichen Korrosionsschichten führen könnte.

Die Luftfeuchtigkeit sollte so gestaltet werden, dass die weitere Wasseraufnahme in der Hydratschicht der Glasoberfläche so weit wie möglich eingeschränkt wird, andererseits jedoch kein Wasser aus der Hydratschicht verdunstet, weil sich so Schichten von der Glasoberfläche lösen könnten.

2.3 Möglichkeiten der technischen Durchführung

2.3.1 Reinigung

Methode	positiv	negativ
Wasser	<ul style="list-style-type: none"> - preiswert - ungiftig - gute Reinigungswirkung 	<ul style="list-style-type: none"> - destilliertes Wasser: Gefahr des Auswaschens von Alkalien aus der Glasmatrix - Leitungswasser: Gefahr von Kalkflecken
Alkohole (z.B. Ethanol, Propanol)	<ul style="list-style-type: none"> - gute Reinigungswirkung - Lösung von Fetten (z.B. aus dem Handschweiß) - schnelle Verdunstung, deshalb kürzere Einwirkungszeit 	<ul style="list-style-type: none"> - Austrocknung der Oberfläche/Gelschicht - Abplatzen loser Oberflächenpartien durch Dampfdruck des Lösungsmittels
verdünnte Säuren (z.B. HCl, HNO ₃)	<ul style="list-style-type: none"> - Lösung fester und kalkhaltiger Auflagerungen ohne mechanische Beanspruchung 	<ul style="list-style-type: none"> - sehr geringe Selektivität - nur bei genauester Kenntnis der chemischen Zusammensetzung aller Auflagerungen anwendbar
Komplexbildner (z.B. Komplexon)	<ul style="list-style-type: none"> - Lösung auch fester Auflagen ohne mechanische Beanspruchung der Oberfläche 	<ul style="list-style-type: none"> - wenige Erfahrungen über die Auswirkungen auf archäologische Gläser - Selektivität begrenzt
Nassreinigung mit Pinseln	<ul style="list-style-type: none"> - Einstellbarkeit der Abtragung durch verschiedene Pinselqualitäten und Längen - Dosierung der Reinigung allein durch den Bearbeiter - Oberflächenschonung durch Flüssigkeitsfilm unter dem Pinsel - flüssige Medien können die Partikelbindung verbessern 	<ul style="list-style-type: none"> - Bewegung der abgelösten Partikel auf der Oberfläche – Abrasion der Glasoberfläche
Trockenreinigung mit Pinseln	<ul style="list-style-type: none"> - Einstellbarkeit der Abtragung durch verschiedene Pinselqualitäten und Längen - Dosierung der Reinigung allein durch den Bearbeiter 	<ul style="list-style-type: none"> - Bewegung der abgelösten Partikel auf der Oberfläche – Abrasion der Glasoberfläche

Methode	positiv	negativ
Trockenreinigung mit Skalpell	- Dosierung der Reinigung allein durch den Bearbeiter	- Gefahr des Zerkratzens der Oberfläche - großer Zeitaufwand - Selektivität zu gering
Knetgummis (z.B. Rodico oder Groomstick)	- gute Reinigungswirkung - Reinigung ohne Eintrag von Feuchtigkeit	- recht hoher Preis - eventueller Verbleib von Stoffen aus dem Knetgummi auf der Oberfläche - keine Offenlegung der Zusammensetzung der kommerziellen Produkte durch die Hersteller
Radiergummi	- auch härtere Schmutzkrusten können abgenommen werden	- eventuell mechanische Beschädigung der Glasoberfläche, nur bei stabiler Glassubstanz anwendbar - keine Offenlegung der Zusammensetzung der kommerziellen Produkte durch die Hersteller

	ausgeschlossene Methoden
	in Frage kommende Methoden

Tabelle 2-1 Vergleich verschiedener Methoden zur Reinigung archäologischer Gläser.

Die endgültige Vorgehensweise wird eine Kombination verschiedener Methoden sein. Zur Herabsetzung der Adhäsion der Auflagerungen auf dem Glas soll ein Ethanol-Wasser-Gemisch (1 : 1) verwendet werden. Durch die Mischung mit Ethanol kann nicht nur die Reinigungswirkung des Wassers verbessert und seine Oberflächenspannung herabgesetzt, sondern auch die Verdunstungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Auf diese Weise gelöste Stoffe und aufgeschwemmte Partikel sollen durch Baumwollfasern gebunden und so vom Glas entfernt werden. Das Abrollen der Oberfläche mit Wattestäbchen, welche mit dem Ethanol-Wasser-Gemisch getränkt sind, kann diese beiden Reinigungsschritte in einem Arbeitsgang verbinden.

Die Auflagerungen, welche sich in den Hinterschneidungen des Dekors oder unter der eigentlichen Glasoberfläche in Rissen oder offenen Blasen befinden, müssen nach dem Anfeuchten mit dem Ethanol-Wasser-Gemisch eventuell noch mechanisch mit Hilfe eines Bambusstäbchens gelockert werden. Wenn Partikel auch auf diese Weise in den schlecht zugänglichen Partien nicht erreichbar sind, soll ein Knetgummi zum Einsatz kommen, welcher sich den Formen besser anpassen kann und durch seine Klebrigkeit in der Lage ist, Fremdstoffe vom Glas abzuheben.

Alle Auflagerungen, die sich durch diese Maßnahmen nicht von der Glasoberfläche lösen lassen verbleiben am Objekt, um die originale Glassubstanz nicht zu gefährden.

2.3.2 Fixierung

Da die Techniken und Klebstoffe zur Klebung der vorliegenden Gläser in den Kapiteln 3 bis 5 noch ausführlich behandelt werden, sollen an dieser Stelle nur die Methoden der vorherigen Fixierung beim Aufbau der Gefäße aus den Scherben kurz diskutiert werden.

Methode	positiv	negativ
Kunststoffklebestreifen (z.B. Tesa®, Scotch®)	<ul style="list-style-type: none"> - breites Angebot mit verschiedenen Eigenschaften - gute Haftung - einige Sorten hinterlassen wenige Rückstände - durchsichtig 	<ul style="list-style-type: none"> - Gefahr von Rückständen auf der Glasoberfläche - beim Abziehen können Teile der Oberfläche abgelöst werden - vermehrte Bildung von Rückständen bei Wärmeeinwirkung - nur durch Ablösen korrigierbar - Zugwirkung auf die Scherben gering - permanente Klebrigkeit erschwert das Zuschneiden

Methode	positiv	negativ
Feuchtklebestreifen (Papier mit Dextrinbeschichtung)	<ul style="list-style-type: none"> - ausreichende Haftung - Rückstände sind wasserlöslich - nach dem Durchfeuchten ohne mechanische Belastungen vom Glas zu lösen - korrigierbar durch Anfeuchten - große Zugwirkung auf die Scherben durch Kontraktion des Papiers beim Trocknen - Klebstreifen sehr einfach und komfortabel zuzuschneiden 	<ul style="list-style-type: none"> - begrenzt lichtundurchlässig - u. U. geringere Haftung - Ablösung bei zu schneller Trocknung
Metallklammern, aufgeklebt mit Cyanacrylaten	<ul style="list-style-type: none"> - gute Haftung - mechanisch stark belastbar - Erreichbarkeit aller Partien der Klebefugen 	<ul style="list-style-type: none"> - aufwendige Entfernung - Cyanacrylate nur schwer löslich - große Gefahr der Verletzung der Oberfläche - nur für durchweg stabile Gläser anwendbar - nicht korrigierbar

	ausgeschlossene Methoden
	in Frage kommende Methoden

Tabelle 2-2 Vergleich verschiedener Methoden zur Fixierung der Gefäßfragmente archäologischer Gläser vor der Klebung.

2.3.3 Klima

Besonders bei relativen Luftfechtigkeiten über 50 % steigt die Rate des korrosiven Angriffs auf das Glas stark an¹⁹. Aus diesem Grund sollte eine relative Luftfeuchtigkeit von 45 % nicht überschritten werden. Wegen der Gefahr der Austrocknung der Gelschicht auf gealterten Gläsern sollten andererseits 20 % relative Luftfeuchtigkeit nicht unterschritten werden.

Wie bereits in 2.2.4 angesprochen, sollten Temperaturen von unter 10 °C vermieden werden. Dagegen beschleunigen Temperaturen über 20 °C die

¹⁹ NEWTON / DAVISON 1996, 152.

chemischen Reaktionen, also auch alle Abbaureaktionen. Deshalb sollte sich auch die Lagerungstemperatur der Gläser in diesem Fenster bewegen. Insgesamt ist vor allem auf die Konstanz der Klimawerte zu achten. Besonders Klimaschwankungen und Veränderungen der Umweltbedingungen stören immer wieder die chemischen Gleichgewichte an der Grenzfläche Glas – Umgebung, was zu einer Neubildung von Reaktionsprodukten und somit zu fortschreitendem Abbau führt. Weiterhin begünstigen Klimaschwankungen, vor allem mit Taupunktunterschreitung, Wasserkondensation auf der Glasoberfläche. Schnelle Temperaturerhöhungen können dagegen eine Austrocknung der Luft und so eine verstärkte Wasserverdunstung aus der Glasoberfläche hervorrufen. Dies hätte u. U. die Ablösung von Oberflächenschichten zur Folge.

Zusammenfassend können folgende Werte für die Aufbewahrung empfohlen werden:

- Lufttemperatur: 15°C
- relative Luftfeuchtigkeit: 30–40 %

3 Die Klebung archäologischer Gläser

Aus den theoretischen und praktischen Problemstellungen der Klebung von Gläsern, und hier speziell von archäologischen Gläsern, sowie dem Forschungsstand, der aus den Veröffentlichungen der letzten Jahre hervorgeht, sollen in diesem Abschnitt die Forderungen an einen idealen Glasklebstoff in der Restaurierung formuliert und deren bisherige Umsetzung bewertet werden.

3.1 Probleme im Zusammenhang mit der Klebung archäologischer Gläser

3.1.1 Klebetechnik

Die Bruchflächen von Gläsern besitzen aufgrund der besonderen Struktur des Glases keine besonders stark gegliederte Oberflächengeometrie, die eine eindeutige formschlüssige Verbindung zweier Scherben ermöglichen könnte. Nach dem Aufkommen der ersten geeigneten Klebstoffe hat sich deshalb eine spezielle Technik zur Glasklebung, die so genannte Infiltrationsklebung, durchgesetzt. Das Glas wird hierbei mit Hilfe von geeigneten Klebestreifen, zum Teil auch mit aufgeklebten Metallklammern, vor der eigentlichen Klebung zusammengesetzt und geheftet, so dass die Passung der Scherben über das ganze Gefäß hinweg kontrolliert und gegebenenfalls nachgebessert werden kann. Anschließend erfolgt die Klebung des gesamten Objektes in einem Arbeitsgang. Der Klebstoff wird an die Bruchkanten angetragen und dringt dann aufgrund seiner geringen Viskosität und der möglichst hohen Kapillarwirkung von selbst in die Klebe-

fuge ein. Das Abbinden des Klebstoffes erfolgt anschließend direkt in der Klebefuge²⁰.

Diese Klebetechnik wird den speziellen Anforderungen bei der Klebung archäologischer Gläser am besten gerecht. Kleinste Ungenauigkeiten in der Passung der Scherben würden sich bei einer Aufbauklebung erst spät in einem Versatz bemerkbar machen. Für eine Korrektur müssten zumindest Teile der Klebung wieder gelöst werden, was zu einer unnötigen Beanspruchung der Originalsubstanz führen würde.

Bei allen weiteren Betrachtungen soll deshalb von der Anwendung der Infiltrationsklebung ausgegangen werden.

3.1.2 Abbindemechanismus des Klebstoffes

Um die Infiltrationsklebung anwenden zu können, muss der verwendete Klebstoff vor dem Abbinden niedrigviskos genug sein, um in die Klebefuge eindringen zu können. Nach dem Abbinden muss er dagegen die Klebefuge möglichst vollständig ausfüllen, um eine maximale Adhäsionsfläche zu bilden.

Nur ein Reaktionsklebstoff kann genau diese Eigenschaften bieten. Das reaktionsfähige, flüssige Gemisch dringt in die Klebefuge ein und wird anschließend direkt in der Klebefuge – in-situ – polymerisiert oder vernetzt. Letztere Variante ist dabei für die Restaurierung weniger geeignet, da die Vernetzung der Klebstoffmoleküle einen unlöslichen Kunststoff erzeugt. Ein Vorteil der vernetzenden Klebstoffsysteme ist allerdings ihre weitaus geringere Schrumpfung.

²⁰ WIHR 1977, 201 ff.

Um eine entsprechend geringe Viskosität zu erreichen, müsste ein Lösungsmittelklebstoff stark verdünnt angewendet werden. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels bleibt dann u. U. nicht mehr genügend Feststoff in der Klebefuge, um eine ausreichend große Adhäsionsfläche zu bilden. Außerdem entsteht eine ästhetisch unbefriedigende Klebung mit vielen Lufteinschlüssen, was gerade bei Gläsern zu einem sehr unruhigen Bild in den Klebeflächen führt.

3.1.3 Festigkeit der Klebung

Die Gesamtfestigkeit einer Klebung wird grundsätzlich von drei Faktoren bestimmt, der Haftfestigkeit des Klebstoffes auf der Glasoberfläche (Adhäsion) und der inneren Festigkeit sowohl des Klebstoffes als auch des Füge­teils (Kohäsion)²¹.

Zur Beeinflussung der Festigkeit einer Klebung muss der Restaurator in der Regel auf Manipulationen des Füge­teils oder seiner Oberfläche, z. B. durch Aufrauen verzichten. Deshalb werden im Folgenden die Adhäsion Glas – Klebstoff nur bezüglich der Klebstoffphase und die Kohäsion im Klebstoff betrachtet. Änderungen der umgebenden physikalischen Bedingungen, wie z. B. Druck oder Temperatur, kommen aus restauratorischer Sicht ebenfalls nicht in Frage, weil sie u. U. zu starkem Einfluss auf die physikalische und chemische Beschaffenheit der Originalsubstanz ausüben.

Bei der Auswahl oder Formulierung eines geeigneten Klebstoffsystems zur Klebung archäologischer Gläser spielen konkrete Festigkeitswerte als Auswahlkriterium nur eine untergeordnete Rolle. Die Auswahl sollte von

²¹ HABENICHT 1986, 156.

einer normalen musealen Beanspruchung ausgehen und nicht von Beanspruchungsspitzen wie es zum Beispiel HÄGELE vorsieht²².

3.1.3.1 Adhäsion

Nach HABENICHT kann die Adhäsion, die letztlich zur Haftung zwischen Fügeteil und Klebstoff führt, in eine spezifische Adhäsion und eine mechanische Adhäsion aufgeteilt werden²³. Die mechanische Adhäsion tritt aber bei der Betrachtung von Glasklebungen wegen der äußerst glatten Glasoberfläche in den Hintergrund²⁴.

Der spezifischen Adhäsion eines Klebstoffes auf einer Fügeteiloberfläche liegen u. a. folgende Erscheinungen zugrunde²⁵:

- Ausbildung zwischenmolekularer Kräfte in der Grenzschicht
[Physisorption (Ursache: van-der-Waals-Kräfte)]
- Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Klebstoffmolekülen und den Oberflächenmolekülen des Fügeteils
[Chemisorption (Ursache: echte chemische Bindungen zwischen Atomen oder Molekülen der beiden Phasen)]
- thermodynamische Vorgänge im Grenzschichtbereich (Benetzungskräfte)

²² In den Versuchen zur Klebefestigkeit sollte hier der extreme Umgang mit Objekten, wie „zu festes Zupacken“ oder ein „Anschlagen“ der Objekte simuliert werden (HÄGELE 2000, 91.).

²³ HABENICHT 1986, 165.

²⁴ Die mechanische Adhäsion bezeichnet die mechanische Verankerung des ursprünglich flüssigen Klebstoffes in Poren, Kapillaren oder Hinterschneidungen der Fügeteiloberfläche (nach HABENICHT 1986, 165.).

²⁵ Alle aufgeführten Punkte frei zitiert nach HABENICHT 1986, 165.

- Mikroverzahnung zwischen den Klebstoffmolekülen und der Reaktionsschicht der Fügeiteiloberfläche
- Diffusionsvorgänge im Grenzschichtbereich
- mechanisch formschlüssige Verbindung.

Diese Faktoren hängen in komplexer Weise zusammen und sollen an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert werden. Die Reihenfolge der aufgeführten Punkte soll die Gewichtung der einzelnen Größen verdeutlichen, die eine Adhäsion von Klebstoff und Glasoberfläche ermöglichen. Wegen der äußerst glatten Oberfläche und der selbst für Gase beinahe undurchlässigen Struktur des Glases sind die drei letztgenannten Punkte bei der Betrachtung von Glasklebungen weniger zu beachten.

Im vereinfachten Modell werden Abschnitte der Molekülketten aus dem noch flüssigen Klebstoffsystem, der Klebstofflösung oder dem reaktionsfähigen Gemisch, an der Grenzfläche des Glases adsorbiert²⁶.

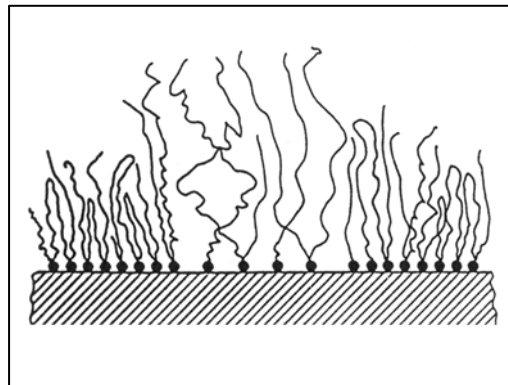


Abbildung 3-1

Graphische Darstellung der Anlagerung von Makromolekülen an Oberflächen.

Wie stark die Adsorptionskräfte dabei sind, hängt von der chemischen Zusammensetzung der Glas-

grenzfläche und des Klebstoffes ab. Da die Glasgrenzfläche einen eher polaren Charakter besitzt, sowohl durch die Silizium-Sauerstoff-Formationen als auch durch die angelagerten Wassermoleküle, können dort vorrangig polare Moleküle an der Grenzfläche adsorbiert werden. Als

²⁶ HABENICHT 1986, 164.

Klebstoffe sind so gut wie alle Kunststoffe, die eine mehr oder weniger große Polarität aufweisen, geeignet²⁷. Dazu gehören u. a. auch alle Acrylate und Epoxidharze²⁸.

Voraussetzung für die Ausbildung von Adsorptionskräften zwischen Glasoberfläche und Klebstoff ist die Annäherung der Klebstoffmoleküle an die Grenzschicht bis auf molekulare und atomare Abstände. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss der flüssige Klebstoff nicht nur die Oberfläche gut benetzen, sondern auch niedrigviskos genug sein, um möglichst viele Freiheitsgrade für die Klebstoffmoleküle²⁹ zu ermöglichen³⁰.

Damit die Adsorption nach dem Abbinden des Klebstoffes aufrechterhalten werden kann, muss die Oberflächenspannung des abgebundenen Klebstoffes kleiner sein als die des Glases³¹, weil dadurch die zwischenmolekularen Kräfte an der Grenzfläche Glas – Klebstoff (Adhäsion) die zwischenmolekularen Kräfte im Klebstoff selbst (Kohäsion) überwiegen. Da Glas eine vergleichsweise große Oberflächenspannung besitzt, trifft dies auf so gut wie alle Kunststoffe zu³² (Zahlenwerte siehe 3.1.4).

Nur die bestmögliche Reinigung der Glasoberfläche und die weitestgehende Entfernung des dort gebundenen Wassers sowie die Wahl des Klebstoffes bieten dem Restaurator bei der Klebung von Glas die Möglichkeit, auf die Adhäsion Einfluss zu nehmen.

²⁷ DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 108 ff.

²⁸ HABENICHT 1986, 339.

²⁹ In diesem Zusammenhang sind vor allem die Freiheitsgrade der Bewegung des Moleküls im Raum und seiner eigenen Rotation jeweils in den drei Raumrichtungen von Bedeutung.

³⁰ HABENICHT 1986, 172.

³¹ Die augenscheinlichste Auswirkung der Oberflächenspannung, die Krümmung der Oberfläche, ist bei Feststoffen wegen ihrer Starrheit nicht zu beobachten (HABENICHT 1986, 175.).

³² DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 107.

3.1.3.2 Kohäsion

Auch die Kohäsion wird in erster Linie von zwischenmolekularen Kräften bestimmt. Diese hängen wiederum von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der Klebstoffmoleküle ab. Alle heute in Frage kommenden Klebstoffe weisen eine genügend große Kohäsion auf, um für den musealen Bereich eine ausreichende Festigkeit der Klebung zu gewährleisten.

In der Restaurierung archäologischer Gläser zeigt sich mit der Verwendung moderner Klebstoffsysteme eher das gegenteilige Problem, da die innere Festigkeit des abgebundenen Klebstoffes die des Glases auf keinen Fall übersteigen sollte. Bei einer eventuell auftretenden starken Beanspruchung soll die Sollbruchstelle im Klebstoff liegen, um eine Schädigung des Originalmaterials zu vermeiden. Außerdem ist bei der Klebung archäologischer Gläser unbedingt zu bedenken, dass sie aufgrund ihrer teilweise ungünstigen Zusammensetzung und der Korrosion weit geringere Festigkeitswerte aufweisen als moderne Gläser. Anzahl, Größe und Form submikroskopischer Struktur- und Oberflächenfehler führen zu einer deutlichen Herabsetzung der Festigkeit, so dass selbst moderne Industriegläser oft nur ein Hundertstel ihrer theoretischen Festigkeit erreichen³³.

3.1.4 Vorbereitung der Oberfläche

Trockenes und sauberes Glas besitzt eine sehr energiereiche Oberfläche mit einer hohen Oberflächenspannung und einem hohen Adsorptionsvermögen. HABENICHT gibt einen Wert für die Oberflächenenergie von

³³ DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 71 f.

500 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ an, der zwar unter dem der meisten Metalle liegt (Eisen 2550 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, Kupfer 1850 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)³⁴, aber immer noch deutlich über denen aller als Klebstoff in Frage kommenden Kunststoffe (Polymethylmethacrylat 33-44 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, Epoxidharz 47 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)³⁵. Eine solche Oberfläche wird von nahezu allen flüssigen Klebstoffsystemen gut benetzt³⁶ (siehe auch 3.1.3.1).

Das hohe Adsorptionsvermögen der Glasoberfläche führt jedoch auch dazu, dass eine mehrere Moleküllagen starke Wasserschicht an der Glasoberfläche adsorbiert wird. Für diese Wasseranlagerung genügt bereits kürzester Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre³⁷, die im Grunde immer einen Anteil Wasser in der Dampfphase enthält. Diese Wasserhaut behindert durch die Senkung der Oberflächenenergie einerseits die Benetzung der Oberfläche mit dem flüssigen Klebstoff³⁸, verhindert aber vor allem den direkten Kontakt des Klebstoffes mit der Glasoberfläche, so dass eine Sperrschicht entsteht, deren innerer Zusammenhalt (Kohäsion) nach dem Abbinden des Klebstoffes weitaus geringer ist als die des Klebstoffes selbst. Ausgehend von der Betrachtung der Grenzfläche Glas – Klebstoff wird so die Adhäsion des Klebstoffes auf dem Glas herabgesetzt. Eine Entfernung oder zumindest eine Reduktion der Wasserhaut sollte deshalb das Ziel der Oberflächenvorbereitung sein, da für eine ausreichende Haftung die adsorbierte Wasserschicht nicht zu dick sein darf.

³⁴ HABENICHT 1986, 178.

³⁵ Ebenda.

³⁶ NEWTON / DAVISON 1996, 170; auch DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 107.

³⁷ DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 73, besonders alkalihaltige Gläser sind für eine verstärkte Wasseranlagerung anfällig.

³⁸ HABENICHT 1986, 352

Die vollständige Entfernung dieser Wasserschicht ist aufwendig und wird selbst in der industriellen Anwendung nicht durchgeführt. Auch eine mehrstündige Erwärmung auf 200 °C im Hochvakuum würde die Wasserschicht nur reduzieren. Lediglich eine Erwärmung bis zum Erweichungspunkt³⁹ mit anschließender Abkühlung im Vakuum würde die völlige Wasserfreiheit der Glasoberfläche garantieren⁴⁰. Für korrodierte und empfindliche Gläser kommen solche Behandlungen natürlich nicht in Frage. Abgesehen davon, dass eine solch starke Hitzeeinwirkung die herstellungstechnischen Informationen der Glasmatrix verändern würde, besitzt gealtertes, korrodiertes Glas eine Oberfläche, in die im Laufe der Zeit bis zu 20 % Wasser eingelagert sein kann, auch wenn die Oberfläche noch intakt erscheint⁴¹. Eine Erwärmung und das folgende Abdampfen auch nur eines Teils des eingelagerten Wassers können zu Veränderungen führen, die von Rissbildungen bis zum Verlust von Oberflächenschichten reichen können. In der restauratorischen Praxis können also lediglich stark hygroskopische Flüssigkeiten zum Einsatz kommen, mit deren Hilfe die Wasserschicht auf zwei bis fünf Moleküllagen reduziert werden kann⁴². Die ständige Anwesenheit des adsorbierten Wassers auf der Glasoberfläche ist bei allen Überlegungen zur Glasklebung zu beachten, obwohl sie im Folgenden nicht immer explizit erwähnt wird.

³⁹ Für Normalglas (Thermometerglas) liegt dieser bei 608 °C [HINZ 1970, 183], für archäologische Gläser liegt er wahrscheinlich tiefer und wäre nicht genau vorauszusehen.

⁴⁰ DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 73.

⁴¹ WIHR 1977, 187.

⁴² DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978, 110.

3.1.5 Brechungsindex

Da Glas ein transparenter Werkstoff ist, wäre für eine nicht wahrnehmbare Klebung im Idealfall ein Klebstoff nötig, der genau den gleichen Brechungsindex wie das zu klebende Glas besitzt. Differieren die Brechungsindizes zu stark, tritt am Übergang vom optisch dichten in ein optisch weniger dichtes Medium Totalreflexion auf, so dass die Brüche sichtbar werden. Gerade bei geklebten Hohlgläsern, bei denen die Klebeflächen senkrecht zur Wandung und damit, vom Betrachter aus gesehen, eher in der Ebene des einfallenden Lichtes liegen, machen sich kleinste Abweichungen bereits bemerkbar.

Bei der Klebung optischer Bauteile oder von Verbundglasscheiben in der Industrie wird die Forderung nach Übereinstimmung der Brechungsindizes von $\pm 0,02$ aufgestellt⁴³. Hier kann aber in der Regel von nahezu senkrechtem Durchgang des Lichtes, wieder vom Standpunkt des Betrachters aus gesehen, ausgegangen werden. NEWTON / DAVISON geben für den restauratorischen Bereich eine Toleranz von $\pm 0,01$ an⁴⁴. SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT halten dagegen bereits eine Übereinstimmung von 0,04 für ausreichend⁴⁵. Die Einhaltung eines solchen Zahlenwertes setzt natürlich die Kenntnis des konkreten Brechungsindex des zu klebenden Glases voraus. Dieser lässt sich jedoch bei gewölbtem und eventuell korrodiertem Glas nur schwer und aufwendig experimentell ermitteln. Auch die Kenntnis der genauen Zusammensetzung des Glases, welche wiederum erst mit einem gewissen Aufwand bestimmt werden

⁴³ NEWTON / DAVISON 1996, 172.

⁴⁴ Ebenda.

⁴⁵ SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT 1993, 68.

müsste, lässt nur bedingt Rückschlüsse zu, da entsprechende Referenzproben planparallelen Glases fehlen. Die Zusammensetzung vorindustriellen Glases schwankt in weiten Grenzen und somit auch sein jeweiliger Brechungsindex. Allein Glaskorrosion kann zu abweichenden Brechungsindizes an ein und demselben Glaskörper führen⁴⁶.

Die Tabelle und die Diagramme im Anhang 4 zeigen, dass der Grenzwinkel ($\alpha_{\text{Gebr}} = 90^\circ$ bzw. $\alpha_{\text{Gebr}} = 0^\circ$ bezüglich der Grenzfläche) zur Totalreflexion, bezogen auf die Grenzfläche, erst bei einer Übereinstimmung der Brechungsindizes von 0,022 unter 10° fällt, was bei 1 m Sichtabstand, z. B. in einer Ausstellung in einem Bereich von 17,26 cm über und unter der Grenzflächenebene immer noch zu sichtbarer Totalreflexion führt. Erst eine Differenz der Brechungsindizes von 0,007 kann den Bereich auf unter 10 cm über und unter der Grenzfläche einengen.

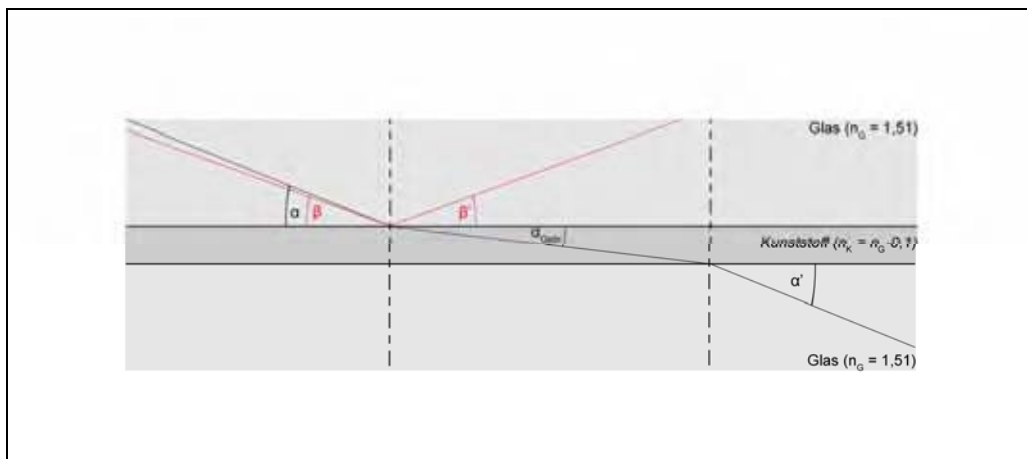


Abbildung 3-2 Idealisertes Modell des Strahlenganges an einer Glas-Glas-Klebung.

Grundlage für die Berechnungen war der in Abbildung 3-2 dargestellte idealisierte Strahlengang. Bei diesen Berechnungen ist die Brechung beim Übergang von Luft in das Glas nicht eingerechnet. Es ist jedoch abzusehen, dass die Brechung zum Eintrittslot hin, wenn das Licht aus der Luft

⁴⁶ NEWTON / DAVISON 1996, 172.

in das Glas eintritt, den Winkel des einfallenden Strahles dieser Berechnungen weiter verkleinert.

Aus den aufgeführten Gründen muss die Forderung nach Übereinstimmung der Brechungsindizes genau oder in einem gewissen Toleranzbereich als praktisch unerfüllbar gelten, da zum einen nicht zu jedem Glas entsprechende Daten vorliegen und zum anderen nicht für alle Gläser mit jeweils verschiedenen Brechungsindizes entsprechende Klebstoffe angeboten oder entwickelt werden können.

Ferner sind die Herstellerangaben über die Brechungsindizes ihrer Produkte i. d. R. Idealfälle für die genaueste stöchiometrische Verhältnisse Voraussetzung sind, um auch in der Praxis den angegebenen Brechungsindex zu erhalten⁴⁷. Bei Polymerisationsharzen, zu denen auch die reaktiven Acrylatklebstoffen zählen, nimmt der Brechungsindex linear mit dem Monomerumsatz zu, d. h., bei einer unvollständigeren Polymerisation bleibt der reelle Brechungsindex unter dem theoretischen Literaturwert. Andererseits nimmt er linear mit steigender Temperatur ab⁴⁸.

3.2. Anforderungen an einen Klebstoff zur Klebung archäologischer Gläser

Aus den bisherigen Überlegungen ergeben sich einige grundsätzliche Anforderungen an einen zur Klebung archäologischer Gläser geeigneten Klebstoff. Die Reihenfolge der einzelnen Punkte gibt die Gewichtung der einzelnen Forderungen wieder.

⁴⁷ HÄGELE konnte bei Messungen für Araldite einen reellen Wert von 1,523 ermitteln (Herstellerangabe: 1,553), HÄGELE 2000, 99.

⁴⁸ SCHREYER 1975, 172ff.

-
- günstige Verarbeitungseigenschaften:
 - ausreichend lange Verarbeitungszeit
 - Möglichkeit der gezielten Polymerisation/Aushärtung in der Klebefuge
 - niedrige Viskosität im flüssigen Zustand
 - gute Benetzung der Glasoberfläche
 - Transparenz:
 - möglichst wasserklarer Feststoff
 - keine Eigenfarbe, keine Trübung
 - weitgehende Reversibilität:
 - tatsächliche Möglichkeit, den Klebstoff physikalisch wieder zu lösen
 - gute Alterungsbeständigkeit:
 - Beständigkeit gegenüber thermischer Alterung und Lichtalterung
 - Beibehaltung aller mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften, auch nach der Alterung
 - gesundheitliche und ökologische Unbedenklichkeit:
 - weitgehende Ungefährlichkeit sowohl des Klebstoffes als auch der später u. U. zu verwendenden Lösungsmittel bei einer eventuellen Wiederlösung
 - ausreichende Festigkeit:
 - gute Adhäsion auf der Glasoberfläche
 - ausreichende Kohäsion, die jedoch unter der des Glases bleiben sollte
 - dem Glas ähnlicher Brechungsindex

3.3 Stand der Forschung

Im Folgenden werden einige Veröffentlichungen zur Glasrestaurierung sowie zur Untersuchung von Glasklebstoffen aus den letzten 35 Jahren zusammengefasst wiedergegeben. Das Hauptaugenmerk liegt vor allem auf der Wahl der Klebstoffe, den jeweiligen Auswahlkriterien, den Angaben über Verarbeitungs- und Alterungseigenschaften und allen wiedergegebenen Erfahrungen in der Anwendung der Klebstoffe.

Die Reihenfolge ergibt sich aus der Chronologie der Veröffentlichungsdaten der Publikationen.

VOS-DAVIDSE 1969: Die an einen Glasklebstoff gestellten Forderungen nach bestmöglich angeglichenem Brechungsindex und Reversibilität soll folgende Klebstoffmischung erfüllen: 100 Teile Polyvinylbutyral type B60 HH, 20–45 Teile Dibutylphtalat als Weichmacher, alles gelöst in Alkohol (ohne nähere Angabe), Ester (ohne nähere Angabe) und Keton (Aceton). Dieser Klebstoff wird dann in mehreren Schichten auf beide Bruchflächen aufgetragen und gut durchgetrocknet. In Ethanol dampf wird die oberste Klebstofffläche anschleißend wieder erweicht, die Scherben leicht zusammengedrückt und danach getrocknet. Der Klebstoff bleibt in Alkohol löslich.

STAUDE 1972: Nach der Fixierung der Scherben mittels Tesa®-Film werden sie mit Araldite AY 103 mit 20 % Härter HY 956 per Infiltration geklebt. Auf eine Erwärmung wird ausdrücklich verzichtet, da bei bereits 40 °C Sprünge beobachtet wurden.

WIHR 1973: Der Schwerpunkt der Arbeit liegt eigentlich in der Diskussion verschiedener Ergänzungsmaterialien. Reaktive Acrylharze weisen zum Teil keine ausreichende Klarheit auf, was auf Mischungsfehler zurückgeführt wird, oder zeigen – wie im Fall von Plastogen G – bei guter Klarheit eine zu große Schrumpfung sowie Farbveränderungen und stärkere Vergilbung bei Härterüberdosierung oder länger gelagertem Material. Als Vorteile der Epoxidharze werden gute Klarheit, vorzügliche Klebkraft und absolute Maßgenauigkeit angegeben. Einige Nachteile, wie schlechte Polierbarkeit und ein leichter Gelbstich, treten zurück. Im Besonderen wird das Epoxidharz Plastogen EP empfohlen. Es bleibt bei Raumtemperatur lange flüssig, ist nach 3–4 h zähflüssig und nach 24 h ausgehärtet. Erste UV-Alterungstests waren vielversprechend.

FIorentino / VLAD BORELLI 1975: Recherchen und Befragungen der Autoren ergaben, dass gerade im Zusammenhang mit den Materialien zur Glasrestaurierung die größte Unzufriedenheit unter den Restauratoren herrscht. Cyanacrylate werden wegen ihrer Instabilität ausgeschlossen, Polyvinylacetate und Polyvinylbutyrale wegen zu geringer mechanischer Stabilität und zu langer Trocknung. Als Grundproblem der Glasklebung wird die Polarität der Glasoberfläche benannt, die einen stark polaren Klebstoff erfordert. Epoxidharze liegen hier als einzige zumindest am unteren Rand des nötigen Limits, wobei z. B. der Wert für Polymethacrylate nicht für ein bestimmtes Produkt spezifiziert wird. Zur Lösung des Problems der Reversibilität wird der Einsatz eines löslichen Primers⁴⁹ zwischen der Bruchfläche und dem Klebstoff vorgeschlagen und an Kupferprobe-

⁴⁹ Als Primere werden Grundanstriche aller Art mit verschiedenen Eigenschaften, wie z.B. Haftvermittlung, Rostschutz u. ä. bezeichnet (nach RÖMPP 1995, CD-ROM, Stichwort: Primer).

körpern getestet. Araldite 488 No. 40 zeigt hierbei die besten mechanischen Eigenschaften aber auch die größte Vergilbung.

Als Klebstoffe werden Araldite AW 106 /HY 953 und Araldite GY 292 /XD 537 aufgrund ihrer leichten Verarbeitung, ihrer Viskosität und ihres Eindringvermögens sowie ihrer guten Verträglichkeit mit Farbstoffen empfohlen. Leider finden sich keine Angaben über die genauen Testbedingungen.

ANDRÉ 1976: Das Hauptaugenmerk dieses Buches liegt auf der Restaurierung im privaten/kommerziellen kunsthandwerklichen Bereich. Für die Glasrestaurierung werden die bestmögliche Angleichung des Berechnungsindex' und die Klebefestigkeit in den Vordergrund gestellt, wobei ersteres für archäologische Gläser wieder zurücktritt. Wegen des günstigen Berechnungsindex' werden auch Cyanacrylate empfohlen, allerdings wird auch auf ihre geringe Stabilität hingewiesen. Gerade für dickwandige Gläser werden sie nach dem Aufräumen der Bruchflächen empfohlen.

Grundsätzlich werden Epoxidharze wegen ihrer guten Festigkeit bevorzugt. Ihre Vergilbungsneigung wird in den äußerst dünnen Klebstoffschichten sekundär. Auf die Irreversibilität der Klebungen wird nur im Zusammenhang mit einer sauberen Verarbeitung eingegangen.

WIHR 1977: In dieser Arbeit wird die Anwendung von Epoxidharzen, hier Araldite AY 103 mit 20 % Härter HY 956, in direkten Zusammenhang mit der Entwicklung der Infiltrationsklebung gestellt. Erst diese Klebstofftypen bieten eine ausreichende Adhäsion am Glas und härten „schwundfrei“ aus.

Andere Polymere werden nur im Zusammenhang mit Festigungen diskutiert. Hierbei wird den Polymethacrylaten eine gute Haftung auf Glas bescheinigt sowie klare durchsichtige Filme, eine geringe Wasserdurchlässigkeit, Reversibilität und keine Vergilbungsneigung.

GRÖVER 1977: Zur Klebung von Porzellan wird das Epoxidharz AY 103 mit Härter HY 956, ohne Angabe zum Mischungsverhältnis, verwendet. Auch hier kam die Infiltrationsklebung zum Einsatz. Nach Erfahrung der Autorin lassen Cyanacrylate nach längerer Lagerung in ihrer Klebkraft soweit nach, dass Gefäße in sich zusammenbrechen können.

TENNENT 1979: Diese Studie untersucht das Lichtalterungsverhalten von Epoxidharzen. Deren Anwendung wird neben anderem damit begründet, dass sie sowohl Klebstoff als auch Ergänzungsmaterial sein können. Die beständigeren Acrylharze zeigen eine zu geringe Adhäsion auf dem Glas. Für die starke Vergilbung werden in erster Linie Additive, z. B. Weichmacher wie Dibutylphthalat oder Alkyl-Phenol-Beschleuniger, verantwortlich gemacht. Auch die Abweichung vom empfohlenen Mischungsverhältnis führt zu stärkerer Vergilbung, wobei die Gewichtung bei Härtermangel oder -überschuss produktabhängig ist. Ablebond 342-1 und Thermoset 600 No. 64 ohne Beschleuniger zeigten die besten Ergebnisse.

NOTMAN / TENNENT 1980: Zur Klebung eines runden, farbigen Flachglases wurde Ablebond 342-1 verwendet. Auch als Ergänzungsmaterial kam es zum Einsatz, weil es wasserklar ist und gute Lichtalterungseigenschaften zeigt. Explizit wird auf die genaue Einhaltung des Mischungsverhältnisses hingewiesen sowie auf die Temperaturabhängigkeit der Re-

aktionsgeschwindigkeit und einiger Eigenschaften des entstehenden Feststoffes. Die zum Anquellen des Epoxidharzes verwendeten Produkte Nitromors und Cital schädigen das farbige oder bemalte Glas nicht.

HEINRICH 1983: Der Autor stellt das Epoxidharz Araldite XW 396 mit dem Härter XW 397 (30 Gewichtsteile) vor. Die Topfzeit beträgt für 100 g 40–50 min. bei Raumtemperatur, eine vollständige Aushärtung ist nach 12–24 Stunden erreicht. Für die Glasklebung wird allerdings die Verarbeitung in den ersten 10–20 min. nach dem Anmischen empfohlen. Auch hier wird ausdrücklich auf eine „perfekte“ und „gleichmäßige“ Mischung hingewiesen. Araldite XW 396/ 397 zeigte eine größere Lichtbeständigkeit als Araldite AY 103/ HY 956.

ECKMANN 1986: Im Artikel wird NOVUS 1330, ein unter UV-Licht aushärtendes Epoxidharz, vorgestellt. Die Initiation erfolgt in einer Lichtkammer, die mit Vollspektrum-Solarienleuchtstoffröhren bestückt ist. Der Vorteil eines solchen Systems ist die schnelle Härtung, was eine Fixierung an nur wenigen Stellen nötig macht. Der Oberflächenklebrigkeit durch Sauerstoffinhibierung kann durch Abdeckung der Klebefugen mit Folie oder Arbeit im Vakuum vorgebeugt werden. Das Absorptionsmaximum des Harzes liegt bei 365 nm. Den Klebstoff zeichnen größte Festigkeit und ein Lichtalterungsverhalten wie Araldite XW 396/ 397 aus.

DOWN 1986: In dieser Studie wird eine große Zahl kommerzieller Epoxidharze für eine Anwendung in der Glasrestaurierung auf ihr Lichtalterungsverhalten getestet. HXTAL NYL-1 zeigt in allen Tests die eindeutig besten Ergebnisse. Auch Epo-Tek 301-2 besitzt noch gute Lichtalterungs-

eigenschaften. Araldite AY 103/ HY 956, Epoxyglass und Epo-Tek 301-1 können von den Autoren noch bedingt empfohlen werden.

KOOB 1986: Im Rahmen dieser Arbeit über die grundsätzliche Eignung von Paraloid B 72 als Klebstoff wird dieses Acrylharz auch explizit als guter Klebstoff für Glas erwähnt. In einem Vergleich mit PVA- und Nitrocelluloseklebstoffe werden ausgezeichnete Zugfestigkeitswerte auf Glas nachgewiesen. Zur Klebung von Gläsern soll es als Lösungsmittelklebstoff entsprechend verdünnt angewendet werden. Als Vorzüge von Paraloid B 72 werden genannt: Stabilität gegenüber Oxidation, Licht, Hydrolyse und geringe Wärmeeinwirkungen, des Weiteren Transparenz, mechanische Stabilität, Reversibilität und Kompatibilität mit vielen Materialien.

SCHULTZ 1991: Die Klebung einer mittelalterlichen Glasschale erfolgte mit Araldite VPXW 396 (100 %) und Härter VPXW (30 %) durch Infiltrationsklebung.

SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT 1993: Diese Studie untersucht vor allem das Alterungsverhalten und die Löslichkeit von UV-härtbaren Glas-Klebstoffen. Alle untersuchten Produkte enthielten Methylmethacrylat und/oder Ethylmethacrylat als Monomer, bis auf Novus 1330, welches ein Epoxidharz ist. Eine Härtung war mit einer 6-Watt-Untersuchungslampe bei 365 nm möglich und effektiv. Für breitere Klebefugen wird wegen der Sauerstoffinhibierung eine Folienabdeckung empfohlen. Löslichkeitstests ergaben nur eine leichte Quellbarkeit, ähnlich den Epoxidharzen. Lediglich Dichlormethan griff die Polymere effektiver an. Klebungen in engen Fugen konnten nicht ohne mechanischen Druck getrennt werden. Nur die

Produkte Vitralit 6164, Novus 1330 und NOA 61 wiesen keine bis geringe Vergilbungen im Alterungstest auf.

CRONYN 1996: Die Autorin nennt zwar kein konkretes Produkt zur Anwendung in der Glasrestaurierung, favorisiert aber in jedem Fall Epoxidharze. Diese gelten als reversibel in der Glasklebung, weil die starken Lösungsmittel zum Anquellen nicht in die Glasmatrix eindringen, so dass dem Objekt kein Schaden droht.

NEWTON / DAVISON 1996: Dieses Buch enthält eine ausführliche Diskussion über die Klebung archäologischer Gläser. Letztlich wird die Infiltrationsklebung mit Epoxidharzen bevorzugt, wobei auf die Irreversibilität und Vergilbungsneigung dieser Klebstoffe hingewiesen wird. Produktnamen werden nicht genannt. Acrylharzen und speziell Paraloid B 72 werden zwar Langzeitstabilität und Reversibilität bescheinigt, aber ihre Klebefestigkeit wird als zu gering eingeschätzt. Außerdem wird an dieser Stelle auf fehlende Untersuchungen zur Glasklebung mit Paraloid B 72 hingewiesen. Lösungsmittelklebstoffe werden zur Klebung besonders angegriffenen, porösen Glases empfohlen.

RUBINI / PAUSE 1997: Spätmittelalterliche venezianische Gläser werden mit Araldite XW 396/ 397 per Infiltrationsklebung geklebt. Um ein noch besseres Eindringen des Klebstoffes zu erreichen, werden Objekt und Klebstoff mit einer Infrarotlampe leicht erwärmt.

QUINTON 1998: Zur Sicherung eines Spiegels aus dem 17. Jh. werden feine Risse mit Paraloid B 72 20 % (per Volumen) in 2-Propanon/Ethanol

(1 : 1) infiltriert. Für größere Lücken kommt ein Nitrocelluloseklebstoff (HMG[®]) in 2-Propanon verdünnt zum Einsatz. Kittungen werden mit Paraloid B 72 30 % in 2-Propanon/ Ethanol (1:1) gefüllt mit Glas-Mikroballoons ausgeführt.

WEIJAND 1999: Klebungen von Hohlgläsern werden mit HXTAL NYL-1, Ablebond 342-1 oder Fynebond ausgeführt. Die Klebstoffwahl wird nicht näher begründet, da der Schwerpunkt des Artikels eher auf Techniken zur Fixierung vor der Infiltration liegt.

FONTAINE 1999: Die Autorin empfiehlt trotz aller Nachteile eine Infiltrationsklebung mit Araldite 2020. Eine leichte Vergilbung mache sich in den dünnen Klebstoffschichten nicht bemerkbar. UV-härtende Klebstoffe, z. B. Loctite Glasbond, sollen in den Fällen zum Einsatz kommen, die ein schnelles Abbinden des Klebstoffes erfordern.

OAKLEY 1999: Im Rahmen der Neugestaltung der Glasausstellung im „Victoria and Albert Museum“ mussten viele Gläser restauriert werden. Allgemein wird HXTAL NYL-1 verwendet, obwohl einige Nachteile genannt werden, wie z. B. lange Aushärtungszeiten, zu große Festigkeit, Irreversibilität und Gesundheitsrisiken.

Araldite 2020 wird für Klebungen mit kürzerer Aushärtungszeit benutzt. Auch Paraloid B72 kommt zur Anwendung, wobei sich die Befürchtungen, dass die Bindung auf Glas zu schwach sei, nur in einem Fall, als eine tragende, stark beanspruchte Klebung brach, bestätigte.

HÄGELE 2000: Die wichtigsten Ergebnisse dieser Diplomarbeit sind die Feststellung der grundsätzlichen Eignung von Paraloid B72 als Glasklebstoff und der Nachweis der zum Teil zu großen Klebefestigkeit von HXTAL NYL-1 und Araldite 2020 durch Biegefestigkeitsversuche. Zur Restaurierung einiger mittelalterlicher Hohlgläser wird demzufolge hauptsächlich Paraloid B 72 30 % in Toluol verwendet. Nur die Klebungen statisch bedenklicher Teile werden mit Araldite 2020 ausgeführt.

3.3.Z Zusammenfassung

Praktische Anwendungen

von Glasklebstoffen in der Restaurierung – Empfehlungen

Autor	Jahr	verwendeter Klebstoff	Gründe für die Auswahl
VOS-DAVIDSE	1969	- selbstformulierter Klebstoff auf Basis von Polyvinylbutyral	- guter Brechungsindex - Reversibilität
STAUDE	1972	- Araldite AY103/ HY956 (Epoxidharz)	—
WIHR	1973	- Plastogen EP (Epoxidharz)	- gute Klarheit - vorzügliche Klebkraft - absolute Maßgenauigkeit
ANDRÉ	1976	- Cyanacrylate	- guter Brechungsindex
		- Epoxidharze	- gute Festigkeit
WIHR	1977	- Araldite AY103/ HY956 (Epoxidharz)	- gute Adhäsion auf Glas - geringe Schrumpfung - Möglichkeit der Infiltrationsklebung
GRÖVER	1977	- Araldite AY103/ HY956 (Epoxidharz)	—
NOTMAN / TENNENT	1980	- Ablebond 342-1 (Epoxidharz)	- wasserklar - gute Lichtalterungseigenschaften

Autor	Jahr	verwendeter Klebstoff	Gründe für die Auswahl
SCHULTZ	1991	- Araldite XW396/ XW397 (Epoxidharz)	—
CRONYN	1996	- allgemeine Empfehlung von Epoxidharzen	- gute Festigkeit - gute Verarbeitung
NEWTON / DAVISON	1996	- allgemeine Empfehlung von Epoxidharzen, ex- plizite Erwähnung u. a. von Ablebond 342-1, Araldite AY103/ HY956	- gute Festigkeit - gute Verarbeitung - guter Brechungsindex
RUBINI / PAUSE	1997	- Araldite XW396/ XW397 (Epoxidharz)	—
QUINTON	1998	- Rissinfiltration mit Para- loid B 72 20% in 2- Propanon/ Ethanol (Ac- rylharz- Lösungsmittelklebstoff) - Spaltüberbrückung mit HMC® (NC-Klebstoff) oder Paraloid B 72 30% in 2-Propanon/ Ethanol (Acrylharz- Lösungsmittelklebstoff)	—
WEIJAND	1999	- HXTAL NYL-1 (Epoxidharz) - Ablebond 342-1 (Epoxidharz) - Fynebond (Epoxidharz)	—
FONTAINE	1999	- Araldite 2020 (Epoxidharz) - Loctite Glasbond (UV-härtender Kleb- stoff)	- Empfehlung trotz bekann- ter Nachteile wie Vergil- bung und Irreversibilität
OAKLEY	1999	- HXTAL NYL-1 (Epoxidharz)	- Empfehlung trotz Nachtei- len wie lange Aushärtungs- zeit, zu große Festigkeit, Ir- reversibilität und Gesund- heitsrisiken

Autor	Jahr	verwendeter Klebstoff	Gründe für die Auswahl
		- Araldite 2020 (Epoxidharz)	- kürzere Aushärtung bei gleichen Nachteilen wie HXTYL NYL-1
		- Paraloid B72 (Acryl- harz- Lösungsmittelklebstoff)	- reversibel - alterungsbeständiger - geringere Festigkeit
HÄGELE	2000	- Paraloid B 72 30 % in Toluol	- reversibel - ausreichende Festigkeit - sehr gute Beständigkeit
		- Araldite 2020 (Epoxidharz)	- nur für statisch bedenkliche Klebungen

Tabelle 3-1 Zusammenfassung der Literaturrecherche in Hinblick auf die praktische Anwendung von Klebstoffen in der Glasrestaurierung.

Tests und allgemeine Untersuchungen von Glasklebstoffen in der Restaurierung

Autor	Jahr	Ergebnisse der Untersuchungen
FIorentino / VLAD BORELLI	1975	- Epoxidharze (Araldite AW106/ HY953, Araldite GY292/ XD537) als Klebstoffe als einzige mit ausreichender Po- larität - Anwendung einer löslichen Zwischenschicht – am ge- eignetsten Araldite 488 No.40 (Epoxidharz), wegen der besten mechanischen Eigenschaften trotz Vergilbungs- neigung
TENNENT	1979	- Ablebond 342-1 und Thermoset 600 No.64 ohne Be- schleuniger (beides Epoxidharze) mit besten Lichtalte- rungseigenschaften im Test - starke Vergilbung durch Weichmacher (Dibutylphtalat) oder Alkyl-Phenol-Beschleuniger sowie Abweichungen vom Mischungsverhältnis
HEINRICH	1983	- Vorstellung Araldite XW396/ XW397 (Epoxidharz) - ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften - bessere Lichtalterungseigenschaften als Araldite AY103/ HY956 (Epoxidharz)

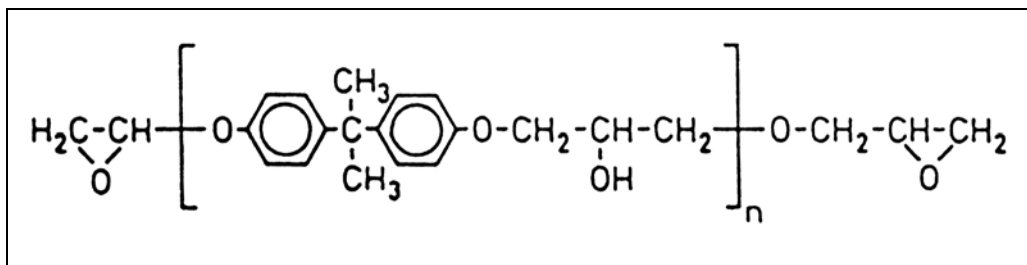
Autor	Jahr	Ergebnisse der Untersuchungen
ECKMANN	1986	<ul style="list-style-type: none"> - Vorstellung NOVUS 1330 (UV-härtendes Epoxidharz) - schnelle Härtung - große Festigkeit - Lichtalterungsverhalten wie Araldite XW396/ XW397
DOWN	1986	<ul style="list-style-type: none"> - Lichtalterungstests von Epoxidharzen - HXTAL NYL-1 in allen Tests die besten Ergebnisse - Epo-Tek 301-2 noch gute Lichtalterungseigenschaften. Araldite AY103/ HY956, Epoxyglass und Epo-Tek 301-1 noch bedingt empfehlenswert
KOOB	1972	<ul style="list-style-type: none"> - Paraloid B72 (Acrylharz als Lösungsmittelklebstoff) als Glasklebstoff geeignet - ausgezeichnete Zugfestigkeitswerte bei Glasklebungen (gegenüber PVAC- und NC-Klebstoffen) - Stabilität gegenüber Oxidation, Licht, Hydrolyse und geringe Wärmeeinwirkungen - Transparenz, mechanische Stabilität, Reversibilität und Kompatibilität mit vielen Materialien.
SANDER- CONWELL / SCHMIDT-OTT	1993	<ul style="list-style-type: none"> - Alterungstests diverser UV-härtbarer Produkte (bis auf Novus 1330 (Epoxidharz) in allen Klebstoffen M-MA/EMA-Gemische als Monomer (Acrylharze)) - alle Produkte physikalisch unlöslich, nur quellbar - nur Vitralit 6164, Novus 1330 und NOA 61 keine bis geringe Vergilbung
HÄGELE	2000	<ul style="list-style-type: none"> - Paraloid B72 (Acrylharz-Lösungsmittelklebstoff) ausreichende Festigkeit bei Biegefestigkeitsversuchen - HXTAL NYL-1 (Epoxidharz) und Araldite 2020 (Epoxidharz) teilweise zu hohe Festigkeitswerte im Biegefestigkeitsversuch - Paraloid B72 (Acrylharz-Lösungsmittelklebstoff) deutlich beste Alterungseigenschaften im Test

Tabelle 3-2 Zusammenfassung der Literaturrecherche zu Tests und allgemeinen Untersuchungen von Glasklebstoffen in der Restaurierung.

3.4. Bisherige Umsetzung der Anforderungen an einen Klebstoff zur Klebung archäologischer Gläser

Wie die obige Aufstellung zeigt, hat sich die Diskussion um einen geeigneten Glasklebstoff in der Restaurierung auf eine Frage zugespitzt: Reaktionsklebstoffe oder Lösungsmittelklebstoffe? Gleichbedeutend der Entscheidung zwischen Epoxidharzen, wie z.B. Araldit 2020, HXTAL NYL-1, oder Acrylharzen, wie z.B. Paraloid B 72. Versuche mit UV-härtenden Klebstoffen oder Cyanacrylaten sind in der allgemeinen Diskussion Randerscheinungen geblieben⁵⁰.

Epoxidharzklebstoffe sind ausschließlich als vernetzende Reaktionsklebstoffe auf dem Markt. Sie bestehen aus zwei völlig verschiedenen Monomer- bzw. Prepolymertypen, die durch eine Polyaddition zu einem Polymer reagieren. Namensgebender Grundbestandteil sind die Epoxidharze.

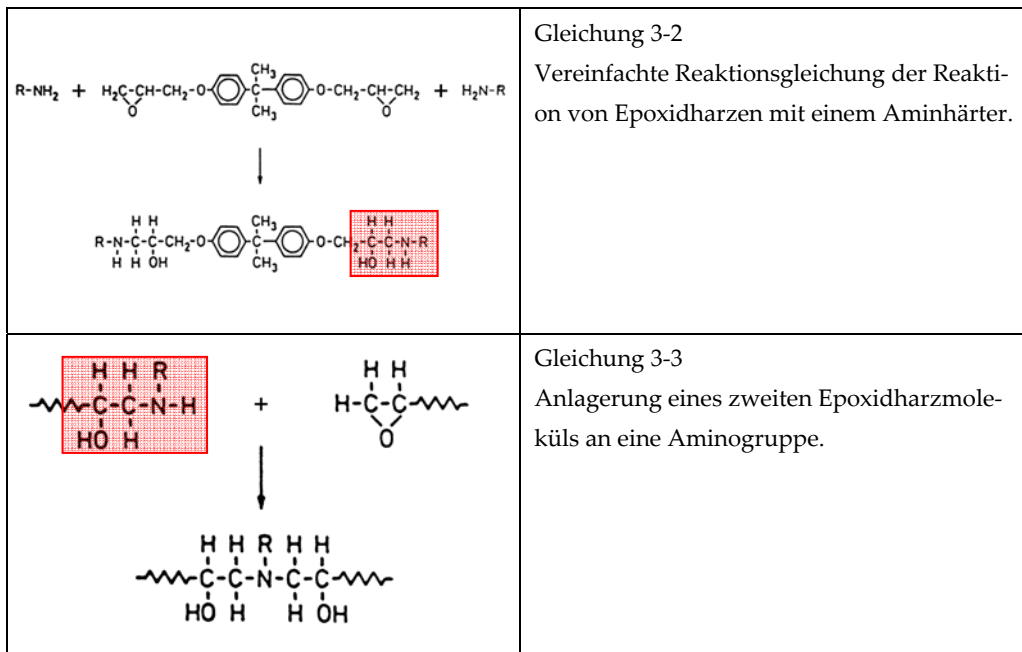


Gleichung 3-1 vereinfachte Strukturformel eines Epoxidharzmoleküls.

Der Härter besteht in der Mehrzahl der Fälle aus Aminverbindungen. Auch die Verwendung bifunktioneller Amine führt zur Bildung vernetzter Kunststoffe, da an den endständigen Aminogruppen je zwei Epoxigrup-

⁵⁰ Auf Versuche mit solchen Klebstoffen (z. B.: GRÖVER 1977, NEWTON / DAVISON 1986) kann bis auf einige Arbeiten zu UV-Reaktionsharzen, wie z. B. SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT 1993 oder ECKMANN 1986, lediglich indirekt aus den Veröffentlichungen geschlossen werden.

pen addiert werden. Eine lineare Darstellung von Polymeren aus diesen beiden Bestandteilen ist deshalb nicht möglich.



Durch den Einsatz von Aminen mit mehr als zwei Aminogruppen kann die Vernetzungsdichte noch weiter gesteigert werden.

Der entscheidende Nachteil der Epoxidharzklebstoffe ist ihre weitgehende Irreversibilität. Von einigen Autoren wird diese Tatsache dadurch relativiert, dass sich die Klebungen mit Epoxidharzklebstoffen mit Lösungsmitteln, wie z. B. Dichlormethan, auflösen und anschließend mechanisch lösen lassen. Da der Klebstoff nicht in die Glasmatrix eindringen würde, hätte dies keine schädlichen Auswirkungen auf das Objekt⁵¹. Gerade NEWTON / DAVISON warnen allerdings vor Spannungen, die durch die Schrumpfung des abbindenden Klebstoffes entstehen⁵². In gleicher Weise entstehen jedoch auch Spannungen, wenn der Klebstoff angequollen

⁵¹ NEWTON / DAVISON 1996, 173; CRONYN 1996, 90.

⁵² NEWTON / DAVISON 1996, 173.

wird⁵³. Nach DERSCHAU konnten alle von ihr getesteten Lösungsmittel und Beizen die ausgehärteten Epoxidharze lediglich quellen⁵⁴, aber nur ein tatsächlicher Lösungsvorgang würde eventuelle Spannungen weitgehend vermeiden. Hinzu kommt die akute Gesundheitsgefährdung durch alle Stoffe, die in der Lage sind, Epoxidharze effektiv anzuquellen.

Wichtige Vorteile der Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffe liegen in ihren Verarbeitungseigenschaften. Die Vernetzungsreaktion ist langsam genug, damit der angemischte Klebstoff lange genug flüssig bleibt, um auch ein größeres Gefäß in einem Arbeitsgang kleben zu können.

Die Ursachen für die verhältnismäßig starke Neigung der Epoxidharze zur Vergilbung sind immer noch umstritten. Additive, wie z. B. Weichmacher oder Beschleuniger, fördern in jedem Fall die Vergilbung. Abweichungen vom empfohlenen Mischungsverhältnis führen immer zu stärkerer Vergilbung, wobei die Gewichtung bei Härtermangel oder -überschuss produktabhängig ist⁵⁵. Im Gegensatz zu Polymerisationen erfordern Polyadditionen, wie die Epoxidharzhärtung, eine strenge Einhaltung der stöchiometrischen Verhältnisse. Bei geringen Abweichungen bleiben Monomere und Prepolymere im ausgehärteten Kunststoff zurück, die nicht an der Reaktion teilgenommen haben, aber immer noch eine hohe Reaktivität aufweisen⁵⁶. Nach allen vergleichenden Untersuchungen gilt HXTAL NYL-1 allgemein als der vergilbungsbeständigste Epoxidharzklebstoff⁵⁷.

In der Praxis wird die vergleichsweise starke Vergilbungsneigung der Epoxidharzklebstoffe in Verbindung mit der weitgehenden Irreversibilität

⁵³ OAKLEY 1999, 220.

⁵⁴ DERSCHAU / UNGER 1998, 487.

⁵⁵ TENNENT 1979, 160.

⁵⁶ HABENICHT 1986, 37.

⁵⁷ DOWN 1986, 168f.

zu einem noch größeren Problem, da die nach Jahren unbefriedigenden Klebungen mit großem Aufwand wieder rückgängig gemacht werden müssten, weshalb sie in der Regel auch am Objekt verbleiben. Selbst ein reversibler Klebstoff, der eine gewisse Vergilbung aufweist, könnte nach der Entwicklung besserer Klebstoffe leichter wieder vom Objekt entfernt und ersetzt werden.

Schwierigkeiten in der Anwendung von Epoxidharzklebstoffen zur Klebung archäologischer Gläser ergeben sich auch aus ihren hohen, teilweise zu hohen, Festigkeitswerten. Wie die Versuche von HÄGELE zeigen, kann die Forderung nach einer Sollbruchstelle in der Klebung von den gebräuchlichen Epoxidharzklebstoffen Araldit 2020 und HXTAL NYL-1 nicht durchgängig erfüllt werden, zumal die Versuche an Objektträgern aus modernem Industrieglas durchgeführt wurden⁵⁸.

Der oft zitierte Vorteil des dem Glas angenäherten Brechungsindex ist, wie in 3.1.5 dargelegt, fast völlig vernachlässigbar.

Für die Verwendung von Epoxidharzklebstoffen spricht dagegen ihre äußerst geringe Schrumpfung bei der Aushärtung. Sie beträgt nur etwa 4–5 % des Volumens. Da diese Schrumpfung kontinuierlich verläuft, der stufenweisen Vernetzung folgend, kann sie nach der Ausbildung der entsprechenden Adhäsionskräfte dennoch zu verhältnismäßig starken Spannungen führen⁵⁹.

Lösungsmittelklebstoffe besitzen immer eine Schrumpfung, die ihrer Verdünnung entspricht. Bei einer 20%igen Lösung können letztlich nur 20 %

⁵⁸ HÄGELE 2000, 106 ff.

⁵⁹ NEWTON / DAVISON 1986, 171.

der eingebrachten Lösung als Feststoff in der Klebefuge verbleiben. Diese starke Schrumpfung ist auch der größte Nachteil der Lösungsmittelklebstoffe. Zwischen zwei nahezu undurchlässigen Bruchflächen wie beim Glas kann das Lösungsmittel beim Aushärten nicht direkt abdampfen. Es verbleibt längere Zeit in der Klebstoffmatrix, wo es die Festigkeit herabsetzt oder durch langsame Diffusion entweicht, was z. B. eine Schädigung benachbarter Objekte nach sich ziehen kann. Außerdem ist eine nicht völlig ausgefüllte Klebefuge bei einem transparenten Glas auch aus ästhetischer Sicht unbefriedigend.

Bei der Beurteilung von Lösungsmittelklebstoffen ist unbedingt die Retention des Lösungsmittels zu beachten. Toluol verbleibt beispielsweise sehr lange in Paraloid B 72. KOOB beobachtete, dass Paraloid B 72-Filme auf Glas 3–4 Wochen weich bleiben können, wenn Toluol als Lösungsmittel verwendet wird⁶⁰. Eventuell kann so erklärt werden, warum HÄGELE keine Schwindungen bei Glasklebungen mit einer 30%igen Paraloid B 72-Lösung in Toluol beobachten konnte⁶¹.

Der größte Teil der auftretenden Schrumpfung von Lösungsmittelklebstoffen erfolgt vor der Gelphase. Entstehende Spannungen bleiben vergleichsweise gering, weil das verdunstete Lösungsmittel hier durch die nachströmende Luft ersetzt wird. Der überwiegende Teil der Schrumpfung findet demzufolge vor der Ausbildung starker Kohäsionskräfte im Klebstoff statt.

Moderne Acrylharze, wie z. B. Paraloid B 72, bieten für die Klebung von Gläsern im restauratorischen Bereich ausreichende Festigkeiten⁶². Die

⁶⁰ KOOB 1986, 8 f.

⁶¹ KOOB 1986, 7 ff; HÄGELE 2000, 114.

⁶² HÄGELE 2000, 113.

konkreten Festigkeitswerte liegen zwar unter denen der Epoxidharze, was aber, wie in 3.1.3.2 bereits angesprochen, für museale Beanspruchungen völlig ausreichend ist. Allerdings kommen sie nur bei einer hinreichenden Benetzung, auch im festen Zustand, zum Tragen.

Ein großer Vorteil der Lösungsmittelklebstoffe ist ihre Reversibilität. Mit entsprechenden, i. d. R. gesundheitlich unbedenklichen, Lösungsmitteln kann der Klebstoff tatsächlich physikalisch gelöst werden. Die Struktur des Glases ist hierbei vorteilhaft, da die dichte Glasoberfläche ein Eindringen des stark verdünnten Klebstoffes in die Glasmatrix nahezu unmöglich macht.

Der in der sonstigen Anwendung von Lösungsmittelklebstoffen in der Restaurierung wichtige Vorteil der Einstellbarkeit der Viskosität spielt bei der Betrachtung von Glasklebungen kaum eine Rolle, da die Schwankungen in der Porosität von Gläsern im Allgemeinen, und auch im vorliegenden speziellen Fall, vernachlässigbar sind.

Schließlich spricht auch die weitaus bessere Beständigkeit bei Lichtalterung und thermischer Alterung für die Acrylharzklebstoffe. Für Paraloid B 72 beispielsweise liegen beste Erfahrungen auf diesem Gebiet in den letzten 30 Jahren vor, während die Epoxidharze hier deutlich schlechter bewertet werden.

Insgesamt zeigt die Auswertung der bisher verwendeten Klebstoffe in der Glasrestaurierung, dass keines der beiden Systeme alle oben gestellten Forderungen an einen Glasklebstoff für die Restaurierung erfüllt. Die breite Anwendung der Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffe resultiert vor allem aus ihrer Eigenschaft, ein Reaktionsklebstoff mit ausreichend langer Aushärtungszeit zu sein, während sich die positiven Eigenschaften der

Lösungsmittelsysteme auf Acrylatbasis, wie z. B. ihre gute Alterungsbeständigkeit, eher aus ihrer chemischen Zusammensetzung erklären lassen.

3.5 Schlussfolgerungen

Die Abwägung der Vor- und Nachteile der Reaktionsklebstoffe auf Epoxidharzbasis und der Acrylatklebstoffe in Lösungsmittelsystemen führt zu einem scheinbar unlösbaren Problem. Mit den Vorteilen eines Reaktionsklebstoffes, was Verarbeitung und Benetzung betrifft, bleiben die schlechten Eigenschaften bei der Alterung und Reversibilität der Epoxidharze verbunden. Dagegen lassen sich die Vorteile der Acrylatklebstoffe in den letztgenannten Bereichen nicht von den Nachteilen der Lösungsmittelklebstoffe, vor allem in punkto Verarbeitungseigenschaften trennen.

Reaktive Acrylharze könnten die Chance bieten, sich der Lösung dieses Problems zu nähern. (Meth-)Acrylate können aus ihren Monomeren linear, d.h. unvernetzt polymerisiert werden, so dass die Vorteile eines Reaktionsklebstoffes, günstige Verarbeitung und gute Benetzung, mit der Reversibilität und den günstigeren Alterungseigenschaften eines Acrylatklebstoffes besser verbunden werden könnten.

Ein weiterer Vorteil von Klebstoffen, die durch Polymerisation und nicht durch Polyaddition entstehen, ist eine gewisse Varianz in der Mischung Monomer-Härter, was die Eigenschaften des abgebundenen Klebstoffes weniger vom Mischungsverhältnis der Bestandteile abhängig macht⁶³.

Cyanacrylate, die ihrem Abbindemechanismus nach ebenfalls Reaktionsklebstoffe sind, müssen aufgrund aller bisherigen negativen Erfahrungen

⁶³ HABENICHT 1986, 21.

in der restauratorischen Anwendung aus den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen werden. Auch die kommerziell angebotenen anaeroben und UV-initiierten Acrylatklebstoffe werden im Folgenden nicht weiter betrachtet, da sie alle zu vernetzten, unlöslichen Feststoffen polymerisieren.

Als unvernetzend abbindende reaktive Acrylatklebstoffe sind im Moment nach allen vorliegenden Informationen nur zwei Produkte auf dem Markt: Technovit® 5071 und Kalloplast®. Beide Produkte polymerisieren nach dem gleichen Mechanismus durch Redoxinitiation und werden als Zweikomponentensystem Pulver-Flüssigkeit angeboten (siehe auch 4.1.4.2). Diese beiden Produkte weisen für die Glasklebung in erster Linie ungünstige Verarbeitungseigenschaften auf, namentlich eine zu schnelle Reaktion und eine zu hohe Viskosität.

Letztlich bleibt nur die Neuentwicklung eines reaktiven Acrylatklebstoffes, da keine geeigneten Produkte am Markt angeboten werden. Die theoretischen Möglichkeiten zur Formulierung reaktiver Acrylatklebstoffe stehen deshalb in den folgenden Abschnitten im Vordergrund.

4 Die Eignung reaktiver Acrylatklebstoffe zur Klebung archäologischer Gläser

In diesem Abschnitt sollen die Möglichkeiten der Verwendung reaktiver Acrylatklebstoffe bei der Klebung archäologischer Gläser anhand ihrer wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften erörtert werden. Dabei fließen ebenfalls bisherige Erfahrungen bei der Anwendung reaktiver Acrylharze in anderen Gebieten der Restaurierung ein. Am Ende wird die Hauptausrichtung der folgenden Versuche festgelegt.

Der Begriff reaktive Acrylatklebstoffe umfasst eine riesige Zahl von Klebstoffsystemen. Im Gegensatz zur chemischen Nomenklatur, in der Methacrylate und Acrylate strikt begrifflich getrennt werden, schließt der Begriff Acrylatklebstoffe beide chemischen Typen ein⁶⁴.

In der Restaurierung wurden folgende Systeme bereits verwendet:

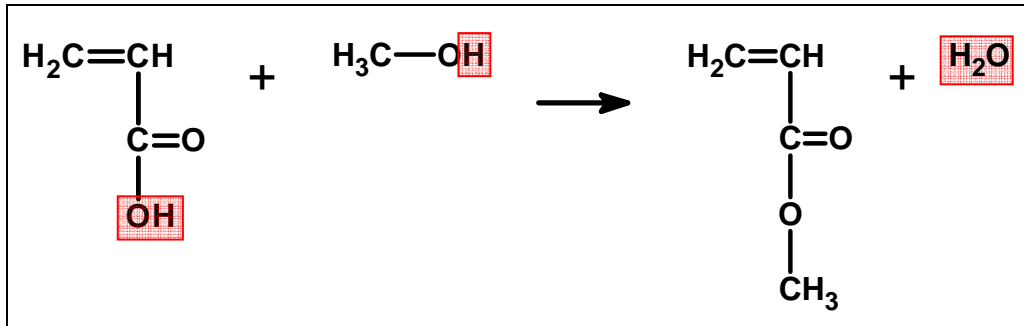
- Cyanacrylate („Sekundenkleber“)
- UV-härtende Einkomponentensysteme (z.B. Vitralit®, NOA®)
- kalthärtende Zweikomponentensysteme (z.B. Technovit®, Kalloplast®; auch als selbstformulierte Systeme vor allem in der Stein- und Holzkonservierung)
- wärme- oder strahlenhärtende Systeme (selbstformulierte Systeme in der Stein- und Holzkonservierung)

⁶⁴ RÖMPP 1995, CD-ROM (Stichwort: Acrylat-Klebstoffe).

4.1 Chemische Grundlagen und Konsequenzen für die Eignung als Reaktionsklebstoff

4.1.1 Monomere

Die Monomere der Acrylate sind Ester der Propensäure (Acrylsäure).



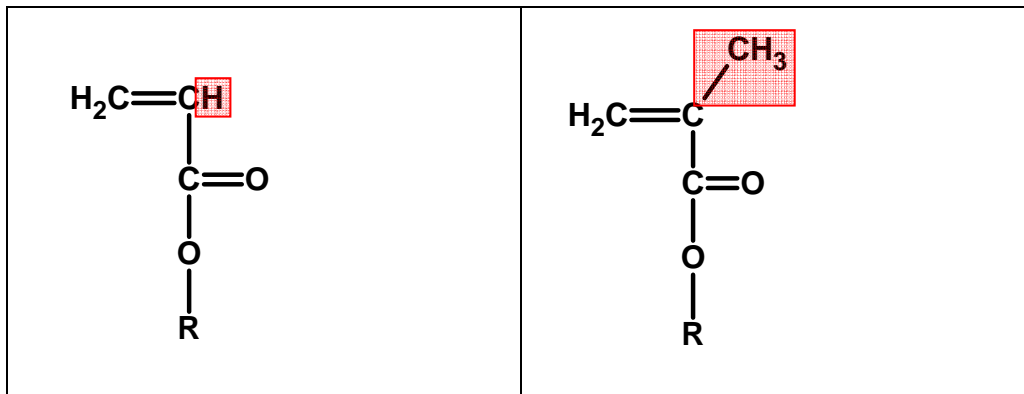
Gleichung 4-1 Veresterung von Propensäure (Acrylsäure) mit Methanol zu Propensäuremethylester (Methylacrylat) und Wasser.

Die Doppelbindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom ermöglicht eine Polymerisation zu Makromolekülen.

Aus solchen Monomeren aufgebaute Makromoleküle besitzen allerdings eine allgemein niedrige Glasübergangstemperatur, z. T. unter 0 °C⁶⁵. Ursache dafür ist die geringe Stabilität der Bindung am zweiten Kohlenstoffatom durch ein Bindungsungleichgewicht zwischen den drei umgebenden Kohlenstoffatomen und dem einzelnen Wasserstoffatom. Deutlich bessere Eigenschaften besitzen die makromolekularen Stoffe, wenn sie aus 2-Methylpropensäureester-(Methacrylsäureester-)Monomeren aufgebaut sind. Dabei wird am zweiten Kohlenstoffatom eine Methylgruppe eingeführt, was im resultierenden Makromolekül die Stabilität durch ausgeglicheneren Bindungswinkel und -abstände wesentlich verbessert⁶⁶.

⁶⁵ RÖMMP 1995, CD-ROM (Stichwort: Polyacrylate).

⁶⁶ ODIAN 1991, 311.



Gleichung 4-2

Vereinfachte Struktur der Propensäureester
(Acrylsäureester, Acrylate).

Gleichung 4-3

Vereinfachte Struktur der 2-Methyl-
propensäureester (Methacrylsäureester, Me-
thacrylate).

Einflussmöglichkeiten auf die Eigenschaften der Acrylate bzw. Methacrylate bieten Zusammensetzung und Struktur der veresterten Alkohole.

Um vernetzte Klebstoffe zu erhalten, sind multifunktionale Monomere nötig. Am bekanntesten sind hier die Di-, Tri-, oder Tetraethylenglykoldimethacrylate, welche vor allem in den so genannten anaeroben Klebstoffen angewendet werden⁶⁷.

4.1.2 Polymere

Wie bereits erwähnt, werden die Eigenschaften des Polymers zuerst durch den Aufbau der Monomere festgelegt. Sind z. B. längerkettige oder verzweigte monofunktionelle Alkohole mit der Acrylsäure verestert, dann nehmen im polymerisierten Feststoff die Glasübergangstemperatur und die Festigkeit ab (Abbildung 4-1/4-2). Hierbei wird einerseits die Polarität der Estergruppe durch die langen unpolaren Seitenketten überdeckt, andererseits werden die Makromoleküle unbeweglicher, weshalb sie nicht

⁶⁷ HABENICHT, 1986, 15 ff.

die günstigsten energetischen Positionen zueinander einnehmen können. Mit weiter steigender Zahl der Kohlenstoffatome im Alkylrest wirkt sich dann allerdings die zunehmende Verhakung der Polymerketten und die verstärkte Ausbildung von Dispersionskräften (auch London-Kräfte) aus, so dass wachsartige Polymere mit steigenden Glasübergangstemperaturen entstehen⁶⁸. Lange Seitenketten an den Monomeren führen im Polymer außerdem zu einer stärkeren Vernetzungsneigung bei der Alterung und einer allgemein schlechteren Löslichkeit.

Eine weitere Möglichkeit der Einflussnahme auf die Eigenschaften des Klebstoffpolymers bietet die Copolymerisation zweier oder mehrerer Monomere. Neben der

	Tensile	
	Strength (psi)	Elongation (%)
Polymethacrylate		
Methyl	9,000	4
Ethyl	5,000	7
Butyl	1,000	230
Polyacrylates		
Methyl	1,000	750
Ethyl	33	1,800
Butyl	3	2,000

Abbildung 4-1
Zugfestigkeiten und Elongationen verschiedener Acrylate.

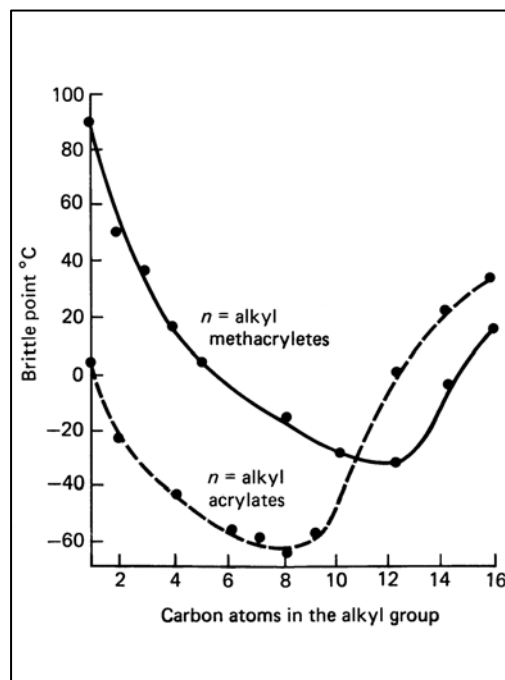


Abbildung 4-2
Brittle points von Acrylaten und Methacrylaten in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkylrest.

⁶⁸ SKEIST 1990, 439 f.

Art der verwendeten Monomere, ist dabei auch ihre Anordnung im Makromolekül von Bedeutung⁶⁹.

Ein bekanntes Beispiel für ein solches Copolymer in breiter restauratorischen Anwendung ist Paraloid B 72, ein Copolymer über dessen Zusammensetzung die Meinungen in der Literatur allerdings auseinandergehen:

- 2-Methyl-propensäureethylester-(Ethylmethacrylat-)/
Propensäuremethylester-(Methylacrylat-)Copolmymer⁷⁰
- Propensäureethylester-(Ethylacrylat-)/
2-Methyl-propensäuremethylester-(Methylmethacrylat-)Copolymer⁷¹
- Propensäure-(Acrylsäure-)/
2-Methyl-propensäure-(Methacrylsäure-)Copolmymer⁷²

Das Sicherheitsdatenblatt selbst gibt ebenfalls keine genauere Auskunft.

In der Praxis sind Prozesse zur Erzeugung solcher Copolymere kompliziert und schwer steuerbar, so dass dem Restaurator hier nur die Wahl der kommerziell angebotenen Produkte bleibt und der Versuch, den Aufbau des Polymers so genau wie möglich zu ermitteln. Nach SCHREYER entstehen bei der unkontrollierten Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten eher getrennte Phasen der jeweiligen Homopolymere als ein Copolymer⁷³.

Vernetzte Polymere sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden, da sie, wie oben bereits gesagt, nicht löslich sind und in den meis-

⁶⁹ Für kettenförmige Makromoleküle sind die wichtigsten Anordnungsmöglichkeiten: Blockpolymere, alternierende Copolymere, statistische Copolymere

⁷⁰ HORIE 1987, 107.; nach KARSTEN 1992, 329 handelt es sich bei Paraloid B 72 um eine Ethylmethacrylat-Copolymer, Angaben zum Comonomer fehlen.

⁷¹ Index of Polymer Trade names 1992, 396.

⁷² MÜHLETHALER 1970, 29.

⁷³ SCHREYER / DIEM 1975, 267 f.

ten Fällen für die Klebung fragilen Glases einfach zu hohe Festigkeitswerte aufweisen.

Reaktive Acrylatklebstoffe enthalten unter Umständen Polymere, um die Schwindung zu begrenzen und die Verdunstung des Monomers zu behindern (siehe auch 4.3.2 – 4.3.4). Diese nehmen an der eigentlichen Polymerisationsreaktion unvernetzter Acrylatklebstoffe allerdings nicht teil.

Festigkeit und Löslichkeit eines reaktiven Klebstoffes werden entscheidend vom Abbindemechanismus bestimmt. Unter Härtung im engeren Sinne wird nur die irreversible Überführung in einen unschmelzbaren Kunststoff, also eine Vernetzungsreaktion, verstanden⁷⁴.

Bis auf zwei Ausnahmen (Technovit® 5071⁷⁵, Kalloplast® bzw. Kallocryl^{®76}) sind alle heute erhältlichen kommerziellen reaktiven Acrylatklebstoffe nach dem Abbinden vernetzt⁷⁷, d. h., die Monomere oder Prepolymere werden beim Abbinden durch die Ausbildung echter chemischer Bindungen dreidimensional verknüpft. Der entstandene Kunststoff ist zumeist elastomer oder duroplastisch, fester als vergleichbare linear polymerisierte Methacrylate und resistent gegen Lösungsmittel. Gerade der letzte Punkt stellt in der Restaurierung einen bedeutenden Nachteil dar, weil die vernetzenden reaktiven Klebstoffe damit ihre Löslichkeit einbüßen.

4.1.3 Möglichkeiten der Polyreaktion

Polyacrylate und Polymethacrylate werden durch Polymerisation aus den Monomeren aufgebaut (engl.: chain-polymerisation). Vor allem die radika-

⁷⁴ RÖMMP 1995, CD-ROM (Stichwort: Härtung von Kunststoffen).

⁷⁵ Fa. Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG.

⁷⁶ früher: VEB Laborchemie Apolda, BT Spezialchemie Leipzig, jetzt: Fa. SPEIKO®-Dr. Speier GmbH.

⁷⁷ Siehe auch PUNG 2000, 33; 44; 47.

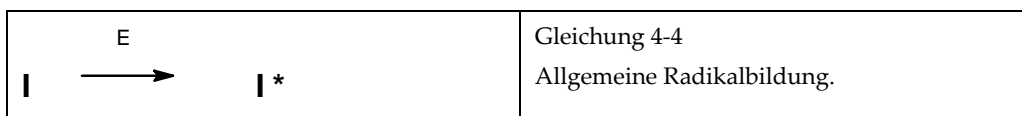
lische Polymerisation (engl.: radikal-chain-polymerisation) ist hierbei von Bedeutung. Ionische Polymerisation spielt nur eine untergeordnete Rolle (z. B. Cyanacrylate). Direkte thermische Polymerisation, Strahlenpolymerisation oder Photopolymerisation, auch ohne spezielle Initiatoren, sind ebenfalls möglich.

Radikalische Polymerisationen bieten in der Praxis den entscheidenden Vorteil, dass theoretisch ein Startradikal ausreicht, um alle Monomere umzusetzen. Praktisch ist dies jedoch nicht durchführbar, da aufgrund der auftretenden Abbruchreaktionen höhere Radikalkonzentrationen nötig sind. Trotzdem ist die radikalische Polymerisation vom stöchiometrischen Verhältnis von Harz und Härter unabhängiger als Polyadditionen oder Polykondensationen⁷⁸.

Eine radikalische Polymerisation verläuft im Wesentlichen in drei Schritten:

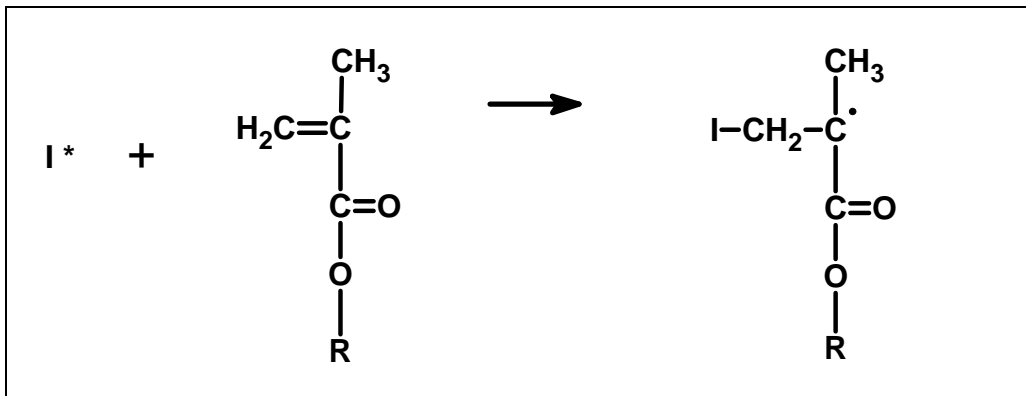
I. Die Startreaktion (Erzeugung eines Startradikals)

Aus einem geeigneten Initiator (I) entsteht durch Energieaufnahme (chemische Energie aus chemischer Reaktion, Wärmezufuhr, Bestrahlung o. Ä.) mindestens ein reaktionsfähiges Radikal (I*) mit einem ungepaarten Valenzelektron.



Dieses Radikal reagiert nun mit einem Monomermolekül unter Aufhebung der Doppelbindung, so dass ein Startradikal mit wiederum einem ungepaarten Valenzelektron entsteht.

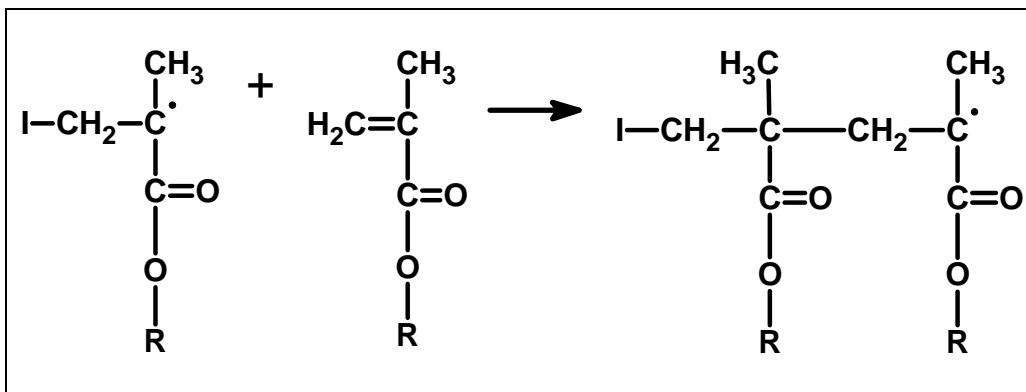
⁷⁸ HABENICHT 1986, 21.



Gleichung 4-5 Vereinfachte Gleichung der Startradikalbildung eines Methacrylatmonomers mit einem Radikal I.

II. Die Kettenwachstumsreaktion

Nach dem oben beschriebenen Mechanismus reagiert das Startradikal mit einem weiteren Monomer. Diese Reaktion setzt sich bis zur Bildung entsprechend langer Makroradikale fort.

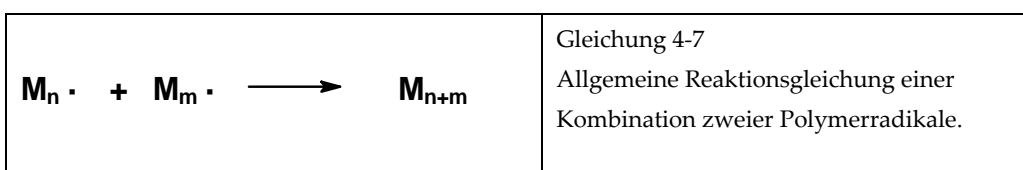


Gleichung 4-6 Vereinfachte Gleichung der Kettenwachstumsreaktion von Methacrylatmonomeren mit dem Startradikal.

III. Die Kettenabbruchreaktion

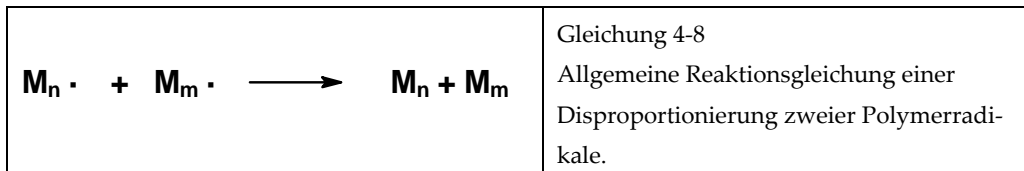
Ein Abbruch der Kettenreaktion kann grundsätzlich auf zwei Arten erfolgen.

a) Kombination zweier Polymerradikale zu einem Molekül



b) *Disproportionierung*

Dabei wird ein Wasserstoffatom von einem Polymerradikal zum anderen transferiert, so dass zwei tote Polymere entstehen.



In der Praxis laufen beide Reaktionen gleichzeitig ab. Das Überwiegen der einen oder anderen hängt von Reaktionsbedingungen und Reaktionspartnern ab.

4.1.4 Initiatoren

Initiatoren sind nötig, um eine radikalische Polymerisation unter Aufbringung möglichst kleiner Aktivierungsenergien zu starten. Die Art der Initiation beeinflusst vor allem die Verarbeitungseigenschaften eines reaktiven Klebstoffsystems.

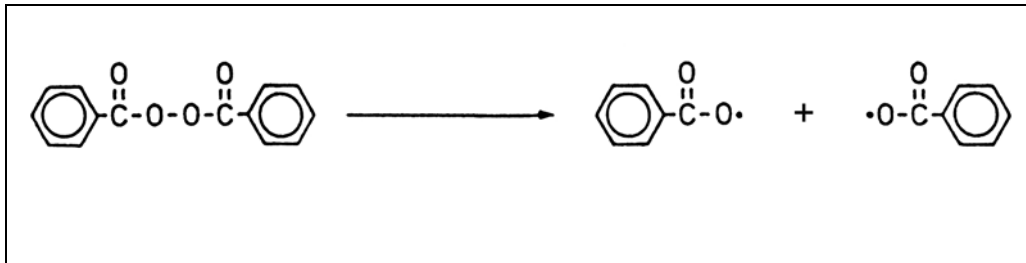
4.1.4.1 Initiation durch thermischen Zerfall

Bei dieser Art der Initiation wird das Initiatormolekül durch thermische Anregung homolytisch⁷⁹ gespalten. Die Temperaturbereiche variieren weit und hängen von der Art des Initiators ab.

Verbreitet zur radikalischen Polymerisation von Acrylaten sind die organischen Peroxide, z. B. Dibenzoylperoxid, oder Azo-Verbindungen, wie

⁷⁹ Die Homolyse ist die Spaltung eines Moleküls, bei der eine kovalente Bindung – im Gegensatz zur Heterolyse – symmetrisch auseinander bricht, indem jede entstandene Spezies ein ungepaartes Elektron erhält und damit zum Radikal wird. (RÖMPP CD-ROM 1995, Stichwort: Homolyse)

z. B. 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN). Das Dibenzoylperoxidmolekül zerfällt homolytisch bei Temperaturen von etwa 80–95 °C nach folgender Gleichung⁸⁰:



Gleichung 4-9 Homolytischer Zerfall des Dibenzoylperoxidmoleküls.

Vorteil solcher Initiatoren in einem Einkomponentensystem für die Glas-
klebung in der Restaurierung ist die freie Festlegung des Startzeitpunktes
der Reaktion durch den Restaurator. Damit ist das Zeitfenster für die In-
filtrationsklebung praktisch unbegrenzt weit, wenn man die Monomer-
verdunstung vernachlässigt (siehe auch 4.3.2). Entscheidender Nachteil
sind die hohen Temperaturen. Um eine Austrocknung der Hydratschich-
ten auf dem Glas zu verhindern, sollten Temperaturen über 40 °C vermie-
den werden⁸¹.

Aus diesem Grund kommen thermisch aktivierbare Systeme für die Kle-
bung archäologischer Gläser nicht in Frage.

4.1.4.2 Redoxinitiation

Die meisten kalt abbindenden Acrylatklebstoffe werden mit Hilfe von Re-
doxinitiatoren polymerisiert. Durch einen Oxidations-/Reduktionsprozess,

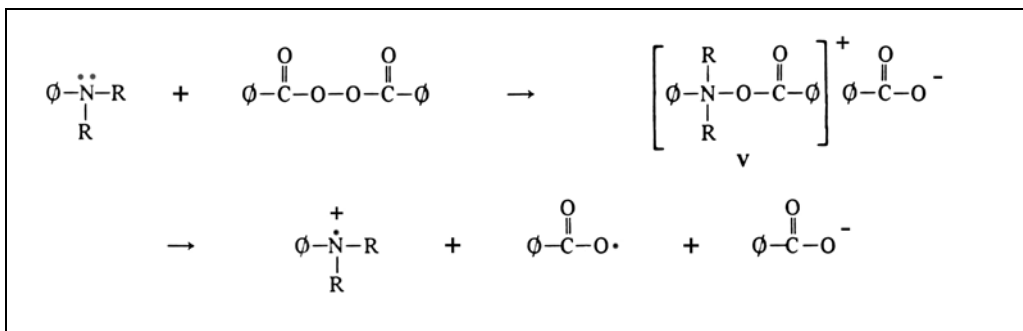
⁸⁰ ODIAN 1991, 213.

⁸¹ STAUDE berichtet von Sprüngen an der Oberfläche bei IR-Erwärmung auf 40°C (STAUDE 1972, 20);
NEWTON / DAVISON warnen ohne nähere Begründung vor Temperaturen von über 60°C (NEWTON /
DAVISON 1996, 209).

der mit der Mischung der beiden Komponenten sofort einsetzt, werden die Radikale gebildet. Da die Aktivierungsenergie solcher Prozesse aus der chemischen Energie der Reagenzien stammt, laufen sie bei Zimmertemperatur ab.

Das geläufigste Redoxsystem zur Polymerisation von Acrylaten besteht aus einem organischen Peroxid (z. B. Dibenzoylperoxid) in der meist pulverigen A-Komponente, die oft noch ein Polymergranulat o. Ä. enthält. Die Redoxpartner, zumeist tertiäre Amine, wie z. B. das N,N-Dimethyl-p-toluidin, sind in der flüssigen Komponente B, dem Monomer, gelöst.

Beim Mischen der Komponenten solcher Zweikomponentensysteme beginnt sofort die Redoxreaktion und anschließend die Polymerisation.



Gleichung 4-10 Radikalbildung durch Redoxreaktion von Dibenzoylperoxid und tertiären Aminen (\emptyset = Benzenring).

Die Rate der Radikalerzeugung ist weitaus höher als bei vergleichbaren thermisch aktivierbaren Initiatoren⁸², weshalb die Topfzeit oft nur wenige Minuten beträgt. Bei der Anwendung der Infiltrationsklebung ist dies allerdings der entscheidende Nachteil eines solchen Systems. Die Viskosität steigt so schnell an, dass der Klebstoff schon nach kurzer Zeit nicht mehr in die Klebefugen eindringen kann. Letztlich können sie deshalb in der Restaurierung archäologischer Gläser nicht angewendet werden.

⁸² ODIAN 1991, 220.

Weiterhin sorgen diese Initiationssysteme im abgebundenen Klebstoff für die oft sofort zu beobachtende Verfärbung oder zumindest für eine weit- aus größere Vergilbungsneigung als sie die reinen Acrylate aufweisen⁸³.

Aus der Gleichung 4-10 geht hervor, dass aus einem Dibenzoylperoxid- molekül nur ein Radikal entstehen kann. Die Weiterreaktionen der ande- ren Radikale sind noch nicht im Einzelnen aufgeklärt. Im Polymer selbst kann zumindest kein Stickstoff nachgewiesen werden⁸⁴. Abgesehen von diesen unerwünschten und schlecht abzuschätzenden Nebenreaktionen, ist die Redoxreaktion selbst wiederum eine stöchiometrische Reaktion, was einen Vorteil radikalischer Polymerisationen relativiert, da zum voll- ständigen Umsatz der Reaktionspartner ein genau eingestelltes Verhältnis von Initiator und Beschleuniger nötig wäre.

Andere Redoxsysteme z. B. Schwefel-Verb./Peroxide oder CH-acide Verb./ Peroxide bilden zwar klarere Polymerisate, reagieren sonst aber grund- sätzlich genauso⁸⁵.

Eine Alternative wäre die Anwendung des so genannten „No-Mix“- oder Härterlackverfahrens. Hierbei wird der Beschleuniger oder der Initiator in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel auf die Klebeflächen aufgetragen. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels und dem Zusammenfügen der zu klebenden Teile wird die Monomer-Mischung mit dem Initiator oder dem Beschleuniger in die Klebefuge eingebracht. Die eigentliche Polyme- risation wird so direkt in der Klebefuge initiiert⁸⁶. HABENICHT gibt eine maximale Schichtdicke von 0,3–0,4 mm an⁸⁷, was für eine Anwendung in

⁸³ KÖSTERS / QUIS 1975, 47 f.

⁸⁴ ODIAN 1991, 220.

⁸⁵ KÖSTERS / QUIS 1975, 47.

⁸⁶ HABENICHT 1986, 23.

⁸⁷ Ebenda.

der Glasrestaurierung ausreichend wäre. Limitiert wird die Anwendung wahrscheinlich durch Schwierigkeiten, gleichmäßige Schichten des Initiators auf die Bruchflächen aufzubringen. Außerdem werden die üblichen Beschleuniger, so auch das N,N-Dimethyl-p-toluidin, als giftig eingestuft. Auch aus diesem Grund ist die Anwendung in der Restaurierung sicher schwierig und wird in dieser Arbeit nicht weiter vertieft.

4.1.4.3 Photochemische Initiation

Bestimmte Stoffe erzeugen nach der Anregung durch geeignete Strahlung Radikale. Dies geschieht entweder durch die Veränderung des Initiators selbst, wobei mittelbar durch die Anregung der Initiator in mindestens ein reaktionsfähiges Radikal zerfällt, oder durch die „Übertragung“ der angeregten Elektronen innerhalb eines Mehrkomponentensystems, so dass am Ende mindestens ein reaktionsfähiges Radikal gebildet wird. Weiterhin gibt es auch ionische Polymerisationen, welche durch photochemische Prozesse ausgelöst werden, aber für (Meth-)Acrylate keine größere Bedeutung besitzen.

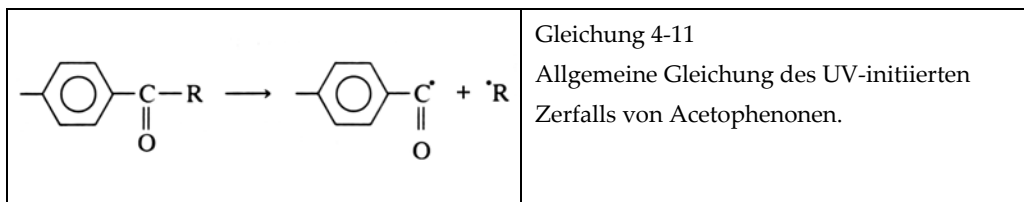
Unter Photopolymerisation werden alle durch Bestrahlung mit Licht initiierten Polymerisationen zusammengefasst. Darunter fällt auch die UV-initiierte Polymerisation im ultravioletten Spektralbereich.

Monomere, deren Kohlenstoffatome an der Doppelbindung mit anderen Gruppen konjugiert sind, können bei Wellenlängen über 200 nm⁸⁸ in einen angeregten Zustand versetzt werden. Ein solches Monomer ist auch das 2-Methylpropensäuremethylester-(Methylmethacrylat-)Monomer. Die durch die Strahlungsabsorption angeregten Monomere zerfallen i. d. R.

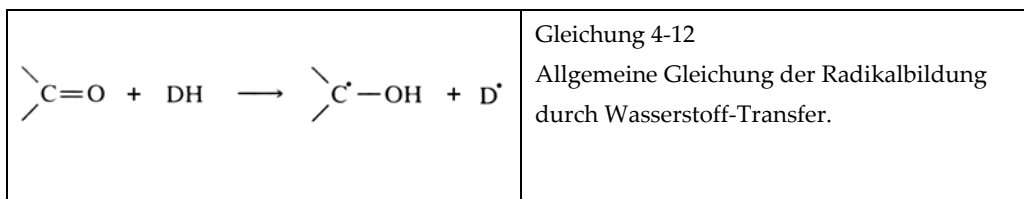
⁸⁸ In diesem Bereich sind geeignete Strahlungsquellen noch relativ preiswert.

homolytisch zu Radikalen, welche eine Polymerisation starten können⁸⁹. Allerdings wird dieses Verfahren durch die äußerst geringen Polymerisationsraten und die relativ starke Absorption des Glases bei Wellenlängen unter 325 nm begrenzt, weshalb diese Möglichkeit für die Glasrestauration ausgeschlossen werden kann.

Gebräuchliche Initiatoren für eine Photopolymerisation sind aromatische Ketone, vor allem Acetophenone. Diese Initiatoren zerfallen homolytisch⁹⁰.



Andere Initiatorsysteme reagieren bei Anregung mit einem Wasserstoffatom, das ein geeigneter Donator zur Verfügung stellt⁹¹.



Da Glas nach allen bisherigen Erkenntnissen nicht von UV-Strahlung geschädigt werden kann, besteht hier die Chance die Vorteile eines Einkomponentensystems (siehe auch 4.1.4.1) zu nutzen, ohne bei der Initiatoraktivierung Gefahr zu laufen, das Glas zu schädigen.

Das Monomer-Initiatorgemisch muss dafür im sichtbaren Lichtspektrum stabil genug sein, um ausreichend Zeit zur Klebstoffinfiltration zu haben, im UV-Bereich aber bei kleinsten Strahlungsintensitäten auspolymerisie-

⁸⁹ ODIAN 1991, 223.

⁹⁰ FOUASSIER 1995, 20 ff.

⁹¹ FOUASSIER 1995, 32 ff.

ren. Mit der ausführlichen Diskussion, der sich hieraus ergebenden Möglichkeiten und einigen Tests hierzu, beschäftigt sich Kapitel 5.

Limitiert wird die Anwendung von solchen Initiatoren ebenfalls durch die starke, je nach Zusammensetzung und Farbe auch verschieden große, Strahlungsabsorption des Glases.

4.1.4.4 Initiation durch ionisierende Strahlung

Ionisierende Strahlung wird durch radioaktiven Zerfall oder durch beschleunigte Elementarteilchen erzeugt. Dazu gehören α -Strahlung (Heliumkerne), β -Strahlung (schnelle Elektronen), γ -Strahlung (elektromagnetische Welle) und auch die Röntgenstrahlung. Wegen des großen technischen Aufwandes zur Erzeugung der Strahlung und des Strahlenschutzes sind sie für einen breiten restauratorische Einsatz nicht geeignet. Außerdem müssten die Auswirkungen auf das bestrahlte Originalmaterial geprüft werden.

4.2 Forschungsstand in der Restaurierung

4.2.1 Die Verwendung reaktiver Acrylate in der Restaurierung

MUNNIKENDAM 1967a: Die Konservierung von Nassholzfunden erfolgte durch eine Tränkung mit dem Methylmethacrylat-Monomer und einer anschließenden gammastrahleninitiierten Polymerisation. Eine Initiation durch Gammastrahlung erfordert keine Initiatorzugabe und die Startreaktion erfolgt in allen Teilen gleichzeitig.

MUNNIKENDAM 1967b: Poröser Stein konnte durch eine Monomertränkung gefestigt werden. Die Polymerisation erfolgte durch Redoxinitiation von Methylmethacrylat- und Ethylmethacrylat-Monomeren. Der Autor geht von einer Copolymerisation aus. Vorteil dieser Methode ist die Löslichkeit des entstandenen Polymers.

DE WITTE / HUGET / VAN DEN BROECK 1977: Bei einer Vergleichsstudie dreier Festigungsmethoden für Kalkstein (Paraloid B 72 als Lösungsmittelsystem, Monomertränkung mit thermischer Initiation, Monomertränkung mit Gammastrahleninitiation) erwies sich die thermische Initiation (Initiator: Azo-bis-isobutyronitril) eines Methylmethacrylat-/Ethylmethacrylatmonomergemisches als die günstigste Festigungsmethode.

KOTLÍK / IGNAS / ZELINGER 1980: Der Vergleich verschiedener Polymerisationsmethoden zur Festigung von Sandstein erbrachte auch hier die besten Ergebnisse bei einer thermischen Initiation (Initiator: Dibenzoylperoxid). Im Gegensatz zur Initiation durch das Redoxsystem Dibenzoylperoxid/N,N-Dimethyl-p-toluiden und der Gammastrahleninitiation entstanden keine Risse im gefestigten Substrat. Bei der Anmischung des Redoxsystems wurde außerdem eine dunkle Orangefärbung des Polymers beobachtet.

ŠIMŮNKOVÁ / ŠMEJKALOVÁ / ZELINGER 1983: Die Verbesserung der Polymereigenschaften durch eine Copolymerisation von Methylmethacrylat und Butylmethacrylat bei der Holzfestigung steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Am Ende konnte eine solche Verbesserung nicht erzielt werden. Massebestimmungen während der Polymerisation ergaben einen

beachtlichen Masseverlust durch Monomerverdunstung. Weitere Tests ergaben auch einen merklichen Rückgang der Polymerisationsraten bei Sauerstoffzutritt.

IŞIK-YÜRÜKSOY / GÜVEN 1997: Die Autoren konnten gute Erfolge bei der Kalksteinfestigung durch eine In-Situ-Polymerisation von Ethylmethacrylat mit dem Redoxinitiatorsystem Schwefeldioxid/Tert-Butyl-Hydroperoxid erzielen.

PUNG 2000: Der Schwerpunkt dieser Diplomarbeit liegt auf der Selbstformulierung eines reaktiven Methylmethacrylatklebstoffes zur Klebung musealer Steinobjekte. Getestet wurden ausschließlich redoxinitiierte Systeme. Die selbstformulierten Systeme zeigten allgemein bessere Verarbeitungseigenschaften als der einzige im Test untersuchte kommerzielle, lösliche Reaktionsklebstoff Technovit® 5071. Eine Zugabe des Polymers Paraloid B 72 in die Monomerlösung von etwa 30 % erwies sich als vorteilhaft, obwohl eine leichte Trübung eintrat. Nach der künstlichen Alterung konnte neben einer leichten Vergilbung, die auf den Aminbeschleuniger zurückgeführt wird, auch eine Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit beobachtet werden. Grundsätzlich bleibt die Löslichkeit allerdings erhalten. Erklärt wird das Phänomen mit dem Temperungseffekt, der energetisch günstigeren Anordnung der Polymermoleküle bei der thermischen Alterung.

4.2.2 Die Verwendung reaktiver Acrylatklebstoffe in der Restaurierung archäologischer Gläser

Bis auf die bereits in 3.3 erwähnte Arbeit von SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT⁹² zum Alterungsverhalten kommerzieller UV-härtender Klebstoffe zur Glasklebung sind dem Autor keine weiteren Publikationen bekannt, die sich mit der Verwendung reaktiver Acrylatklebstoffe speziell zur Glasklebung beschäftigen.

4.3 Spezielle Probleme bei der Anwendung reaktiver Acrylatklebstoffe

Die im Folgenden erörterten Punkte beziehen sich besonders auf die Probleme, welche bei der Anwendung von kommerziellen oder selbstformulierten, linear polymerisierenden Systemen auf der Basis monofunktionaler, kleiner Monomere⁹³ auftreten können.

4.3.1 Schrumpfung

Bei der Polymerisation von (Meth-)Acrylaten treten vergleichsweise große Schrumpfungen auf. Die Volumenverkleinerung vom flüssigen Monomer zum festen Polymethylmethacrylat beträgt ca. 20,5 %⁹⁴. Gründe für die starke Schrumpfung im Gegensatz zu Reaktionsklebstoffen, welche durch

⁹² SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT 1993, 67 ff.

⁹³ Im Rahmen dieser Arbeit werden Monomere mit zwei oder weniger Kohlenstoffatomen an der Estergruppe als kleine Monomere bezeichnet.

⁹⁴ KAUTTER 1975, 15.

Polyaddition oder -kondensation vernetzen, liegen in der Ausgangsgröße der Moleküle und der Art der Polyreaktion selbst.

Die Ausgangsstoffe per Polyaddition oder Polykondensation abbindender Klebstoffe liegen in der Regel als große Monomere oder vorpolymerisierte reaktionsfähige Prepolymere vor. Der Reaktionsmechanismus erfordert mindestens zwei funktionelle Gruppen im Molekül. Zwischen den funktionellen Gruppen können lange und verschieden strukturierte Molekülabschnitte liegen. Die Annäherung dieser großen Moleküle zu chemischen Bindungen, welche die Bildung eines Makromoleküls ermöglichen, führt zu einem weitaus geringeren Volumenverlust als die Annäherung vieler kleiner Monomere. Dies äußert sich z. B. in einer starken Dichtezunahme vom monomeren Methylmethacrylat zum Polymer von $0,943 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf $1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁽⁹⁵⁾.

Im Gegensatz zur Polyaddition und Polykondensation verläuft eine Polymerisation kontinuierlich, weshalb die gebildeten Molekülketten während der Reaktion die Möglichkeit haben, energetisch günstige, einander angenäherte Positionen einzunehmen. Das Volumen verkleinert sich demzufolge gleichmäßig, wobei die Schrumpfung mit steigender Viskosität abnimmt. Stufenweise vernetzte Moleküle einer Polyaddition oder -kondensation bilden dagegen in den ersten Reaktionsschritten bereits ein dreidimensionales Grundgerüst, welches das spätere Volumen vorgibt. Je nach Beschaffenheit der Ausgangsmoleküle wird dieses Gerüst in den weiteren Schritten dichter und dichter vernetzt.

⁹⁵ KAUTTER 1975, 15.

4.3.2 Monomerverdunstung

Alle niedrigmolekularen (Meth-)Acrylatmonomere besitzen einen relativ hohen Dampfdruck. Für 2-Methylpropensäuremethylester (Methylmethacrylat) wird ein Wert von 3800 Pa (bei 20 °C) angegeben. Dieser liegt zwischen dem für Wasser mit 2260 Pa oder Ethanol mit 5320 Pa. Deshalb verhalten sich die niedrigmolekularen (Meth-)Acrylatmonomere ähnlich wie organische Lösungsmittel⁹⁶. Daraus ergibt sich eine weiter verstärkte Schrumpfung. Dieses Phänomen wirkt sich ungünstig auf die Verarbeitungseigenschaften aus. Es gibt mehrere Möglichkeiten, diesem Nachteil zu begegnen:

- ein möglichst schneller Start der Polymerisation, so dass nur wenig Zeit zur Monomerverdunstung bleibt,
- die Verwendung höhermolekularer Monomere, die einen geringeren Dampfdruck besitzen,
- Zugabe von Zusätzen, welche die Verdunstung des Monomers durch dünne Oberflächenfilme behindern, z. B. Parafin; in ähnlicher Weise wirkt die Zugabe eines Polymers, der im Monomer gelöst wird.

Die erste Variante läuft den in Kapitel 3 formulierten Zielen entgegen, da zur Durchführung der Infiltrationsklebung ein größeres Zeitfenster nötig ist. Höhermolekulare Monomere führen zu instabileren und alterungsanfälligeren Polymerisaten (siehe 4.1.2), weshalb die zweite Möglichkeit ebenfalls nicht für eine Verwendung in der Restaurierung in Frage kommt. Weil die Zumischung völlig andersartiger Stoffe, wie z. B. Parafin, unalkalulierbare Einflüsse auf das System und sein Langzeitverhalten haben

⁹⁶ PUNG 2000, 33.

kann, kommt in der restauratorischen Anwendung nur der Zusatz eines möglichst ähnlichen Polymers in Betracht.

4.3.3 Sauerstoffinhibierung

In Anwesenheit von Sauerstoff werden die Reaktionsgeschwindigkeit und der Monomerumsatz deutlich gemindert. Sauerstoff aus der Luft oder aus Bestandteilen des Klebstoffsystems bzw. der Fügeteiloberfläche reagieren mit den gebildeten Startradikalen, die so für eine Polymerisationsinitiation nicht mehr zur Verfügung stehen. Besonders stark tritt dieser Effekt bei UV-initiierten Polymerisationsklebstoffen auf, da vor allem im UV-Bereich die biradikalen Sauerstoffmoleküle der Luft angeregt und noch reaktiver werden⁹⁷. Der Zutritt von Luftsauerstoff muss demzufolge möglichst gering gehalten werden. Im Gegensatz zu porösen Materialien verhindert im speziellen Fall das Glas durch seine weitgehende Undurchlässigkeit den Sauerstoffzutritt an den Grenzflächen zwischen Klebstoff und Glas. Lediglich die offenen Stirnseiten der Klebefuge könnten u. U. eine gewisse Oberflächenklebrigkeit behalten. Dem wird oft durch eine Abdeckung mit Folie vorgebeugt. Eine weitere Möglichkeit liegt hier auch wieder in der Zugabe eines Polymers. Er bildet wegen der Monomerverdunstung einen dünnen Film auf der Oberfläche und hemmt so den Luftzutritt.

⁹⁷ Solche Vorgänge führen auch zum Ozongleichgewicht in der so genannten „Ozonschicht“ der Atmosphäre.

4.3.4 Polymerzugabe

Neben der Behinderung der Monomerverdunstung und des Sauerstoffzutritts durch eine Oberflächenfilmbildung, wirkt das zugegebene Polymer außerdem wie ein Füllstoff und kann so die Schrumpfung des Klebstoffes vermindern.

Weil bei der in-situ-Polymerisation keine kontrollierten Copolymerisationen möglich sind, kann der Einsatz eines Copolymers als Polymerzugabe die Eigenschaften des entstehenden Feststoffes weiter positiv beeinflussen. Voraussetzung für den Erfolg einer solchen Maßnahme ist allerdings die gute Mischbarkeit des zugegebenen Polymers und des bei der Reaktion entstandenen Polymerisates in der festen Phase. Ähnlich den begrenzt mischbaren Systemen bei Metalllegierungen kann es zur Ausfällung des zugesetzten Polymers im festen Polymerisat kommen. Dies führt zu einer Trübung und u. U. zur Herabsetzung der Kohäsion im Klebstoff⁹⁸. Bei der Klebung von Gläsern wären diese Effekte unerwünscht.

Leider sind gerade die (Meth-)Acrylate im Allgemeinen schlecht untereinander mischbar⁹⁹. Es konnten jedoch keine konkreten Daten hierzu gefunden werden, weshalb an dieser Stelle keine begründeten Vorhersagen gemacht werden können.

4.3.5 Der Geleffekt oder Trommsdorff-Norrish-Effekt

Als Geleffekt wird der sprunghafte Anstieg der Viskosität und der Reaktionswärme an einem bestimmten Punkt der Polymerisation auch bei iso-

⁹⁸ PUNG 2000, 75 ff.

⁹⁹ SCHREYER / DIEM 1975, 268.

thermer Prozessführung bezeichnet. Er ist bei der Polymerisation von Methylmethacrylat stark ausgeprägt¹⁰⁰.

Wenn ca. 25 % des Monomers umgesetzt sind¹⁰¹, ist die Viskosität soweit gestiegen, dass die bereits gebildeten großen Polymerradikale einen Großteil ihrer Beweglichkeit eingebüßt haben. Weil aus diesem Grund die Annäherung der längeren Ketten behindert wird, sinkt die Rate der Abbruchreaktionen. Gleichzeitig steigt die Wachstumsrate, da die kleinen Monomermoleküle noch problemlos im Substrat diffundieren können und weiter Startradikale durch weitere Initiation gebildet werden. Im Zuge des Anstieges der Wachstumsrate nimmt die Reaktionswärme dieses exothermen Systems deutlich zu¹⁰².

Mögliche negative Auswirkungen des Geleffektes sind:

- partiell große Wärmeentwicklung:
 - Spannungen zwischen Klebstoff und Glas – Verlust der Adhäsion
 - thermische Spannungen im Glas selbst
- breitere Verteilung des Polymerisationsgrades:
 - weniger einheitliche physikalische Eigenschaften
- Verhinderung des vollständigen Monomerumsatzes:
 - Verbleib von Monomeren im Feststoff

In der Praxis können die Auswirkungen des Geleffektes lediglich begrenzt werden. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Glases kann die entstehende Reaktionswärme schlecht abgeleitet werden. Allerdings sind

¹⁰⁰ ELIAS 1990, 470 ff.

¹⁰¹ TROMMSDORFF 1975, 31.

¹⁰² ELIAS 1990, 470 ff.

die Klebeschichtdicken bei der Glasklebung zu gering, um eine nennenswerte Temperaturerhöhung in der Klebefuge durch den Geleffekt zu beobachten. Dagegen wäre die verstärkte Wärmeentwicklung im Mischgefäß deutlich zu spüren.

Eine Abschwächung des Geleffektes kann durch eine Zugabe von Lösungsmitteln erzielt werden¹⁰³. Diese Möglichkeit kommt für die Klebung archäologischer Gläser nicht in Frage, da hier wieder die Nachteile eines Lösungsmittelklebstoffes in Erscheinung treten würden (siehe auch 3.4). Letztlich kann bei einer in-situ-Polymerisation nur eine gute Durchmischung der Bestandteile zumindest ein partiell verstärktes Auftreten des Geleffektes verhindern.

4.3.6 Monomerumsatz

Das Ziel der Polyreaktion in reaktiven Klebstoffsystemen ist ein möglichst vollständiger Monomerumsatz. Im Feststoff enthaltene Monomerreste können vielerlei negative Auswirkungen haben, wie z. B.:

- Weichmacherwirkung
- Verdunstung im Laufe der Zeit führt u. U. zu:
 - Elastizitätsverlust im Klebstoff
 - Belastung der Umgebung mit Monomerdämpfen.
- Katalyse oder Auslösung von Abbaureaktionen, eventuell auch durch späteren Wärme- oder Strahlungseinfluss führt u. U. zu:
 - Verringerung der Alterungsbeständigkeit
 - stärkerer Vergilbung.

¹⁰³ ELIAS 1990, 471.

- Katalyse oder Auslösung von Weiterreaktionen führt u. U. zu:
 - zunehmender Vernetzung
 - zunehmender Sprödigkeit
 - Verlust der Löslichkeit.

Für thermisch initiierte Polymerisationen von MMA zu PMMA werden Umsätze von ca. 90 % angegeben¹⁰⁴. Der Monomerumsatz bei Zimmertemperatur polymerisierter Polymethylmethacrylate liegt deutlich darunter¹⁰⁵. Die größere Beweglichkeit der Monomere und Polymerradikale dürfte der Hauptgrund für den besseren Umsatz bei Wärmeeinwirkung sein. In der industriellen Anwendung werden „kalt“ polymerisierte Kunststoffe teilweise durch Wärmeeinwirkung getempert¹⁰⁶. Eine zusätzliche Erwärmung der Objekte wird jedoch für die Glasklebung wegen der zu befürchtenden Schädigung des Originals ausgeschlossen (siehe auch 3.1.4).

4.3.7 Inhibitoren

Vielen kommerziell angebotenen Monomeren sind Inhibitoren oder Verzögerer zugesetzt, welche die unkontrollierte Reaktion der Monomere hemmen oder verhindern.

Die im Folgenden verwendeten Produkte der Firma VWR enthalten Hydrochinon als Inhibitor. Das Hydrochinon reagiert in der ersten Stufe mit Sauerstoff zu Benzochinon, welches dann als der eigentliche Inhibitor

¹⁰⁴ TROMMSDORFF 1975, 32.

¹⁰⁵ PUNG 2000, 18.

¹⁰⁶ TROMMSDORFF 1975, 32.

fungiert. Dieser Stoff liefert reaktionsträge Radikale, die zuerst mit den gebildeten Initiatorradikalen reagieren und den Beginn der Polymerisation verschieben. Nach dieser so genannten Inhibierungsphase läuft die Polymerisation mit der normalen Geschwindigkeit ab¹⁰⁷.

Um die Wirkung des Hydrochinons als „Sauerstofffänger“ nutzen zu können, kann es im Klebstoffsystem verbleiben. Eventuell muss die Initiatorkonzentration auf den Inhibierungseffekt abgestimmt werden.

4.4 Schlussfolgerungen für die weitere Arbeit

Das in 3.5 formulierte Ziel der Entwicklung eines geeigneten reaktiven Acrylatklebstoffes zur Restaurierung archäologischer Gläser ist nach der Zusammenstellung der bisherigen Fakten am ehesten mit einem selbstformulierten UV-initiierten Methacrylat zu erreichen.

Aufgrund ihrer besseren Alterungsbeständigkeit und Reversibilität als Polymer kommen nur niedrigmolekulare Monomere wie Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat in Frage.

Neuere Entwicklungen in der Photochemie haben zur Entwicklung einer neuen Klasse von UV-Initiatoren geführt, den Phosphinoxiden. Diese bieten eventuell die Möglichkeit, einen einfachen und praktikablen UV-initiierten Acrylatklebstoff zu entwickeln, der eine weitaus geringere Vergilbung aufweist, als die bisherigen kommerziellen lichthärtenden Klebstoffe (Näheres in 5.7)¹⁰⁸.

¹⁰⁷ ELIAS 1990, 481 ff.

¹⁰⁸ GÄRTNER, Internetveröffentlichung, Examensarbeit an der Uni Düsseldorf.

Um die Schrumpfung und die Monomerverdunstung zu begrenzen sowie den Sauerstoffzutritt zu behindern, wird die Zugabe eines geeigneten Polymers nötig sein.

Vor diesem theoretischen Hintergrund sollen im folgenden Kapitel die Anfänge der praktischen Entwicklung eines solchen Klebstoffsystems dargelegt werden.

5 Die Entwicklung eines selbstformulierten reaktiven Acrylatklebstoffes zur Klebung archäologischer Gläser

Im Rahmen einiger Versuche zur Polymerisation von Methacrylaten sollen Möglichkeiten gesucht werden, einen Klebstoff zur Klebung von archäologischem Glas zu entwickeln, der den in 3.2 gestellten Anforderungen besser entspricht als die bisher in der Restaurierung verwendeten Klebstoffe.

Das Hauptaugenmerk dieser Versuche liegt auf der Auswahl eines geeigneten Initiationsmechanismus, um die Durchführung einer Infiltrationsklebung zu ermöglichen. Der Typ der Startreaktion sowie die Art und Größe der aufzuwendenden Aktivierungsenergie bestimmen die Verarbeitungseigenschaften im Wesentlichen. Darüber hinaus haben sie natürlich auch Einfluss auf das Alterungsverhalten des Klebstoffes.

Das Ziel dieser Arbeit ist nicht die Entwicklung eines fertigen Endproduktes, da hierzu sowohl die Zeit als auch einige technische und finanzielle Möglichkeiten fehlen.

5.1 Konzept

Den Schwerpunkt der Versuche und Untersuchungen bildet die Suche nach einem geeigneten Initiator.

Zunächst sollen alle zur Verfügung stehenden UV-Startersysteme parallel in beiden Monomeren (siehe 5.2.2) zur Reaktion unter einer Strahlungsquelle mit definiertem Wellenlängenbereich gebracht werden. Dieses erste

Screening findet nicht in einer Klebefuge zwischen Glas statt, um im zweiten Teil der Versuche den absorbierenden Einfluss des Glases abschätzen und entsprechend reagieren zu können. In weiteren Untersuchungen sollen der oder die am besten geeigneten Initiatoren noch eingehender auf eine günstige Konzentration und den Einfluss der Monomerauswahl und einer eventuellen Polymerzugabe überprüft werden.

Die Bewertung von Haftung, Festigkeit, optischen Eigenschaften usw. soll manuell durch den Bearbeiter erfolgen.

5.2 Allgemeine Voraussetzungen

5.2.1 Auswahl der Probekörper

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, kamen Probekörper aus industriellem Standardglas definierter Größe zu Einsatz. In diesem Fall handelte es sich um Diadeckgläser der Größe 26 x 22 mm und Objektträger der Größe 76 x 26 mm. Nach entsprechender Reinigung mit Wasser und einem Spülmittel sowie der Entfettung mit 2-Propanon, was gleichzeitig die adsorbierte Wasserschicht ein wenig reduzierte, standen definierte Probekörper in ausreichender Menge zur Verfügung. Zur Simulation einer Klebefuge wurden zwei Probekörper ca. 1 cm überlappend mit Klebestreifen fixiert.

Der Unterschied der Klebeflächengröße sowie der physikalischen Eigenschaften der glatten äußeren Oberflächen der Objektträger oder Diadeckgläser und der gebrochenen Flächen der zerscherbten archäologischen Gläser wurde zugunsten einer besseren Beobachtungsmöglichkeit vernachlässigt.

Neben vielem anderen unterscheiden sich die Klebungen der Probekörper vor allem in drei Punkten von den realen Bedingungen bei der Klebung archäologischer Gläser (besonders in 5.8 und 5.8.6 zu beachten):

1. Die Klebeflächen sind deutlich größer, als sie bei Bruchflächen eines Hohlglases vorkommen, wodurch die absolute Festigkeit der Klebung an den Probekörpern entsprechend höher liegt.
2. Die Flächen eines Bruches besitzen i. d. R. eine größere Oberflächenenergie als die überschmolzenen und somit „entspannten“ Außenflächen des Glaskörpers bzw. der Ober- und Unterseiten der Probekörper. Deshalb dürfte bei der Testklebung die Adhäsion in der Grenzschicht zwischen Probekörper und Klebstoff kleiner sein als die zwischen der Bruchfläche des archäologischen Glases und dem Klebstoff.
3. Störungen in der Oberfläche der Bruchflächen archäologischen Glases durch Korrosion, Verwitterung und Anhaftungen führen zu einer geringeren Kohäsion in den Grenzschichten des Glases, was in der Summe eine weitere Herabsetzung der zu erwartenden Klebefestigkeiten am Originalglas gegenüber den Klebungen der Probekörper bedeutet.

Weitere Unterschiede zwischen der Klebung des gebrochenen Originalglases und den Probekörpern sind bedingt durch:

- unterschiedliche Zusammensetzungen
- unterschiedliche Wärmegeschichten¹⁰⁹
- unterschiedliche innere Struktur durch Inhomogenitäten in der Glasmatrix
- unterschiedliche Formschlüssigkeit.

5.2.2 Auswahl des Monomers

Neben dem 2-Methylpropensäuremethylester (Methylmethacrylat, im Folgenden: MMA) als das Methacrylat mit den besten Alterungseigenschaften und der größten Festigkeit¹¹⁰ wurde noch der 2-Methylpropensäureethylester (Ethylmethacrylat, im Folgenden: EMA) in die Probereihe einbezogen. Zum einen lag es nahe, aufgrund der starken Verdunstung des MMA ein weniger flüchtiges Monomer einzubeziehen, um die Filmbildungseigenschaften eventuell zu verbessern. Zum anderen könnte die Härte und Sprödigkeit des MMA ein Problem in der Klebung von Gläsern darstellen, so dass noch ein etwas weicherer Kunststoff betrachtet werden sollte. Auch eine eventuelle Polymerzugabe erfordert u. U. die Wahlmöglichkeit zwischen zwei Monomeren, um eine möglichst optimale Mischbarkeit zu erzielen.

¹⁰⁹ Der glastechnologische Begriff „Wärmegeschichte“ beschreibt die Vorgänge (Temperatur, Zeit usw.) beim Erschmelzen, bzw. Abkühlen von Glas. Die Wärmegeschichte beeinflusst die Eigenschaften des entstandenen Glases (Beispiel: Temperung).

¹¹⁰ KÖSTERS / QUIS 1975, 51ff; SZIGETI 1975, 412.

5.2.3 Auswahl des zugesetzten Polymers

Für die Polymerzugabe wurde Paraloid B 72 ausgewählt. Dieses Acrylharz wird vielfältig in der Restaurierung genutzt und hat über viele Jahre seine außerordentliche Alterungsbeständigkeit gezeigt. In der Glasrestaurierung wurde Paraloid B 72 als Lösungsmittelklebstoff bereits erfolgreich angewendet¹¹¹.

Genauere Studien über eventuell noch besser geeignete Polymere bieten noch ein weites Feld für die zukünftige Forschung.

5.2.4 Auswahl der Initiatoren

Da in den Veröffentlichungen aus dem Bereich Restaurierung noch keine Überlegungen zur Entwicklung eines eigenen UV-initiierten Reaktionsklebstoffes angestellt wurden und somit keine Erfahrungen vorliegen, erfolgte die Auswahl der Startersysteme eher willkürlich. Die Irgacure®-Produkte der Firma Ciba® Specialty Chemicals sind durch eine Produktinformation im Internet ins Blickfeld gerückt¹¹². Anhand dieser Informationen wurden vier Systeme ausgewählt, die sich nach den Angaben des Prospektes am besten eignen dürften. Absorptionsspektren lagen hier noch nicht vor. Irgacure®-Produkte werden in diversen Veröffentlichungen und Datenblättern oft genannt und finden eine breite Anwendung in der Industrie.

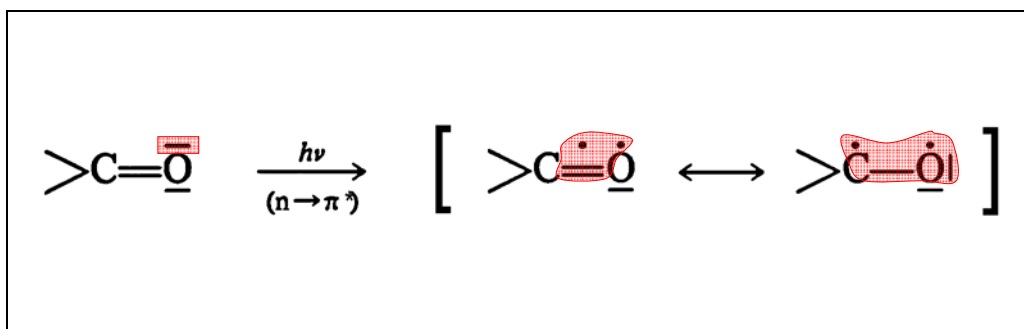
¹¹¹ KOOB 1986, 7ff; HÄGELE 2000.

¹¹² http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba_guid/photo_uv_2.pdf

5.2.5 Eigenschaften der Initiatoren

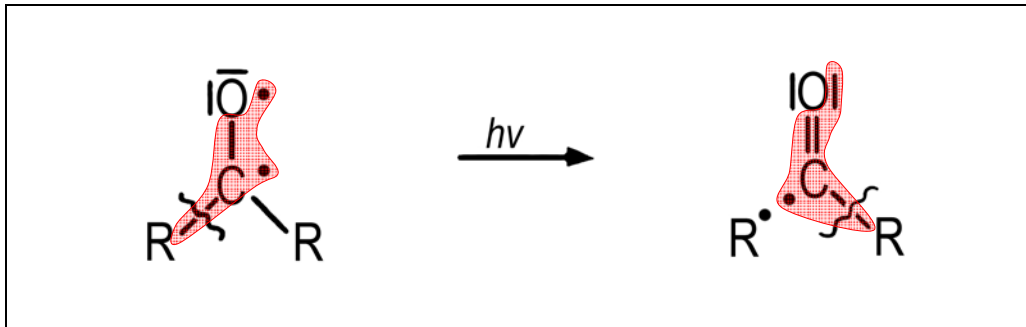
Durch den Hersteller wurden freundlicherweise Proben zur Verfügung gestellt. Den Proben lag auch ein technisches Merkblatt mit einem Absorptionsspektrum bei, welche der Arbeit als Kopie beiliegen und im Einzelnen über die Eigenschaften der Stoffe Auskunft geben. Die Sicherheitsdatenblätter sind auf der beiliegenden CD einzusehen.

Im Anhang 5 werden die primären Zerfallsreaktionen der vier Initiatoren in einer vereinfachten Reaktionsgleichung sowie ihre jeweiligen Absorptionsspektren vorgestellt. Alle Initiatoren unterliegen bei entsprechender Bestrahlung einer Norrish-Typ I-Reaktion, einer α -Spaltung. Dabei wird nach der Lichtanregung die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und dem benachbarten Kohlenstoffatom gespalten. Die eigentliche Spaltung ist dabei eine so genannte Dunkelreaktion, weil sie auch ohne Lichteinwirkung stattfindet. Zu dieser Spaltungsreaktion kann es jedoch nur kommen, wenn die C=O-Bindung durch die eingestrahlenen Photonen in einen angeregten Zustand versetzt wurde. Beim diesem $n\pi^*$ -Übergang geht ein Elektron des p-Elektronenpaares des Sauerstoffes in ein antibindendes Orbital des π -Elektronensystems der Carbonylgruppe über.



Gleichung 5-1 Vereinfachte Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen der Carbonylgruppe nach der Lichtanregung.

Dadurch erhält die Carbonylgruppe einen gewissen Diradikalcharakter. Dieser wird entweder durch Additionen (z.B. Wasserstoffanlagerung) aufgehoben oder führt zur Bindungsspaltung am benachbarten Kohlenstoffatom¹¹³.



Gleichung 5-2 Vereinfachte Darstellung der Bindungsspaltung zwischen dem C-Atom der Carbonylgruppe und einem benachbarten C-Atom.

5.2.6 Verwendete Strahlungsquellen

Die gute Abstimmung des Emissionsspektrums der Strahlungsquelle und des Absorptionsspektrums des Initiators ist entscheidend für eine effektive Radikalbildung. Diesem Anspruch waren jedoch durch Beschaffbarkeit und Finanzierung im Rahmen dieser Arbeit Grenzen gesetzt.

Zum Einsatz kamen vorerst die folgenden Strahlungsquellen:

UV-Untersuchungs-Handlampe mit zwei Röhren:

- Emissionsmaximum 254 nm: NIS G4 T5, GERMICIDAL, 4 W
- Emissionsmaximum 366 nm: NIS Fe T5BL, BLACK LIGHT, 4 W

UV-C Brenner (11 W):

- Philips PL-S, TUV, 11 W (Hg-Niederdruckstrahler)

¹¹³ FOUASSIER 1995, 17ff; BECKER 1991, 230.

Ein fester, mit Aluminiumfolie ausgeschlagener Karton diente als Belichtungskammer. Aluminiumfolie weist im kurzwelligen Spektrum das weitaus beste Reflektionsvermögen auf¹¹⁴, wodurch der Wirkungsgrad der verwendeten Leuchtmittel weiter verbessert werden sollte. Durch diese relativ dicht schließende Kammer konnte auch dem Arbeitsschutz Rechnung getragen werden, denn vor allem bei der UV-C-Lampe entsteht für Haut und Augen schädliche UV-C-Strahlung sowie Ozon. Beobachtungen während der Belichtung mussten deshalb entfallen.

5.2.7 Umweltbedingungen

Ort:	- geschlossene Räume
Temperatur:	- 18–22 °C Raumtemperatur
Druck:	- Normaldruck, ca. 101 kPa
Luftfeuchtigkeit:	- ca. 30 % relative Luftfeuchtigkeit

5.3. Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe (Versuch 1)

In diesem kurzen Versuch soll lediglich eine Vorauswahl von Initiatorsystemen getroffen werden, welche im Anschluss in die konkretere Entwicklung eines lichtinitiierten Acrylatklebstoffes aufgenommen werden können.

¹¹⁴ PHILIPS-Produkt-Information 2000.

5.3.1 Versuchsbedingungen

Initiatorkonzentration

Die Initiatorkonzentrationen sind nach den Angaben des Herstellers im technischen Merkblatt festgelegt worden. War ein Konzentrationsbereich angegeben, wurde willkürlich ein Wert zwischen den beiden Eckwerten gewählt.

Jeweils sieben Lösungen sind mit MMA und EMA als Monomer in den folgenden Konzentration angesetzt worden. Wie auf den technischen Merkblättern des Herstellers beziehen sich die prozentualen Angaben auf die Masse des Monomers.

Lsg.	Initiatorsystem	Konzentration
A	Irgacure® 184	3 %
B	Irgacure® 369	3 %
C	Irgacure® 819 / Irgacure® 184	0,2 % / 2 %
D	Irgacure® 819	1 %
E	Irgacure® 2959	4 %
F	Dibenzoylperoxid	4 %
G	–	–

Tabelle 5-1 Zusammensetzung der Probelösungen im Versuch 1.

Weitere Versuchsbedingungen

- Probekörper: - siehe 5.2.1
- Umweltbedingungen: - siehe 5.2.7
- Monomere: - Methylmethacrylat (MMA)
- Ethylmethacrylat (EMA)

Strahlungsquelle: - UV-Untersuchungslampe 4 Watt (Daten siehe 5.2.6)

5.3.2 Durchführung

Zunächst wurden die 14 Lösungen ohne Polymerzusatz in Filmdosen angesetzt. Schwarze Filmdosen sind hier besonders geeignet, da sie für Licht und UV-Strahlung undurchlässig sind, so dass die Lösungen über den Versuchszeitraum hinaus reaktionsfähig blieben.

Die Lösungen wurden mit vorgefertigten Kosmetik-Baumwollwattestäbchen auf die beschrifteten Probekörper aufgetragen. Anschließend sind die Probekörper auf einer Glasplatte angeordnet und belichtet worden.

Um einen Anhaltspunkt für die Monomerverdunstung zu erhalten, wurde die Lösung **G** – Monomere ohne Initiatorzusätze – in den Test aufgenommen ohne jedoch in die Testauswertung einzufließen.

5.3.3 Beobachtungen während der Durchführung

Bereits beim Anmischen zeigten sich einige Unterschiede zwischen den einzelnen Initiatorsystemen. Irgacure® 819 löste sich relativ langsam, während Irgacure® 2959 unlöslich in MMA und EMA war. Alle anderen Starter lösten sich schnell und ohne Rückstände.

Die Lösungen **C** und **D** wiesen eine leicht gelbliche Farbe auf dem Wattestäbchen auf, welche auf dem Glas jedoch kaum wahrnehmbar war.

Im flüssigen Zustand konnten alle Lösungen die Glasoberfläche gut benetzen.

5.3.4 Beobachtungen nach der Durchführung

Beobachtungen und Bewertungskriterien des Tests sind in zwei Tabellen in Anhang 6 ausführlich dargestellt.

5.3.5 Auswertung

Gegenüber der Vergleichslösung der reinen Monomere zeigten die Lösungen **A–D** zumindest eine deutliche Verzögerung der Verdunstung. Auf den Probekörpern mit den Lösungen **E** und **F** blieben augenscheinlich nur die Initiatoren als Feststoffe zurück. Bei Lösung **F** kann gefolgert werden, dass keine Spaltung des Dibenzoylperoxids unter der Bestrahlung stattgefunden hat, im Fall von Lösung **E** spielt mit Sicherheit die schlechte Löslichkeit von Irgacure® 2959 im Monomer eine Rolle. Lediglich bei Lösung **B** und **D** erfolgte eine gute Filmbildung. Nur diese beiden Stoffe zeigten auch eine ausreichende Haftung und Härte nach der Bestrahlung. Den Ursachen für die ausbleibende oder unvollständige Polymerisation aller anderen Lösungen kann an dieser Stelle nicht im Einzelnen nachgegangen werden.

Die oben erwähnte gelbliche Farbe der Lösungen **C** und **D** war nach der Belichtung nicht mehr wahrzunehmen. Dagegen verursachte die Bestrahlung der Lösung **B** eine deutliche Gelbfärbung des Polymerisates.

Für die verbleibende Oberflächenklebrigkeit beider Filme **C** und **D** war wahrscheinlich die Sauerstoffinhibierung verantwortlich, wodurch eine vollständige Polymerisation auf der Oberfläche verhindert wurde.

Insgesamt zeigte das Initiatorsystem Irgacure® 819 die besten Ergebnisse. Die durch eine Initiation mit Irgacure® 369 entstandenen Polymere besa-

ßen zwar etwas bessere mechanische Eigenschaften, aber auch eine deutliche Vergilbung. Das Ziel der folgenden Untersuchungen war eine Verbesserung der mit Irgacure® 819 initiierten Polymerisationsklebstoffe durch eine genaue Einstellung der Konzentration sowie die Verwendung leistungsstärkerer und besser abgestimmter Strahlungsquellen für eine Polymerisation auch zwischen Glas.

Unterschiede im Verhalten der Probelösungen in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Monomer waren kaum wahrzunehmen, weshalb sie nicht in die Auswertung einfließen.

5.4 Untersuchungen zur optimalen Initiatorkonzentration und Bestrahlung (Versuch 2)

Nachdem Irgacure® 819 aus dem Screening als günstigstes Startsystem hervorgegangen war, musste in diesem Teil eine geeignete Konzentration und eine optimale Strahlungsquelle auch für eine Polymerisation zwischen Glas gefunden werden. Irgacure® 819 besitzt sein Absorptionsmaximum zwischen 320 nm und 390 nm¹¹⁵, so dass das Ergebnis des Screenings bezüglich des optimalen Wellenlängenbereiches noch einmal überprüft werden musste. Außerdem war zu befürchten, dass eine Polymerisation bei $\lambda_{\max} \approx 254$ nm durch die Absorption des Glases sehr ineffizient sein würde.

Die Auswahl einer geeigneten Initiatorkonzentration ist wichtiger Bestandteil jeder Anwendung eines nicht kommerziellen UV-initiierten Polymerisationssystems. In allen Produktinformationen wird vom Hersteller

¹¹⁵ SCIANGOLA (ohne Jahr), 4

auf die Ermittlung der optimalen Konzentration durch den Anwender hingewiesen.

5.4.1 Versuchsbedingungen

- Probekörper: - siehe 5.2.1
- Umweltbedingungen: - siehe 5.2.7
- Monomer: - Methylmethacrylat (MMA)
- Initiatorkonzentration: - 0,2 %
- 0,4 %
- 0,6 %
- 1,0 %
- Strahlungsquellen: - UV-Untersuchungslampe 4 Watt (Daten siehe 5.2.6)
- Philips UV-C-Brenner 11 W (Daten siehe 5.2.6)

5.4.2 Durchführung

Nach der Messung der Ausgangsmasse des Probekörpers wurde die Waage tariert und die Lösungen mit Hilfe eines feinen Pinsels in die simulierten Klebefugen infiltriert.

Darauf folgend wurde das Nettogewicht des infiltrierten Klebstoffes notiert. Danach gelangten die Probekörper für 10 min unter die entsprechende Lichtquelle. Im Anschluss an die Belichtung wurden die als Nettogewicht sichtbaren Messwerte mit Hilfe einer Digitalkamera in Intervallen

von 1 min aufgezeichnet. Die Bestimmung der Masse erfolgt mit einer SARTORIUS BP61 Feinwaage.

5.4.3 Beobachtungen

Alle Probelösungen drangen ausgezeichnet in die simulierte Klebefuge ein. Im Vergleich zur Referenzprobe des reinen Monomers wurde die Verdunstung des MMA durch die Belichtung aller Monomer-/ Initiatorlösungen unter beiden Strahlungsquellen, auch zwischen Glas, deutlich verzögert. Dies zeigte sich bereits dadurch, dass, im Gegensatz zur Referenzprobe, alle Probelösungen die Klebefuge auch nach 10-minütiger Belichtung noch zu mehr als 50 % ausfüllten.

5.4.4 Auswertung der Messergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Anhang 7 ausführlich dargestellt. Wie das Diagramm A-3 zeigt, ist die Verdunstungsgeschwindigkeit bei einer 0,6%igen Lösung augenscheinlich am geringsten und somit die Polymerisationsrate am größten. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass eine Belichtung mit $\lambda_{\max} \approx 254$ nm trotz größerer Lichtleistung ineffizienter ist als die Bestrahlung mit UV-A-Licht.

Insgesamt sind diese Messergebnisse aber sehr diffus und haben nicht in voller Klarheit die erwarteten Ergebnisse erbracht. Ein weiterer Versuch mit der 0,6%igen Lösung zwei Tage später konnte das Ergebnis dieser Tests nicht bestätigen. Eine Abnahme der Reaktivität der Lösung war auszuschließen, da auch mit einer frisch angesetzten Lösung eine Messreihe

aufgenommen wurde. Somit konnten bis hierhin keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

5.5. Fehlersuche und Neuausrichtung der Versuchsanordnung

Zunächst wurde eine zu geringe Strahlungsleistung der Lichtquelle angenommen. Für eine effektivere Bestrahlung war es an dieser Stelle nötig, einen speziellen Bestrahlungsraum mit einer höheren Belichtungsleistung zu entwerfen und zu bauen. Abbildungen dazu sind im Anhang 8 zu finden.

Um die veränderten Belichtungsverhältnisse zu testen, wurden einige verschließbare PET-Reaktionsgefäße mit verschiedenen der oben erwähnten Probelösungen gefüllt und einer 30-minütigen Bestrahlung mit vier Schwarzlichtröhren (18 W) ausgesetzt. Am Ende der Belichtung hatten sich die Lösungen zwar entfärbt, einige waren etwas zähflüssiger geworden, aber es war nirgends ein Feststoff entstanden.

Durch eine zufällige Beobachtung wurde dann allerdings der grundlegende Fehler im bisherigen Versuchsaufbau deutlich. Einige der belichteten Proben lagen auf dem Arbeitstisch etwa zwei Stunden unter der Arbeitsplatzbeleuchtung aus zwei Leuchtstoffröhren (15 W/Lichtfarbe 33 und 22 W/ Universal White). In diesen Reaktionsgefäßen hatte sich nach dieser Zeit und unter diesen Lichtverhältnissen ein fester Kunststoff gebildet. Ein Gegenversuch mit Proben, die in Filmdosen lichtdicht gelagert wurden, bestätigte die Vermutung, dass die Leuchtstoffröhrenbeleuchtung zur Polymerisation der Monomerlösungen geführt hatte.

Die diffusen Ergebnisse der bisherigen Tests waren also durch wechselnde Lichtverhältnisse vor und nach der eigentlichen Belichtung, vor allem

während der Aufnahme der Messreihen auf der Waage, hervorgerufen worden. Für korrektere und aussagekräftigere Ergebnisse hätten die Probekörper außer zur Zeit der beabsichtigten und definierten Bestrahlung unter Lichtausschluss gelagert werden müssen. Auch die Messungen hätten nur im abgedunkelten Zustand durchgeführt werden dürfen.

Für die Weiterführung der Versuche war ein Gespräch mit Herrn Dr. Horst-Gerald Schmidt von der Firma Ciba® Specialty Chemicals in besonderem Maße ausschlaggebend. Auf seine Empfehlung hin wurde die Konzentration des Initiators zunächst verdoppelt. Eine weitere pauschale Erhöhung der Lichtleistung musste aus Kosten- und Zeitgründen entfallen, aber Dr. Schmidt bestätigte die Möglichkeit der Radikalbildung dieser neuen Photoinitiatorgeneration bis 420–430 nm, so dass weitere Versuche mit verschiedenen Leuchtmitteln mit unterschiedlicher spektraler Energieverteilung durchaus Erfolg versprechend sein würden¹¹⁶. Der Schlüssel zu einer erfolgreichen Photopolymerisation liegt im Wechselspiel zwischen dem Absorptionsspektrum des Initiators, dem Emissionsspektrum der Lampe und der eventuellen Absorption des Substrates, in diesem Falle PET und später Glas.

In den folgenden Versuchen sollten nun diese Abhängigkeiten untersucht und in erster Linie eine geeignete Strahlungsquelle für eine möglichst effektive Startradikalbildung gefunden werden. Allerdings setzen auch hier Beschaffbarkeit sowie finanzielle und zeitliche Zwänge recht enge Grenzen. Deshalb wurde entschieden, sich im weiteren Verlauf auf die 18 W Leuchtstoffröhren als Lichtquellen zu beschränken, da der Lichtschrank dafür bereits vorgesehen war.

¹¹⁶ freundl. mündl. Mittlg., SCHMIDT, 26.03.2004.

5.6 Versuche zur Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle (Versuch 3)

Um in der verbliebenen Zeit noch zu einem tragfähigen Endprodukt zu gelangen, wurde auf weitere Testreihen zur Initiatorkonzentration verzichtet und mit dem empfohlenen Wert von 1,2 % als Ausgangspunkt gearbeitet. Der Schwerpunkt liegt nunmehr auf einer besseren Abstimmung der Strahlungsquelle.

5.6.1 Versuchsbedingungen

Strahlungsquellen

Lichtfarbe	Herstellerbezeichnung	Spektrum
BLB	Sylvania® Schwarzlicht	Anhang 9, AbbildungA-10
„coral“	Sylvania® Coralstar	Anhang 9, AbbildungA-11
54	(kein Herstellername) Daylight	–
25 (740)	Osram® UNIVERSAL WHITE	–
67	Osram® BLUELIGHT	Anhang 9, AbbildungA-12
77	Osram® FLUORA	Anhang 9, AbbildungA-13

Tabelle 5-2 Verwendete Strahlungsquellen im Versuch 3.

Probekörper

In diesem Versuchsaufbau wurden Reaktionsgefäße aus PET¹¹⁷ und Glas¹¹⁸ verwendet. Der Grad der Polymerisation konnte so optisch und haptisch an den im Gefäß gebildeten kompakten Körpern aus dem polymerisierten Kunststoff beurteilt werden. Das verschiedene Absorptionsverhalten bei der Stoffe erlaubte im Vergleich bessere Rückschlüsse auf die speziellen Absorptionseigenschaften des Glases.

Weitere Versuchsbedingungen

Umweltbedingungen: - siehe 5.2.7

Monomer: - Methylmethacrylat (MMA)
- Ethylmethacrylat (EMA)

Initiatorkonzentration: - 0,6 %
- 1,2 %
- 2,4 %

5.6.2 Durchführung

Die Reaktionsgefäße aus PET sind mit 0,5 ml und die Reagenzgläser aus Glas mit 1 ml der entsprechenden Probelösungen gefüllt worden. Anschließend wurden sie je 30 min unter verschiedenen Strahlungsquellen belichtet.

¹¹⁷ Safe Look 2 ml der Fa. eppendorf®.

¹¹⁸ Standard Reagenzgläser.

5.6.3 Beobachtungen während der Durchführung

Mit steigender Initiatorkonzentration wiesen alle Probelösungen eine intensivere Gelbfärbung auf.

Die 30-minütige Belichtung führte zu einer leichten aber wahrnehmbaren Erwärmung der Reaktionsgefäße.

5.6.4 Beobachtungen nach der Durchführung

Eine Beurteilung der gebildeten Polymerisate erfolgte manuell durch den Bearbeiter und in Relation zueinander, da im Rahmen dieser Arbeit die Definition und Umsetzung eines Versuchsaufbaus zur Messung absoluter Größen nicht möglich war. Alle Beobachtungsergebnisse sowie die zugrunde liegenden Bewertungsmaßstäbe sind dem Anhang 10 zu entnehmen.

5.6.5 Auswertung

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Belichtung mit UV-A-Licht zwar eine ausgezeichnete Entfärbung der Lösung bewirkte, aber die eigentliche Polymerisation kaum stattfand. Verantwortlich dafür dürfte die Absorption des Lichtes in diesem Wellenlängenbereich durch das Glas und PET sein, wodurch zwar genügend Licht zur Umbildung des Chromophors (siehe 5.7) zur Lösung durchdringt, die Lichtmenge für eine effektive Radikalbildung jedoch nicht ausreicht. Langwelliges Licht mit geringem Blauanteil, wie z. B. bei der Tageslicht-Leuchtstoffröhre (Lichtfarbe: 54) führte zwar zu einer soweit effizienten Radikalbildung, dass ein brauchbarer Feststoff

entstand, aber die Polymerisate wiesen nicht umgesetzte Chromophore auf, was durch die verbleibende Gelbfärbung deutlich wurde. Letztlich liegt das Fenster für eine effektive Initiation und eine gute Entfärbung der Lösungen, bedingt durch die stark zunehmende Absorption des Glases unter 380 nm, zwischen 400 und 430 nm. Genau in diesem Bereich liegen auch die Emissionsmaxima der beiden Leuchtstoffröhren, die im Test die besten Resultate zeigten: Osram® BLUELIGHT (67) und Sylvania® Coralstar.

Gerade im Vergleich zu den in den PET-Reaktionsgefäßen gebildeten Polymerisaten wird die starke Absorption des Glases offensichtlich. Durchgehend waren die Polymerisationen in den Reagenzgläsern ineffizienter. Über den gesamten Test erwies sich die Initiatorkonzentration von 1,2 % als der beste Kompromiss zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Farbe des entstandenen Feststoffes. Eine 2,4%ige Konzentration führte zu spröderen und weniger entfärbten Polymeren und bei einer Konzentration von 0,6 % blieb die Lösung i. d. R. flüssig.

Werden die Ergebnisse der Versuche in Bezug auf das verwendete Monomer gegenübergestellt, können die besseren Ergebnisse immer bei der Polymerisation von MMA beobachtet werden. Dies entspricht der Erwartung, dass MMA die reaktivere Spezies ist. Auswirkungen auf die Adhäsion bei einer Klebung sind abzuwarten.

5.7 Die Eigenschaften von Irgacure® 819 bezüglich seiner Eignung als Initiator für einen reaktiven Acrylatklebstoff zur Restaurierung archäologischer Gläser

Irgacure® 819 ist ein Photoinitiator der neuesten Generation und in dieser Form erst seit ca. drei Jahren auf dem Markt¹¹⁹.

Drei wichtige Eigenschaften unterscheiden ihn von den herkömmlichen Photoinitiatoren und machen Irgacure® 819 gerade für die Anwendung in der Glasrestaurierung besonders interessant.

1. Irgacure® 819 absorbiert Licht im langwelligen UV- und kurzwelligen blauen Spektralbereich. Dies macht es möglich, durch Licht der Wellenlänge bis ca. 430 nm Radikale zur Polymerisationsinitiation zu erzeugen. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Initiatoren ist es dadurch möglich, jenseits des Absorptionsbereiches des Glases mit guter Ausbeute eine Polymerisation zu starten¹²⁰.
2. Bei der α -Spaltung des Initiatormoleküls wird der Chromophor, der die langwellige Absorption ermöglicht, zerstört. Die entstandenen Radikale absorbieren in deutlich kurzwelligerem Bereich, so dass das einfallende langwellige Licht auch tiefere Schichten erreichen kann¹²¹.
3. Bisacylphosphinoxide, wie Irgacure® 819, zeigen nach dem momentanen Stand der Forschungen keine nennenswerte Vergilbung¹²². Ursa-

¹¹⁹ freundl. mündl. Mittlg., SCHMIDT, 26.03.2004.

¹²⁰ freundl. mündl. Mittlg., SCHMIDT., 26.03.2004.

¹²¹ GÄRTNER, Internetveröffentlichung, Examensarbeit an der Uni Düsseldorf.

¹²² Ebenda.

che dafür ist zum einen die oben erwähnte Verschiebung der Lichtabsorption in einen sehr kurzwelligen Bereich, zum anderen wird der nucleophile Angriff auf die Carbonylgruppen durch die Methylgruppen in ortho-Stellung behindert.

5.8 Versuche zur Eignung als Klebstoff zur Glasklebung (Versuch 4)

Nachdem im bisherigen Verlauf der Untersuchungen reproduzierbare Ergebnisse bei der Polymerisation der reinen Monomere in Masse erzielt werden konnten, musste nun die Eignung des Klebstoffsystems mit Polymerzugabe zur Klebung von Glas nachgewiesen werden. Um seine Eigenschaften besser einschätzen zu können, sollten die beiden meistverwendeten Klebstoffsysteme der letzten Zeit mit dem neuen Klebstoff verglichen werden.

5.8.1 Versuchsbedingungen

Klebstoffe im Vergleich

Das Epoxidharz Araldite® 2020 und das Acrylharz Paraloid B 72 als Lösungsmittelklebstoff wurden für den Vergleich mit dem entwickelten Klebstoffsystem ausgewählt. Diese beiden Produkte sind die geläufigsten Klebstoffe für archäologische Gläser in der Restaurierung (siehe auch 3.3 und 3.4). Das im angelsächsischen Raum verbreitete HXTAL NYL-1 konnte bis zum Testbeginn nicht beschafft werden und stand somit für den Test nicht zur Verfügung.

- Araldite® 2020: - 2-Komponenten Epoxidharz
 - Harz: Araldite® XW 369, Härter: Araldite® XW 397
 - Mischungsverhältnis: 10 : 3
- Paraloid B 72: - Lösungsmittel: Toluol
 - Konzentration (bezogen auf die Gesamtmasse): 30 %

Benennung der Probeklebungen

Lsg.	Zusammensetzung
A	15 % Paraloid B 72 in MMA + 0,6 % Irgacure® 819
B	15 % Paraloid B 72 in EMA + 0,6 % Irgacure® 819
C	15 % Paraloid B 72 in Toluol
D	15 % Paraloid B 72 in MMA + 1,2 % Irgacure® 819
E	15 % Paraloid B 72 in MMA + 1,2 % Irgacure® 819
F	15 % Paraloid B 72 in EMA + 2,4 % Irgacure® 819
G	15 % Paraloid B 72 in EMA + 2,4 % Irgacure® 819
H	Araldite® 2020

Tabelle 5-3 Zusammensetzung der Probelösungen im Versuch 4.

Weitere Versuchsbedingungen

- Probekörper: - siehe 5.2.1
- Umweltbedingungen: - siehe 5.2.7
- Monomer: - Methylmethacrylat (MMA)
 - Ethylmethacrylat (EMA)
- Strahlungsquelle: - Sylvania® Coralstar 4 x 18 W (Abk.: „coral“,
 Daten siehe 5.6.1)
 - Osram® BLUELIGHT 4 x 18 W (Lichtfarbe
 67, Abk.: 67, Daten siehe 5.6.1)

- Belichtungszeit: - 30 min
- Initiatorkonzentration: - 0,6 %
 - 1,2 %
 - 2,4 %
- zugewetztes Polymer: - Paraloid B 72 (siehe auch 5.2.3)
 - Konzentration (bezogen auf die Gesamtmasse): 15 %

5.8.2 Durchführung

Zunächst wurden Objektträger auf ihrer Längsseite ca. 1 cm überlappend mit Klebestreifen fixiert, um definierte Klebefugen zu erhalten. In diese simulierten Klebefugen wurden anschließend die jeweiligen Probelösungen nach der entsprechenden Vorbereitung infiltriert. Für jeden Klebstoff wurden fünf Probekörper präpariert.

Bestimmung des Masseverlustes durch Monomer-/Lösungsmittelverdunstung

Bis auf die mit Araldite® 2020 geklebten Probekörper, bei denen keine nennenswerte Verdunstung zu erwarten war, wurden alle anderen Probekörper nach dem bereits beschriebenen Verfahren auf ihren Gewichtsverlust durch die Monomer- bzw. Lösungsmittelverdunstung untersucht. Die Bestimmung der Massen erfolgte vor und nach der Belichtung und nach 2, 5, 7 bzw. 14 Tagen.

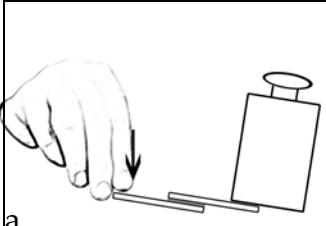
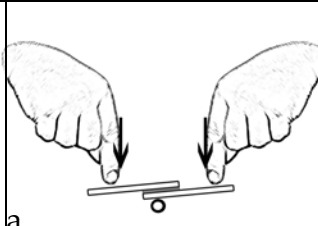
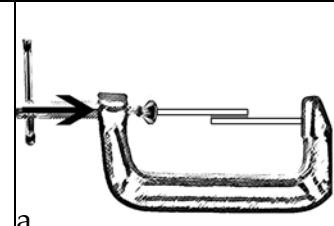
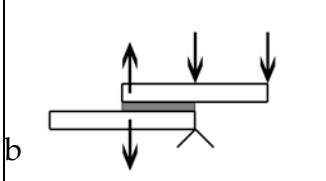
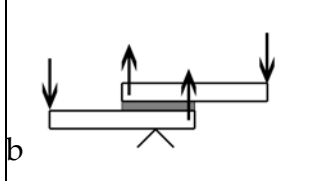
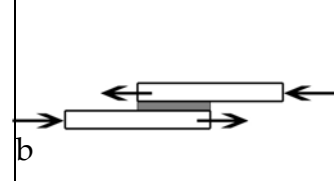
Je ein Probekörper blieb als Referenzprobe unverändert. Ein weiterer Probekörper stand für einen Löslichkeitstest zur Verfügung und drei Probeklebungungen wurden einer Bruchprobe unterzogen. Die Bewertungen erfolgten wiederum manuell durch den Bearbeiter.



Abbildung 5-1
Probekörper in der Belichtungskammer.

Bruchtest

Da für den Bruchtest jeweils drei Probekörper zur Verfügung standen, wurden die Klebungen auf drei verschiedene Arten auf ihre Festigkeit untersucht.

Bruchtest 1	Bruchtest 2	Bruchtest 3
		
a	a	a
		
b	b	b
Abbildung 5-2 Versuchsaufbau Bruchtest 1	Abbildung 5-3 Versuchsaufbau Bruchtest 2	Abbildung 5-4 Versuchsaufbau Bruchtest 3
a – Skizze des Versuchsaufbaus		
b – Schema der Kraftwirkung		

Natürlich bieten die so erhaltenen Testergebnisse lediglich Anhaltspunkte über die realen Klebefestigkeiten bei der Klebung archäologischer Gläser. Wie in 3.1.3 ausgeführt, genügt die Feststellung einer ausreichenden Festigkeit im Rahmen einer musealen Beanspruchung vollkommen. Dazu sind konkrete Zahlenwerte nicht unbedingt erforderlich.

Anhand des Vergleiches mit den anderen beiden Klebstoffen, kann die Festigkeit des neu entwickelten Klebstoffes zumindest abgeschätzt werden. Dabei besitzt Araldite®2020 eine u. U. zu hohe Festigkeit¹²³ und die ausreichende Festigkeit von Paraloid B 72 wurde durch KOOB¹²⁴ und zuletzt durch HÄGELE¹²⁵ (siehe auch 3.3 und 3.4) nachgewiesen.



Abbildung 5-5
Versuchsaufbau Bruchtest 1.



Abbildung 5-6
Versuchsaufbau Bruchtest 2.



Abbildung 5-7
Versuchsaufbau Bruchtest 3.

¹²³ HÄGELE 2000, 106.

¹²⁴ KOOB 1986, 7 ff.

¹²⁵ HÄGELE 2000, 106.

Bewegt sich die Festigkeit des Klebstoffes in diesem Rahmen kann von einer ausreichenden Klebkraft ausgegangen werden.

Löslichkeitstest

Nach dem vollständigen Abbinden der Klebstoffe und einer zweiwöchigen Lagerungen wurden die entsprechenden Probekörper in eine 2-Propanon-Lösungsmittelatmosphäre eingebracht. In Intervallen von 60 min wurde der Fortschritt der Lösung der Klebstoffe untersucht. Dabei wurden die Klebungen einer Scherbeanspruchung unterzogen, was bei einer guten Lösung zu einem Auseinandergleiten der beiden Objektträger führen sollte.

5.8.3 Beobachtungen während der Durchführung

Bis auf die 30%ige Paraloid B 72-Lösung in Toluol drangen alle Klebstoffe vollständig in die Klebefuge ein. Der Lösungsmittelklebstoff konnte in allen fünf Klebefugen nur etwa zu $\frac{2}{3}$ eindringen. Araldite 2020 zog zwar nur langsam in den Zwischenraum zwischen den beiden Objektträgern, konnte ihn aber dank seiner langen Aushärtungszeit nach etwa 20 min vollständig ausfüllen.

5.8.4 Beobachtungen nach der Durchführung

Bestimmung des Masseverlustes durch Monomer-/Lösungsmittelverdunstung

Auch nach der Belichtung füllten alle selbstformulierten Systeme die Klebefugen noch vollständig aus. Zu diesem Zeitpunkt war auch die Klebstoffschicht des Paraloid B 72 30 % in Toluol noch geschlossen.

Nach zwei Wochen war an den Probeklebungungen mit einer 0,6%igen Initiatorkonzentration auch in den Klebeflächen der Substanzverlust deutlich zu erkennen. Diese Klebeschichten wiesen große Lufteinschlüsse auf und konnten im Schnitt nur noch 1/3 der Klebefuge ausfüllen (Abbildung 5-10). Sogar die Klebungen mit Paraloid B 72 30 % in Toluol zeigten nach 2 Wochen ein besseres Erscheinungsbild, obwohl auch hier die Schrumpfung zu einem teilweise 40%igen Volumenverlust geführt hat (Abbildung 5-11). Dagegen füllten alle Klebstoffe mit einer 1,2- und 2,4%igen Initiatorkonzentration die Klebefugen, bis auf einige wenige Lufteinschlüsse, vollständig aus (Abbildung 5-12)¹²⁶.



¹²⁶ Zu den Fotos aller Probekörper siehe beiliegende CD-ROM.



Abbildung 5-10

Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper A1–A5 (15 % Paraloid B 72 in MMA + 0,6 % Irgacure® 819) nach der Durchführung.

Abbildung 5-11

Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper C1–C5 (30 % Paraloid B 72 in Toluol) nach der Durchführung.

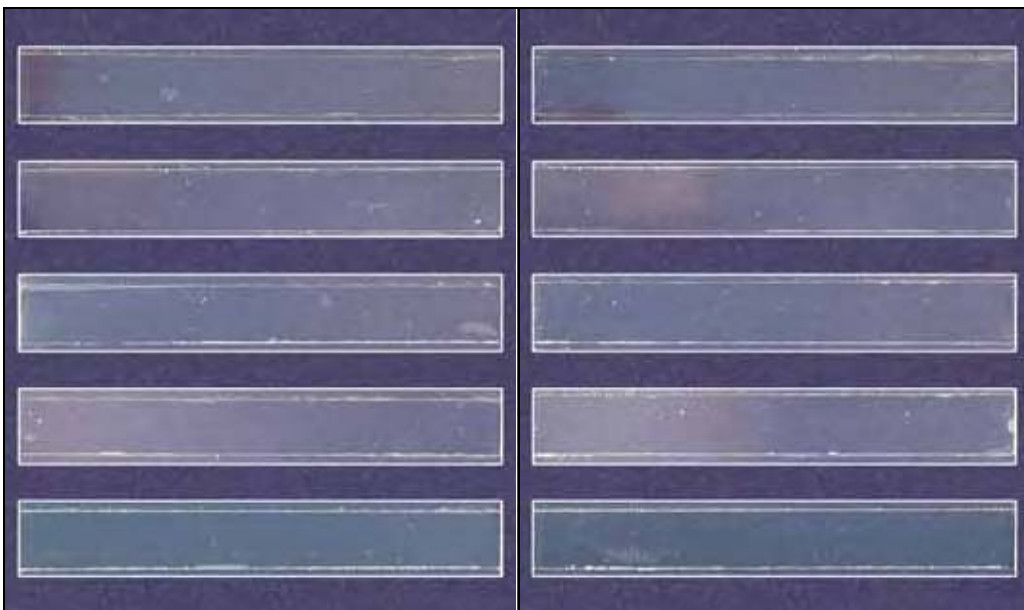


Abbildung 5-12

Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper D1–D5 (15 % Paraloid B 72 in MMA + 1,2 % Irgacure® 819) nach der Durchführung.

Abbildung 5-13

Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper H1–H5 (Araldite® 2020) nach der Durchführung.

In die Messreihen zur Monomer-/Lösungsmittelverdunstung sind die Werte der früheren fehlgeschlagenen Versuche mit einer 0,6%igen Initia-

torkonzentration und einer Belichtung mit Schwarzlicht ($\lambda_{\max} \approx 366 \text{ nm}$) zusätzlich aufgenommen worden, um die Verbesserungen im Versuchsaufbau noch einmal zu untermauern. Die Zahlenwerte der Messungen sind im Protokoll im Anhang 11 nachzulesen.

Bruchtest 1

Lsg.	Belastung	Beobachtungen
A	6 kg	kein Bruch
B	6 kg	kein Bruch
C	6 kg	kein Bruch
D	4 kg	Bruch entlang der Grenzfläche Klebstoff-Glas
E	4 kg	Bruch entlang der Grenzfläche Klebstoff-Glas
F	6 kg	kein Bruch
G	6 kg	kein Bruch
H	6 kg	kein Bruch

Tabelle 5-4 Ergebnisse des Bruchtests 1.

Bruchtest 2

Lsg.	Bruch	sonstige Beobachtungen
A	nein	—
B	nein	—
C	nein	—
D	ja	Bruch entlang der Grenzfläche Klebstoff-Glas, gleichzeitiger Bruch des Glases
E	ja	Bruch nach geringer Belastung entlang der Grenzfläche Klebstoff-Glas
F	ja	Bruch des Glases vor der Klebefuge
G	ja	Bruch entlang der Grenzfläche Klebstoff-Glas
H	nein	—

Tabelle 5-5 Ergebnisse des Bruchtests 2.

Bruchtest 3

Lsg.	Beobachtung
A	Klebstoffschicht rutscht langsam auseinander, Klebstoffreste verbleiben auf beiden Seiten
B	Bruch des Glases
C	Bruch innerhalb der Klebstoffschicht
D	Bruch innerhalb der Klebstoffschicht
E	Bruch der Klebung, kaum Klebstoffreste auf den Klebeflächen zu beobachten
F	Bruch des Glases
G	gleichzeitiger Bruch von Klebung und Glas
H	Bruch des Glases

Tabelle 5-6 Ergebnisse des Bruchtests 3.

Löslichkeitstest

Erwartungsgemäß blieben alle Klebstoffe bis auf Araldite® 2020 löslich. Die Zeitspanne bis zur vollständigen Lösung war im Allgemeinen recht lang, da die Geometrie der Klebefugen die Diffusion der 2-Propanon-Moleküle aus der Lösungsmittelatmosphäre in das Innere der Klebungen erschwerte.

Lsg.	Zeit bis zur Lösung
F	22 Stunden
A	23 Stunden
B	23 Stunden
C	23 Stunden
D	29 Stunden
G	29 Stunden
E	31 Stunden
H	–

Abbildung 5-14
Lösung einer Probeklebung.

Tabelle 5-7

Ergebnisse des Löslichkeitstests.

5.8.5 Auswertung

Nach der Veränderung des Versuchsaufbaus und der Rezeptur kann anhand der Beobachtungen der Volumenveränderung (siehe 5.8.4) sowie der Messungen des Masseverlustes, wie sie im Diagramm A-4 dargestellt sind, nun deutlich die Polymerisation der Probelösungen mit einer erhöhten Initiatorkonzentration unter kurzweiligem Blaulicht (Lsg. D–G) nachgewiesen werden. Die Lösungen **A** und **B** bildeten aufgrund ihrer zu geringen Initiatorkonzentration und der ungünstigen Belichtung keine geeigneten Polymere.

Somit ist es möglich, durch Lichtinitiation in einem Wellenlängenbereich, der außerhalb des Absorptionsbereiches des Glases liegt, ein transparentes, unvernetztes Methacrylat zu erzeugen, wobei auch die Löslichkeit aller selbstformulierten Systeme in vollem Umfang erhalten blieb.

Die Ergebnisse der Bruchtests blieben indifferent und konnten die Erwartungen nicht voll erfüllen. Für aussagekräftigere Ergebnisse hätte vor allem eine größere Menge von Probekörpern zur Verfügung stehen müssen, um Zufälligkeiten, wie z. B. den Bruch von Gläsern, auszuschließen (siehe dazu auch 3.1.3.2). Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich keine fundierten Aussagen über das Verhalten der selbstformulierten Klebstoffe treffen. Insbesondere lassen sich Unterschiede im Verhalten, wie sie durch die Verwendung unterschiedlicher Monomere und Initiatorkonzentrationen zu erwarten wären, nicht verfolgen. Aus diesen Gründen wurde noch eine weitere kurze Versuchsreihe durchgeführt.

5.8.6 Zusätzlicher Bruchtest (Versuch 5)

Verwendete Klebstoffe

Lsg.	Klebstoff
A	Araldite® 2020
B	Paraloid B 72 30 % in Toluol
C	10 % Paraloid B 72 in MMA, 1,2 % Irgacure 819
D	30 % Paraloid B 72 in MMA, 1,2 % Irgacure 819
E	10 % Paraloid B 72 in EMA, 1,2 % Irgacure 819
F	30 % Paraloid B 72 in EMA, 1,2 % Irgacure 819

Tabelle 5-8 Aufstellung der Probeklebstoffe im zusätzlichen Bruchtest (Versuch 5).

Durchführung

Für diesen Versuch wurden Diadeckgläser ca. 4 mm überlappend auf die Schmalseiten der Objektträger geklebt. Den Versuchsaufbau geben die folgenden Skizze und Fotos wieder.

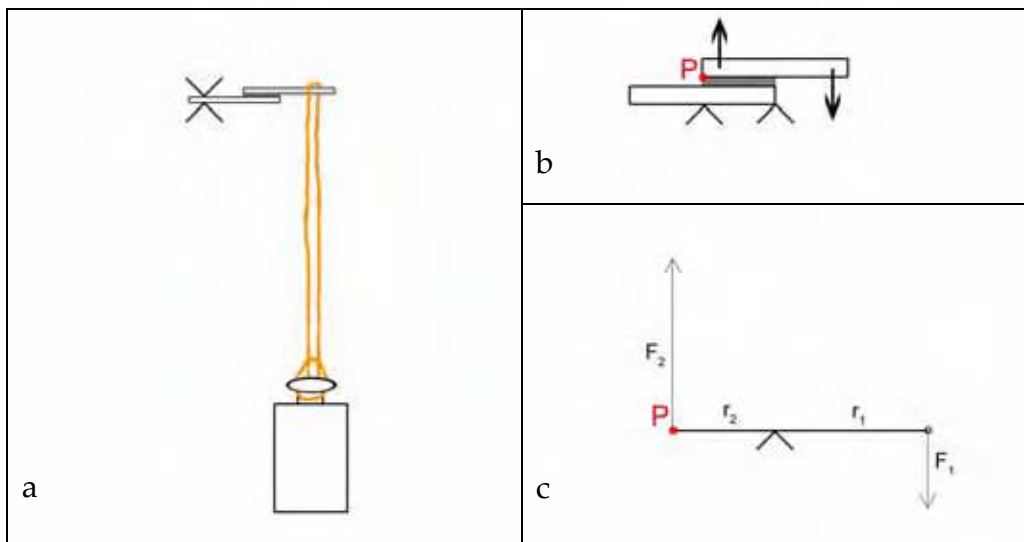


Abbildung 5-15

Versuchsaufbau zusätzlicher Bruchtest

a – Skizze des Versuchsaufbaus

b – Schema der Kraftwirkung

c – Umsetzung in das Hebelgesetz



Abbildung 5-16
Gesamtansicht des Versuchsaufbaus des
zusätzlichen Bruchtests (Versuch 5).



Abbildung 5-17
Detail des Versuchsaufbaus des zusätzli-
chen Bruchtests (Versuch 5).

Beobachtungen

Diesem Versuch fehlt ebenfalls die statistische Basis, welche aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit auch nicht mehr geschaffen werden kann. Die ermittelten Werte der Massen lassen sich jedoch zumindest in Kräfte umrechnen, so dass die oben gemachten Beobachtungen konkretisiert und die Eigenschaften der selbstformulierten Klebstoffe gerade in Bezug auf das verwendete Monomer sowie die Polymerzugabe genauer abgeschätzt werden könnten.

Umrechnung der Zugmassen in eine Kraftwirkung im Punkt P (siehe Abbildung 5-15, idealisiertes Modell)

Voraussetzungen: $F_1 = F_G$ der Zugmasse, $r_1 = 6 \text{ mm}$, $r_2 = 4 \text{ mm}$.

nach Hebelgesetz gilt: $F_1 \cdot r_1 = F_2 \cdot r_2$.

Die Kraft im Punkt P ist F_2 . Daraus folgt: $F_2 = \frac{F_1 \cdot r_1}{r_2}$.

In diese modellhafte Berechnung ist die Verteilung der Kraftwirkung auf die gesamte Klebefläche nicht eingerechnet. Der Flächeninhalt der Klebeflächen betrug im Durchschnitt ca. $26 \text{ mm} \cdot 4 \text{ mm} = 104 \text{ mm}^2 \approx 1 \text{ cm}^2$.

Lsg.	Zugmasse bei Bruch der Klebung	Kraftwirkung auf die Klebung im Punkt P beim Bruch (zum Vergleich auch als Gewicht)
A	> 2,0 kg	—
B	2,0 kg	29,43 N (3,0 kg)
C	2,0 kg	29,43 N (3,0 kg)
D	1,0 kg	14,72 N (1,5 kg)
E	1,5 kg	22,07 N (2,2 kg)
F	1,7 kg	25,02 N (2,6 kg)
	weitere Beobachtungen	
A	kein Bruch der Klebung	
B	Bruch zwischen Glas und Polymer	
C	Bruch zwischen Glas und Polymer	
D	Bruch zwischen Glas und Polymer	
E	Bruch zwischen Glas und Polymer	
F	Bruch von Glas und Klebung	

Tabelle 5-9 Zugmassen, Kraftwirkungen auf die Klebungen und weitere Beobachtungen im zusätzlichen Bruchtest (Versuch 5).

Auswertung

Nach den Ergebnissen dieses Tests kann mit ausreichender Sicherheit davon ausgegangen werden, dass sich die Klebefestigkeiten der selbstformulierten Klebstoffsysteme (Lsg. C–F) im Bereich der Klebefestigkeiten des Paraloid B 72 in Toluol (Lsg. B) bewegen. Konkretere Schlüsse, bezüglich des Einflusses der Monomerauswahl und der Polymerzugabe können aus diesem kurzen Versuch nicht gezogen werden.

5.9 Fehlerbetrachtung

Die folgenden wichtigsten Fehlerquellen der Versuchsaufbauten und Bewertungen gelten für alle durchgeführten Versuche.

- Vorbereitung der Probekörper per Hand führt zu unterschiedlichen Eigenschaften der Oberflächen,
- Klebeschichtdicken konnten im Versuchsaufbau nicht genau einheitlich gestaltet werden,
- Gelegentlich wurden Belichtungszeiten um 10–20 % überschritten, da in der Zwischenzeit noch andere Tätigkeiten ausgeführt wurden,
- Ungenauigkeiten der Wägung durch Schwankungen in Luftdruck, Luftfeuchtigkeit o. Ä,
- Zum Großteil manuelle, subjektive Bewertungsmaßstäbe, des Bearbeiters, was nicht die grundsätzlichen Ergebnisse aber die Reproduzierbarkeit einschränkt,
- Verwendung von lichtempfindlichen Probelösungen auch über längere Zeit. Zur Entnahme mussten die Behälter einige Male geöffnet werden. Dies geschah zwar so kurz wie möglich, könnte aber die Reaktivität der Lösungen beeinflusst haben.

5.10 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den Versuchen geht der Prototyp eines lichtiniziierten reaktiven Acrylatklebstoffes hervor, der nicht nur in der Lage ist, die Klebefugen bei der Klebung von Glas vollständig auszufüllen, sondern der auch nach der Polymerisation löslich bleibt. Die Festigkeit der Klebungen lässt sich zu diesem Zeitpunkt nur abschätzen, liegt aber nach den ersten Experimenten im Bereich derjenigen von Paraloid B 72 als Lösungsmittelklebstoff. Zum Alterungsverhalten dieses Klebstoffes lassen sich im Moment noch keine Vorhersagen treffen.

Folgende Punkte müssen in weiteren Untersuchungen noch eingehender bearbeitet werden, um zu einem tragfähigen Endprodukt zu gelangen.

- Untersuchungen zum Einfluss von Monomerauswahl und Polymerzugabe auf die Klebefestigkeit,
- Untersuchungen zur Möglichkeit von Copolymerisationen, um die Klebstoffeigenschaften weiter zu verbessern,
- Sammlung von Anhaltspunkten über ein mögliches Lichtalterungsverhalten und das thermische Alterungsverhalten mit Hilfe „künstlicher Alterung“,
- Konstruktion von Belichtungseinheiten mit einer größeren Effizienz.

Da die Entwicklung des Prototyps erst durch die Unterstützung des Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt Halle (Saale) möglich wurde, soll sich auch dieser Klebstoff in die Reihe, der im LDA entwickelten Verfahren (z. B. Archäoscan, Archäognost) und Produkte (z. B. Archäocoll 2000), eingliedern. Der Prototyp dieses reaktiven lichtinitalisierten Acrylatklebstoffes trägt die Bezeichnung: Archäovit 04 D.

Archäovit 04 D besitzt die folgende Zusammensetzung:

- 15 % Paraloid B 72 gelöst in Methylmethacrylat (MMA)
- 1,2 % Irgacure® 819 bezüglich der Masse obiger Lösung

Zur Belichtung werden vorerst Osram® BLUELIGHT-Leuchtstoffröhren (Osram-Lichtfarbe: 67) oder Sylvania®-Coralstar-Leuchtstofflampen vorgeschlagen.

Die wichtigsten Eigenschaften des neu entwickelten Klebstoffes zur Klebung archäologischer Gläser sind:

- günstige Verarbeitungseigenschaften:
 - ausreichend lange Verarbeitungszeit
 - gezielte Polymerisation durch Belichtung mit kurzwelligem Blaulicht in der Klebefuge
 - Klebefuge wird vollständig ausgefüllt, genaue Zahlen über die Schrumpfung stehen noch aus
- niedrige Viskosität im flüssigen Zustand
- gute Benetzung der Glasoberfläche
- Transparenz:
 - wasserklarer Feststoff
 - keine Eigenfarbe, keine Trübung
- Reversibilität:
 - löslich in 2-Propanon und den gängigen Lösungsmitteln für Methacrylate
- gute Alterungsbeständigkeit:
 - Alterungsbeständigkeit bisher nur in der Theorie, praktischer Nachweis steht noch aus

- Gesundheit und Ökologie:
 - MMA: WGK 1, MAK 50 ppm bzw. 210 mg/m³(¹²⁷), R 11–36/ 37/ 38–43, S 9–16–29–33 (VWR- Katalog)
 - Paraloid B 72 (siehe Datenblatt auf der CD-ROM)
 - Irgacure® 819 (siehe Datenblatt im Anhang 5 und auf der CD-ROM)
 - mögliches Lösungsmittel 2-Propanon: WGK 0, MAK-Wert: 1000 ppm¹²⁸, R 11, S 9-16-23-33 (VWR- Katalog)
- ausreichende Festigkeit:
 - ausreichende Adhäsion auf der Glasoberfläche
 - ausreichende Kohäsion, die unter der des Glases liegt
 - genauere Untersuchungen stehen allerdings noch aus
- dem Glas angenäherter Brechungsindex

¹²⁷ RÖMPP 1995 CD-ROM, Stichwort: Acrylsäureester.

¹²⁸ RÖMPP 1995 CD-ROM, Stichwort: Aceton.

6. Restaurierung und Schlussfolgerungen

Die Entwicklung des selbstformulierten reaktiven lichtinitiierten Acrylatklebstoffes fand bisher nur an Probekörpern aus modernem Industrieglas statt. Nachdem die Tests bisher erfolversprechend verliefen, soll sich der Klebstoff nun auch in der praktischen Anwendung bei der Restaurierung der beiden Keulengläser bewähren.

6.1 Durchführung

6.1.1 Entfernung der Altrestaurierung

Die Klebungen der Gefäße waren mit einem löslichen Nitrocelluloseklebstoff ausgeführt worden. Um die Oberfläche des Glases zu schonen, wurden die Klebeverbindungen durch die Einwirkung einer Lösungsmittelatmosphäre gelöst. Sie konnte mit 2-Propanon in einem breiten offenen Gefäß in



Abbildung 6-1
Zwischenzustand Objekt B; Stielfragment in der Lösungsmittelatmosphäre.

einer dicht schließenden PE-Grip-Tüte erzeugt werden. Die Objekte verblieben etwa zwei Stunden in der Lösungsmittelatmosphäre. Danach ließen sich die Scherben ohne große mechanische Beanspruchung voneinander lösen.

Verbliebene Klebstoffreste auf den Bruchkanten wurden durch Abrollen mit 2-Propanon-getränkten Baumwollwattestäbchen abgenommen. Die

dichte Glasoberfläche verhinderte weitestgehend ein Einsickern des verdünnten Klebstoffes. Außerdem nahm das saugfähige Fasermaterial den gelösten Klebstoff gut auf.

Den Zustand der Gläser nach der Lösung der Klebungen dokumentieren die Abbildungen A-2 – A-4 im Anhang 3.

6.1.2 Reinigung

An einzelnen, nicht zuzuordnenden Scherben des Befundes wurden vor der Reinigung der Scherben der Objekte einige Test durchgeführt. Dabei erwies sich die Abrollung mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch auf einem Baumwollwattestäbchen als effektiv in der Reinigungswirkung und im zeitlichen Aufwand. Deshalb wurde diese Methode dann ebenfalls für alle Scherben und Fragmente der beiden Gefäße angewendet.

Auflagerungen in schwer zugänglichen Partien der Objekte wurden mit einem angespitzten Bambusstäbchen oder einem Pinsel gelockert und danach mit der Watte aufgenommen.

Zur Beseitigung von Erdresten in den Blasen der Glasoberfläche reichte die Saugwirkung der Baumwollwatte ebenfalls aus. Ohne weiteren Aufwand war es so möglich, die angelösten Stoffe und aufgeschwemmten Partikel aus den Vertiefungen zu entfernen.

Der Standring des Fußes wurde mit Hilfe einer Spritze mit Ethanol durchgespült. Da die Trocknung innerhalb des Hohlraumes behindert sein könnte, fiel die Wahl hier auf reines Ethanol.

Alle fest haftenden Auflagerungen verblieben auf der Glasoberfläche.

6.1.3 Aufbau

Die Fixierung der erneut aufzubauenden Gefäße erfolgte mit Papierklebestreifen mit einer Dextrinklebeschicht. Trocken ließ sich das Klebeband, je nach Anwendungsgebiet, problemlos in allen Größen und Formen zuschneiden. Das angefeuchtete Klebeband haftete gut auf dem Glas und konnte auch noch auf der Oberfläche verschoben werden, um eine optimale Passung zu erreichen. Im Gegensatz zu Kunststoffklebebändern optimieren diese Klebestreifen die Passgenauigkeit und vermindern die Klebeschichtdicke, weil die Papierstreifen beim Trocknen schrumpfen. Dadurch werden die Scherben fest und dicht zusammengezogen.

Wegen der späteren Belichtung wurden die Klebestreifen nur auf der Vorderseite aufgebracht. So sollte zumindest von einer Seite der ungehinderte Zutritt des Lichtes gewährleistet werden.

Die Zusammenführung von Fuß und übrigen Gefäßkörper bei Objekt **B** erwies sich als schwierig, da die Berührungsfläche an dieser Stelle sehr begrenzt war. Aus diesem Grund wurde ein Holzstäbchen mit Paraloid B 72 50 % in 2-Propanon an dieser Stelle eingesetzt (Abbildung 6-5). Auf diese Weise konnte die statische Sicherheit für die Klebstoffinfiltration gewährleistet werden. Das Holzstäbchen kann durch eine Lösung der Klebung mit 2-Propanon jederzeit wieder entfernt werden, verbleibt aber vorerst wegen der besseren Stabilität am Objekt. Es soll später durch ein optisch günstigeres Plexiglasstäbchen ersetzt werden.



Abbildung 6-2
Zwischenzustand Objekt A; Zustand nach
der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 0°.

Abbildung 6-3
Zwischenzustand Objekt A; Zustand nach
der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 180°.



Abbildung 6-4
Zwischenzustand Objekt **B**; Zustand nach
der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 0°.

Abbildung 6-5
Zwischenzustand Objekt **B**; Zustand nach
der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 180°.

6.1.4 Klebung

Die Festlegung des jeweiligen Klebstoffes für Objekt **A** oder **B** erfolgte willkürlich, da keine anderen Maßstäbe für eine begründete Auswahl existierten.

Objekt A

Das Keulenglas mit der Inventarnummer 2001:2198 aa wurde mit dem neu entwickelten Klebstoff „Archäovit 04 D“ geklebt. Der Auftrag des Klebstoffes erfolgte mit einem feinen Pinsel entlang der Bruchkanten. Übergetretene Klebstoffreste verblieben dabei vorerst auf dem Glas. Optisch gut sichtbar drang der Klebstoff in die Klebefugen ein und füllte sie vollständig aus.

Nach dem Auftrag wurde das Gefäß 30 min mit vier Leuchtstoffröhren Osram® BLUELIGHT 67 á 18 W belichtet. Direkt im Anschluss konnten die Klebestreifen mit Wasser angelöst und entfernt werden. Da der Klebstoff auch unter die Klebestreifen gedrungen war, konnte auf einen zweiten Eintrag verzichtet werden.

Durch Abrollen mit einem 2-Propanon-getränkten Wattestäbchen wurden die Reste übergetretenen Klebstoffes mühelos entfernt. Diese Arbeiten konnten direkt im Anschluss an die Belichtung ausgeführt werden.



Abbildung 6-6
Zwischenzustand Objekt A; geheftetes Gefäß
vor der Belichtung.



Abbildung 6-7
Zwischenzustand Objekt A; Gefäß während
der Belichtung.

Objekt B

Die Glasfragmente der Inventarnummern 2001:2198 z und 2001:2198 ad wurden mit Araldite® 2020 geklebt. Der Auftrag des Klebstoffes erfolgte ebenfalls mit einem feinen Pinsel. Dabei mussten Klebstoffreste auf der Glasoberfläche sofort mit einem 2-Propanon-getränkten Wattebausch entfernt werden, da der Klebstoff nach seiner vollständigen Aushärtung unlöslich ist. Eine mechanische Entfernung nach der Aushärtung kam wegen möglicher Beschädigungen der Oberfläche nicht in Frage.

Nach der Infiltration mit dem Klebstoff verblieben die Klebestreifen noch 24 Stunden auf dem Glas. Diese Zeit benötigt das Epoxidharz gemäß der Herstellerangabe zur vollständigen Aushärtung.

6.2 Vergleich der Klebstoffe in der praktischen Anwendung

	Araldite® 2020	Archäovit 04 D
Eindringvermögen	- sehr gut	- sehr gut
Festigkeit	- mechanische Stabilität in musealer Beanspruchung gewährleistet	- mechanische Stabilität in musealer Beanspruchung gewährleistet
Transparenz/ Klarheit	- sehr gut	- sehr gut
Reversibilität	- sehr begrenzt	- löslich in polaren Lösungsmitteln
Säuberung der Oberfläche	- nur vor der Aushärtung möglich - Klebevorgang muss immer wieder unterbrochen werden	- in vollem Umfang auch nach der Polymerisation möglich
Aushärtungszeit	- ca. 24 h	- entspricht der nötigen Belichtungszeit, in diesem Fall: 30 min
Verarbeitungszeit	- ca. 60 min	- bei entsprechender Beleuchtung nur von der Monomerverdunstung abhängig
Mischung der Komponenten	- genaue Einhaltung des Mischungsverhältnisses nötig	- Mischungsverhältnis kann in gewissen Grenzen variieren

	Araldite® 2020	Archäovit 04 D
Preis	- 46,00 € (500 g) ¹²⁹	- MMA: 17,50 € (1000 g) ¹³⁰ - Irgacure® 819: 184,37 € (1000 g, kleinste Abgabemenge) ¹³¹ - Paraloid B 72: 16,50 € (1000 g) ¹³² - Kalkulation für 506 g Gesamtsg.: 10,25 € ¹³³ - zuzüglich der Kosten für Leuchtmittel u. Ä.
Rentabilität	- Reaktion beginnt mit der Mischung der Komponenten - nicht verwendete Reste einer angemischten Portion sind nicht mehr verwendbar	- bei entsprechender Belichtung bleibt die Lösung permanent reaktionsfähig - Monomerverdunstung kann durch Zugabe des Monomers wieder ausgeglichen werden
Lagerstabilität	- gemäß Hersteller: 6 Monate - Erfahrungswerte: bis zu 2 Jahre	- Irgacure® 819 lt. Hersteller mind. 6 Monate lagerfähig - Lagerfähigkeit der fertigen Lösung noch nicht getestet

Tabelle 6-1 Vergleich der verwendeten Klebstoffsysteme in der restauratorischen Anwendung.

¹²⁹ Preis laut Kremer-Pigmente Internetkatalog.

¹³⁰ Preis laut VWR-International-Katalog (ehemals Merck).

¹³¹ frndl. Auskunft durch die Fa. Bodo Möller Chemie per e-mail vom 05.03.2004.

¹³² Preis laut Kremer-Pigmente Internetkatalog.

¹³³ Kalkuliert für 500 g 15%ige Lösung von Paraloid B 72 in MMA und einer Zugabe von 1,2 % Irgacure® 819 bezüglich der 500 g 15%igen Paraloid-Lösung.

6.3 Kurzprofile der Objekte nach der Restaurierung

6.3.1 Objekt A

Fundort: Naumburg
Landkreis: BLK (Burgenlandkreis)
Fundstelle: Markt 3
Befundnummer: 20
Fundnummer: 11 **aa**
Inventarnummer: 2001:2198 **aa**
Fund (lt. Fundzettel): 1 Stangenglas
Datum: 30.05.1999

reale Höhe: 316,0 mm
ursprüngliche Höhe ca.: 340,0–350,0 mm
Durchmesser des Randes (außen): 45,3 mm
größter Durchmesser: 59,4 mm
kleinster Durchmesser: 19,6 mm



Abbildung 6-8
Zustand nach der Restaurierung Objekt A;
1:2; Gesamtansicht 0°.

Abbildung 6-9
Zustand nach der Restaurierung Objekt A;
1:2; Gesamtansicht 90°.



Abbildung 6-10
Zustand nach der Restaurierung Objekt A;
1:2; Gesamtansicht 180°.

Abbildung 6-11
Zustand nach der Restaurierung Objekt A;
1:2; Gesamtansicht 270°.

6.3.2 Objekt B

Fundort: Naumburg
Landkreis: BLK (Burgenlandkreis)
Fundstelle: Markt 3
Befundnummer: 20

Fundnummer: 11 **z**
Inventarnummer: 2001:2198 **z**
Fund (lt. Fundzettel): 1 Stangenglas
Fundnummer: 11 **ad**
Inventarnummer: 2001:2198 **ad**
Fund (lt. Fundzettel): Fragmente eines Stangenglases

Datum: 30.05.1999

Höhe: 374,0 mm
Durchmesser des Randes (außen): 47,0 mm
größter Durchmesser: 57,9 mm
kleinster Durchmesser: 16,9 mm
Durchmesser des Bodens: 128,8 mm



Abbildung 6-12
Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**;
1:2; Gesamtansicht 0°.

Abbildung 6-13
Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**;
1:2; Gesamtansicht 90°.



Abbildung 6-14
Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**;
1:2; Gesamtansicht 180°.

Abbildung 6-15
Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**;
1:2; Gesamtansicht 270°.

6.4 Herstellungstechnik

Die Herstellung beider Gefäße erfolgte in der gleichen Art und Weise. Der Glaskübel wurde zunächst zu einer länglichen Blase aufgeblasen. In etwa 1/3 der Länge wurde die Blase mit Hilfe einer Zange eingeschnürt und leicht gezogen, worauf die länglichen Blasen am Stiel hinweisen. Mit einem Heftisen wurde die untere Blase eingedrückt¹³⁴, so dass der charakteristische Fuß mit dem hohlen Standring und seiner zweiseitigen Mantelfläche entstand. Im Anschluss daran erfolgten die Ausarbeitung der Feinheiten der Formgebung des Oberteils und die Auflage der Fäden des Dekors. Die Kniffe der oberen Fadenauflagen wurden vermutlich mit einem Rädchen erzeugt, was aus ihren gleichmäßigen Abständen gefolgert werden kann. Hinweise auf die Anwendung eines Modells lassen sich bei keinem Gefäß finden.

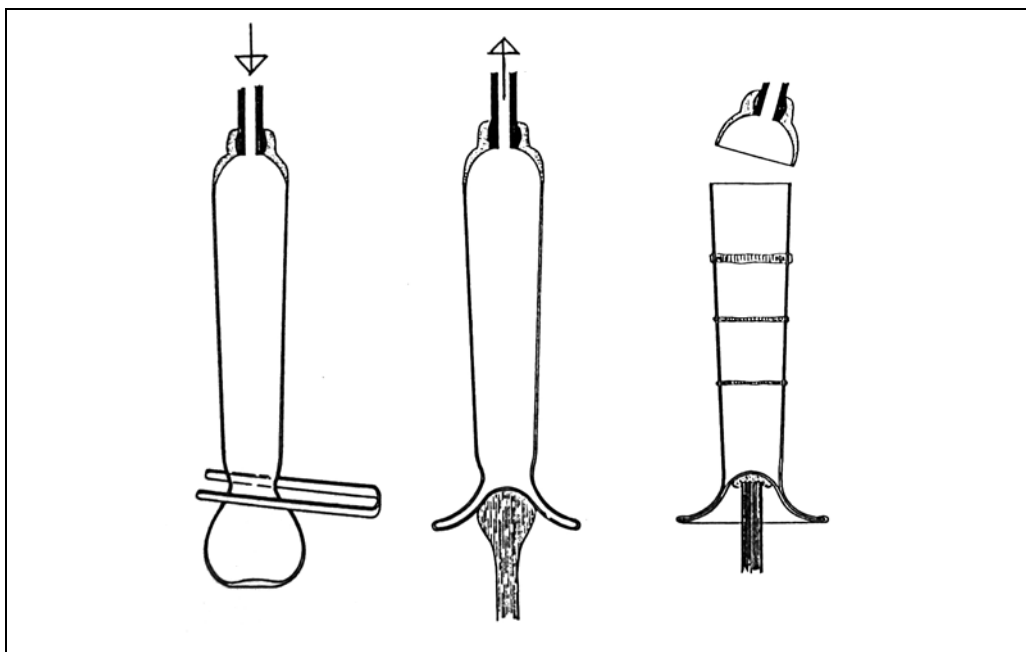


Abbildung 6-16 Herstellungstechnik eines Stangeglases.

¹³⁴ Dieser Vorgang wird auch als „Hochstechen“ bezeichnet.

6.5 Archäologische Einordnung

Eine eigenständige Typologie der Hohlgläser existiert im Moment noch nicht. Die Datierung der Gläser erfolgt vor allem über die Beifunde im Befund. Für Gläser dieser Zeitstellung stehen außerdem datierte zeitgenössische Abbildungen zur Verfügung.

Laut Grabungsbericht wurde die Latrine, aus der die beiden Gefäße stammen, an der Wende vom 15. zum 16. Jh. letztmalig befüllt¹³⁵.

Beide Gläser gehören in die Gruppe der so genannten Keulengläser. Diese werden von den meisten Autoren als eine Untergruppe der Stangengläser betrachtet. Ihre Bezeichnung verdanken sie ihrer Form. Als Keulengläser werden allerdings nur die Gläser mit einem hochgestochenen Fuß bezeichnet. Wenn neben den auch bei Stangengläsern vorkommenden überrollten Fäden noch glatte Fäden als Dekor aufgelegt sind, dann befinden sich die geriffelten Fäden immer in 2–3 Windungen kurz unter der breitesten Stelle des Gefäßes und die 6–8 Wicklungen der unteren glatten Auflagen wiederum darunter¹³⁶. Diese Dekorordnung weisen auch die beiden hier behandelten Objekte auf.

Hohe Gläser mit leicht keulenförmig gebauchter Wandung kommen in der zweiten Hälfte des 14. Jh. und der ersten Hälfte des 15. Jh. bereits in Böhmen vor, bilden hier jedoch nur eine Sonderform von nuppenbesetzten Stangengläsern. Auf deutschem Boden werden die Keulengläser dem Ende des 15. Jh. und der ersten Hälfte des 16. Jh. zugeordnet. Auch die gefundenen Vergleichsstücke werden alle in diesen Zeitraum datiert. Ihr

¹³⁵ Auszüge des Grabungsberichtes liegen der Arbeit im Anhang 1 bei.

¹³⁶ DUMITRACHE 1990, 17.

Verbreitungsgebiet erstreckt sich in erster Linie über das mittlere und nördliche Deutschland¹³⁷.

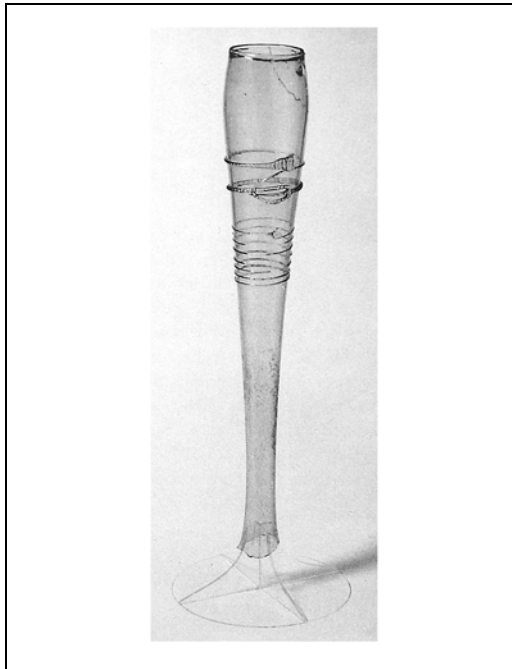


Abbildung 6-17 Vergleichsstück 1

- Herkunft: nördliches Deutschland
- Fundort: Braunschweig
- Material: hellgrünes Glas
- Höhe des Fragmentes: 37,0 cm
- Randedurchmesser: 4,8 cm
- Datierung: 2. Hälfte des 15. Jh.
- Quelle: BAUMGARTNER / KRUEGER 1988, 387, Abb. 483.

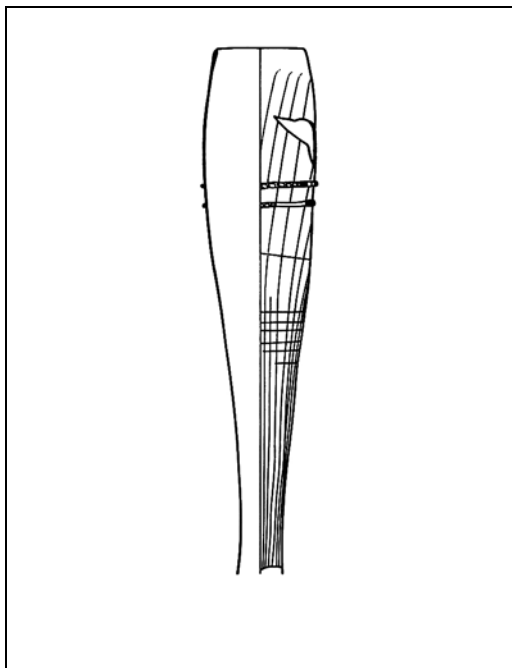


Abbildung 6-18 Vergleichsstück 2

- Herkunft: Deutschland
- Fundort: Kiel
- Material: hellgrünlichgelbes Glas¹³⁸
- Höhe: ?
- Randedurchmesser: 4,8 cm
- Datierung: 16.-17. Jh.
- Quelle: DUMITRACHE 1990, G279, Abb. 35.1.

¹³⁷ BAUMGARTNER / KRUEGER 1988, 386.

¹³⁸ DUMITRACHE 1990, 17.

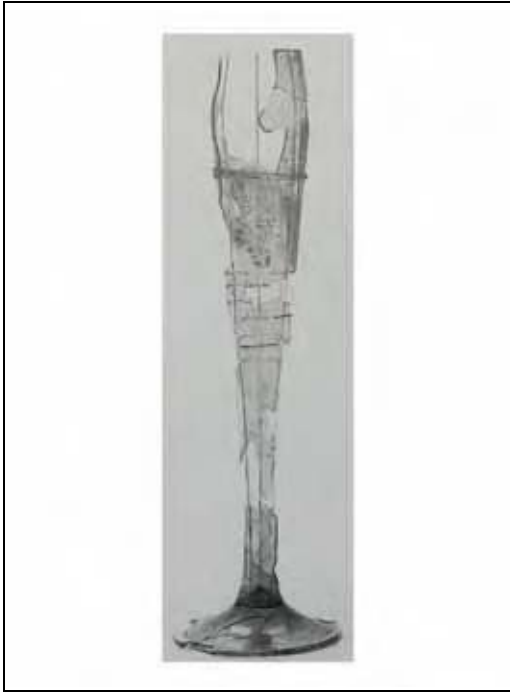


Abbildung 6-19 Vergleichsstück 3

- Herkunft: Norddeutschland
- Fundort: Groningen
- Material: ?
- Höhe: ca. 37,0 cm
- Randdurchmesser: 5,0 cm
- Datierung: um 1500
- Quelle: HENKES 1994, 87, Abb. 21.1.

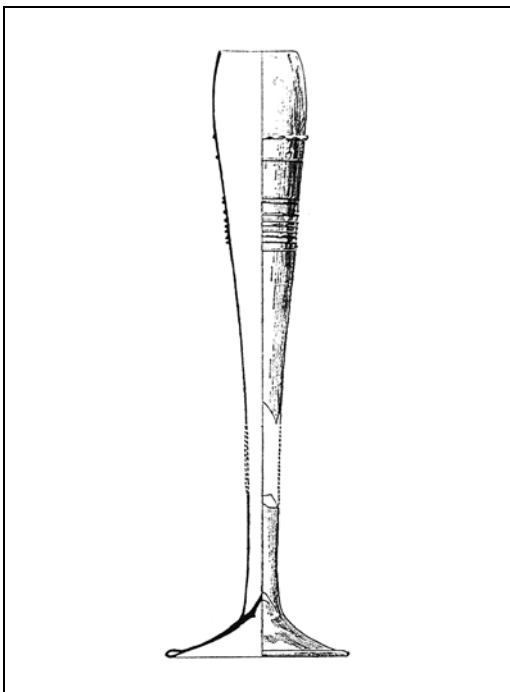


Abbildung 6-20 Vergleichsstück 4

- Herkunft: Thüringen
- Fundort: Wstg. Volsbach bei Wingerode im Eichsfeld
- Material: grünes Glas¹³⁹
- Höhe: ?
- Randdurchmesser: ?
- Datierung: 1500–1520¹⁴⁰
- Quelle: LAPPE / MÖBES 1984, 227, Abb. 12.2.

¹³⁹ LAPPE / MÖBES 1984, 219.

¹⁴⁰ LAPPE / MÖBES 1984, 223.

Neben diesen Vergleichsstücken aus anderen archäologischen Zusammenhängen stehen zur Datierung der Keulengläser auch zeitgenössische Abbildungen zur Verfügung. Der Entstehungszeitraum dieser Werke weist ebenfalls an den Beginn des 16. Jh. Aus allen zusammengestellten Fakten lassen sich die beiden Keulengläser in das erste Viertel des 16. Jh. datieren.

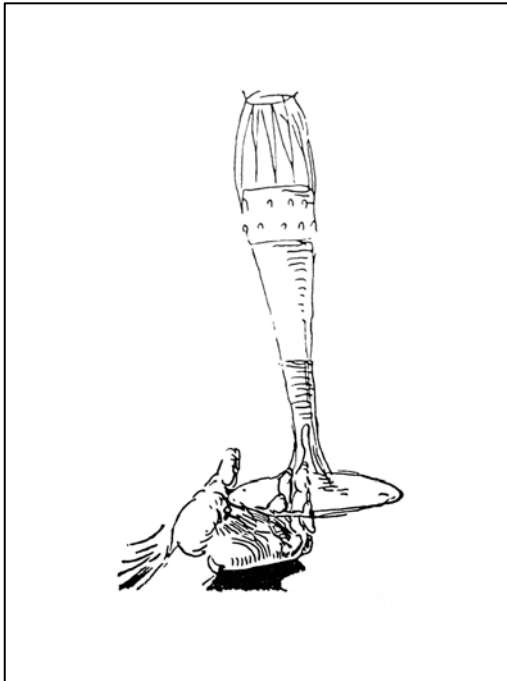


Abbildung 6-21
Skizze von Albrecht Dürer (1471–1528), um 1502–1504.



Abbildung 6-22
Ausschnitt eines Holzschnittes von Hans Baldung Grien (1484/85–1545), *Betrunkener Sileen?*, um 1510.

6.6 Ergebnisse der Restaurierung

Durch die Restaurierung konnte die Auswertbarkeit der Objekte in archäologischer Hinsicht deutlich verbessert werden. Die Klebung ohne Versätze sowie das Zusammenfügen des Fußes und des restlichen Gefäßkörpers von Gefäß **B** ermöglicht die genaue Abnahme von Maßen und die detaillierte Rekonstruktion der Objekte.

Aus restauratorischer Sicht konnte mit der praktischen Anwendung eines selbstformulierten lichtinitiierten reaktiven Acrylatklebstoffes eine Möglichkeit aufgezeigt werden, die Vorteile eines Reaktionsklebstoffes mit den günstigen Eigenschaften der Acrylharze zu vereinigen. Der Klebstoff-Prototyp Archäovit 04 D muss jedoch noch zu einem tragfähigen Produkt weiterentwickelt werden. Nach den Versuchen an Probekörpern aus modernem Industrieglas hat sich Archäovit 04 D zunächst bei der Ausführung der Restaurierung bewährt. Über sein Alterungsverhalten und seine Stabilität kann eine jährliche Überprüfung der Objekte erste Anhaltspunkte bieten. In seinen Verarbeitungseigenschaften, wie sie sich bei der Restaurierung der beiden Objekte zeigten, weist Archäovit 04 D keine Nachteile gegenüber dem bisher häufig in der Restaurierung verwendeten Epoxidharz Araldite® 2020 auf.

Abschließend ist festzustellen, dass reaktive Acrylatklebstoffe zur Klebung archäologischer Gläser eine praktikable Alternative zu den bisher meistverwendeten Epoxidharzklebstoffen darstellen. Neben den guten Verarbeitungseigenschaften, welche in dieser Arbeit nachgewiesenen werden konnten, sind die theoretisch zu erwartenden Alterungseigenschaften vielversprechend.

7 Anhang

Anhang 1 Auszugsweise Kopie des Grabungsberichtes

Grabung Naumburg (LdKr. BLK), Markt 3, 1999

Grabungsbericht

Verfasser: Holger Röde

-1-

1. Anlaß und Verlauf der Ausgrabung

Durch einen privaten Investor sollen die Gebäude Markt 3 und Engelgasse 19, die ein gemeinsames Grundstück bilden, saniert werden. Der zwischen beiden Häusern befindliche Hof wird dabei vollständig überbaut. Bereits vor Beginn der Untersuchungen waren durch den Bauherrn sämtliche Hofgebäude abgebrochen worden. Weiterhin hatte man ohne Rücksicht auf die archäologischen Befunde bereits tief in den Boden eingegriffen. Im östlichen Bereich des Innenhofes wurden die Schichten faktisch bis zum anstehenden Boden beseitigt. Weitere Störungen verursachte die Einbringung einer Pfahlgründung mittels eines schweren Baugerätes. Um eventuell noch vorhandene Reste der archäologischen Substanz zu dokumentieren, wurde zwischen dem Bauherrn und dem Landesamt für Archäologie eine Vereinbarung geschlossen, die eine Untersuchung des Geländes im Rahmen einer Notbergung vorsah. Bereits im Vorfeld der Untersuchung war durch den Verfasser eine Profildokumentation durchgeführt worden, die an der Westseite des Gebäudes Markt 4 stattfand (Profil 1). Hier wird das Ausmaß der undokumentierten Beseitigung der Erdschichten besonders augenfällig.

Die Arbeiten auf der Fläche begannen am 18. Februar 1999. Sie waren einerseits geprägt durch schlechte Witterungsverhältnisse, die aber der Jahreszeit durchaus angemessen waren. Weitaus hinderlicher aber war die unkoordinierte und planlose Arbeit von Architekt und Baufirma. Zu Beginn der Arbeit war der Hof derartig verschlammt, daß eingesetzte Baugeräte immer wieder feststeckten. Der gesamte Hofbereich war voll gestellt mit Baumaterialien oder Abrißschutt, die zur Abtragung der restlichen Erdschichten, die unter archäologischer Aufsicht stattfinden sollte, nicht beseitigt, sondern meist nur umgestapelt wurden. Einen Eindruck von diesen unmöglichen Arbeitsverhältnissen vermittelt am besten Foto 7980/2A.

Weiterhin wurde die Untersuchung durch stetigen Druck von Seiten der Baufirma erschwert, die aber zur Beschleunigung der Arbeiten selbst nichts beitragen konnte, da beispielsweise der eingesetzte Baggerfahrer für das Herstellen einer annähernd ebenen Fläche absolut ungeeignet war und die abgetragenen Erdmassen oft nicht sofort abgefahren, sondern auf der kleinen Hoffläche hin-und herdeponiert wurden. Aus diesen Gründen beschränkte sich die

-2-

mußten meist unter Zeitdruck untersucht werden. Nur die Latrine (Bef. 16¹) wurde vollständig ergraben, während die anderen Befunde nur teilweise erfaßt wurden. Eine Dokumentation größerer zusammenhängender Flächen konnte nicht stattfinden. Die Arbeiten wurden schließlich am 1. März 1999 beendet.

2. Die Dokumentation

Infolge der schlechten Arbeitsbedingungen mußte auch die Dokumentation auf das Wesentliche beschränkt bleiben. Die meiste Zeit nahm die Kontrolle der Baggerarbeiten in Anspruch. Als Grundlage der Einmessung der Befunde und deren Darstellung in einem Gesamtplan dienten Bau- und Bestandspläne, die vom Bauherrn zur Verfügung gestellt wurden. Alle Höhenangaben konnten nur auf eine relative Höhe bezogen werden, da es dem Bauleiter und dem Architekten nicht gelang, einen festen Höhenpunkt zu benennen. Die gewählte örtliche Höhe bezog sich auf den alten Fußboden des Erdgeschosses von Markt 4 an der Stelle von Profil 1. Dieser Punkt hat eine Höhendifferenz zur Oberkante des Pflasters an der Nordostecke von Markt 4 von -12 cm. Da während der Ausgrabungsarbeiten dieser Punkt durch das Aufstellen eines Kranfundamentes verschüttet wurde, konnte er nicht mehr auf einen in der Nähe befindlichen Höhenfestpunkt bezogen werden.

Die fotografische Dokumentation erfolgte mit der privaten Kleinbildkamera des Verfassers. Es wurden lediglich farbige Pappbilder angefertigt. Von den freigelegten Befunden und den angelegten Profilen wurden colorierte Detailzeichnungen im Maßstab 1:20 angefertigt. Ein Gesamtplan im Maßstab 1:100 verdeutlicht die Lage der Befunde und zeigt als Ergebnis einer groben Sichtung des Baubestandes den Grundriß eines in wesentlichen Teilen erhaltenen mittelalterlichen Steinbaus innerhalb der heute vorhandenen Bebauung von Markt 4.

3. Die vorläufigen Grabungsergebnisse

Der geologische Untergrund auf der untersuchten Fläche besteht aus dunkelbraunem, sehr grobem Kies. An wenigen Stellen wurde über diesem Kies eine ebenfalls stark kieshaltige

¹ Vgl. Zeichnung-Nr. 2 und Foto-Nr. 7980/3A, 7980/16A, 7980/24A

-3-

Humusschicht beobachtet, die wohl die alte Geländeoberfläche darstellt.

Die ältesten festgestellten Befunde waren zwei Gruben, die beide nur teiluntersucht werden konnten. Sie waren bereits durch ältere Störungen und moderne Eingriffe weitestgehend beseitigt worden. Ihre Größe und Form läßt sich nicht mehr rekonstruieren. Eine Grube (Bef. 14²) reichte noch etwa 50 cm in den anstehenden Kies hinab. Sie hatte wohl einen etwa parabelförmigen Querschnitt. Bei der anderen Grube (Bef. 18³) konnte ein annähernd ebener Boden festgestellt werden, der sich etwa 40 cm unter der gestörten Oberfläche befand. Aus beiden Gruben konnte relativ umfangreiches Fundmaterial der späten römischen Kaiserzeit geborgen werden. Besonders bemerkenswert ist dabei eine Keramikscherbe aus Grube 18 (Fund-Nr. 6a), die von einem römischen Importgefäß stammen könnte⁴.

Eine große Verfärbung, die von großen Mengen verziegeltem Lehm und Holzkohle herrührte, konnte im nördlichen Teil der zu untersuchenden Fläche festgestellt werden. Bei der Untersuchung konnte eine große Grube (Bef. 19⁵) beobachtet werden. Sie war von annähernd rechteckiger Form bei einer Ausdehnung von etwa zwei mal drei Metern. An der Ostseite zeigte die Grube eine halbrunde Ausbeulung mit einem Durchmesser von 90 cm. Die Grubenverfüllung bestand vollständig aus großen Brocken verziegelten Lehms, etwas Holzkohle und größeren Mengen Holzasche. Ein Schneiden der Grube per Hand mußte wegen ihrer großen Tiefe abgebrochen werden. Mit Hilfe eines Kleinbaggers wurde dennoch versucht die Grubensohle zu erreichen. Diese lag in etwa 1,30 m Tiefe. Da die Verfüllschicht sehr locker und ein vollständiges Ausräumen des Brandschuttes nicht möglich war, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß sich am Grubenboden im Bereich der Grubenwände eine noch zwei Steine hohe Mauer befand. Diese Mauer wurde aus Sand- oder Kalksteinen in Lehmbindung errichtet. Es dürfte sich bei diesem Befund um den Keller eines Gebäudes gehandelt haben, der bei einem Brand zerstört wurde. Die Kellerwände werden dabei sehr wahrscheinlich mit Holz ausgeschalt gewesen sein, denn auf Grund der großen Homogenität des Verfüllmaterials ist nicht mit nach dem Brand erfolgten Eingriffen zu rechnen, die die

² Vgl. Zeichnung-Nr. 2 und Foto-Nr. 7980/0A, 7980/21A und 22A

³ Vgl. Zeichnung-Nr. 3 und Foto-Nr. 7980/6A und 7980/8A

⁴ Für diesen Hinweis bedanke ich mich bei Herrn Dr. Matthias Becker, LfA Halle

⁵ Vgl. Zeichnung-Nr. 4 und Foto-Nr. 7980/10A und 11A

-4-

Entfernung einer etwa vorhandenen Steinauskleidung zum Ziel hatte. Inwieweit die im östlichen Bereich des Kellers im Planum beobachtete Ausbeulung mit der Konstruktion des Bauwerkes in Zusammenhang stand, konnte nicht geklärt werden. Aus der Kellerverfüllung wurden einige Keramikscherben geborgen, die es erlauben, die Zerstörung des Objektes in das 14. oder 15. Jahrhundert zu datieren.

Ein weiterer, wichtiger Befund wurde im südwestlichen Teil des Untersuchungsgebietes festgestellt. Direkt an der Grenze zum südlichen Nachbargrundstück wurde ein gemauerter Latrinenschacht (Bef. 16⁶) freigelegt. Die noch in einer Höhe von bis etwa 1,55 m erhaltenen Wände der in den anstehenden Boden abgetieften Latrine waren aus großen und kleineren Kalk- und Sandsteinen mittels eines hellen, sehr tonigen Lehrs errichtet worden. Die Latrine war fast exakt rechteckig gemauert und hatte eine Seitenlänge in Nord-Süd-Richtung von etwa 1,25 m und eine Länge in Ost-West-Richtung von etwa 1,60 m. Somit betrug ihr ehemaliges Fassungsvermögen über drei Kubikmeter.

Die Verfüllung der Latrine bestand in den oberen Dezimetern aus einer stark mit Bauschutt und Lehm durchsetzten Schicht (Bef. 17⁷), die durch das darin enthaltene Fundmaterial in das 17. Jahrhundert datiert werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß zu dieser Zeit die Latrine endgültig eingeebnet wurde.

Die letzte Nutzungsschicht der Latrine (Bef. 20⁸) füllte den gesamten unteren Bereich des Bauwerkes etwa in einer Höhe von 1,10 m aus. Aus Zeitgründen mußte ein ordnungsgemäßes Schneiden des Latrineninhaltes und eine mögliche stratigraphische Trennung des Fundmaterials unterbleiben. Es zeigte sich jedoch eine bemerkenswerte Homogenität in den geborgenen Funden, die eine sehr rasche Verfüllung wahrscheinlich machen. Nichtsdestotrotz verursachte die einigermaßen vorsichtige Bergung des reichen Latrineninhaltes den mit Abstand größten Zeitaufwand im Rahmen der gesamten Grabungsmaßnahme. Die Nutzungsschicht der Latrine bestand aus zahlreichen, oft ineinander übergehender Straten von Asche, Holzkohle, Fäkalien und Kalk. Darüber hinaus wurden unwesentliche Teile von Erdmaterial und Bauschutt festgestellt. Eingebettet in diese Verfüllung waren die Reste einer scheinbar recht großen Haushaltung. An

⁶ Vgl. Zeichnung-Nr. 2 und Foto-Nr. 7980/3A, 16A, 20A, 23A und 24A

⁷ Vgl. Zeichnung-Nr. 2 und Foto-Nr. 7980/3A

⁸ Vgl. Zeichnung-Nr. 2 und Foto-Nr. 7980/3A

-5-

erster Stelle ist überaus zahlreich geborgenes Hohlglas zu nennen. Besonders an der Verteilung einiger Glasfunde innerhalb der Latrine kann eine schnelle Verfüllung abgelesen werden. Die Beobachtung der Straten ergab dabei, daß eine Befüllung der Latrine sehr wahrscheinlich über deren Westseite, also vom Haus Engelgasse 19 her erfolgte.

Die Hohlglasfunde sind von außergewöhnlicher Quantität. Durch die Lagerung im Latrinenumfeld sind die meisten Fundstücke auch sehr gut erhalten. Als herausragendes Glasobjekt kann ein fadenaufgabenverzierter Becher auf durchbrochenem Fuß gelten (Fund-Nr. 11az). Die größte Gruppe an Hohlgläsern sind runde, sehr uniforme Stangengläser, die eine Höhe von etwa 30 cm erreichen. Neben über zwanzig rekonstruierbaren Stangengläsern liegen Fragmente von sehr vielen weiteren dieser Gläser vor. Sie alle bestehen aus nahezu farblosem Glas. Ihre Oberfläche wurde, bei allen Gläsern in gleicher Art und Weise mit glatten und gekerbten Fadenaufgaben versehen. Eine weitere große Gruppe von Hohlgläsern sind Stangenbecher aus grünlichem bis bläulichem Glas. Keiner dieser Stangenbecher konnte rekonstruiert werden, es ist anzunehmen, daß diese Gefäße bei einem Mündungsdurchmesser von etwa 2,5 cm eine Höhe von über 30 cm erreichten. Einer dieser Stangenbecherfragmente hat einen Durchmesser von etwa 7 cm. Weitere Glasgefäße sind Noppenbecher und sogenannte "Kraustrünke" aus grünlichem Glas. Ihre Stückzahl im Fundmaterial beträgt weit über zwanzig, wobei viele Exemplare nahezu vollständig geborgen werden konnten. Glasflaschen und andere Formen spielen nur eine sehr geringe Rolle. Beachtenswert ist ebenfalls die große Menge an Flachglas, die in der Verfüllung der Latrine fand. Es handelt sich größtenteils um Bruchstücke normaler Fensterscheiben. Weniger zahlreich konnten Butzenscheiben beobachtet werden.

Die zahlreich geborgene Keramik diente fast ausnahmslos der Zubereitung von Speisen. Es überwiegen Grapentöpfe, Henkeltöpfe und Schüsseln. Einige Keramikobjekte weisen bereits eine Innenglasur auf. Häufiger sind jedoch unglasierte, oxidierend gebrannte Gefäße. Einziges Tafelgeschirr dürften eine unverzierte Steinzeugkanne Waldenburger Provenienz und etwa vier Krausen aus einem groben Steinzeug sein, welche in Mitteldeutschland eine wenig verbreitete Fundgattung darstellen.

Neben den Funden aus Keramik und Glas wurden bei der Bergung des Latrineninhaltes auch immer wieder Hühnerskelette beobachtet, die vollständig und im anatomischen Verband in die Grube gelangt waren. In einer Anzahl von Fällen fehlte nur der Kopf. Die Hühner wurden **unausgenommen in die Latrine verbracht**, was durch eine Häufung kleiner Kiesel im Bereich des

-6-

Halses der Skelette beobachtet werden konnte. Diese Kiesel befinden sich gewöhnlich im Kropf des Tieres. Diese Hühnerskelette traten in allen Bereichen der Latrine und in allen Tiefenlagen auf. Sehr wahrscheinlich hat man die ungenießbaren Kadaver erkrankter Tiere auf diese Weise entsorgt.

Das geborgene Fundmaterial erlaubt eine relativ genaue Datierung. Danach wurde die Latrine an der Wende vom 15. zum 16. Jahrhundert letztmalig befüllt.

Bei der Besichtigung des Gebäudes Markt 3 konnte im Nordosten des mehrfach erweiterten Bauwerkes ein weitestgehend erhaltener steinerner Wohnbau beobachtet werden. Die Innenmaße seines Erdgeschosses betragen etwa 4,70 m x 5,00 m. Die Wandstärke schwankt zwischen 1,50 m und 1,90 m. Wahrscheinlich ist das Steinwerk noch drei Stockwerke hoch erhalten. Sein Erdgeschoß ist mit einem zweijochigen Kreuzgratgewölbe versehen, wonach der Bau etwa in das 14. Jahrhundert datiert werden kann. Eine Parallele zu diesem Steinbau ist die nur wenige Meter entfernte "Hohe Lilie", deren Front ebenfalls an den Marktplatz grenzt. Beide Bauwerke zeigen deutlich die hohe Bedeutung der Marktplatzbebauung und deren Bewohner für die Stadtgeschichte Naumburgs.

Anhang 2 Ausschnitt der Kopie der Planumszeichnung

Leider wurde vom Archiv des LDA nur eine Kopie der Planumszeichnung des Befundes, welcher die beiden Objekte enthielt, bereitgestellt. Wegen der schlechten Qualität und der geringen Aussagekraft der Zeichnung bezüglich der Fundsituation der Gläser gibt die Abbildung auch nur einen Ausschnitt in halbiertem Zeichnungsmaßstab wieder. Die umgebenden Bereiche der Originalzeichnung sind leer. Im Grabungsbericht sind keine weiteren Zeichnungen des Befundes enthalten.

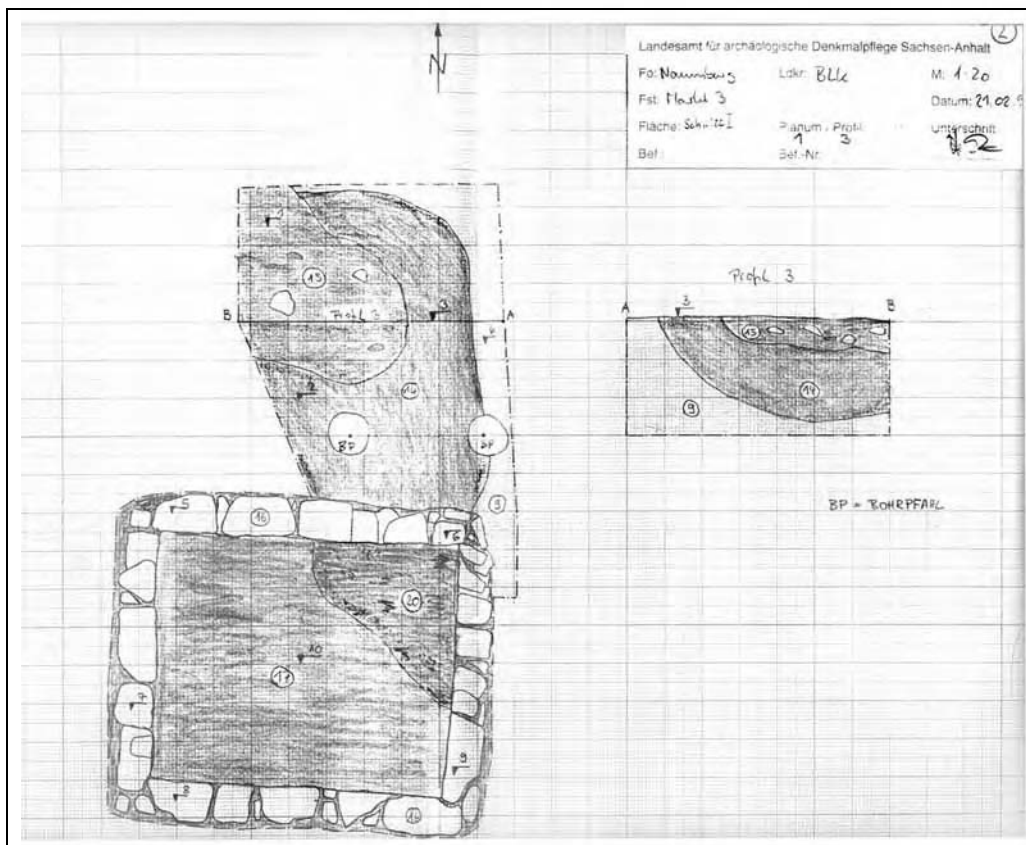


Abbildung A-1 Ausschnitt der Kopie der Planumszeichnung (Maßstab entgegen der Originalzeichnung halbiert).

Anhang 3 Zustand nach der Lösung der alten Klebungen, Dokumentation der Wandungsstärken

Wandungsstärken von Gefäß A in mm.

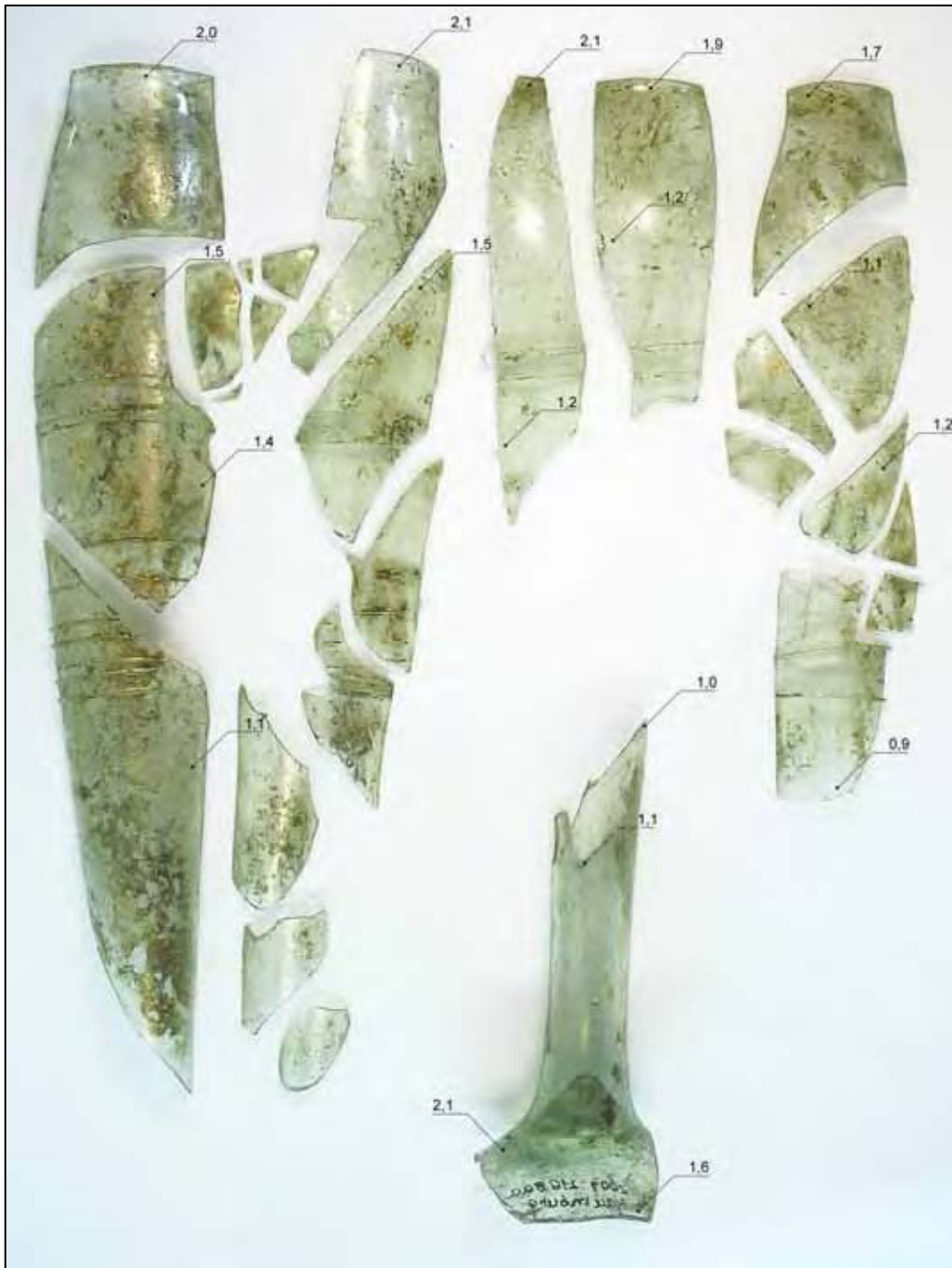


Abbildung A-2 Zwischenzustand Objekt A;
Wandungsstärken von Gefäß A, dokumentiert nach Lösung der früheren
Klebungen.

Wandungsstärken von Gefäß **B** (Kelch) in mm.



Abbildung A-3 Zwischenzustand Objekt **B** (Kelch);
Wandungsstärken von Gefäß **B** (Kelch), dokumentiert nach Lösung der
früheren Klebungen.

Wandungsstärken von Gefäß **B** (Stiel) in mm.



Abbildung A-4 Zwischenzustand Objekt **B** (Stiel);
Wandungsstärken von Gefäß **B** (Stiel), dokumentiert nach Lösung der früheren Klebungen.

Anhang 4 Brechungsindexberechnungen (zu Kap. 3.1.5)

Berechnung des Grenzwinkels zur Totalreflexion bezüglich der Grenzfläche Glas-Klebstoff nach dem folgenden Strahlengang:

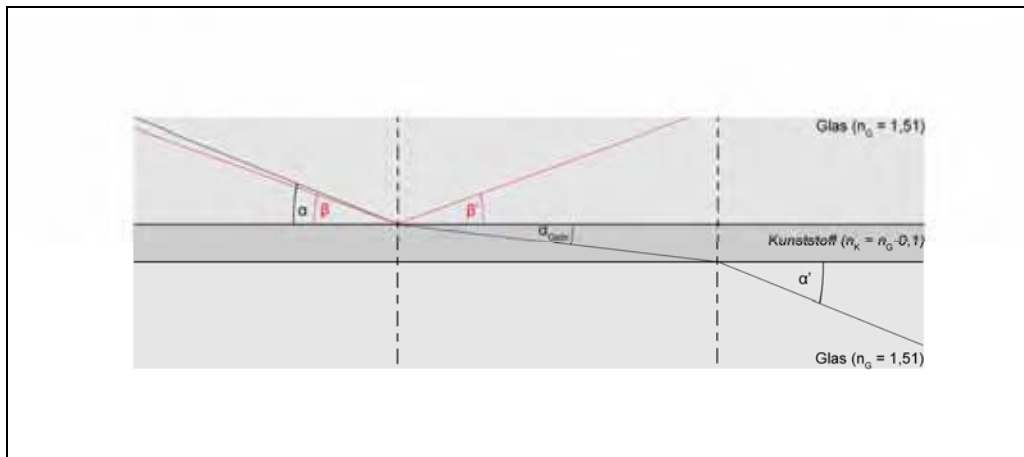


Abbildung A-5 Idealisiertes Modell des Strahlenganges an einer Glas-Glas-Klebung.

Laut Brechungsgesetz gilt:
$$\frac{\sin(90^\circ - \alpha)}{\sin(90^\circ - \alpha_{\text{Gebr}})} = \frac{n_{\text{Klebstoff}}}{n_{\text{Glas}}}$$

Für den Grenzwinkel zur Totalreflexion gilt: $90^\circ - \alpha_{\text{Gebr}} = 90^\circ$, woraus folgt:

$\sin(90^\circ - \alpha_{\text{Gebr}}) = 1$, nach Einsetzen und einer Umstellung erhält man:

$$\sin(90^\circ - \alpha) = \frac{1 \cdot n_{\text{Klebstoff}}}{n_{\text{Glas}}}$$

Der Grenzwinkel bezüglich der Grenzfläche ergibt sich aus der Rückrechnung des Sinuswertes $\arcsin(90^\circ - \alpha)$.

ausgewählte berechnete Werte

Brechungsindexdifferenz	relativer Brechungsindex bezüglich eines Brechnugsindexes für Glas von 1,51	Grenzwinkel für Totalreflexion über der Grenzflächenebene	Abstand über der Grenzflächenebene bei 1m Sichtabstand in cm
0,1	0,9338	20,9689	38,3241
0,09	0,9404	19,8816	36,1632
0,08	0,9470	18,7340	33,9143
0,07	0,9536	17,5142	31,5571
0,06	0,9603	16,2059	29,0639
0,05	0,9669	14,7856	26,3943
0,04	0,9735	13,2173	23,4866
0,03	0,9801	11,4401	20,2365
0,02	0,9868	9,3357	16,4395
0,01	0,9934	6,5976	11,5662
0,009	0,9940	6,2587	10,9672
0,008	0,9947	5,9005	10,3348
0,007	0,9954	5,5191	9,6625
0,006	0,9960	5,1094	8,9413
0,005	0,9967	4,6640	8,1582
0,004	0,9974	4,1713	7,2932
0,003	0,9980	3,6123	6,3130
0,002	0,9987	2,9493	5,1520
0,001	0,9993	2,0853	3,6412

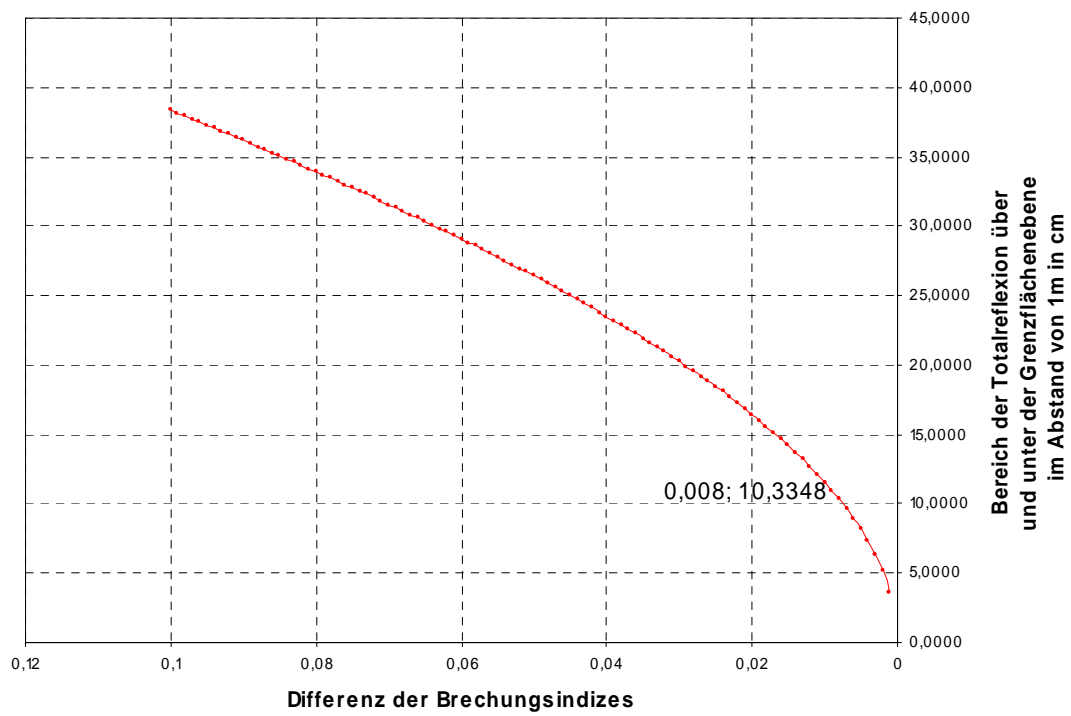
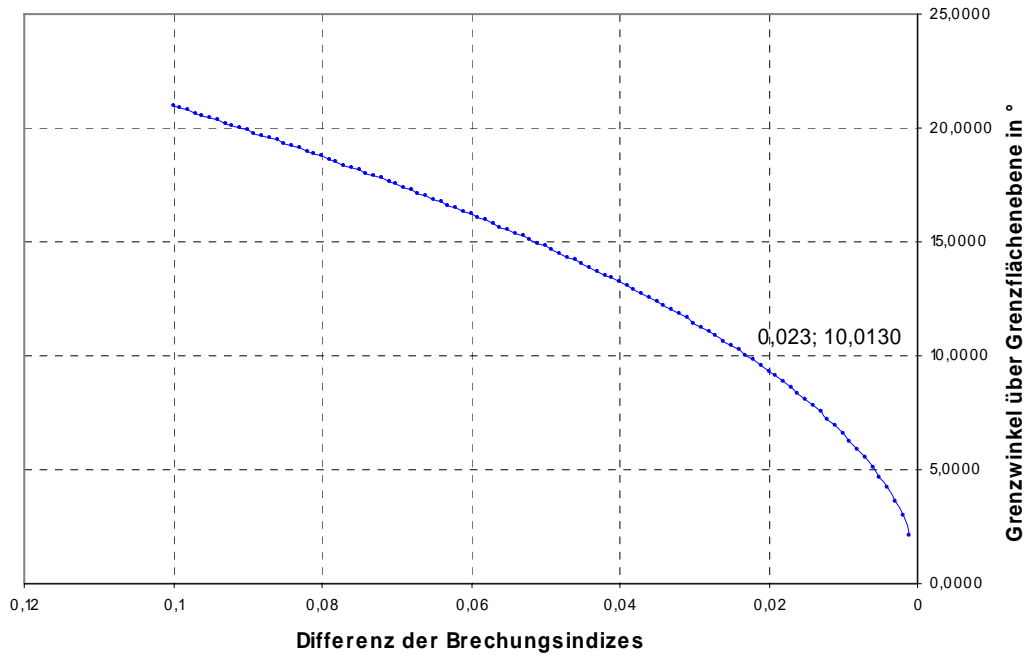
Tabelle A-1 Ausgewählte Werte von Grenzwinkeln und Abständen über und unter der Grenzflächenebene in Abhängigkeit von der Brechungsindexdifferenz.

Nächste Seite:

Umsetzung der oben berechneten Werte in einem Diagramm der Grenzwinkel zur Totalreflexion bezüglich der Grenzfläche bzw. der Abstände des einfallenden Strahles von der Grenzflächenebene in 1 m Entfernung jeweils in Abhängigkeit von der Differenz der Brechungsindizes.

Diagramm A-1 Darstellung der Werte für die Grenzwinkel zur Totalreflexion bezüglich der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Differenz der Brechungsindizes.

Diagramm A-2 Darstellung der Werte für die Abstände des einfallenden Strahles von der Grenzflächenebene in 1 m Entfernung bezüglich der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Differenz der Brechungsindizes.

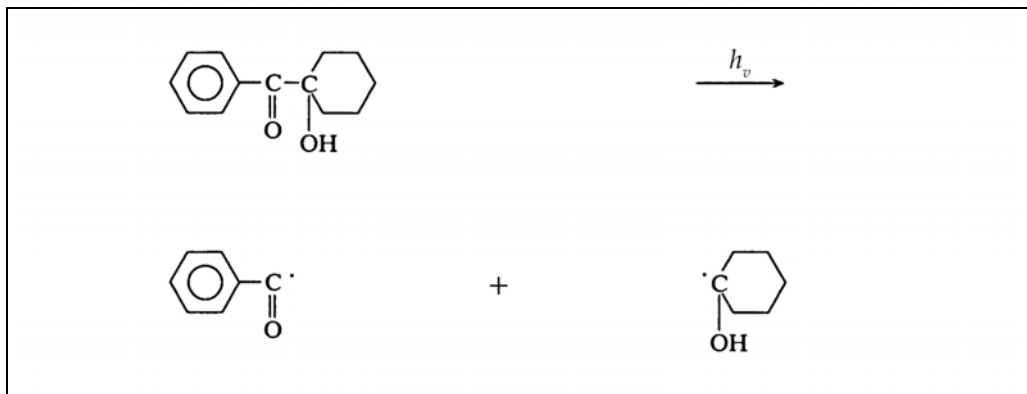


Anhang 5 Eigenschaften der Initiatoren (zu Kap. 5.2.5)

Reaktionsgleichungen der primären Zerfallsreaktionen der verwendeten Photoinitiatoren

Irgacure[®] 184

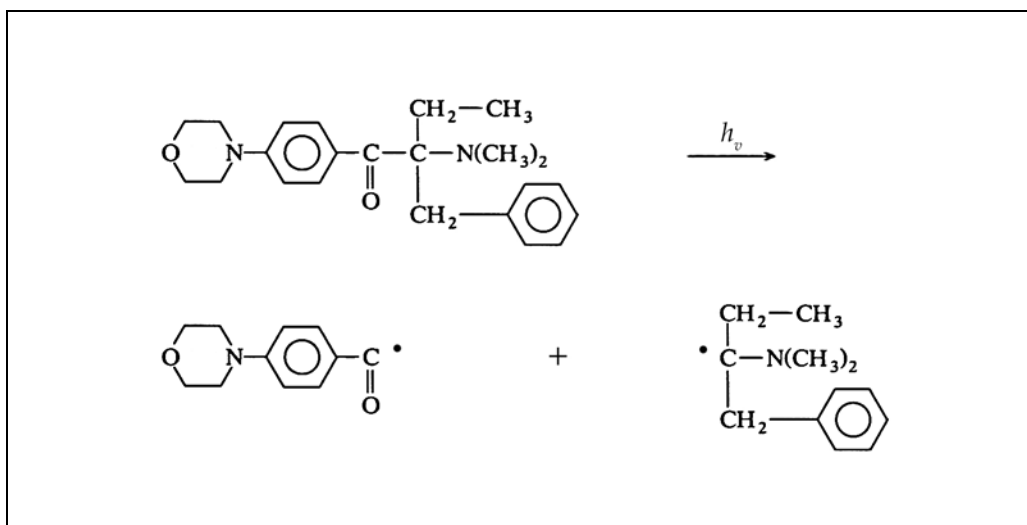
- Initiatormolekül: 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton



Gleichung A-1 Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 184.

Irgacure[®] 396

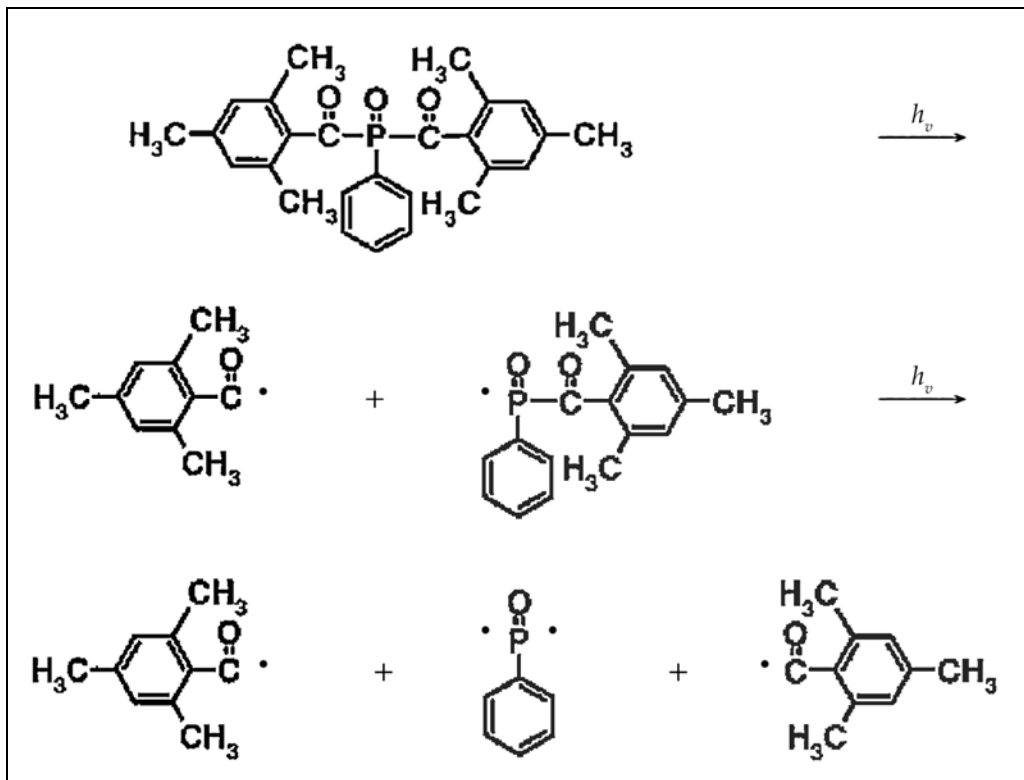
- Initiatormolekül: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1



Gleichung A-2 Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 369.

Irgacure® 819

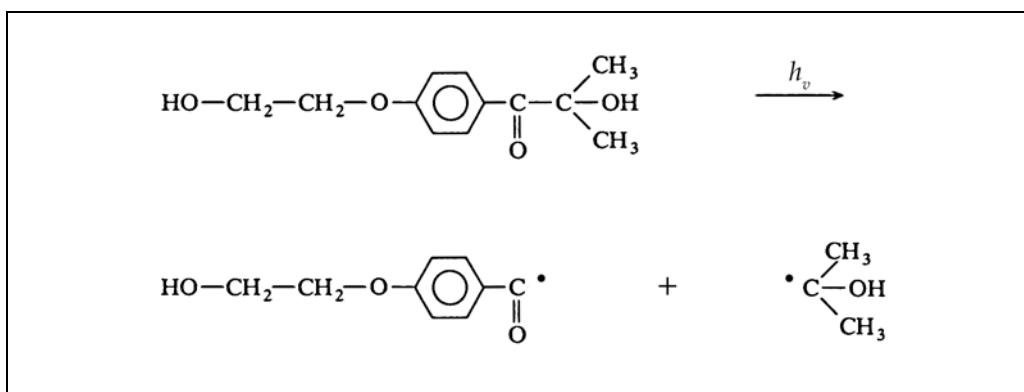
- Initiatormolekül: Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid



Gleichung A-3 Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 819.

Irgacure® 2595

- Initiatormolekül: 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on




Gleichung A-4 Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 2595.

Technische Merkblätter der verwendeten Photoinitiatoren.

Irgacure® 184 – technisches Merkblatt

Ciba Specialty Chemicals
Additives
 Imaging and Coating Additives



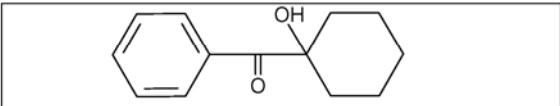
Ciba

Ciba® IRGACURE® 184
Photoinitiator

General

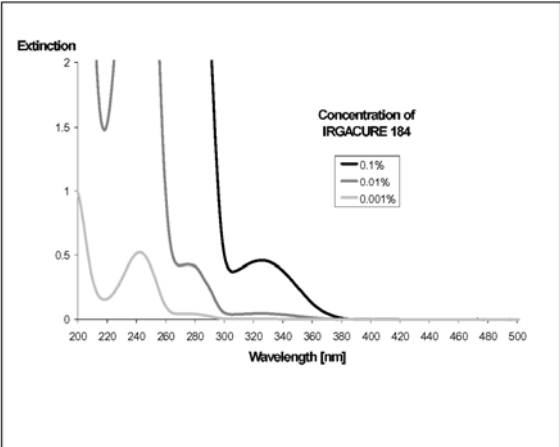
IRGACURE 184 is a highly efficient non-yellowing photoinitiator which is used to initiate the photopolymerisation of chemically unsaturated prepolymers - e.g. acrylates - in combination with mono- or multifunctional vinyl monomers.

Chemical Structure



1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone
 Molecular weight: 204.3 CAS No. 947-19-3

Absorption Spectrum
(% in Acetonitrile)



Physical Properties
(typical values)

Appearance: white to off-white crystalline powder

Melting point: 45-49°C

Solubility at 20°C (g/100 g solution):

acetone	> 50
butylacetate	> 50
methanol	> 50
toluene	> 50
hexanedioldiacrylate (HDDA)	> 50
oligomeric triacrylate	~ 40
trimethylolpropanetrisacrylate (TMPTA)	43
tripropylene glycoldiacrylate (TPGDA)	43

Edition: 28.07.99, Basle

© 1999 Ciba Specialty Chemicals Inc.

Page 1 of 2

Ciba® IRGACURE® 184 Photoinitiator



Application

IRGACURE 184 may be used after adequate testing for applications such as UV curable clear coatings based on acrylates for paper, metal and plastic materials.

IRGACURE 184 is especially recommended when UV coatings are required to exhibit only minimal yellowing even after prolonged exposure to sunlight.

Yellowing of urethane acrylate systems for outdoor applications, directly exposed to sunlight may be further reduced by adding Ciba Specialty Chemicals' hindered amine light stabilizer TINUVIN® 292.

Recommended concentrations

film thickness	5 - 20 µm	2 - 4 % IRGACURE 184
film thickness	20 - 200 µm	1 - 3 % IRGACURE 184

Safety and Handling

IRGACURE 184 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Safety Data Sheet.

Trademark

IRGACURE is a registered trademark.

Important Notice

IMPORTANT: The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.

Irgacure® 369 – technisches Merkblatt

Ciba Specialty Chemicals
Additives
 Imaging and Coating Additives

Ciba



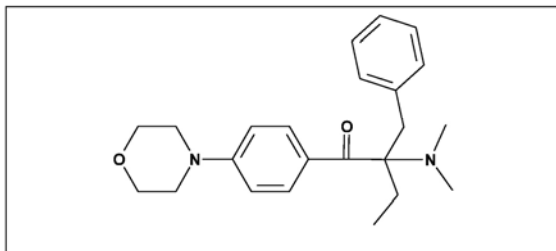
Ciba® IRGACURE® 369 Photoinitiator

General

IRGACURE 369 is a highly efficient UV curing agent which is used to initiate the photopolymerisation of chemically prepolymers - e.g. acrylates - in combination with mono- or multifunctional monomers.

IRGACURE 369 is especially suitable for pigmented UV curable systems, photoresists and printing plates.

Chemical Structure

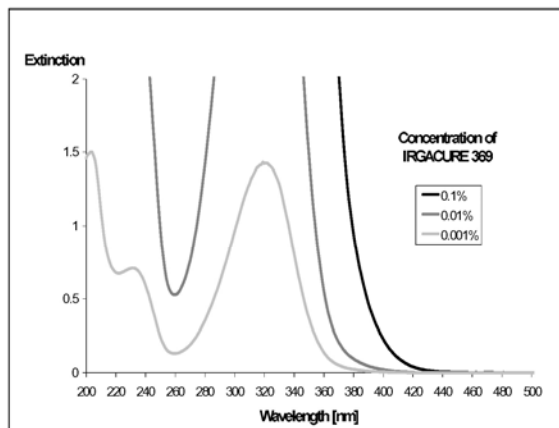


2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1

Molecular weight: 366.5

CAS No. 119313-12-1

Absorption Spectrum (% in Acetonitrile)



Physical Properties

Appearance:

slightly yellow powder

Ciba® IRGACURE® 369
Photoinitiator


Ciba

(typical values)

Melting point: 110-114°C

Solubility at 20°C (g/100 g solution):

acetone	17
butyacetate	11
toluene	27
hexanedioldiacrylate (HDDA)	5

Application

IRGACURE 369 may be used after adequate testing alone or in combination with suitable coinitiators, such as IRGACURE 184 and IRGACURE 651, for UV curable inks and varnishes for applications on paper, metal and plastic materials. Its high absorptivity makes it especially suitable for UV curable inks.

Applications in the graphic arts (e.g. offset and screen inks, printing plates, etc.) and in the electronics industry (e.g. photoresists, solder masks, etc.) may also be of interest.

The amount of IRGACURE 369 required for optimum performance should be determined in trials covering a concentration range.

Recommended concentrations :

offset inks	2 - 4 % IRGACURE 369
screen inks	2 - 4 % IRGACURE 369 + 1 - 3 % IRGACURE 184
pigmented coatings	1 - 4 % IRGACURE 369
photopolymers for imaging applications	0.5 - 5 % IRGACURE 369

Safety and Handling

IRGACURE 369 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Safety Data Sheet.

IRGACURE 369 is sensitive to visible light and any exposure to sunlight should be avoided. Opened packaging should be closed after use to protect the product against light.

Trademark

IRGACURE is a registered trademark.

Important Notice

IMPORTANT: The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s).

Ciba® IRGACURE® 369
Photoinitiator



Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.

Irgacure® 819 – technisches Merkblatt

Ciba Specialty Chemicals
Additives
 Imaging and Coating Additives

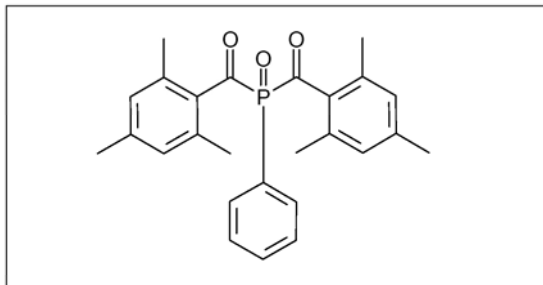


Ciba® IRGACURE® 819 Photoinitiator

General

IRGACURE 819 is a versatile photoinitiator for radical polymerisation of unsaturated resins upon UV light exposure. It is especially suited for white pigmented formulations, the curing of glass fiber reinforced polyester/styrene systems and for clearcoats for outdoor use in combinations with light stabilizers. Thick section curing is also possible with this photoinitiator.

Chemical Structure

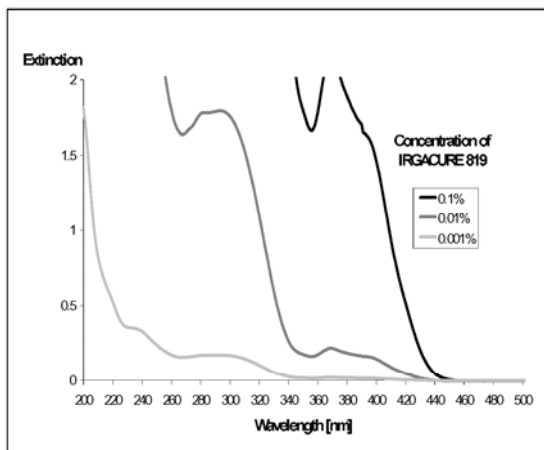


Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide

Molecular weight: 418.5

CAS No. 162881-26-7

Absorption Spectrum (% in Acetonitrile)



Physical Properties

Appearance: yellow powder

Ciba® IRGACURE® 819 Photoinitiator



(typical values)

Melting Point: 127-133 °C

Solubility at 20°C (g/100 g solution) :

acetone	14
butylacetate	6
methanol	3
toluene	22
hexanedioldiacrylate (HDDA)	9
oligomeric acrylate	3

Applications

IRGACURE 819 may be used, after adequate testing, in UV curable formulations for clear and for pigmented coatings on wood, metal, plastic, paper and optical fibers as well as for printing inks and prepregs. For patent reasons, however, the use of this product is not allowed in dental applications.

IRGACURE 819 exhibits at low concentrations an outstanding curing performance in highly opaque white and colored furniture coatings or screen inks containing rutile titanium dioxide or colored pigments and affords minimum yellowing after exposure to sufficient amounts of UV radiation. Additionally the outstanding absorption properties of IRGACURE 819 allow curing of thick sections.

IRGACURE 819 can be used in combination with other photoinitiators such as IRGACURE 184 or IRGACURE 651. With the latter it is especially suited to cure polyester/styrene resins as used for glass reinforced materials.

Due to its photosensitivity at longer wavelengths, IRGACURE 819 can easily be used in combinations with UV absorbers, e.g. TINUVIN® 400. It is therefore ideally suited for use in weather-resistant UV curable coatings.

The amount of IRGACURE 819 required for optimum performance should be determined in trials covering a concentration range.

Recommended concentrations :

Clear acrylate & UPES/styrene coatings :	0.1 - 0.2 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 184
White acrylate & UPES/styrene furniture coatings :	0.5 - 1.0 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 184
Colored acrylate formulations:	0.5 - 1.0 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 651
White screen printing inks :	0.5 - 1.5 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 184
Glass reinforced UPES/styrene prepregs :	0.2 - 0.4 % IRGACURE 819

Safety and Handling

IRGACURE 819 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Safety Data Sheet.

IRGACURE 819 is sensitive to visible light and any exposure to

Ciba® IRGACURE® 819
Photoinitiator



sunlight should be avoided. Opened drums should be closed after use to protect the product against light.

Trademark

IRGACURE is a registered trademark.

Important Notice

IMPORTANT:The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.

Irgacure® 2959 – technisches Merkblatt

Ciba Specialty Chemicals
Additives
 Imaging and Coating Additives



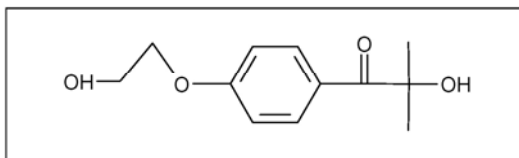
Ciba

Ciba® IRGACURE® 2959 Photoinitiator

General

IRGACURE 2959 is a highly efficient non-yellowing radical photoinitiator for the UV curing of systems comprising of unsaturated monomers and prepolymers. It is especially suited where low odor is required and for use in water-borne systems based on acrylate or unsaturated polyester resins. The active hydroxy group can be reacted with suitable functionalized unsaturated resins.

Chemical Structure

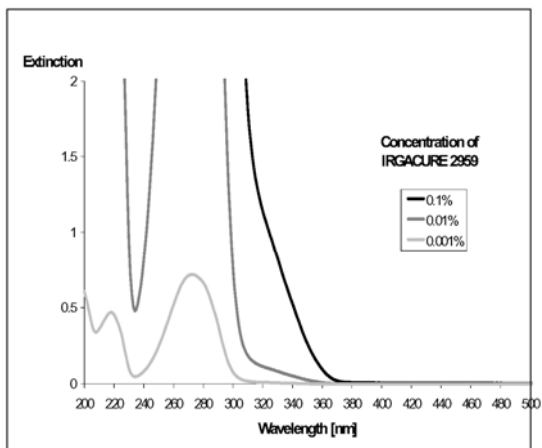


1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one

Molecular weight: 224.3

CAS No. 106797-53-9

Absorption Spectrum (% in Acetonitrile)



Ciba® IRGACURE® 2959
Photoinitiator

Physical Properties
 (typical values)

<u>Appearance:</u>	off-white powder
<u>Odor:</u>	only very slight odor
<u>Melting point:</u>	86.5 - 89.5°C
<u>Flash point:</u>	>100°C
<u>Solubility at 20°C (g/100 g solution):</u>	
acetone	15
butylacetate	3
ethylacetate	5
ethanol	10
methanol	> 50
toluene	< 1
hexanedioldiacrylate (HDDA)	< 1
trimethylolpropanetriacrylate (TPPTA)	< 1
water	~ 1

Application

IRGACURE 2959 may be used after adequate testing in UV curable formulations on substrates like wood, metal, plastic and paper. The hydroxy functional group enhances the compatibility of IRGACURE 2959 in water-borne coating formulations.

IRGACURE 2959 demonstrates low volatility and low odor as a pure substance as well as in cured films, compared to other commercially available photoinitiators.

A further important feature of IRGACURE 2959 is the potential to react the hydroxy functional group to form a grafted photoinitiator onto a resin backbone, resulting in system with minimum extractability of the photoinitiator.

Due to its unique secondary properties IRGACURE 2959 is especially recommended when high temperatures and air circulation are required for water evaporation prior to UV curing of the coating and for formulations where minimum residual odor is required, e.g. in printing onto food packaging.

The amount of IRGACURE 2959 required for optimum performance should be determined in trials covering a concentration range.

Recommended concentrations :
 (concentrations are based on resin weight)

2 - 5 % **IRGACURE 2959**

**Ciba® IRGACURE® 2959
Photoinitiator****Safety and Handling**

IRGACURE 2959 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Safety Data Sheet.

IRGACURE 2959 is sensitive to visible light and any exposure to sunlight should be avoided. Opened packaging should be closed after use to protect the product against light.

Food Contact Application

IRGACURE 2959 is approved in USA for use in indirect food contact applications. For detailed information refer to our Positive List or contact your local sales office.

Trademark

IRGACURE is a registered trademark.

Important Notice

IMPORTANT: The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.

Anhang 6 Beobachtungen im Versuch 1 (zu Kap. 5.3)

Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe (Versuch 1)

Probelösungen Versuch 1 (Kap. 5.3.1)

Lösung	Initiatoranteil	Initiator	Monomer
A-MMA	3 %	Irgacure® 184	Methylmethacrylat
A-EMA	3 %	Irgacure® 184	Ethylmethacrylat
B-MMA	3 %	Irgacure® 369	Methylmethacrylat
B-EMA	3 %	Irgacure® 369	Ethylmethacrylat
C-MMA	0,2 % / 2 %	Irgacure® 819 / Irgacure® 184	Methylmethacrylat
C-EMA	0,2 % / 2 %	Irgacure® 819 / Irgacure® 184	Ethylmethacrylat
D-MMA	1 %	Irgacure® 819	Methylmethacrylat
D-EMA	1 %	Irgacure® 819	Ethylmethacrylat
E-MMA	4 %	Irgacure® 2959	Methylmethacrylat
E-EMA	4 %	Irgacure® 2959	Ethylmethacrylat
F-MMA	2 %	Dibenzoylperoxid	Methylmethacrylat
F-EMA	2 %	Dibenzoylperoxid	Ethylmethacrylat
G-MMA	-	-	Methylmethacrylat
G-EMA	-	-	Ethylmethacrylat

Tabelle A-2 Übersicht über die Probelösungen im Versuch 1 (Kap. 5.3) – Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe.

Bewertungsmaßstäbe zu Versuch 1 (Kap. 5.3.4)

	0	1	2	3	4	5	6
Filmbildung	flüssig	schmierig	gelartig	feste Tröpfchen	größere zusammenhängende Bereiche	bis auf wenige Fehler geschlossener Film	geschlossener Film
Haftung	keine Haftung	→	→	teilweise Haftung	→	→	durchgehende Haftung
Härte	flüssig	→	→	mit dem Daumen ritzbar	→	mit dem Skalpell ritzbar	nicht mit Skalpell ritzbar
Porigkeit	dichte große Poren	vereinzelte große Poren	dichte kleine Poren	vereinzelte kleine Poren	dichte mikroskopische Poren	vereinzelte mikroskopische Poren	keine Poren
Einschlüsse	analog zur Porigkeit						
Oberflächenklebrigkeit	Haftung am Finger	←	←	leichter Fingerdruck hinterlässt Abdruck	←	←	trocken

Tabelle A-3 Übersicht über die Bewertungskriterien zur Beobachtung von Versuch 1 (Kap. 5.3) – Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe.

Mit einem Pfeil gekennzeichnete Felder bilden Zwischenwerte, deren Festlegung in subjektiver Beurteilung durch den Bearbeiter erfolgte. Die Richtung des Pfeils verdeutlicht die Zunahme der betrachteten Größe.

Beobachtungen Versuch 1 (Kap. 5.3.4)

Wellenlänge in nm	Lösung	Filmbildung	Haftung	Härte	Porigkeit	Einschlüsse	Oberflächenklebrigkeit	Farbe
254	A-MMA	0	-	-	-	-	-	klar
254	A-EMA	0	-	-	-	-	-	klar
366	A-MMA	0	-	-	-	-	-	klar
366	A-EMA	0	-	-	-	-	-	klar
254/366	A-MMA	1	-	-	-	-	-	klar
254/366	A-EMA	1	-	-	-	-	-	klar
254	B-MMA	6	6	3	3		2	blass-gelb
254	B-EMA	6	6	3	3		2	blass-gelb
366	B-MMA	6	6	3	2-3		3	gelb
366	B-EMA	6	6	5	2		5	gelb
254/366	B-MMA	5	6	3	2-3		3	gelb
254/366	B-EMA	5	6	4	2		6	gelb
254	C-MMA	0	-	-	-	-	-	klar
254	C-EMA	0	-	-	-	-	-	klar
366	C-MMA	0	-	-	-	-	-	klar
366	C-EMA	0	-	-	-	-	-	klar
254/366	C-MMA	0	-	-	-	-	-	klar
254/366	C-EMA	0	-	-	-	-	-	klar
254	D-MMA	5	6	3	3		1	klar
254	D-EMA	5	6	3	5		1	klar
366	D-MMA	5	6	2	3		1	klar
366	D-EMA	5	6	1	5		3	klar
254/366	D-MMA	5	6	2	5		2	klar
254/366	D-EMA	5	6	1	5		3	klar
254	E-MMA	1	2	-	-	6	1	milchig-trüb
254	E-EMA	1	2	-	-	6	1	milchig-trüb
366	E-MMA	1	2	-	-	6	1	milchig-trüb
366	E-EMA	1	2	-	-	6	1	milchig-trüb
254/366	E-MMA	1	2	-	-	6	1	milchig-trüb
254/366	E-EMA	1	2	-	-	6	1	milchig-trüb
254	F-MMA	0	-	-	-	-	-	milchig-trüb
254	F-EMA	0	-	-	-	-	-	milchig-trüb
366	F-MMA	0	-	-	-	-	-	milchig-trüb
366	F-EMA	0	-	-	-	-	-	milchig-trüb
254/366	F-MMA	0	-	-	-	-	-	milchig-trüb
254/366	F-EMA	0	-	-	-	-	-	milchig-trüb

 beste Ergebnisse im Test

Tabelle A-4 Beobachtungen im Screening der Initiatorsysteme (Versuch 1, Kap. 5.3)

Anhang 7 Probelösungen und Messergebnisse zu Versuch 2 (zu Kap. 5.4)

Untersuchungen zur optimalen Initiatorkonzentration und Bestrahlung
(Versuch 2)

Probelösungen Versuch 2 (Kap. 5.4.1)

Bezeichnung	Konzentration Irgacure® 819	Strahlungsquelle
MMA	–	–
MMA 0,2% 254	0,2 %	PhilipsTUV-Lampe (11W) $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ (Daten siehe 5.3.6)
MMA 0,2% 366	0,2 %	UV-Handlampe (4W) $\lambda_{\max}=366\text{nm}$ (Daten siehe 5.3.6)
MMA 0,6% 254	0,6 %	PhilipsTUV-Lampe (11W) $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ (Daten siehe 5.3.6)
MMA 0,6% 366	0,6 %	UV-Handlampe (4W) $\lambda_{\max}=366\text{nm}$ (Daten siehe 5.3.6)
MMA 1,0% 254	1,0 %	PhilipsTUV-Lampe (11W) $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ (Daten siehe 5.3.6)
MMA 1,0% 366	1,0 %	UV-Handlampe (4W) $\lambda_{\max}=366\text{nm}$ (Daten siehe 5.3.6)

Tabelle A-5 Zusammensetzung der Probelösungen im Versuch 2 (Kap. 5.4.1)

Messwerte Versuch 2 (Kap. 5.4.4) – Netto in Gramm (g)

Zeit	MMA	MMA 0,2% 254	MMA 0,2% 366	MMA 0,6% 254	MMA 0,6% 366	MMA 1,0% 254	MMA 1,0% 366
vor Licht	–	0,0070	0,0040	0,0060	0,0050	0,0045	0,0080
0 min	0,0128	0,0070	0,0040	0,0060	0,0050	0,0045	0,0080
1 min	0,0082	0,0023	0,0040	0,0022	0,0050	0,0016	0,0080
2 min	0,0059	0,0021	0,0040	0,0022	0,0050	0,0016	0,0080
3 min	0,0042	0,0020	0,0040	0,0021	0,0050	0,0015	0,0080
4 min	0,0027	0,0019	0,0040	0,0020	0,0050	0,0015	0,0080
5 min	0,0018	0,0019	0,0007	0,0019	0,0018	0,0014	0,0015
6 min	0,0012	0,0018	0,0007	0,0019	0,0020	0,0014	0,0015
7 min	0,0008	0,0017	0,0007	0,0018	0,0020	0,0014	0,0014
8 min	0,0006	0,0017	0,0007	0,0018	0,0020	0,0013	0,0014
9 min	0,0005	0,0016	0,0007	0,0017	0,0020	0,0013	0,0014
10 min	0,0004	0,0016	0,0007	0,0017	0,0020	0,0013	0,0014
11 min	0,0003	0,0016	0,0007	0,0017	0,0019	0,0012	0,0013
12 min	0,0002	0,0015	0,0007	0,0016	0,0019	0,0012	0,0013
13 min	0,0001	0,0015	0,0007	0,0016	0,0019	0,0012	0,0013
14 min	0,0001	0,0015	0,0007	0,0016	0,0019	0,0012	0,0013
15 min	0,0001	0,0014	0,0007	0,0015	0,0018	0,0012	0,0013
16 min	0,0001	0,0014	0,0007	0,0015	0,0019	0,0012	0,0013
17 min	0,0001	0,0014	0,0007	0,0014	0,0018	0,0011	0,0013
18 min	0,0000	0,0014	0,0007	0,0015	0,0018	0,0011	0,0013
19 min	0,0000	0,0013	0,0007	0,0014	0,0018	0,0011	0,0013
20 min	0,0000	0,0013	0,0006	0,0014	0,0018	0,0011	0,0013
21 min	0,0000	0,0013	0,0006	0,0014	0,0018	0,0011	0,0013
22 min	0,0000	0,0012	0,0006	0,0014	0,0018	0,0011	0,0013
23 min	0,0000	0,0012	0,0006	0,0013	0,0018	0,0011	0,0013
24 min	0,0000	0,0012	0,0006	0,0013	0,0018	0,0011	0,0013
25 min	0,0000	0,0012	0,0006	0,0013	0,0018	0,0010	0,0013
26 min	0,0000	0,0012	0,0006	0,0013	0,0018	0,0010	0,0012
27 min	0,0000	0,0011	0,0006	0,0013	0,0018	0,0010	0,0012
28 min	0,0000	0,0011	0,0006	0,0012	0,0018	0,0010	0,0012
29 min	0,0000	0,0011	0,0006	0,0012	0,0018	0,0010	0,0012
30 min	0,0000	0,0011	0,0006	0,0012	0,0018	0,0010	0,0012
31 min	0,0000	0,0011	0,0006	0,0012	0,0018	0,0009	0,0012
32 min	0,0000	0,0010	0,0006	0,0012	0,0018	0,0009	0,0012
33 min	0,0000	0,0010	0,0006	0,0012	0,0018	0,0009	0,0012
34 min	0,0000	0,0010	0,0006	0,0012	0,0018	0,0009	0,0012
35 min	0,0000	0,0010	0,0006	0,0011	0,0017	0,0009	0,0012
36 min	0,0000	0,0010	0,0005	0,0011	0,0018	0,0009	0,0012
37 min	0,0000	0,0010	0,0005	0,0011	0,0017	0,0009	0,0012
38 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0011	0,0018	0,0009	0,0012
39 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0011	0,0017	0,0009	0,0012
40 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0010	0,0017	0,0009	0,0012
41 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0010	0,0018	0,0009	0,0012
42 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0011	0,0017	0,0009	0,0012
43 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0010	0,0018	0,0008	0,0012

Zeit	MMA	MMA 0,2% 254	MMA 0,2% 366	MMA 0,6% 254	MMA 0,6% 366	MMA 1,0% 254	MMA 1,0% 366
44 min	0,0000	0,0009	0,0005	0,0010	0,0017	0,0008	0,0012
45 min	0,0000	0,0008	0,0005	0,0010	0,0017	0,0008	0,0012
46 min	0,0000	0,0008	0,0005	0,0010	0,0017	0,0008	0,0012
47 min	0,0000	0,0008	0,0005	0,0010	0,0017	0,0008	0,0011
48 min	0,0000	0,0008	0,0005	0,0010	0,0017	0,0008	0,0012
49 min	0,0000	0,0008	0,0005	0,0009	0,0017	0,0008	0,0011
50 min	0,0000	0,0008	0,0004	0,0009	0,0017	0,0008	0,0011
51 min	0,0000	0,0008	0,0005	0,0009	0,0017	0,0008	0,0011
52 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0017	0,0008	0,0011
53 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0017	0,0008	0,0011
54 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0018	0,0008	0,0011
55 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0018	0,0008	0,0011
56 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0018	0,0008	0,0011
57 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
58 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
59 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
60 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
61 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
62 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
63 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0018	0,0008	0,0011
64 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0019	0,0008	0,0011
65 min	0,0000	0,0007	0,0004	0,0009	0,0018	0,0008	0,0011
66 min	0,0000	0,0007	0,0003	0,0009	0,0018	0,0008	0,0011

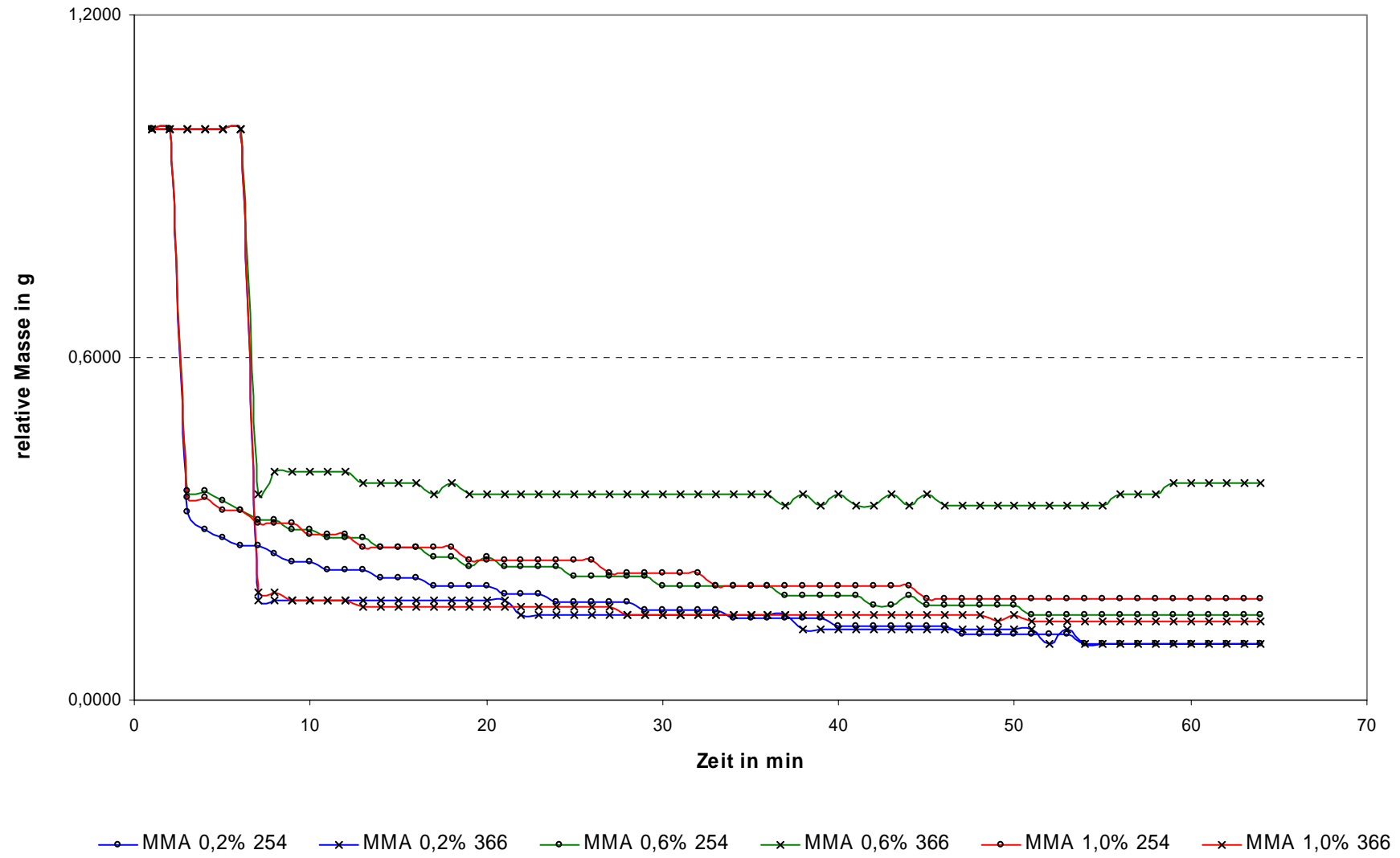
zur Diagrammerstellung ergänzte Werte

Tabelle A-6 Messwerte der Nettomassen – Versuch 2 (Kap. 5.4.4)

Nächste Seite:

Umsetzung der obigen Messwerte in einem Diagramm der relativen Masse bezüglich der Zeit. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messwerte auf die Ausgangsmasse=1 umgerechnet, weshalb das Diagramm den relativen Masseverlust wiedergibt.

Diagramm A-3 Darstellung des relativen Masseverlustes der Probeklebungen bezüglich der Zeit nach der Belichtung - Versuch 2 (Kap. 5.4.4)



Anhang 8 Bau der Bestrahlungskammer (zu Kap. 5.5)



Abbildung A-6
Bestrahlungskammer – offen

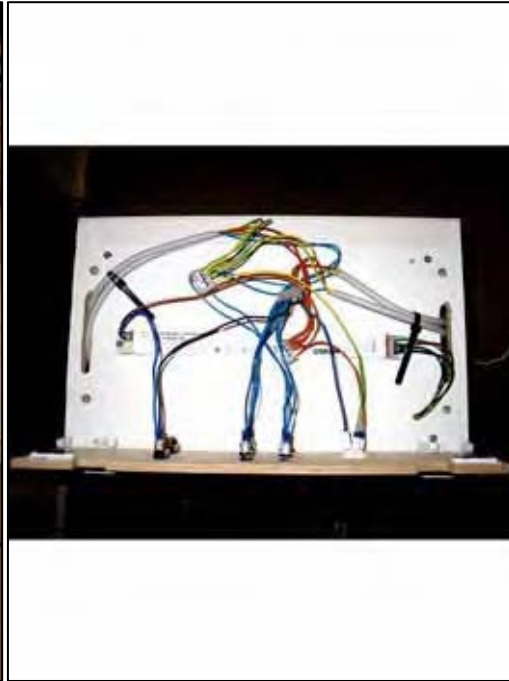


Abbildung A-7
Elektroinstallation der Bestrahlungskammer.



Abbildung A-8
Bestrahlungskammer – offen



Abbildung A-9
Bestrahlungskammer – geschlossen

Anhang 9 Spektren verwendeter Leuchtstoffröhren (zu Kap. 5.6)

Spektren einiger verwendeter Strahlungsquellen (Kap. 5.6.1)

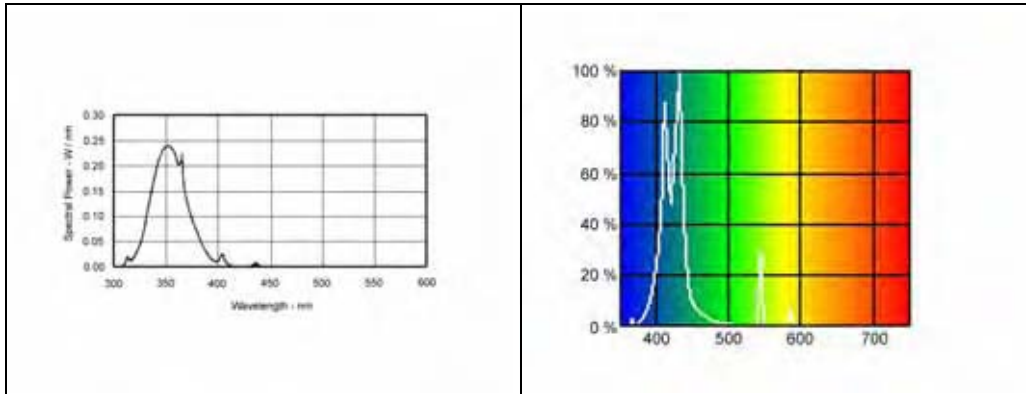


Abbildung A-10
Spektrum der Leuchtstoffröhre Sylvania®
Schwarzlicht BLB.

Abbildung A-11
Spektrum der Leuchtstoffröhre Sylvania®
Coralstar.

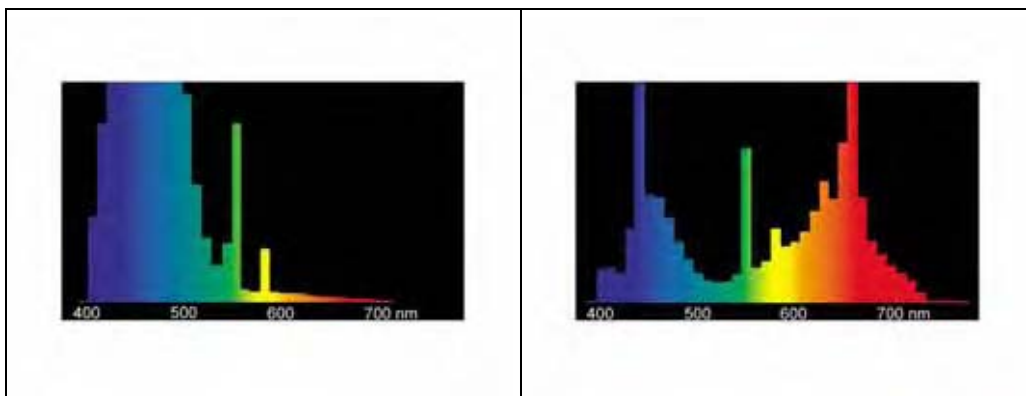


Abbildung A-12
Spektrum der Leuchtstoffröhre Osram®
BLUELIGHT (Osram-Lichtfarbe: 67).

Abbildung A-13
Spektrum der Leuchtstoffröhre Osram®
FLUORA (Osram-Lichtfarbe: 77).

Anhang 10 Beobachtungen im Versuch 3 (zu Kap. 5.6)

Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle (Versuch 3)

Bewertung der entstandenen Kunststoffe – PET-Reaktionsgefäße (Kap. 5.6.4)

Monomer	Konzentration	Licht	Aggregatzustand	Farbe
MMA	0,6 %	77	dickflüssig	farblos
MMA	1,2 %	77	sehr zäh, klebrig	milchig
MMA	2,4 %	77	fest, spröde	gelblich
EMA	0,6 %	77	zäh, kaum klebrig	milchig
EMA	1,2 %	77	weniger zäh und klebrig als MMA	milchig
EMA	2,4 %	77	fest, spröde	gelblich
MMA	0,6 %	25	zäh, klebrig (Fäden ziehend)	farblos
MMA	1,2 %	25	fest, noch etwas elastisch	klar
MMA	2,4 %	25	fest, spröde	gelb
EMA	0,6 %	25	zähflüssig, kaum klebrig	farblos
EMA	1,2 %	25	sehr zäh, klebrig	gelblich
EMA	2,4 %	25	fest, spröde	gelb
MMA	0,6 %	54	sehr zäh, klebrig	farblos
MMA	1,2 %	54	fest, noch etwas elastisch	leichter Gelbstich
MMA	2,4 %	54	fest, spröde	gelb
EMA	0,6 %	54	zäh, klebrig	farblos
EMA	1,2 %	54	fest, elastischer als MMA	leichter Gelbstich
EMA	2,4 %	54	fest, spröde	gelb
MMA	0,6 %	BLB	flüssig	farblos
MMA	1,2 %	BLB	gummiartig, klebrig	klar
MMA	2,4 %	BLB	fest, spröde	gelblich
EMA	0,6 %	BLB	flüssig	farblos
EMA	1,2 %	BLB	zäh, klebrig	klar
EMA	2,4 %	BLB	fest, spröde	gelblich
MMA	0,6 %	67	zäh, kaum klebrig	farblos
MMA	1,2 %	67	fest, etwas elastisch	klar
MMA	2,4 %	67	fest, spröde, splittert	klar
EMA	0,6 %	67	zäh, klebrig	farblos
EMA	1,2 %	67	fest, gummiartig	klar
EMA	2,4 %	67	fest, spröde	klar
MMA	0,6 %	coral	dickflüssig	farblos
MMA	1,2 %	coral	fest, noch etwas elastisch	klar
MMA	2,4 %	coral	fest, spröde, splittert	klar
EMA	0,6 %	coral	flüssig	farblos
EMA	1,2 %	coral	fest, gummiartig, Oberfläche leicht klebrig	klar
EMA	2,4 %	coral	fest, spröde	leichter Gelbstich

☐ beste Ergebnisse im Test

Tabelle A-7 Beobachtungen im Versuch 3 – Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle, Reaktion in PET-Reaktionsgefäßen (Kap. 5.6)

Versuch 3 – Reagenzgläser

Bewertung der entstandenen Kunststoffe – Reagenzgläser (Kap. 5.6.4)

Monomer	Konzentration	Licht	Aggregatzustand	Farbe
MMA	0,6 %	77	fest gummiartig, leicht klebrig	leicht gelblich
MMA	1,2 %	77	sehr zäh, kaum klebrig	gelblich
MMA	2,4 %	77	fest	gelb
EMA	0,6 %	77	fest gummiartig, kaum klebrig	leicht gelblich
EMA	1,2 %	77	fest	gelblich
EMA	2,4 %	77	fest	gelb
MMA	0,6 %	25	dickflüssig	klar
MMA	1,2 %	25	fast fest, Oberfläche einzudrücken	leicht gelblich
MMA	2,4 %	25	fest	gelblich
EMA	0,6 %	25	flüssig	klar
EMA	1,2 %	25	zähflüssig	leicht gelblich
EMA	2,4 %	25	fest, spröde	gelblich
MMA	0,6 %	54	flüssig	farblos
MMA	1,2 %	54	fest, spröde	klar
MMA	2,4 %	54	fest, spröde	gelb
EMA	0,6 %	54	flüssig	farblos
EMA	1,2 %	54	fest, haftet an Gefäßwand	klar
EMA	2,4 %	54	fest, noch elastisch	gelb
MMA	0,6 %	BLB	dünnflüssig	klar
MMA	1,2 %	BLB	dickflüssig	klar
MMA	2,4 %	BLB	fest, spröde	leicht gelblich
EMA	0,6 %	BLB	dünnflüssig	klar
EMA	1,2 %	BLB	zähflüssig	klar
EMA	2,4 %	BLB	fest, elastisch	leicht gelblich
MMA	0,6 %	67	dickflüssig	farblos
MMA	1,2 %	67	fest, elastisch, z. T. klebrige Fäden	klar
MMA	2,4 %	67	fest, spröde	leichter Gelbstich
EMA	0,6 %	67	flüssig	farblos
EMA	1,2 %	67	fest, gummiartig, Oberflächenklebrig	klar
EMA	2,4 %	67	fest, spröde	klar
MMA	0,6 %	coral	dickflüssig	farblos
MMA	1,2 %	coral	fest, oberflächenklebrig, in sich gesprungen	klar
MMA	2,4 %	coral	fest, spröde	klar
EMA	0,6 %	coral	flüssig	farblos
EMA	1,2 %	coral	fest, klebt an Glas an, bricht beim Abhebeln	klar
EMA	2,4 %	coral	fest, spröde, splittert	klar

beste Ergebnisse im Test

Tabelle A-8 Beobachtungen im Versuch 3 – Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle, Reaktion in Reagenzgläsern (Kap. 5.6)

Anhang 11 Messwerte zu Versuch 4 (zu Kap. 5.8)

Versuche zur Eignung als Klebstoff zur Glasklebung (Versuch 4)

Messwerte Versuch 4 (Kap. 5.8.4) – Bestimmung des Masseverlustes durch Monomer-/ Lösungsmittelverdunstung in Gramm (g)

	Ausgang	vor Be- lichtung	nach 30' Belich- tung	+5d	+7d	+12d	+14d
A1	9,4576	9,4608	9,4603	9,4595	9,4593	9,4594	9,4593
A2	9,3546	9,3603	9,3596	9,3588	9,3586	9,3586	9,3585
A3	9,4575	9,4653	9,4644	9,4623	9,4622	9,4621	9,4622
A4	9,6251	9,6303	9,6293	9,6274	9,6271	9,6272	9,6273
A5	9,7272	9,7332	9,7324	9,7300	9,7298	9,7298	9,7298
B1	9,3873	9,4020	9,3976	9,3942	9,3941	9,3939	9,3939
B2	9,3291	9,3333	9,3326	9,3316	9,3315	9,3313	9,3313
B3	9,3294	9,3354	9,3346	9,3333	9,3330	9,3328	9,3327
B4	9,3427	9,3485	9,3469	9,3466	9,3463	9,3463	9,3462
B5	9,5143	9,5191	9,5184	9,5168	9,5167	9,5167	9,5167
C1	9,3521	9,4061	9,3922	9,3883	9,3878	9,3876	9,3875
C2	9,6148	9,6390	9,6284	9,6263	9,6261	9,6261	9,6260
C3	9,6597	9,7009	9,6925	9,6891	9,6886	9,6885	9,6882
C4	9,3363	9,3740	9,3655	9,3634	9,3633	9,3630	9,3628
C5	9,3775	9,4083	9,4030	9,4005	9,4003	9,4001	9,4000
D1	9,4630	9,4705	9,4702	9,4702	9,4701	9,4701	9,4701
D2	9,4510	9,4579	9,4567	9,4567	9,4567	9,4567	9,4566
D3	9,4061	9,4134	9,4131	9,4131	9,4131	9,4131	9,4131
D4	9,3809	9,3889	9,3886	9,3887	9,3888	9,3888	9,3888
D5	9,4110	9,4192	9,4190	9,4190	9,4190	9,4190	9,4190
E1	9,5469	9,5543	9,5534	9,5536	9,5535	9,5534	9,5534
E2	9,5880	9,5968	9,5958	9,5958	9,5958	9,5957	9,5958
E3	9,5706	9,5787	9,5785	9,5785	9,5785	9,5785	9,5784
E4	9,5914	9,5990	9,5988	9,5988	9,5988	9,5988	9,5988
E5	9,5271	9,5349	9,5344	9,5343	9,5343	9,5343	9,5343
F1	9,5659	9,5743	9,5734	9,5733	9,5733	9,5732	9,5731
F2	9,3013	9,3075	9,3073	9,3071	9,3069	9,3068	9,3068

	Ausgang	vor Be- lichtung	nach 30' Belich- tung	+5d	+7d	+12d	+14d
F3	9,6151	9,6223	9,6221	9,6221	9,6219	9,6219	9,6219
F4	9,4660	9,4722	9,4721	9,4720	9,4718	9,4718	9,4716
F5	9,5954	9,6017	9,6015	9,6015	9,6013	9,6013	9,6012
G1	9,4330	9,4413	9,4409	9,4410	9,4409	9,4409	9,4408
G2	9,5742	9,5816	9,5813	9,5812	9,5812	9,5812	9,5811
G3	9,5985	9,6075	9,6070	9,6069	9,6070	9,6070	9,6069
G4	9,4645	9,4720	9,4720	9,4719	9,4719	9,4719	9,4719
G5	9,4018	9,4122	9,4114	9,4113	9,4113	9,4114	9,4113

- Messwerte der fehlgeschlagenen Versuche aus 5.5
- zur Durchschnittsberechnung ausgeschlossene Werte

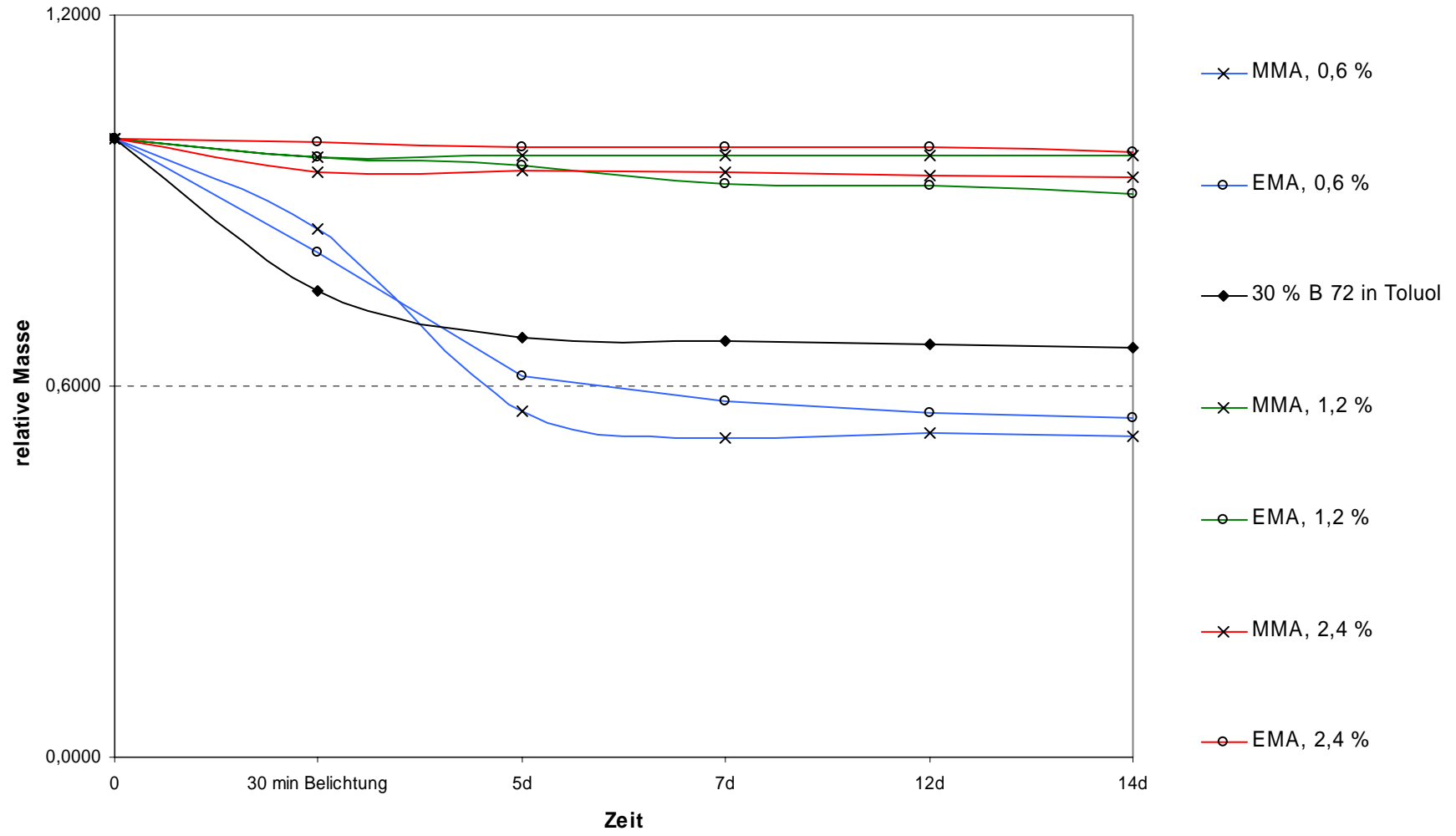
Tabelle A-9 Messwerte der Bruttomassen Versuch 4 (Kap. 5.8.4)

Die dem Diagramm zugrunde liegenden Werte wurden als Durchschnittswerte der jeweiligen Messreihen ermittelt. Durch die Verwendung von Mittelwerten können die Auswirkungen der Messfehler abgeschwächt werden. Dabei sind die markierten Werte nicht eingeflossen, da sie die jeweils größte Abweichung aufweisen.

Nächste Seite:

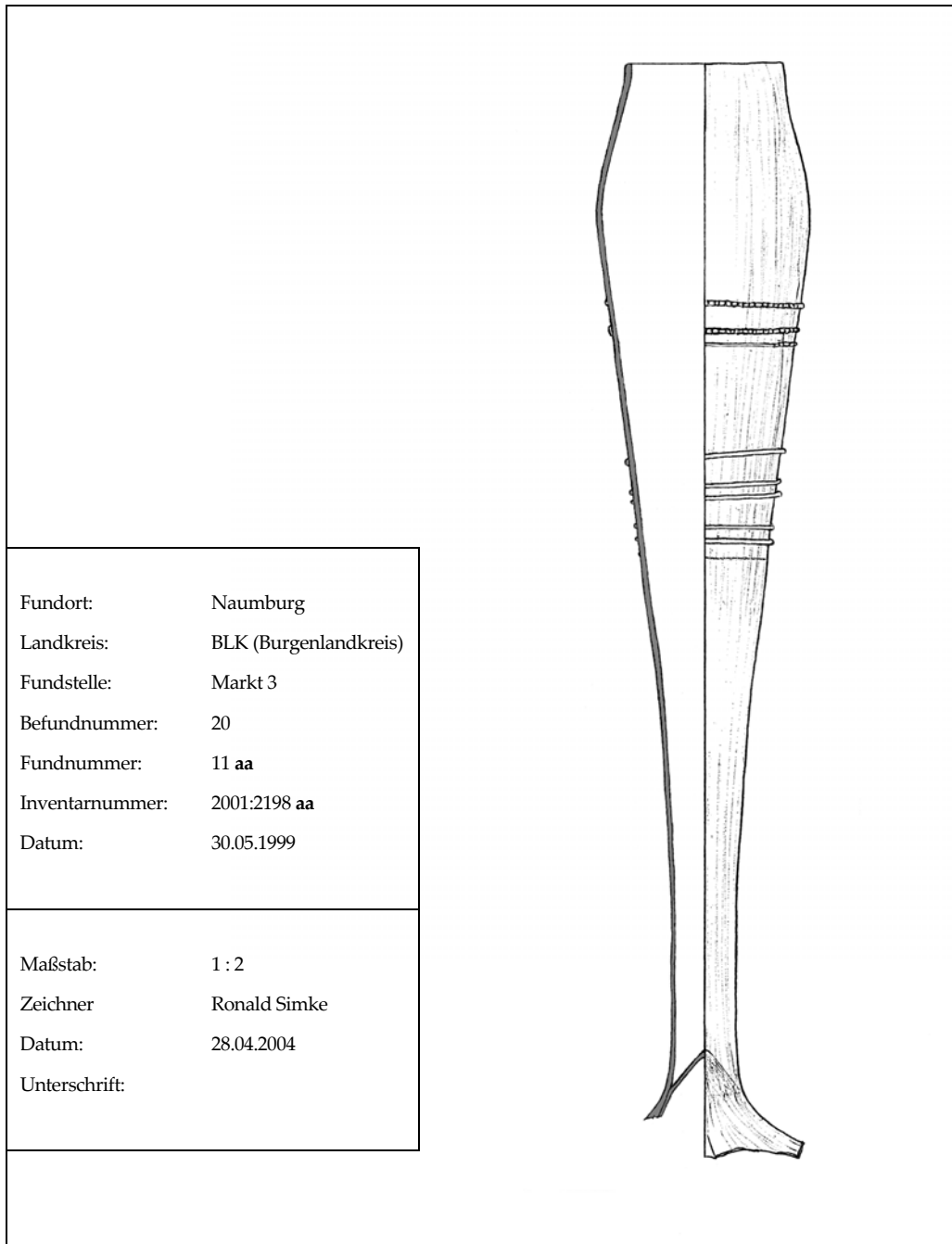
Darstellung des durchschnittlichen Masseverlustes durch Monomer-/ Lösungsmittelverdunstung bezüglich der Zeit. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messwerte auf die Ausgangsmasse=1 umgerechnet, weshalb das Diagramm den relativen Masseverlust wiedergibt.

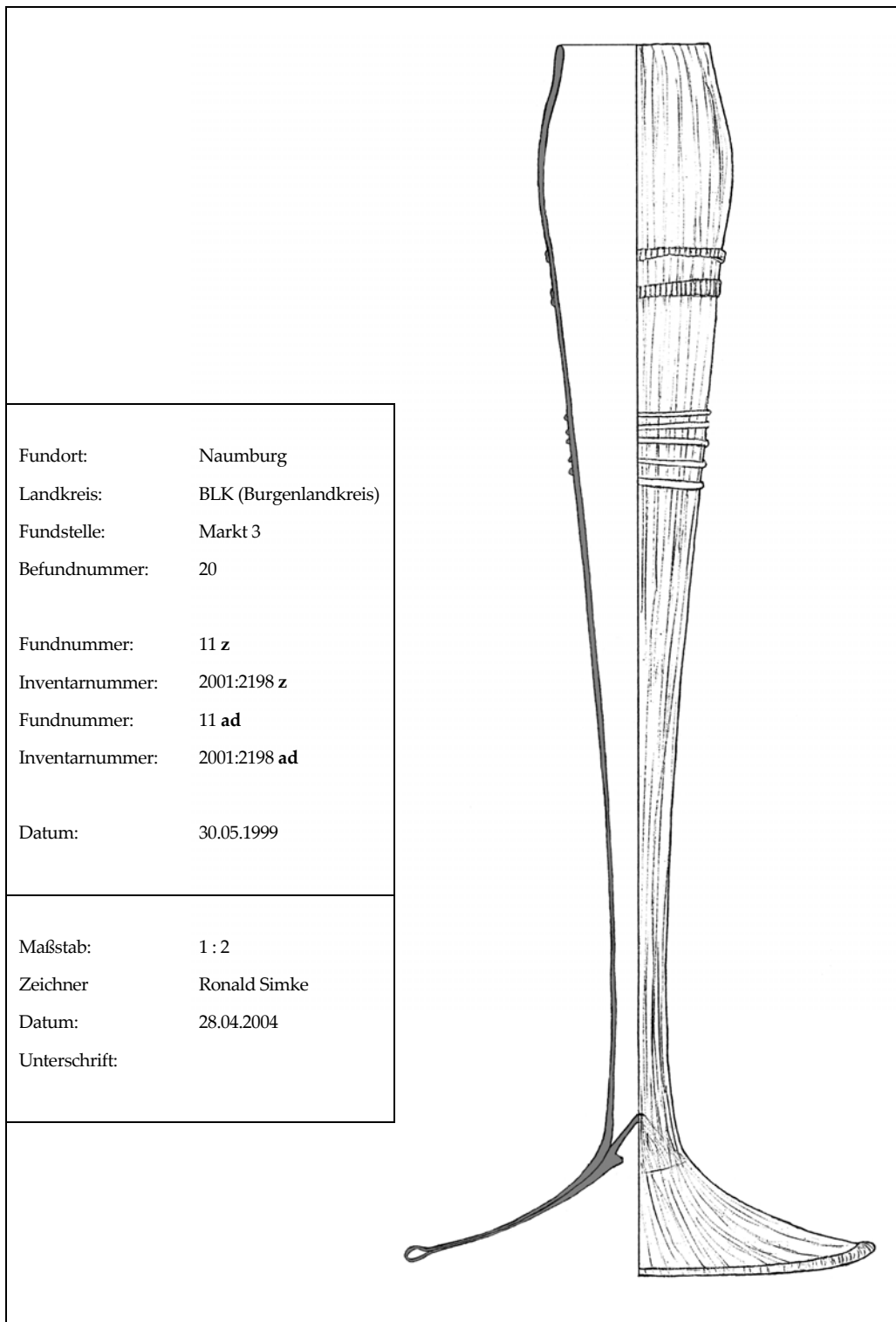
Diagramm A-4 Darstellung des relativen Masseverlustes der Probeklebung bezüglich der Zeit – Versuch 4 (Kap. 5.8.4)



Anhang 12 Archäologische Zeichnungen der Objekte (zu Kap. 6.5)

Die Originalzeichnungen im Maßstab 1:1 befinden sich im Besitz des Autors. Durch die Halbierung des Maßstabes wird die Aussagekraft der Zeichnungen in archäologischer Hinsicht nicht gemindert.





8 Literaturverzeichnis

ANDRÉ 1976: Jean-Michel André, Keramik und Glas. Kennen – Restaurieren – Pflegen, Fribourg 1976.

BECKER 1991: H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie, Berlin 1991.

BAUMGARTNER / KRUEGER 1988: Erwin Baumgartner, Ingeborg Krueger, Phönix aus Sand und Asche. Glas des Mittelalters, Ausstellungskatalog, München 1988.

CRONYN 1996: J.M. CRONYN, The Elements of Archaeological Conservation, London 1996.

DERSCHAU / UNGER 1998: Dorit von Derschau, Achim Unger, Epoxidharz-Restaurierungen. Zum Problem der Entfernung, in: *Restauro* 7, 1998, 486–493.

DE WITTE / HUGET / VAN DEN BROECK 1977: Eddy De Witte, Pierre Huget, Paul Van Den Broeck, A comparative study of three consolidation methods on limestone, in: *Studies in Conservation* 22, 1977, 190–196.

DIETLIKER et al. 1997: Kurt Dietliker, David Leppard, Martin Kunz, Iwo Gatlik, Urszula Kolczak, Piotr Rzadek, Günther Rist, Time Resolved ESR and CIDNP Spectroscopy. Two Versatile Tools for the Investigation of Photoinitiators, in: *The Spectrum* 10, 1997, 13–22, Internetpublikation saved from: www.bgsu.edu/departments/photochem/Winter1997Spectrum.pdf am 10.03.2004.

- DOWN 1986: Jane L. Down, The yellowing of epoxy resin adhesives: report on high-intensity light aging, in: *Studies in Conservation* 31, 1986, 159–170.
- DÜMIG / GEYER / SCHAUDEL 1978: W. Dümig, D. E. Schaudel, F. Geyer, Kleben von Glas mit Glas und anderen Werkstoffen, in: *Adhäsion* 3, 1978, 70–74, *Adhäsion* 4, 1978, 107–118, *Adhäsion* 5, 1978, 145–147, *Adhäsion* 8, 1978, 252–261, *Adhäsion* 9, 1978, 288–291.
- DUMITRACHE 1990: Marianne Dumitrache, Glasfunde des 13.–18. Jh. aus der Lübecker Innenstadt. Grabungen 1948–1973, in: *Glas- und Keramikfunde des späten Mittelalters und der frühen Neuzeit aus Lübeck*, hg. Günter P. Fehring, Bonn 1990 (*Lübecker Schriften zur Archäologie und Kulturgeschichte* 19), 7–161.
- ECKMANN 1986: Christian Eckmann, Ein UV-induziertes Epoxidharz zur Glasklebung, in: *Arbeitsblätter für Restauratoren* 2, 1986, 51–59.
- ELIAS 1990: Hans-Georg Elias, *Makromoleküle Band 1 – Grundlagen. Struktur – Synthese – Eigenschaften*, Basel 1990⁵.
- FIORENTINO / VLAD BORELLI 1975: P. Fiorentino, L. Vlad Borelli, A preliminary note on the use of adhesives and fillers in the restoration of ancient materials with special reference to glass, in: *Studies in Conservation* 20, 1975, 201–205.
- FONTAINE 1999: Chantal Fontaine, Conservation of glass at the Institut Royal du Patrimoine Artistique (Brussels). From the earthquake in Liege to the stained glass of Loppem, in: *The Conservation of Glass and Ceramics. Research, Practice and Training*, hg. Norman H. Tennent, London 1999, 199–207.

- FOUASSIER 1995: Jean-Pierre Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerisation, Photocuring. Fundamentals and Applications, München 1995.
- GÄRTNER, Internetveröffentlichung, Examensarbeit an der Uni Düsseldorf: Florian Gärtner, Fluoreszenzkollektoren und UV-Absorber aus PMMA, saved from: www.theochem.uni-duisburg.de/DC/material/exarbeiten/pmma/ am: 10.03.2003, Erstellungsdatum: verschlüsselt, keine Seitenzahlen.
- GRÖVER 1977: Ingeborg Gröver, Zur Restaurierung von Porzellan. Referat mit Diskussion, gehalten auf der 11. Arbeitstagung der ATM in Münster 1976, in: Arbeitsblätter für Restauratoren 2, 1977, 42–50.
- HABENICHT 1986: Gerd Habenicht, Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Berlin 1986.
- HÄGELE 2000: Jörg Hägele, Fragen und Probleme des Klebens von archäologischen Gläsern, Diplomarbeit FHTW Berlin 2000.
- HARTMANN 1994: Gerald Hartmann, Late-medieval Glass Manufacture in the Eichsfeld Region (Thuringia, Germany), in: Chemie der Erde 54, 1994, 103–128.
- HEINRICH 1983: Peter Heinrich, Ein neues Epoxidharz ohne Vergilbung, in: Arbeitsblätter für Restauratoren 1, 1983, 111–112.
- HENKES 1994: Harold E. Henkes, Glass without Gloss. Utility glass from five centuries excavated in the Low Countries 1300–1800, Ausstellungskatalog, Den Haag 1994.
- HINZ 1970: Wilhelm Hinz, Silikate. Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik Bd. 1, Die Silikate und ihre Untersuchungsmethoden, Berlin 1970.

- HORIE 1987: Charles Velson Horie, *Materials for Conservation*, London 1987.
- Index of Polymer Trade names 1992: Fachinformationszentrum Chemie GmbH Berlin, *Index of Polymer Trade Names*, Weinheim 1992².
- IŞIK-YÜRÜKSOY / GÜVEN 1997: Belma Işık-Yürüksoy, Olgun Güven, The polymerisation of Denizli Limestone by in situ polymerisation, in: *Studies in Conservation* 42, 1997, 55–60.
- KARSTEN 1992: Erich Karsten, *Lackrohstofftabellen*, Hannover 1992⁹.
- KAUTTER 1975: Theodor Kautter, Herstellung von Tafeln und Blöcken aus MMA durch Polymerisation in Substanz, in: *Polymethacrylate. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung*, hg. Richard Vieweg, München 1975 (*Kunststoff-Handbuch IX*), 15–22.
- KOTLÍK / IGNAS / ZELINGER 1980: Petr Kotlík, Jań Ignas, Jiří Zelinger, Some Ways of Polymerisation of Methyl Methacrylate in Sandstone, in: *Studies in Conservation* 25, 1980, 1–13.
- KOOB 1986: Stephen P. Koob, The use of Paraloid B 72 as an adhesive: Its application for archaeological ceramics and other materials, in: *Studies in Conservation* 31, 1986, 7–14.
- KÖSTERS / QUIS 1975: Bernhard Kösters, Peter Quis, Methacrylatharze, in: *Polymethacrylate. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung*, hg. Richard Vieweg, München 1975 (*Kunststoff-Handbuch IX*), 43–56.
- MÜHLETHALER 1970: B. Mühlethaler, Die Alterungsbeständigkeit von Kunststoffen, in: *Arbeitsblätter für Restauratoren* 2, 1970, 22–34.

LAPPE / MÖBUS 1984: Ulrich Lappe, Günter Möbes, Glashütten im Eichsfeld, in: Alt-Thüringen, hg. Rudol Feustel, Weimar 1984 (Jahresschrift des Museums für Ur- und Frühgeschichte Thüringens 20), 207–232.

MUNNIKENDAM 1967a: R. A. Munnikendam, Conservation of Waterlogged Wood using Radiation Polymerisation, in: Studies in Conservation 12, 1967, 70–75.

MUNNIKENDAM 1967b: R. A. Munnikendam, Preliminary Notes on the Consolidation of Porous Building Materials by Impregnation with Monomers, in: Studies in Conservation 12, 1967, 158–162.

NEWTON / DAVISON 1996: Roy G. Newton, Sandra Davison, Conservation of Glass, Oxford 1996.

NEWTON / SEDDON 1999: Roy G. Newton, Angela B. Seddon, Organic Coatings for medieval Glass, in: The Conservation of Glass and Ceramics. Research, Practice and Training, hg. Norman H. Tennent, London 1999, 66–77.

NOTMAN / TENNENT 1980: Janet H. Notman, Norman H. Tennent, The conservation and restoration of a seventeenth century stained glass roundel, in: Studies in Conservation 25, 1980, 165–175.

PHILIPS-Produktinformation 2000: saved from:

http://fermtech.techfak.uni-bielefeld.de/~tsc/downloads/philips_uv1.pdf
am 29.03.2004.

PUNG 2000: Olaf Pung, Überprüfung der Eignung reaktiver Methacrylatklebstoffe für die Restaurierung musealer Steinobjekte, Diplomarbeit FH Hildesheim 2000.

OAKLEY 1999: Victoria Oakley, Five years on: A reassessment of aspects involved in the conservation of glass objects for a new gallery at the Victoria and Albert Museum, in: *The Conservation of Glass and Ceramics. Research, Practice and Training*, hg. Norman H. Tennent, London 1999, 217–228.

ODIAN 1991: George Odian, *Principles of Polymerisation*, New York 1991³.

QUINTON 1998: Janet C. Quinton, The conservation of an 18th century pier glass mirror at Hampton Court Palace, in: *Glass, Ceramics and Related Materials. Meeting of the ICOOM-CC Working Group*, Vantaa 13.09.1998-16.09.1998, hg. Alice Boccia Paterakis, Vantaa 1998, 42–52.

RÖMPP 1995: *Römpp Chemie Lexikon auf CD-ROM*, hg Jürgen Falbe u. Manfred Regitz, Stuttgart 1995⁹.

RUBINI / PAUSE 1997: Francesca Rubini, Carl Pause, Bemerkungen zur Restaurierung venezianischer Gläser des Spätmittelalters, in: *Arbeitsblätter für Restauratoren 1*, 1997, 82–86.

SANDER-CONWELL / SCHMIDT-OTT 1996: E. Sander-Conwell, K. Schmidt-Ott, Vergleichende Untersuchungen zu UV-härtbaren Glasklebstoffen, in: *Arbeitsblätter für Restauratoren 1*, 1993, 67–71.

SCHREYER 1975: Günther Schreyer, Optische Eigenschaften der Acrylgläser, in: *Polymethacrylate. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung*, hg. Richard Vieweg, München 1975 (Kunststoff-Handbuch IX), 169–240.

SCHREYER / DIEM 1975: Günther Schreyer, Carl-Jürgen Diem, Elektrische und dielektrische Eigenschaften der Acrylate und Methacrylate (Acrylgläser), in: Polymethacrylate. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung, hg. Richard Vieweg, München 1975 (Kunststoff-Handbuch IX), 241–309.

SCHULTZ 1991: Ingo Schultz, Restaurierung einer Glasschale aus der Zeit um 1300, in: Arbeitsblätter für Restauratoren 1, 1991, 64–66.

SCIANGOLA (ohne Jahr): Deborah A. Sciangola, UV Curable Laminating Adhesives, saved from www.sartomer.com/wpapers/5050.pdf am 10.03.200.

ŠIMŮNKOVÁ / ŠMEJKALOVÁ / ZELINGER 1983: Eva Šimůnková, Zdeňka Šmejkalová, Jiří Zelinger, Consolidation of wood by the method of monomer polymerisation in the objekt, in: Studies in Conservation 28, 1983, 133–144.

SKEIST 1990: Irving Skeist, Handbook of Adhesives, New York 1990³.

STAUDE 1972: H. Staude, Die Technik des Zusammensetzens und Ergänzens antiker Gläser. Referat mit Diskussion, gehalten auf der 8. Arbeitstagung der ATM in Schleswig 1970, in: Arbeitsblätter für Restauratoren 1, 1972, 20–27.

SZIGETI 1975: Peter Rudolf Szigeti, Verkleben und Verschweißen, in: Polymethacrylate. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung, hg. Richard Vieweg, München 1975 (Kunststoff-Handbuch IX), 600–618.

TENNENT 1979: Norman H. Tennent, Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: Light aging studies, in: Studies in Conservation 24, 1979, 153–164.

- TROMMSDORFF 1975, Ernst Trommsdorff, Herstellung von Formmassen, in: Polymethacrylate. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung, hg. Richard Vieweg, München 1975 (Kunststoff-Handbuch IX), 22–43.
- VOS-DAVIDSE 1969: L. Vos-Davidse, Note on the reversible glueing of broken glass objects, in: Studies in Conservation 14, 1969, 183–184.
- WEDEPOHL 1998a: Karl Hans Wedepohl, Die Zusammensetzung und Herstellung antiker und mittelalterlicher Gläser, in: Arbeitsblätter für Restauratoren 1, 1998, 87–94.
- WEDEPOHL 1998b: Karl Hans Wedepohl, Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa. Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe, in: Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen II. Mathematisch-Physikalische Klasse 1, 1998, 1–56.
- WEIJAND 1999: Renè Weijand, Challenges and solutions in the restoration of vessel glass, in: The Conservation of Glass and Ceramics. Research, Practice and Training, hg. Norman H. Tennent, London 1999, 192–198.
- WIHR 1973: Rolf Wihr, Plastogen EP – ein neues Material zur Klebung, Ergänzung und Nachbildung antiker Gläser, in: Arbeitsblätter für Restauratoren 2, 1973, 42–44.
- WIHR 1977: Rolf Wihr, Restaurieren von Keramik und Glas. Entwicklung – Erhaltung – Nachbildung, München 1977.

9 Verzeichnisse

Abbildungen, Gleichungen oder Diagramme deren Quellen nicht angegeben sind, wurden durch den Autor selbst erstellt. Die Quellen werden im Kurzcode angegeben, dessen Auflösung dem Literaturverzeichnis zu entnehmen ist.

9.1 Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 1-1: – Vorzustand Objekt **A**; 1 : 2; Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 1-2: – Vorzustand Objekt **A**; 1 : 2; Gesamtansicht 90°.
- Abbildung 1-3: – Vorzustand Objekt **A**; 1 : 2; Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 1-4: – Vorzustand Objekt **A**; 1 : 2; Gesamtansicht 270°.
- Abbildung 1-5: – Vorzustand Objekt **B**; 1 : 2; Gesamtansicht, Kelch und Stiel 0°.
- Abbildung 1-6: – Vorzustand Objekt **B**; 1 : 2; Gesamtansicht, Kelch und Stiel 90°.
- Abbildung 1-7: – Vorzustand Objekt **B**; 1 : 2; Gesamtansicht, Kelch und Stiel 180°.
- Abbildung 1-8: – Vorzustand Objekt **B**; 1 : 2; Gesamtansicht, Kelch und Stiel 270°.
- Abbildung 1-9: – Vorzustand Objekt **B**; 1 : 2; Fuß, Seitenansicht.
- Abbildung 1-10: – Vorzustand Objekt **B**; 1 : 2; Fuß, Ansicht von oben.

- Abbildung 1-11: – Vorzustand Objekt **A**; Detail des oberen Gefäßdrittels, Veränderung des optischen Eindrucks durch opake Flecken.
- Abbildung 1-12: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Gefäßkörpers, klare Abgrenzung einer Korrosionsschicht entlang der Bruchlinie.
- Abbildung 1-13: – Vorzustand Objekt **A**; Gesamtansicht der Innenfläche. Wegen der Verzerrung wurde auf einen Maßstab verzichtet.
- Abbildung 1-14: – Vorzustand Objekt **A**; Detail der braunen Schichten auf der Innenfläche.
- Abbildung 1-15: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4; Blasen in der Glasmatrix über dem Dekor.
- Abbildung 1-16: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4; längliche Blasen in der Glasmatrix im Bereich des Stiels.
- Abbildung 1-17: – Vorzustand Objekt **A**; Vergrößerung: 6,4; Blasen in der Glasmatrix am Bodenansatz.
- Abbildung 1-18: – Vorzustand Objekt **A**; Detailansicht des Randbereiches.
- Abbildung 1-19: – Vorzustand Objekt **B**; Detailansicht des Randbereiches.
- Abbildung 1-20: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Fußes, Blasen zwischen den zwei Glasschichten des Fußes.

- Abbildung 1-21: – Vorzustand Objekt **B**; mikr. Vergr.: 6,4;
zweischichtiger Aufbau des Fußes in einer Bruchfläche des Fußes.
- Abbildung 1-22: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Fußes,
Querschnitt des Standringes.
- Abbildung 1-23: – Vorzustand Objekt **A**; Detail des Fußansatzes,
zweischichtiger Aufbau des Fußes in der Bruchfläche des Fußansatzes.
- Abbildung 1-24: – Vorzustand Objekt **A**; Detail der Fußinnenseite,
Haftmarke im Fuß.
- Abbildung 1-25: – Vorzustand Objekt **A**; Detail des Dekors.
- Abbildung 1-26: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Dekors.
- Abbildung 1-27: – Vorzustand Objekt **A**; Detail des Dekors,
Ansatz und oberer Teil.
- Abbildung 1-28: – Vorzustand Objekt **A**; Detail des Dekors, Übergang.
- Abbildung 1-29: – Vorzustand Objekt **A**; Detail des Dekors, unterer Teil.
- Abbildung 1-30: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Dekors,
Ansatz und oberer Teil.
- Abbildung 1-31: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Dekors, Übergang.
- Abbildung 1-32: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Dekors,
unterer Teil.
- Abbildung 1-33: – Einlieferungssituation.

- Abbildung 1-34 – Zustandskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 1-35 – Zustandskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.
- Abbildung 1-36 – Zustandskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 1-37 – Zustandskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.
- Abbildung 1-38 – Zustandskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 1-39 – Zustandskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.
- Abbildung 1-40 – Zustandskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 1-41 – Zustandskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.
- Abbildung 1-42: – Vorzustand Objekt **B**; Detail des Fußes,
Ansicht von oben, Erd- und Schlammreste im Stiel-
ansatz.
- Abbildung 1-43: – Vorzustand Objekt **B**; Detail der Fußinnenseite,
Ansicht von unten, Erd- und Schlammreste auf der
Fußunterseite.

- Abbildung 1-44: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4;
Reste übergetretenen Klebstoffes.
- Abbildung 1-45: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4;
irisierende Korrosionserscheinung.
- Abbildung 1-46: – Vorzustand Objekt **A**; Detail,
Auflagerungen auf der Gefäßinnenseite.
- Abbildung 1-47: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4;
braune Auflagerungen.
- Abbildung 1-48: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 16;
braune Auflagerungen.
- Abbildung 1-49: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 40;
braune Auflagerung auf dem Grundglas.
- Abbildung 1-50: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4;
komplex strukturierte Auflagerung.
- Abbildung 1-51: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 16;
komplex strukturierte Auflagerung.
- Abbildung 1-52: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 40;
braune Strukturen auf der weißen Schicht..
- Abbildung 1-53: – Vorzustand Objekt **A**; mikr. Vergr.: 6,4;
punktförmige Auflagerungen.
- Abbildung 1-54: – Vorzustand Objekt **B**; mikr. Vergr.: 6,4;
Erd- und Schlammauflagerungen auf der Gefäßinnenseite.

- Abbildung 1-55 – Abbildungskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 1-56 – Abbildungskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 90°.
- Abbildung 1-57 – Abbildungskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 1-58 – Abbildungskartierung Objekt **A**; 1 : 2;
Gesamtansicht 270°.
- Abbildung 1-59 – Abbildungskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 0°.
- Abbildung 1-60 – Abbildungskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 90°.
- Abbildung 1-61 – Abbildungskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 180°.
- Abbildung 1-62 – Abbildungskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Gesamtansicht, Kelch und Stiel 270°.
- Abbildung 1-63 – Abbildungskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Fuß, Seitenansicht.
- Abbildung 1-64 – Abbildungskartierung Objekt **B**; 1 : 2;
Fuß, Ansicht von oben.
- Abbildung 3-1 – Graphische Darstellung der Anlagerung von Makromolekülen an Oberflächen.
– HABENICHT 1986, 164, Bild 6.6.

- Abbildung 3-2 – Idealisiertes Modell des Strahlenganges an einer Glas-Glas-Klebung.
- Abbildung 4-1 – Zugfestigkeiten und Elongationen verschiedener Acrylate.
– SKEIST 1990, 439, Table 1.
- Abbildung 4-2 – Brittle points von Acrylaten und Methacrylaten in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkylrest.
– SKEIST 1990, 439, Fig. 3.
- Abbildung 5-1 – Probekörper in der Belichtungskammer.
- Abbildung 5-2 – Versuchsaufbau Bruchtest 1
a – Skizze des Versuchsaufbaus
b – Schema der Kraftwirkung
- Abbildung 5-3 – Versuchsaufbau Bruchtest 2
a – Skizze des Versuchsaufbaus
b – Schema der Kraftwirkung
- Abbildung 5-4 – Versuchsaufbau Bruchtest 3
a – Skizze des Versuchsaufbaus
b – Schema der Kraftwirkung
- Abbildung 5-5 – Versuchsaufbau Bruchtest 1.
- Abbildung 5-6 – Versuchsaufbau Bruchtest 2.
- Abbildung 5-7 – Versuchsaufbau Bruchtest 3.
- Abbildung 5-8 – Beispiel eines Probekörpers.

- Abbildung 5-9 – Beispiel des Ausschnittes aus nebenstehender Abbildung, wie sie in den folgenden Abbildungen verwendet werden.
- Abbildung 5-10 – Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper A1–A5 (15 % Paraloid B 72 in MMA + 0,6 % Irgacure® 819) nach der Durchführung.
- Abbildung 5-11 – Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper C1–C5 (30 % Paraloid B 72 in Toluol) nach der Durchführung.
- Abbildung 5-12 – Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper D1–D5 (15 % Paraloid B 72 in MMA + 1,2 % Irgacure® 819) nach der Durchführung.
- Abbildung 5-13 – Ausschnitt der Klebeflächen der Probekörper H1–H5 (Araldite® 2020) nach der Durchführung.
- Abbildung 5-14 – Lösung einer Probeklebung.
- Abbildung 5-15 – Versuchsaufbau zusätzlicher Bruchtest
a – Skizze des Versuchsaufbaus
b – Schema der Kraftwirkung
c – Umsetzung in das Hebelgesetz
- Abbildung 5-16 – Gesamtansicht des Versuchsaufbaus des zusätzlichen Bruchtests (Versuch 5).
- Abbildung 5-17 – Detail des Versuchsaufbaus des zusätzlichen Bruchtests (Versuch 5).
- Abbildung 6-1 – Zwischenzustand Objekt **B**; Stielfragment in der Lösungsmittelatmosphäre.

- Abbildung 6-2 – Zwischenzustand Objekt **A**; Zustand nach der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 6-3 – Zwischenzustand Objekt **A**; Zustand nach der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 6-4 – Zwischenzustand Objekt **B**; Zustand nach der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 6-5 – Zwischenzustand Objekt **B**; Zustand nach der Heftung; 1:2; Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 6-6 – Zwischenzustand Objekt **A**; geheftetes Gefäß vor der Belichtung.
- Abbildung 6-7 – Zwischenzustand Objekt **A**; Gefäß während der Belichtung.
- Abbildung 6-8 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **A**; 1:2; Gesamtansicht 0°.
- Abbildung 6-9 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **A**; 1:2; Gesamtansicht 90°.
- Abbildung 6-10 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **A**; 1:2; Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 6-11 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **A**; 1:2; Gesamtansicht 270°.
- Abbildung 6-12 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**; 1:2; Gesamtansicht 0°.

- Abbildung 6-13 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**; 1:2;
Gesamtansicht 90°.
- Abbildung 6-14 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**; 1:2;
Gesamtansicht 180°.
- Abbildung 6-15 – Zustand nach der Restaurierung Objekt **B**; 1:2;
Gesamtansicht 270°.
- Abbildung 6-16 – Herstellungstechnik eines Stangeglases.
– HENKES 1994, 159, Abb. 106.
- Abbildung 6-17 – Vergleichsstück 1
– BAUMGARTNER / KRUEGER 1988, 387, Abb. 483.
- Abbildung 6-18 – Vergleichsstück 2
– DUMITRACHE 1990, G279, Abb. 35.1.
- Abbildung 6-19 – Vergleichsstück 3
– HENKES 1994, 87, Abb. 21.1.
- Abbildung 6-20 – Vergleichsstück 4
– LAPPE / MÖBES 1984, 227, Abb. 12.2.
- Abbildung 6-21 – Skizze von Albrecht Dürer (1471–1528), um 1502–
1504.
– HENKES 1994, 85, Abb. 57.
- Abbildung 6-22 – Ausschnitt eines Holzschnittes von Hans Baldung
Grien (1484/85–1545), Betrunkener Sileen?, um 1510.
– HENKES 1994, 85, Abb. 56.
- Abbildung A-1 – Ausschnitt der Kopie der Planumszeichnung.

- Abbildung A-2 – Zwischenzustand Objekt **A**;
Wandungsstärken von Gefäß **A**, dokumentiert nach
Lösung der früheren Klebungen.
- Abbildung A-3 – Zwischenzustand Objekt **B** (Kelch);
Wandungsstärken von Gefäß **B** (Kelch),
dokumentiert nach Lösung der früheren Klebungen.
- Abbildung A-4 – Zwischenzustand Objekt **B** (Stiel);
Wandungsstärken von Gefäß **B** (Stiel),
dokumentiert nach Lösung der früheren Klebungen.
- Abbildung A-5 – Idealisiertes Modell des Strahlenganges an einer
Glas-Glas-Klebung.
- Abbildung A-6 – Bestrahlungskammer – offen
- Abbildung A-7 – Elektroinstallation der Bestrahlungskammer.
- Abbildung A-8 – Bestrahlungskammer – offen
- Abbildung A-9 – Bestrahlungskammer – geschlossen
- Abbildung A-10 – Spektrum der Leuchtstoffröhre Sylvania® Schwarz-
licht BLB.
- Abbildung A-11 – Spektrum der Leuchtstoffröhre Sylvania® Coralstar.
- Abbildung A-12 – Spektrum der Leuchtstoffröhre Osram® BLUELIGHT
(Osram-Lichtfarbe: 67).
- Abbildung A-13 – Spektrum der Leuchtstoffröhre Osram® FLUORA
(Osram-Lichtfarbe: 77).

9.2 Verzeichnis der Gleichungen

- Gleichung 3-1 – vereinfachte Strukturformel eines Epoxidharzmoleküls.
– HABENICHT 1986, 34, Gl. 2.42.
- Gleichung 3-2 – Vereinfachte Reaktionsgleichung der Reaktion von Epoxidharzen mit einem Aminhärter.
– HABENICHT 1986, 36, Gl. 2.45.
- Gleichung 3-3 – Anlagerung eines zweiten Epoxidharzmoleküls an eine Aminogruppe.
– HABENICHT 1986, 36, Gl. 2.46.
- Gleichung 4-1 – Veresterung von Propensäure (Acrylsäure) mit Methanol zu Propensäuremethylester (Methylacrylat) und Wasser.
- Gleichung 4-2 – Vereinfachte Struktur der Propensäureester (Acrylsäureester, Acrylate).
- Gleichung 4-3 – Vereinfachte Struktur der 2-Methyl-propensäureester (Methacrylsäureester, Methacrylate).
- Gleichung 4-4 – Allgemeine Radikalbildung.
- Gleichung 4-5 – Vereinfachte Gleichung der Startradikalbildung eines Methacrylatmonomers mit einem Radikal I.
- Gleichung 4-6 – Vereinfachte Gleichung der Kettenwachstumsreaktion von Methacrylatmonomeren mit dem Startradikal.

- Gleichung 4-7 – Allgemeine Reaktionsgleichung einer Kombination zweier Polymerradikale.
- Gleichung 4-8 – Allgemeine Reaktionsgleichung einer Disproportionierung zweier Polymerradikale.
- Gleichung 4-9 – Homolytischer Zerfall des Dibenzoylperoxidmoleküls.
– HABENICHT 1986, 21, Gl. 2.20.
- Gleichung 4-10 – Radikalbildung durch Redoxreaktion von Dibenzoylperoxid und tertiären Aminen.
– ODIAN 1991, 220, Gl. 3-37.
- Gleichung 4-11 – Allgemeine Gleichung des UV-initiierten Zerfalls von Acetophenonen.
– FOUASSIER 1995, 20, Gl. 3-9.
- Gleichung 4-12 – Allgemeine Gleichung der Radikalbildung durch Wasserstoff-Transfer.
– FOUASSIER 1995, 17, Gl. 3-2.
- Gleichung 5-1 – Vereinfachte Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen der Carbonylgruppe nach der Lichtanregung.
– nach BECKER 1991, 230, Gl. 8.10.
- Gleichung 5-2 – Vereinfachte Darstellung der Bindungsspaltung zwischen dem C-Atom der Carbonylgruppe und einem benachbarten C-Atom.
– nach BECKER 1991, 230, Gl. 8.11.

- Gleichung A-1 – Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 184.
– nach FOUASSIER 1995, 23, Gl. 3-12.
- Gleichung A-2 – Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 369.
– nach FOUASSIER 1995, 26, Gl. 3-16.
- Gleichung A-3 – Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 819.
– nach DIETLIKER et al. 1997, 17, Fig. 5.
- Gleichung A-4 – Vereinfachte Reaktionsgleichung der primären Spaltung des Initiatormoleküls aus Irgacure 2959.
– nach FOUASSIER 1995, 23, Gl. 3-12.

9.3 Verzeichnis der Diagramme

- Diagramm A-1 – Darstellung der Werte für die Grenzwinkel zur Totalreflexion bezüglich der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Differenz der Brechungsindizes.
- Diagramm A-2 – Darstellung der Werte für die Abstände des einfallenden Strahles von der Grenzflächenebene in 1 m Entfernung bezüglich der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Differenz der Brechungsindizes.
- Diagramm A-3 – Darstellung des relativen Masseverlustes der Probenklebungen bezüglich der Zeit nach der Belichtung – Versuch 2 (Kap. 5.4.4).
- Diagramm A-4 – Darstellung des relativen Masseverlustes der Probenklebungen bezüglich der Zeit – Versuch 4 (Kap. 5.8.4)

9.4 Verzeichnis der Tabellen

- Tabelle 2-1 – Vergleich verschiedener Methoden zur Reinigung archäologischer Gläser.
- Tabelle 2-2 – Vergleich verschiedener Methoden zur Fixierung der Gefäßfragmente archäologischer Gläser vor der Klebung.
- Tabelle 3-1 – Zusammenfassung der Literaturrecherche in Hinblick auf die praktische Anwendung von Klebstoffen in der Glasrestaurierung.
- Tabelle 3-2 – Zusammenfassung der Literaturrecherche zu Tests und allgemeinen Untersuchungen von Glasklebstoffen in der Restaurierung.
- Tabelle 5-1 – Zusammensetzung der Probelösungen im Versuch 1.
- Tabelle 5-2 – Verwendete Strahlungsquellen im Versuch 3.
- Tabelle 5-3 – Zusammensetzung der Probelösungen im Versuch 4.
- Tabelle 5-4 – Ergebnisse des Bruchtests 1.
- Tabelle 5-5 – Ergebnisse des Bruchtests 2.
- Tabelle 5-6 – Ergebnisse des Bruchtests 3.
- Tabelle 5-7 – Ergebnisse des Löslichkeitstests.
- Tabelle 5-8 – Aufstellung der Probeklebstoffe im zusätzlichen Bruchtest (Versuch 5).

-
- Tabelle 5-9 – Zugmassen, Kraftwirkungen auf die Klebungen und weitere Beobachtungen im zusätzlichen Bruchtest (Versuch 5).
- Tabelle 6-1 – Vergleich der verwendeten Klebstoffsysteme in der restauratorischen Anwendung.
- Tabelle A-1 – Ausgewählte Werte von Grenzwinkeln und Abständen über und unter der Grenzflächenebene in Abhängigkeit von der Brechungsindexdifferenz.
- Tabelle A-2 – Übersicht über die Probelösungen im Versuch 1 (Kap. 5.3) – Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe.
- Tabelle A-3 – Übersicht über die Bewertungskriterien zur Beobachtung von Versuch 1 (Kap. 5.3) – Screening der Initiatorsysteme ohne Polymerzugabe.
- Tabelle A-4 – Beobachtungen im Screening der Initiatorsysteme (Versuch 1, Kap. 5.3)
- Tabelle A-5 – Zusammensetzung der Probelösungen im Versuch 2 (Kap. 5.4.1)
- Tabelle A-6 – Messwerte der Nettomassen – Versuch 2 (Kap. 5.4.4)
- Tabelle A-7 – Beobachtungen im Versuch 3 – Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle, Reaktion in PET-Reaktionsgefäßen (Kap. 5.6)

- Tabelle A-8 - Beobachtungen im Versuch 3 – Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle, Reaktion in Reagenzgläsern (Kap. 5.6)
- Tabelle A-9 - Messwerte der Bruttomassen Versuch 4 (Kap. 5.8.4)

9.5 Verwendete Materialien und Bezugsquellen

Bezeichnung	Bemerkungen	Bezug
Methylmethacrylat		VWR International GmbH
Ethylmethacrylat		Hilpertstraße 20a 64295 Darmstadt
Paraloid B 72		Kremer Pigmente
Araldite® 2020		Hauptstraße 41-47 88317 Aichstetten / Allgäu
Irgacure® 184	Muster	Bodo Möller Chemie
Irgacure® 369	Muster	GmbH
Irgacure® 819	Muster	Senefelder Straße 176–178
Irgacure® 2595	Muster	63039 Offenbach
Dibenzoylperoxid		Bestand des LDA
UV-Untersuchungs- Handlampe	technische Daten in 5.2.6	
Philips TUV, UV-C Brenner (11 W)	technische Daten in 5.2.6	Internetversand: www.aquaristic.net
Sylvania® Coralstar- Leuchtstoffröhre	technische Daten in 5.6.1	
Osram® BLUELIGHT- Leuchtstoffröhre	technische Daten in 5.6.1	
Daylight- Leuchtstoffröhre (kein Herstellername)	technische Daten in 5.6.1	Praktiker®-Baumarkt

Bezeichnung	Bemerkungen	Bezug
Sylvania® Schwarzlicht-Leuchtstoffröhre	technische Daten in 5.6.1	Praktiker®-Baumarkt
Osram® UNIVERSAL WHITE-Leuchtstoffröhre	technische Daten in 5.6.1	toom®-Baumarkt
Osram® FLUORA-Leuchtstoffröhre	technische Daten in 5.6.1	Bauhaus®-Baumarkt
Diadeckgläser		privat
Objektträger	Fa. Roth®	Bestand des LDA
Reagenzgläser		
Reagenzgefäße 2 ml (PET)	Fa. eppendorf®	

10 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Sie wurde bei keiner anderen Prüfungskommission mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen vorgelegt.

Berlin, 17.05.2004

Ronald Simke

CD-ROM

Diese CD-ROM enthält neben der eigentlichen Diplomarbeit, welche im .pdf-Format (Acrobat-Reader) vorliegt, zusätzlich alle Fotos der Probekörper aus Versuch 4 (Kapitel 5.8) sowie die komplette Produktinformation zu den verwendeten Photoinitiatoren.

Durch Öffnen der Datei \simke_diplom.htm gelangt man auf die Navigationsoberfläche, die im Webbrowser gestartet wird. Trotz aller Bemühungen kann es zu Versionskonflikten mit Internetexplorer 5.5 und älter sowie Netscape Navigator 6.0 und älter kommen.

Alle Dateien können deshalb auch direkt von der CD geöffnet werden.

- Text der Diplomarbeit: \acrobat\simke_diplom.pdf
[Der Text ist durch Inhaltsverzeichnis und die Verweise innerhalb des Text verlinkt. Durch Anklicken der Fotos können die Originaldateien geöffnet werden. Außerdem sind die Literaturangaben der Fußnoten und die Verzeichnisse mit den entsprechenden Stellen im Text verlinkt.]
- Detailfotos und mikroskopische Aufnahmen: \pics
[die Namen der Datei entsprechen den Abbildungsnummern im Text der Diplomarbeit]
- Fotos der Probeklebungen aus Versuch 4 (Kapitel 5.8):
\probeklebungen_pics.
- Produktinformationen zu den verwendeten Photoinitiatoren:
\acrobat