

# **Einfluss von Füllstoffen auf Glasklebstoffe für die Restaurierung bleiverglaster Kirchenfenster**

DISSERTATION DER STAATLICHEN AKADEMIE DER BILDENDEN KÜNSTE  
STUTT GART ZUR ERLANGUNG DES GRADES  
EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE

Eingereicht von

**Dipl. - Ing. Martina Raedel**

Tag der Promotionsprüfung: 11.07.2016

Prorektor: Prof. Dr. Nils Büttner

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Eggert

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Oliver Hahn



## Danksagung

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit vom September 2012 bis August 2015 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zuvorderst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard Eggert von der Akademie für Bildende Künste in Stuttgart für die Betreuung der Arbeit und die hilfreichen Anregungen herzlichst bedanken. Ohne seine Unterstützung wäre die Dissertation nicht möglich geworden.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Oliver Hahn, der die Zweitbegutachtung übernommen hat und von Beginn an die Arbeit durch wertvolle Anregungen begleitet hat. Seine fachliche Unterstützung bei der Ausarbeitung der einzelnen Abschnitte hat sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Michael Bücker danke ich sehr für die stete Unterstützung während der Untersuchungen und die Durchsicht meiner Dissertation während der Ausarbeitung, ein sicher nicht immer einfaches Unterfangen. Meiner lieben Kollegin Ines Feldmann möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft (nicht nur) bei den ESEM-Messungen danken. Frau Anja Kömmling danke ich für die Durchführung der DMTA-Messungen, die letztlich umfangreicher ausfielen als verabredet. Auch möchte ich mich bei Herrn Dr. Stefan Reinsch für die Durchsicht der Bereiche zur DMTA-Messung sowie die Versorgung mit Literatur zu dem Thema bedanken, es hat mein Wissen um die Methode sehr bereichert. Frau Dr. Marianne Nofz danke ich für ihre Geduld bei der Durchführung der zahlreichen UV-VIS Messungen. Ebenfalls möchte ich Frau Anka Kohl für die Durchführung der FTIR-Messungen und ihre Hilfe bei der Datenbearbeitung danken. Ein weiteres Dankeschön geht an Frau Eva Wendland für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Rahmen ihrer Tätigkeit als studentische Mitarbeiterin.

Bei der Ausarbeitung der Arbeit haben mir die wertvollen Hinweise und Anregungen der Restauratorin Simone Schmidt von Glasmalerei Peters sehr geholfen. Ein ebenso herzliches Dankeschön geht an das Team um Frau Dr. Ulrike Brinkmann von der Glaswerkstatt der Dombauhütte des Kölner Doms. Durch ihre Unterstützung ist es möglich, die konkreten Ergebnisse der Arbeit im Kölner Dom auf ihre Eignung als Restaurierungsmaterial zu prüfen.

Der größte Dank aber geht an meine Familie, die die Zeit während der Promotion mit mir gemeistert hat. Euer Verständnis und eure Unterstützung und Aufmunterung hat mir die Kraft zum Schreiben der Arbeit gegeben.

Die im Rahmen der Dissertation durchgeführten Untersuchungen wurden von der AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung gefördert (AIF: KF 2201052MU2).

Berlin, Mai 2016



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Stand der Forschung</b>	<b>11</b>
1.1	Einführung . . . . .	12
1.1.1	Glasschäden . . . . .	12
1.1.2	Situation in den Restaurierungswerkstätten . . . . .	13
1.2	Stand der Forschung . . . . .	14
1.2.1	Klebstoffe in der Restaurierung . . . . .	14
1.2.2	Verwendung gefüllter Klebstoffsysteme in der Industrie . . . . .	14
1.3	Zielsetzung . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>17</b>
2.1	Glasklebstoffe zur Restaurierung von Flachgläsern . . . . .	18
2.1.1	Besondere Materialeigenschaften für die Restaurierung . . . . .	18
2.1.2	Einsatz von Glasklebstoffen . . . . .	19
2.1.2.1	Epoxidharzklebstoffe . . . . .	20
2.1.2.2	Epoxidharze in der Restaurierung . . . . .	21
2.1.2.3	Eingesetzte Epoxidharze . . . . .	22
2.1.2.4	Strahlenhärtende Acrylate . . . . .	23
2.1.2.5	Eingesetzte UV-Klebstoffe . . . . .	25
2.1.2.6	Silikonklebstoffe . . . . .	26
2.1.2.7	Eingesetzte Silikonklebstoffe . . . . .	27
2.1.2.8	Weitere eingesetzte Klebstoffe . . . . .	28
2.2	Füllstoffe . . . . .	30
2.2.1	Verwendung von Füllstoffen . . . . .	30
2.2.1.1	Nanopartikel als Füllstoffe . . . . .	31
2.2.1.2	Füllstoffe in der Restaurierung . . . . .	32
2.2.2	Eingesetzte Füllstoffe . . . . .	32
2.2.2.1	Anorganische Füllstoffe . . . . .	32
2.2.2.2	Organische Füllstoffe . . . . .	35
2.3	Farbmittel . . . . .	36
2.3.1	Grundlagen . . . . .	36
2.3.1.1	Pigment oder Farbstoff . . . . .	36
2.3.1.2	Eigenschaften organischer und anorganischer Pigmente . . . . .	36
2.3.1.3	Farbmittel in der Restaurierung . . . . .	37
2.3.2	Eingesetzte Farbmittel . . . . .	37
2.3.2.1	Organische Farbmittel . . . . .	38

2.3.2.2	Anorganische Farbmittel . . . . .	39
2.4	Substratglas . . . . .	40
2.5	Dispergiervverfahren . . . . .	42
2.5.1	Definition von Dispergieren . . . . .	42
2.5.1.1	Agglomeration von Partikeln . . . . .	42
2.5.1.2	Stabilisierung . . . . .	43
2.5.1.3	Dispergatoren und Dispergierhilfsmittel . . . . .	44
2.5.1.4	Benetzung . . . . .	45
2.5.1.5	Dispergiergeräte . . . . .	45
2.5.1.6	Mischprozess . . . . .	46
2.5.2	Eingesetzte Dispergiermittel . . . . .	46
2.5.2.1	Getestete Einrührverfahren . . . . .	46
2.6	Haftungsmechanismen bei der Klebung . . . . .	48
2.6.1	Bindungskräfte . . . . .	48
2.6.2	Adhäsionstheorien . . . . .	48
2.6.2.1	Mechanische Adhäsion . . . . .	48
2.6.2.2	Die Polarisationsstheorie . . . . .	48
2.6.2.3	Das elektrostatische Adhäsionsmodell . . . . .	49
2.6.2.4	Die Diffusionstheorie . . . . .	49
2.6.2.5	Die Adsorptions- und Benetzungstheorie . . . . .	49
2.6.2.6	Die Oberflächenrauheit . . . . .	49
2.6.2.7	Schlussfolgerung . . . . .	50
2.7	Grundlagen der Prüfverfahren . . . . .	50
2.7.1	Beschleunigte Alterung . . . . .	50
2.7.1.1	Einflussfaktoren auf die Alterung . . . . .	50
2.7.1.2	Bewitterungsmethoden . . . . .	51
2.7.1.3	Angewandte Bewitterung im Klimaschrank . . . . .	53
2.7.1.4	Natürliche Alterung auf dem Freibewitterungsstand . . . . .	56
2.7.1.5	Natürliche Alterung „in situ“ hinter Schutzverglasung . . . . .	56
2.7.2	Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen . . . . .	56
2.7.2.1	Farbmessung . . . . .	56
2.7.2.2	UV-VIS-Messung . . . . .	58
2.7.2.3	Korngrößenanalyse . . . . .	60
2.7.2.4	ESEM/EDX Untersuchungen . . . . .	61
2.7.2.5	FTIR/ATR . . . . .	62
2.7.3	Mechanische Testverfahren . . . . .	63
2.7.3.1	Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA . . . . .	63
2.7.3.2	Härteprüfung . . . . .	65
2.7.3.3	4-Punkt-Biegetest . . . . .	65
2.7.3.4	Zugversuch . . . . .	66
2.7.4	Oddy Test . . . . .	66

<b>3</b>	<b>Prüfung der Einzelkomponenten</b>	<b>69</b>
3.1	Herstellung der Prüfkörper . . . . .	71
3.2	Charakterisierung der Glasklebstoffe . . . . .	74
3.2.1	Untersuchungsmethoden und Material . . . . .	74
3.2.2	Bewitterung . . . . .	74
3.2.2.1	Freibewitterung . . . . .	75
3.2.2.2	„In situ“-Bewitterung . . . . .	76
3.2.3	Spektroskopische Erfassung . . . . .	76
3.2.3.1	Farbmetrische Bestimmung . . . . .	76
3.2.3.2	UV-VIS Messung . . . . .	82
3.2.3.3	FTIR-Spektroskopie . . . . .	84
3.2.4	Mechanische Untersuchungen . . . . .	91
3.2.4.1	Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA . . . . .	91
3.2.4.2	Biege- und Zugversuche . . . . .	94
3.3	Charakterisierung der Micro- und Nano-Füllstoffe . . . . .	95
3.3.1	Untersuchungsmethoden und Probenpräparation . . . . .	95
3.3.2	Spektrale und mikroskopische Erfassung . . . . .	97
3.3.2.1	UV-VIS Messung . . . . .	97
3.3.2.2	Korngrößenanalyse . . . . .	98
3.3.2.3	ESEM Untersuchungen . . . . .	99
3.4	Untersuchung der Farbmittel . . . . .	101
3.4.1	Probenpräparation und Bewitterung . . . . .	102
3.4.2	Spektrale und mikroskopische Tests . . . . .	102
3.4.2.1	Farbmetrische Bestimmung . . . . .	102
3.4.2.2	Digital-Mikroskopie . . . . .	108
3.4.2.3	Korngrößenmessung . . . . .	108
3.4.2.4	ESEM Untersuchungen . . . . .	109
3.5	Auswertung und Auswahl der Einzelmaterialien . . . . .	112
<b>4</b>	<b>Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien</b>	<b>113</b>
4.1	Entwicklung der Komposite Klebstoff und Füllstoff . . . . .	114
4.1.1	Probenherstellung und Dispergierversuche . . . . .	114
4.1.1.1	Testreihe mit Micro-Füllstoffen . . . . .	115
4.1.1.2	Testreihe mit Nano-Füllstoffen . . . . .	120
4.1.2	Auswertung der Dispergierexperimente . . . . .	123
4.2	Kombinationen mit Micro- und Nano-Füllstoffen . . . . .	126
4.2.1	Materialauswahl und Untersuchungsmethoden . . . . .	126
4.2.2	Mikroskopische und spektrale Untersuchungen . . . . .	126
4.2.2.1	Farbmetrische Bestimmung ohne Bewitterung . . . . .	126
4.2.2.2	Fotografischer Vergleich vor/nach der Bewitterung . . . . .	126
4.2.2.3	Farbmetrische Bestimmung nach der Bewitterung . . . . .	127
4.2.2.4	ESEM Untersuchungen . . . . .	130

4.2.2.5	FTIR-Spektroskopie . . . . .	131
4.2.3	Mechanische Verfahren . . . . .	133
4.2.3.1	Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA . . . . .	133
4.2.3.2	Tests zur Biegefestigkeit . . . . .	138
4.2.4	Auswertung der Testreihe . . . . .	139
4.2.4.1	Beurteilung der Kombination mit Micro- und Nanopartikeln . . . . .	140
4.3	Komposite mit unterschiedlichen Klebstoffen . . . . .	142
4.3.1	Spektrale Untersuchungen . . . . .	142
4.3.1.1	Farbmetrische Bestimmung . . . . .	142
4.3.1.2	UV-VIS Messung . . . . .	144
4.3.1.3	FTIR-Spektroskopie . . . . .	146
4.3.2	Mechanische Charakterisierung . . . . .	148
4.3.2.1	Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA . . . . .	148
4.3.2.2	Vickers-Härte . . . . .	151
4.3.2.3	Tests zur Biegefestigkeit . . . . .	152
4.3.3	Bestimmung der Objektverträglichkeit durch den Oddy Test . . . . .	156
4.3.4	Auswertung der Untersuchungen . . . . .	157
4.4	Untersuchung der Komposite Klebstoff und Farbmittel . . . . .	159
4.4.1	Untersuchungsmethoden und Material . . . . .	159
4.4.1.1	Probenpräparation und Bewitterung . . . . .	160
4.4.2	Farbmetrische und mikroskopische Charakterisierung . . . . .	160
4.4.2.1	Farbmetrische Erfassung . . . . .	160
4.4.2.2	Untersuchungen mittels Digital-Mikroskopie . . . . .	163
4.4.2.3	Farbmessungen nach der Bewitterung . . . . .	163
4.4.3	Auswertung der Anwendungsmöglichkeit . . . . .	166
4.5	Vergleichende UV-VIS Messreihe . . . . .	167
4.6	Vergleich der Alterungsprozesse . . . . .	169
4.6.1	Abweichende Alterung bei gleichen Bedingungen . . . . .	170
4.6.2	Interpretation der Alterungsvorgänge . . . . .	172
<b>5</b>	<b>Komposite aus Klebstoff, Füllstoff und Farbmittel</b>	<b>175</b>
5.1	Materialauswahl und Probenherstellung . . . . .	176
5.1.1	Vorversuche zur Materialauswahl . . . . .	176
5.1.2	Probenherstellung . . . . .	177
5.1.3	„In situ“ Bewitterung Kölner Dom . . . . .	178
5.2	Prüfung der Komposite mit drei Materialien . . . . .	180
5.2.1	Farbmetrische Bestimmung . . . . .	180
5.2.2	Digital-Mikroskopie . . . . .	184
5.3	Auswertung . . . . .	186
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>187</b>
6.1	Resümee . . . . .	188

6.2 Einzelmaterialien . . . . .	188
6.3 Materialkombinationen . . . . .	189
6.4 Ausblick . . . . .	191

## *Inhaltsverzeichnis*

# 1 Einführung und Stand der Forschung

## 1.1 Einführung

Die Kunst der Glasmalerei wird seit über 1000 Jahren für Kirchenfenster angewandt. Ein Netzwerk aus Bleiruten fügt einzelne Glassegmente zu einem Gesamtbild zusammen. Seit dem 19. Jahrhundert werden deutlich größere Glassegmente eingesetzt, da durch Fortschritte in der Technologie der Glasverarbeitung das Schmelzen größerer Glasfelder möglich wurde. In Folge dessen mussten auch die Bleinetze weitmaschiger hergestellt werden (Wolff 2000).

Als Teil der Außenhaut sind diese Fensterverschlüsse komplexen umweltbedingten Einflüssen ausgesetzt mit Schädigungen der vorhandenen Materials substanz. Schäden wie Glaskorrosion oder sich ablösende Malschichten gefährden den Erhalt der Fenster, aber auch Sprünge und Craquelée stellen eine Gefahr dar und können durch Herausfallen von Fragmenten zum Verlust an Glassubstanz führen. Die Gefährdung der Glasmalereien geht aber nicht nur vom Material selbst aus. Zwar wurde der Wert der Glasmalereien schon vor über 200 Jahren erkannt, bereits im 17./18. Jahrhundert nachweisbar durch den regen Handel mit Kabinettscheiben, aber auch Kirchenfenstern (Fitz 1999). Dennoch lag häufig nicht das nötige Wissen oder die Sorgfalt zur Erhaltung der Kirchenfenster vor. Daher bilden auch sogenannte Altrestaurierungen mit inzwischen gealterten Materialien ein weiteres Gefährdungspotential ebenso wie nicht fachgerecht durchgeführte Restaurierungen oder die Verwendung unzureichend erprobter Materialien. Auch neuere Restaurierungsmaßnahmen, wie die Entfernung störender Notbleie, die zur Rissschließung eingesetzt wurden, können zur Instabilität der Felder beitragen.

Verschiedene Forschungsbereiche befassen sich seit langem mit der Thematik bleiverglaster Kirchenfenster. Neben der Erforschung und Erfassung der Glasmalereien durch das *Corpus Vitrearum Medii Aevi CVMA*, wie z.B. für Rostock siehe (Martin 2005), wurden auch Gläser, Malerei und Bleinetz (Strobl 1990; Wedepohl 2003; Müller 2001), aber auch die raumklimatischen Bedingungen in zahlreichen Studien untersucht, wie z.B. in der Sebalduskirche Nürnberg siehe (Hör et al. 2006). Schadensursachen wurden analysiert und Methoden zur fachgerechten Restaurierung entwickelt (Römich 1997).

### 1.1.1 Glasschäden

Das Wissen, Glas künstlich herzustellen, ist seit ca. 5000 Jahren vorhanden. Im Wesentlichen besteht es aus Grundstoffen wie Quarzsand, Kalk und Soda und weist eine unregelmäßige Netzwerkstruktur auf, in die die Alkalien eingelagert sind. Auf Grund dieser Struktur verfügt Glas über vielfältige Eigenschaften und Charakteristika. Entsprechend komplex sind auch die Glasschäden, die auf chemisch und mechanisch bedingte Ursachen zurückgeführt werden können.

Mechanische Einflüsse wie Luft- bzw. Winddruck (Lüftungsflügel, Türen), Witterung (Hagel, Regen etc.) und Temperaturschwankungen (Heizung, Sonneneinstrahlung) sowie Erschütterungen und Vibrationen (Lärm, Straßen- und Luftverkehr) führen zur ständigen Bewegung der Fenster. Als Resultat dieser mechanischen Prozesse entstehen Risse in der Glasmasse, die sich u.U. zu Sprüngen über das gesamte Glasstück ausweiten und Initiator für weitere Schäden sein können. Eng aneinander liegende Sprungkanten reiben durch Winddruck und Erschütterungen aneinander, durch Verkantung entstehen Absplitterungen, sogenannte Ausflinsungen, und es kommt zu vermehrtem Feuchtigkeitseintrag von Regen- und Kondenswasser.

Schädigende Umwelteinflüsse, wie dauerhafte Feuchtigkeit, Regen oder Kondenswasser sowie Schadstoffbelastungen durch Industrieabgase führen zu Auslaugungsprozessen an den Glasoberflächen und der Bildung von Gelschichten. Die daraus resultierenden Probleme wurden ausführlich beschrieben (Müller 1997: 35 - 54) und können nicht nur an den Bruchkanten bei empfindlichen Gläsern zu Korrosion und somit zu weiterem Glasverlust führen. Bei größeren Sprungnetzen verursacht die Bewegungen der Fenster häufig ein Herausfallen und damit den Verlust kleinerer und auch größerer Glasfragmente, die dann unwiederbringlich verloren sind. Zu den mechanischen Schädigungen zählen auch Formen des Vandalismus.

Ein weiteres Problem sind frühere Restaurierungen, wobei diese nicht Schäden im klassischen Sinne sind (Brinkmann et al. 2000). Früher wurden beispielsweise Sprünge durch Sprungbleie gesichert. Da aber die Glasstücke zu groß waren, um in die Bleiruten eingefügt zu werden, wurden die Sprungkanten „gekröselt“ und ein Teil des Glases ging verloren. Heute werden die Sprungbleie häufig wieder entfernt, vor allem in Inkarnaten und Inschriften, um der Bildszene ihre ursprüngliche Aussagekraft zurückzugeben, wodurch bis zu 3 mm große Spaltbreiten entstehen.

### 1.1.2 Situation in den Restaurierungswerkstätten

Zur Beseitigung der oben genannten Schäden werden in der Restaurierung vorwiegend Klebstoffe genutzt. Da diese bei Kirchenfenstern vor allem im Außenbereich eingesetzt werden, unterliegen sie ähnlichen witterungsbedingten und mechanischen Belastungen wie die Glasmalereien. Auch bei vorhandener Außenschutzverglasung werden starke Temperaturschwankungen oder Feuchtigkeit durch Tau- und Kondenswasser verzeichnet und Alterungsprozesse greifen die Klebstoffe an. Darüber hinaus erhöhen sich in Abhängigkeit von der Größe der gefügten Glassegmente die Ansprüche an den Klebstoff.

Der Einsatz einzelner Klebstoffe erfolgt in Restaurierungswerkstätten meist auf Grund von vorhandener Erfahrung oder Empfehlung anderer Werkstätten. Als Weiteres sind eine unkomplizierte Verarbeitbarkeit, die Verfügbarkeit, der finanzielle Aspekt und die Lagerfähigkeit der Klebstoffe wichtig. Untersuchungen und Forschungsergebnisse beeinflussen zwar ebenfalls die Auswahl der Klebstoffe, allerdings werden in der Regel Anpassungen an die spezifischen Restaurierungsbedingungen individuell vorgenommen. So wird die gewünschte Farbgebung durch Einfärbung der Klebstoffe mit diversen Farbmitteln erreicht, die benötigte Viskosität durch Beschleunigen oder Verzögern der Klebstoff-Abbindezeit mittels Wärme- oder Kältezufuhr beeinflusst. Bei diesen Anwendungen bleibt häufig unberücksichtigt, dass dies Veränderungen in der chemischen Struktur der Klebstoffe bewirken kann. Wenngleich in Untersuchungen darauf hingewiesen wird, dass Erwärmung in der Folge zu Vergilbungen, Versprödungen und letztlich zu Haftungsverlust führen kann (Petrie 2007: 766 - 777), gibt es wenig Literatur, die sich auf die Anwendung in der Restaurierung bezieht. Dies gilt ebenfalls für die Zugabe von Farbmitteln, hier können Wechselwirkungen mit dem Klebstoff zu Farbumschlag oder Ausbleichung führen (Burck et al. 2001). Auch zu den in der Glasrestaurierung genutzten Farbmitteln gibt es kaum Berichte oder Untersuchungen (Schmidt-Ott 1996).

## 1.2 Stand der Forschung

### 1.2.1 Klebstoffe in der Restaurierung

Aktuelle Untersuchungen zu Glasklebstoffen liegen nur vereinzelt vor (Koob 2006), ebenso wie Untersuchungen, die sich mit den Materialien befassen, die zur Restaurierung von Flachgläsern eingesetzt werden. Einen Überblick zum aktuellen Stand der Glasrestaurierung kann durch Tagungsbände erhalten werden, wie beispielsweise bei Römich und Campagne (Römich et al. 2013). Untersuchungen zu Klebstoffen handeln häufiger von der Reinigung sowie der Entfernung gealterter und versprödeter Materialien. Exemplarisch sei hierzu der Beitrag von Jägers genannt (Jägers et al. 2000: 135 - 143), der sich mit der Beurteilung und Beseitigung von Altrestaurierungen an verschiedenen Fenstern des Kölner Doms befasst. Andere Veröffentlichungen bearbeiten einzelne Restaurierungsmaßnahmen mit spezifischen Fragestellungen und daher nicht übertragbaren Resultaten (Simke 2007; Wanner 2009). Ein Großteil der Studien zur Nutzung und Adaption der eigentlich für die Industrie entwickelten Klebstoffe an die Anforderungen der Restaurierung stammt aus den 1980er und 1990er Jahren (Down 1986; Marschner et al. 1996; Tennent 1979) oder berufen sich auf diese, aber es liegen nur wenige aktuelle Studien zur Verwendung von Klebstoffen in der Restaurierung vor wie beispielsweise das Klebstoffkompendium (Down 2015). Dabei wird zum einen die aktuelle Entwicklung bei den Klebstoffformulierungen nicht berücksichtigt sowie zum anderen, dass sich möglicherweise in der dazwischen liegenden Zeitspanne von 30 Jahren die Rezepturen der Klebstoffe verändert haben. Dies ist aus den Datenblättern der Hersteller nicht zwingend erkennbar, da dort nur Inhaltsstoffe angegeben werden, deren Deklaration aufgrund der REACH-Vorschriften gefordert ist (UBA Umwelt Bundesamt 2014). Daher wird die Beurteilung, ob ein Klebstoff geeignet ist, zusätzlich durch möglicherweise veränderte Rezepturen erschwert. Auch werden bei den in den Datenblättern genannten Testverfahren Fragestellungen der Restaurierungspraxis nicht berücksichtigt, da die Klebstoffe primär zur Anwendung für Industrie und Handwerk vorgesehen sind. Faktoren wie Alterungsstabilität, UV-Stabilität oder Vergilbungsneigung sind hier oft von zweitrangiger Bedeutung und finden daher keine Berücksichtigung. Stattdessen werden für die Industrie relevante Tests wie die Prüfung der Scherfestigkeit durchgeführt oder die Chemikalienbeständigkeit charakterisiert, welche wiederum für die Restaurierungspraxis weniger wichtig sind.

### 1.2.2 Verwendung gefüllter Klebstoffsysteme in der Industrie

In der Klebstoffindustrie stellt der Einsatz eingefärbter und mit Füllstoffen gemischter Klebstoffsysteme eine inzwischen übliche Anwendung dar. Silikonmassen im Sanitärbereich, Fußbodenverklebungen oder diverse Anwendungen im Automobilbereich seien hier nur beispielhaft genannt. Aspekte wie Fließvermögen, Haftung oder Temperaturbeständigkeit wurden für verschiedenste Füllstoffe aus dem Micro- und Nano-Bereich bereits hinreichend untersucht (Bittmann et al. 2005). Auch zu den Misch- und Dispergierv Verfahren findet sich zahlreiche Literatur (Koehler 1990). Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen können dennoch kaum auf die Anwendung in der Restaurierung übertragen werden, da es zum einen in der Industrie um den Einsatz großer Mengen geht und zum anderen der Gesichtspunkt „Transparenz“ und damit auch der Aspekt „Vergilbung“ von un-

tergeordneter Bedeutung ist. Die Forschung zu industriell genutzten, gefüllten Klebstoffen befasst sich zwar mit Aspekten wie Versprödung und Temperaturstabilität, bezieht sich aber auf Anwendungen, die für die Restaurierung nicht relevant sind, worauf auch immer wieder hingewiesen wird (Berger et al. 1984). So wird beispielsweise eine hohe Haftung in der Regel kaum als problematisch gesehen, wohingegen dies in der Restaurierung ein kritischer Punkt ist, da hier die Substanz häufig so fragil ist und zu hohe Haftung zu Sekundärbrüchen im Glas führen kann. In anderen Restaurierungsbereichen wie in der Holz- oder Skulpturenrestaurierung werden zwar seit längerem Klebstoffe mit Füllstoffen zur Erhöhung der Viskosität kombiniert (Williams 2009), aber nur selten wird berücksichtigt, dass auch ein negativer Einfluss der Füllstoffe auf die Langzeiteigenschaften möglich ist (Ehrenstein et al. 2007).

Letztlich sind zwar einzelne Ergebnisse der Untersuchungen auch für die Anwendung in der Restaurierung relevant, wie der Einfluss von Füllstoffen auf Härte und Festigkeit oder Veränderungen in der Temperaturbeständigkeit, für z.B. PE siehe (Yang et al. 2005). Insgesamt zeigt sich aber, dass sich sowohl die Mischverfahren als auch die Untersuchungsparameter und Testverfahren für gefüllte Klebstoffe aus dem industriellen Bereich nicht auf die Praxis der Restaurierungswerkstätten übertragen lassen. Daher müssen diese überprüft und gegebenenfalls neu entwickelt werden, um Ergebnisse zu erhalten, die für die Anwendung in der Restaurierung nutzbar sind.

### 1.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines eingefärbten Klebstoff-Füllstoff-Gemisches, das als Ergänzungsmaterial für Fehlstellen bei farbigen Flachgläsern eingesetzt werden kann. Analog zu Entwicklungen in der Klebstoffindustrie findet durch die Zumischung von Füllstoffen in Klebstoffe eine gezielte Verbesserung der Klebstoffeigenschaften statt. Dazu wird die Einsatzmöglichkeit von Füllstoffen aus dem Micro- und Nanobereich für die Glasrestaurierung untersucht. Neben einer Erhöhung der Viskosität wird überprüft, inwieweit Füllstoffe die Temperaturbeständigkeit verbessern und die Vergilbungs- und Versprödungsneigung reduzieren. Die Überbrückung größerer Spaltbreiten durch gefüllte Klebstoff-Komposite wird zusammen mit dem Einfluss der Füllstoffe auf Elastizität, Härte und Haftung untersucht. Des Weiteren werden Farbstoffe einbezogen, um die gefüllten Klebstoffe auch als Ergänzungsmaterial für farbige Gläser nutzen zu können. Die im ersten Schritt durchgeführte Untersuchung der Einzelmaterialien dient zugleich der Charakterisierung häufig in der Glasrestaurierung verwendeter Klebstoffe und der Aktualisierung des Wissensstands zu Aspekten wie Vergilbung oder Versprödung.

Voruntersuchungen ergaben bei Klebstoffen eine reduzierte Vergilbung und verbesserte UV-Beständigkeit durch die Zugabe ausgewählter Füllstoffe (Raedel et al. 2009). Ausgehend von der Annahme, dass Füllstoffe in Klebstoffen einen verbesserten Schutz vor UV-Strahlung und eine Erhöhung der thermischen Beständigkeit bewirken können, erfolgt die gezielte Untersuchung verschiedener Füllstoffe. Insbesondere silikatische Füllstoffe werden dahingehend untersucht, inwieweit sie eine reduzierte Durchlässigkeit der UV-Strahlung bewirken und die thermische Belastbarkeit erhöhen können. Ist der gezielte Einsatz von UV-Strahlung absorbierenden Füllstoffen möglich, könnten mit diesen Füllstoffen hergestellte Klebstoff-Kombinationen ein verbessertes Alterungsverhalten und eine erhöhte Temperaturbeständigkeit aufweisen.

## *1 Einführung und Stand der Forschung*

# 2 Materialien und Methoden

## 2.1 Glasklebstoffe zur Restaurierung von Flachgläsern

### 2.1.1 Besondere Materialeigenschaften für die Restaurierung

Bei der Restaurierung empfindlicher Fenstergläser bestehen bei der Ausführung von Klebungen besondere Anforderungen an die eingesetzten Klebstoffe. Von vorrangiger Bedeutung ist dabei die Transparenz der eingesetzten Klebstoffe und eine geringe Vergilbungsneigung. Weitere wichtige Punkte sind Temperaturbeständigkeit auch bei wechselnden klimatischen Bedingungen und Beständigkeit gegen Versprödung, ebenso eine ausreichende, aber nicht zu hohe Haftung und eine Reversibilität der Klebungen. Einzelne Materialeigenschaften von Klebstoffen, die zur Restaurierung genutzt werden, sollen im Folgenden genauer betrachtet werden. Dazu zählen insbesondere die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , die Viskosität sowie der Brechungsindex.

Im Zusammenhang mit der geforderten Beständigkeit gegen Vergilbung und Versprödung auch bei höheren Temperaturen ist eine ausreichend hohe Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Klebstoffe unabdingbar. Der  $T_g$  ist ein materialspezifischer Wert und bezeichnet den Übergangsbereich der Materialien vom festen in den thermoelastischen Zustand, also der Bereich in dem die Materialien anfangen zu erweichen. Die Zustandsänderung der Materialien erfolgt dabei nicht sprunghaft, sondern gleitend in einem Temperaturbereich. Bei den Klebstoffen sollte  $T_g$  ausreichend hoch sein und, um erhöhten Temperaturen an den Gläsern Stand zu halten, mindestens 40 °C bis 50 °C betragen. Insbesondere an südseitig gelegenen Kirchenfenstern treten durch die Sonneneinstrahlung in Deutschland im Sommer regelmäßig Oberflächentemperaturen um 55 °C an den Gläsern auf, je nach Luftaustausch kann die Temperatur auch bei 60 °C liegen (Hör et al. 2006: 201). Die Temperaturen an Kirchenfenstern in südlichen Ländern wie Spanien liegen vermutlich höher. Auf die Relevanz eines ausreichend hohen  $T_g$ -Wertes bei in der Restaurierung genutzten Klebstoffen zur Erzielung einer beständigen Klebung hat Schilling bereits Ende der 80er Jahre hingewiesen (Schilling 1988).

Die Viskosität der Klebstoffe ist in der Restaurierungspraxis ebenfalls eine wichtige Größe. Sie ist ein Maß für die „Zähflüssigkeit“ und bezeichnet den Widerstand gegen Schubspannung, den eine Flüssigkeit aufgrund der Zähigkeit oder Viskosität bei Scherung entgegensetzt. Niedrig viskose Klebstoffe werden in der Restaurierung bevorzugt eingesetzt. Wird eine höhere Viskosität benötigt, kann dies ggf. durch „stehen lassen“ des Klebstoffes erreicht werden. Abhängig vom zu klebenden Sprungbild werden Klebstoffe mit verschiedener Viskosität ausgewählt. Bei enganliegenden Sprüngen sollte sie niedrig sein, damit der Klebstoff durch Infiltrationsklebung in die Fuge eindringen kann. Bei breiteren Sprüngen ist eine höhere Viskosität vorteilhaft, damit der Klebstoff nicht aus der Fuge läuft.

Zur Erzielung einer weitgehend „unsichtbaren“ Klebung, muss der Brechungsindex bei der Auswahl der Glasklebstoffe beachtet werden, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes in verschiedenen Stoffen unterschiedlich ist. Trifft eine Lichtquelle auf die Grenzfläche von zwei unterschiedlichen Stoffen, so ändert sich ihre Ausbreitungsrichtung, sie wird gebrochen und teilweise reflektiert. Der Brechungsindex für flüssige und feste Medien liegt in der Regel zwischen 1 und 2. Je höher der Brechungsindex ist, desto höher ist die optische Dichte des Materials. Die Bedeutung des Brechungsindex bei Glasklebung ist bekannt, siehe z.B. (Augerson et al. 1993) oder

(Tennent et al. 1984), grundsätzlich sollte der Brechungsindex der Klebmedien möglichst nah an dem des Glases liegen. Für Kalk-Natron-Silikatglas beträgt er ca. 1,5 und für Borosilikatglas ca. 1,47. Der Brechungsindex der untersuchten Klebstoffe liegt soweit angegeben zwischen 1,48 und 1,52. Dennoch muss die Forderung nach transparenten Klebstoffen in Abhängigkeit vom Zustand der Original-Gläser sowie vom Aufstellungsort beurteilt werden. Bei schwer zugänglichen Gläsern ist daher auf Grund der Einbausituation die Dauerhaftigkeit und Zuverlässigkeit der Klebung in der Regel wichtiger als die Transparenz. Auch bei mittelalterlichen Glasmalereien mit korrodierten Glasoberflächen und beeinträchtigter Durchsichtigkeit (Müller 1997: 35) ist ein dem Glas angepasster Brechungsindex von untergeordneter Bedeutung. Dazu weisen einzelne Glaszusammensetzungen einen von Floatglas stärker abweichenden Brechungsindex auf, so kann beispielsweise bei Bleiglas der Brechungsindex 1,6 und mehr betragen (Mende et al. 2005).

Ausreichende, aber nicht zu hohe Festigkeit der Klebungen ist eine weitere aus der Restaurierung bekannte Forderung. Damit soll sichergestellt werden, dass bei Belastung die Fuge versagt und keine Sekundärbrüche im Glas aufgrund zu hoher Festigkeit der Klebung auftreten. So belegen beispielsweise Untersuchungen zu UV-Klebstoffen die hohe Biegefestigkeit der Klebstoffe (Raedel et al. 2011: 12), die zu Sekundärbrüchen im Glas führen kann.

Damit zusammenhängend ist auch die Schrumpfung der Klebstoffe zu beachten. Bei zu starker Schrumpfung der Klebstoffe besteht die Gefahr, dass die Klebefuge nicht ausreichend gefüllt ist. Ebenso kann es zu Spannungen im Adhäsionsbereich zwischen Klebstoff und Glas kommen, die in der Folge zum Aufreißen der Klebefuge oder zu Sekundärbrüchen führen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Reversibilität der Klebung, sie kann durch Lösemittel, aber auch manuell mit dem Skalpell oder durch vorsichtiges Erwärmen gegeben sein. In Einzelfällen führt auch ein alterungsbedingter oxidativer Abbau zu einem Lösen der Klebung und damit zu einer unbeabsichtigten Reversibilität (Jägers et al. 2000: 139). Da die Forderung nach Reversibilität häufig nicht erfüllt werden kann, bestehen dazu seit Jahrzehnten intensive Diskussionen (Appelbaum 1987).

Nicht zuletzt sind grundsätzliche Aspekte der Praxis in den Restaurierungswerkstätten zu beachten. Die Materialien müssen problemlos und kostengünstig beziehbar sein und eine ausreichende Lagerfähigkeit<sup>1</sup> aufweisen. Die Anwendung sollte möglichst einfach und unkompliziert durchführbar sein und die Toxizität des Restaurierungsmaterials ist gering zu halten, mit einer begrenzten Freisetzung giftiger Stoffe während und nach der Anwendung (Davison 2003: 205).

### 2.1.2 Einsatz von Glasklebstoffen

Bei den untersuchten Klebstoffen handelt es sich um 13 Klebstoffe, die verschiedenen Klebstoffklassen zugeordnet werden können (siehe Tabelle 2.1). Zusätzliche Angaben zu den Klebstoffen sowie zu den weiter eingesetzten Materialien (Füllstoffe und Farbmittel) finden sich auch in den technischen Datenblättern (TDS) und den Sicherheitsdatenblättern (SDS), die über die Hersteller bzw. Vertriebsfirmen erhältlich sind.

---

<sup>1</sup>Dies bezeichnet die Haltbarkeit der Gebinde im nicht angebrochenen Zustand.

Tabelle 2.1: Übersicht der untersuchten Klebstoffe.

Klebstoffe	Abkürzung	Klebstoffe	Abkürzung
<b>Epoxide</b>		<b>UV-Klebstoffe</b>	
Araldite 2020	E A2	Vitralit UV 7256	U V7
Hxtal NYL-1	E Hx	Delo UV GB 368	U D3
EPO-TEK 301-2	E E3	Delo UV 4468	U D4
Fynebond	E Fy		
<b>Silikone</b>		<b>Andere</b>	
CAF 3 (Essig)	S C3	Paraloid B72 (Acrylat)	A P7
ACC (Alkoxy)	S AC	Aquazol (wasserlöslich)	A Aq
Elastosil N10 (Alkoxy)	S EN	SLM 447503, SMP	A S4

### 2.1.2.1 Epoxidharzklebstoffe

Bei den getesteten Epoxidharzen handelt es sich um Zwei-Komponenten (2-K) Klebstoffe. Aufgrund ihrer Vernetzungsart gehören sie zur Gruppe der Polyadditionsklebstoffe. Epoxide zeichnen sich durch eine geringe Neigung zum Kriechen (plastische Verformung unter Last) sowie durch einen geringen Härtungsschrumpf aus. Sie sind nach der Aushärtung nicht verformbar und werden daher auch als Duroplaste bezeichnet. Auch einkomponentige Epoxidharze sind erhältlich, hierzu sind aber keine Erfahrungen aus der Restaurierung bekannt und sie werden in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Zweikomponentige Epoxidharze bestehen aus den Komponenten Harz und Härter. Bei den verwendeten Epoxidharzen handelt es sich um Harzsysteme auf Basis von Bisphenol A, die mit Epichlorhydrin aromatische, aliphatische oder gemischt aromatisch-aliphatische Polyetherketten ausbilden. Das Harz verdankt seine Bezeichnung der endständigen, sehr reaktionsfreudigen Epoxidgruppe, auch Oxiran-Gruppe oder Epoxid-Ring genannt. Für die Harzkomponente werden in der Regel zwei Systeme genutzt, das am häufigsten verwendete DGEBA-System auf Basis von Bisphenol A Diglycidylether sowie das HDGEBA-System als hydrierte Variante. Bisphenol A wird durch saure Kondensation von zwei Molekülen Phenol mit einem Molekül Aceton gebildet (Habenicht 2009: 74). HDGEBA-Systeme weisen im Unterschied zu den DGEBA-Systemen keine aromatischen Ringverbindungen auf, die den  $T_g$ , die Viskosität sowie die Aushärtung beeinflussen (González et al. 2012: 266). In den Harzformulierungen sind als weitere Bestandteile wie Reaktivverdünner zur Senkung der Viskosität oder zusätzliche Vernetzer zu finden (Müller et al. 2004). Detailliertere Angaben zu den Inhaltsstoffen liegen aus patentrechtlichen Gründen in den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller nicht vor.

Die Auswahl des Härters hat entscheidenden Einfluss auf die Material- und Verarbeitungseigenschaften wie die Topfzeit<sup>2</sup> oder die Härtungsbedingungen. Die Härter der untersuchten Epoxide

<sup>2</sup>Die Topfzeit gibt die Verarbeitungsdauer an.

Tabelle 2.2: Zusammensetzung der Epoxidklebstoffe (Totelin et al. 2012).

Klebstoffe	Epoxidharz-System (Teil A)	Härter-System (Teil B)
Araldite 2020	Teilweise aromatisch, teilweise aliphatisch	Aliphatische Diamine (niedriges Molekulargewicht)
Hxtal NYL-1	Aliphatisch	Polyether-Triamine und heterozyklische Amine
EPO-TEK 301-2	Vorwiegend aromatisch	Polyether-Diamine
Fynebond	Aromatisch	Polyether-Diamine

basieren auf Aminen, eine der wichtigsten Gruppen der Epoxidhärter. Durch gezielte Auswahl der Funktionalität der Amine lassen sich die Vernetzungsdichte und Geschwindigkeit, aber auch Temperatur- und chemische Beständigkeit steuern (Meath 1990: 351 - 353). Bei Epoxiden werden sowohl aliphatische als auch aromatische Amine genutzt sowie Mischungen aus beiden. Aliphatische Amine beeinflussen die Viskosität nur gering und können bei niedrigen Härtungstemperaturen verarbeitet werden, weisen aber auch eine niedrigere Temperaturfestigkeit nach der Aushärtung auf<sup>3</sup>. Aromatische Amine benötigen zur Aushärtung höhere Temperaturen mit daraus resultierender höherer Temperaturfestigkeit und werden zur Verbesserung der Alkalienbeständigkeit eingesetzt<sup>4</sup>. Das im Härter von *Araldite 2020* mit bis zu 30 % enthaltene Trimethylhexamethyldiamin zählt zu den aliphatischen Aminen. Cycloaliphatische Amine, wie das ebenfalls im Härter von *Araldite 2020* mit bis zu 60 % enthaltene Isophorondiamin, sind weniger toxisch und erlauben längere Topfzeiten, sind aber infolgedessen auch weniger reaktiv (Perret 2012). Welche Härtungssysteme eingesetzt werden ist insofern von Bedeutung, da neben der Aushärtungstemperatur die Kinetik der Härtung und damit auch die Vollständigkeit der Aushärtung beeinflusst wird (Karayannidou et al. 2006). Im Allgemeinen unterscheiden sich Epoxidklebstoffe mit nur 90 % Aushärtung in ihren mechanischen und physikalischen Eigenschaften aber nicht oder nur gering von denen mit 100 % Aushärtungsreaktion (Kummer 2015: 4). Allerdings besteht mit der unvollständigen Aushärtung, z.B. auf Grund fehlerhafter stöchiometrischer Mischung der Klebstoffkomponenten, die Gefahr der Anlagerungen z.B. von Sauerstoff und damit einhergehend einer beschleunigten Alterung (Meiser 2009: 41 - 46). Damit besteht bei nicht vollständig abgebundenen Klebstoffen ein erhöhtes Risiko von Vergilbung und Versprödung. In Tabelle 2.2 finden sich die wichtigsten chemischen Zuordnungen der eingesetzten Epoxidklebstoffe.

### 2.1.2.2 Epoxidharze in der Restaurierung

Zur Restaurierung von Flachgläsern werden Epoxidharze häufig eingesetzt und ihre Vor- und Nachteile werden seit langem in der Restaurierung diskutiert, z.B. bei (Down 1986) oder (Shashoua et al.

<sup>3</sup>Die Temperaturfestigkeit liegt beim Einsatz aliphatischer Amine als Härter bei ca. 60 °C und bei aromatischen Aminen bei bis zu 250 °C.

<sup>4</sup>Da Epoxid-Systeme mit aromatischen Aminen erst in einem Temperaturbereich zwischen 60 - 150 °C aushärten, werden sie hier nicht getestet.

1998). Sie weisen viele Vorteile auf, wie eine einfache Anwendung, eine hohe Klebkraft mit guter Haftung bei geringer Schrumpfung. Zwar geben ungehärtete Epoxide allergieauslösende Inhaltsstoffe ab und erfordern einen angepassten Schutz, sind aber im Verhältnis zu anderen Klebstoffen gering toxisch<sup>5</sup>. Der Brechungsindex ist mit dem von Glas identisch, wodurch die Klebefuge kaum sichtbar wird. Einzelne Epoxidklebstoffe wie *Hxtal NYL-1* oder *Fynebond* wurden speziell für die Anwendung in der Restaurierung entwickelt (Davison 1998) und ihre Vor- und Nachteile wurden untersucht (de Silva 1998). Eine Reversibilität der Epoxidharze ist eingeschränkt vorhanden, da Epoxide u.a. durch Dichlormethan quellen und zumindest theoretisch ein Lösen der Klebefuge möglich ist (Sander-Cornwell et al. 1993: 68). Bei diesem Verfahren besteht jedoch das Risiko die Glasmalerei zu beschädigen. Auch durch eine Erwärmung der Klebefuge kann die Klebung ggf. gelöst werden. Möglicherweise auftretende Wärmespannungen innerhalb des Glasverbundes können jedoch zu weiteren Sprüngen führen. Problematisch ist bei Epoxidharzen die hohe Vergilbungsneigung, die allgemein bekannt ist, aber bei der Verwendung im industriellen Bereich eine untergeordnete Rolle spielt. Hier sind vorwiegend Alterungsprozesse relevant, auch wenn Vergilbung als Resultat aufgetretener Abbauvorgänge einzuordnen ist. Umfassendere Untersuchungen, die sich mit der Alterung von Epoxiden befassen, untersuchen zwar die Zusammensetzung von Epoxidhärttern und deren Einfluss auf diese Prozesse (Meiser 2009: 38, 87), Vergilbung wird dabei aber nicht betrachtet. Bezüglich der Anwendung in der Restaurierung wurde diese in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen und auch in neueren Studien bestätigt (Coutinho et al. 2009). Auch die Einflussfaktoren, die zur Vergilbung führen werden schon seit den 1970er Jahren untersucht und diskutiert (Tennent 1979: 153). Dabei muss unterschieden werden in Epoxidharze, die vorwiegend durch UV-Strahlung und solche, die vorwiegend durch thermische Belastung vergilben (Bradley 1990: 669). Ebenso wird auf die geringere Vergilbungsneigung bei hydrierten Bisphenol A-Harzen hingewiesen (HDGEBa-Systeme), die zwar grundsätzlich eine höhere Lichtbeständigkeit aufweisen, aber u.U. dennoch vergilben (Selwitz 1992). Aufgrund der vielschichtigen Einflussfaktoren bei der Alterung konnten die exakten Ursachen der Vergilbung bisher nicht geklärt werden. Allerdings konnte ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung des Härter und dem Grad der Vergilbung aufgezeigt werden (Down 1986: 159). Weitere Einflussfaktoren sind die Reinheit der Komponenten sowie das Verhältnis von Harz und Härter (Tennent 1979: 160).

### 2.1.2.3 Eingesetzte Epoxidharze

Die eingesetzten Epoxidklebstoffe mit den für die Restaurierung wichtigsten Eigenschaften sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

***Araldite 2020*** Bei *Araldite 2020* handelt es sich um ein niedrig viskoses 2-K Epoxidharz, das im Verhältnis Harz : Härter 10 : 3 angemischt wird. Es lässt sich über einen Zeitraum von ungefähr 60 min mit nur geringer Geruchsentwicklung und Schrumpfung gut verarbeiten. Gemäß Herstellerangaben weist es eine sehr gute, glasklare Transparenz mit niedriger Viskosität (ca. 150 mPa·s) auf, bei einem dem Glas ähnlichen Brechungsindex von 1,55 und einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von ca. 40 °C. Daher sowie aufgrund seiner guten Haftung und Aushärtungszeiten von ca. 16

---

<sup>5</sup>Im Vergleich mit bspw. dem Baubereich, sind die in der Restaurierung eingesetzten Epoxid-Mengen gering.

Stunden wird es häufig in der Restaurierung von Gläsern eingesetzt (Meinung et al. 2003). Die Vor- und Nachteile des Klebstoffes in der Glasrestaurierung sind bekannt und damit einschätzbar.

**Hxtal NYL-1** *Hxtal NYL-1* wurde Anfang der 1980er Jahre speziell zur Anwendung in der Restaurierung entwickelt (Williston 1984). Es handelt sich ebenfalls um ein sehr niedrig viskoses 2-K Epoxidharz, das im Verhältnis Harz : Härter 3 :1 angemischt wird. Es lässt sich gut und nahezu geruchsneutral verarbeiten mit einer sehr guten, glasklaren Transparenz und niedriger Viskosität. Die niedrige Viskosität kann allerdings bei einzelnen Sprungbildern problematisch sein. Aufgrund der Kapillarwirkung kann es zum Eindringen des Klebstoffes in das Bleinetz kommen und damit zum unerwünschten Verkleben von Blei und Glas. Der Brechungsindex liegt bei 1,54 und der vom Hersteller angegebene  $T_g$  bei ca. 48 - 55 °C. Die Topfzeit beträgt 12 bis 15 Stunden, die endgültige Aushärtung ist allerdings erst nach 14 Tagen erreicht. Der ausgehärtete Klebstoff ist leicht elastisch mit einer hohen, in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesenen Beständigkeit gegen UV-Strahlung. Es wird seit langem speziell für die Restaurierung von Gläsern empfohlen (Down 1986: 168) und (Down 2015: 103) und vor allem im musealen Bereich häufig eingesetzt, in gewerblichen Restaurierungsbetrieben wird es seltener verwendet. Gründe sind vermutlich die lange Aushärtungszeit von zwei Wochen sowie die relativ hohen Kosten des Klebstoffes.

**EPO-TEK** *EPO-TEK 301-2* wurde für Anwendungen in der Optik konzipiert und wird neben der Restaurierung von Gläsern auch häufig in der Keramikrestaurierung eingesetzt. Die Viskosität ist mit 260 mPa·s im mittleren Bereich, der Brechungsindex ist dem von Glas mit 1,56 ähnlich und der  $T_g$  liegt bei ca. 60 °C. Das Harz tendiert allerdings dazu, bei Raumtemperatur zu kristallisieren und muss dann vorsichtig erwärmt werden, wodurch die Anwendung erschwert wird. Die Aushärtungszeit beträgt 2 - 3 Tage, Klebungen können aber nach zwei Tagen vorsichtig bewegt werden.

**Fynebond** *Fynebond* wurde in den 1990er Jahre von Norman Tennent entwickelt und ist speziell auf die Restaurierung von Keramik und Glas zugeschnitten (FyneConservationServices 2015). Es weist einen auf Glas abgestimmten Brechungsindex von 1,56 und eine mittlere Viskosität auf. Auch hier tendiert das Harz dazu, schon bei Raumtemperatur zu kristallisieren und muss in dem Fall erwärmt werden.

### 2.1.2.4 Strahlenhärtende Acrylate

Strahlenhärtende Acrylate, im Folgenden vereinfacht als UV-Klebstoffe bezeichnet, polymerisieren durch energiereiche Strahlung. Inzwischen sind verschiedene Varianten erhältlich, einige Klebstoffe härten nur durch UV-Strahlung aus, andere härten zusätzlich mit sichtbarem Licht aus, sogenannte UV-VIS Klebstoffe (VIS = visuelles Spektrum). Auch bei dem zur Aushärtung benötigten Wellenlängenbereich der UV-Strahlung bestehen Unterschiede. UV-Klebstoffe mit Lichthärtung wurden um 1980 eingeführt, da in der Dentalmedizin gegen den Einsatz reiner UV-Klebstoffe gesundheitliche Bedenken auf Grund der eingesetzten UV-Strahlung bestanden (Sfondrini et al. 2001). Vorteilhaft bei UV-VIS-Klebstoffen ist auch, wie Untersuchungen ergaben, dass diese eine tiefere Härtung erreichen können (Tirtha et al. 1982).

Acrylat-Klebstoffe, mit UV-Klebstoffen als eine Untergruppe, enthalten als Basisstoff reaktive Monomer- oder Oligomergemische von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure. Durch ergänzende Rezepturbestandteile werden gewünschte Eigenschaften erzielt. Dazu gehören Zusätze wie Vernetzer, flexibilisierende Komponenten zur Beeinflussung der Schlagzähigkeit und der Temperatureigenschaften, Initiatoren zur Härtung, Antioxidantien als Stabilisatoren und Aktivatoren als Beschleuniger, siehe (Habenicht 2009: 75) oder (Müller et al. 2004: 147). Neben einem breiten Anwendungsspektrum im Bereich der Klebetechnik haben Acrylate den Vorteil einer guten chemischen Beständigkeit und Haftung sowie einer sehr guten Lichtbeständigkeit (Gehman 1990: 437). Beispiel für einen häufig in der Restaurierung eingesetzten Acrylat-Klebstoff ist Lascaux 360 HV zur Rissverklebung von Leinwänden (Reubner 2010: 36 - 39).

Besonderheit der UV-Klebstoffe sind Photoinitiatoren, die dem Klebstoff bei der Herstellung zugegeben werden. Sie lösen mit Hilfe von energiereicher Strahlung bei Wellenlängen von 320 - 580 nm die radikalische Polymerisation aus. Die Photoinitiatoren werden durch UV-Licht aktiviert, wenn der Abbindeprozess gestartet werden soll. Sie zersetzen sich und bilden beim Zerfall freie Radikale, die den kettenreaktionsartigen Härtungsvorgang starten und zur Aushärtung führen (Rasche 2012: 327). Mit ihnen werden wichtige Eigenschaften wie die Aushärtungsgeschwindigkeit, ausreichende Polymerisierung des Klebstoffes, aber auch die Lichtbeständigkeit beeinflusst. Photoinitiatoren auf Basis von Phosphinoxiden werden als sehr wirksame Starter der radikalischen Polymerisation beschrieben (Moon et al. 2005) und werden beispielsweise bei *Delo UV 4468* eingesetzt. In Abhängigkeit von der Intensität der UV-Strahlung, der Dicke der Klebefuge und des Fügepartikelwerkstoffs kann eine Aushärtezeit von nur einer Sekunde erreicht werden. Wichtig für die Durchstrahlung mit UV-Lampen ist, dass die Klebstoffschicht die UV-Strahlung nicht zu stark absorbiert, auch gilt: je geringer die Schichtdicke, desto besser die Durchhärtung. Problematisch bei UV-Klebstoffen ist die Sauerstoffhemmung. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann sowohl die aktivierten Photoinitiatoren wie auch die Molekülkettenbildung hemmen und damit den Abbindeprozess behindern. Dies äußert sich in klebriger Oberfläche und einer unvollständigen Polymerisation. Die negativen Auswirkungen der Sauerstoffinhibierung können durch eine Erhöhung der Photoinitiator-Konzentration, dem Bestrahlen mit kürzeren, d.h. energiereichen Wellenlängen oder einem Unterbinden der Sauerstoffzufuhr z.B. durch Abdecken der Klebefuge beeinflusst werden (Müller et al. 2004: 33). In Tabelle 2.3 finden sich Informationen zur chemischen Zusammensetzung der eingesetzten strahlenhärtenden Acrylate.

**UV-Klebstoffe in der Restaurierung** UV-Klebstoffe werden weniger häufig als Epoxide in der Glasrestaurierung eingesetzt, in Restaurierungsberichten werden sie zur Klebung von Fenster- und auch Hohlgläsern erwähnt. Wissenschaftliche Publikationen zu UV-Klebstoffen stammen allerdings vorwiegend aus der Dentalmedizin, wo sie häufig als Klebstoff genutzt werden. Weitere Anwendungsgebiete sind Verklebungen lichtdurchlässiger Materialien sowie spezielle Anwendungen in der Elektronik. Auf Grund ihrer Vernetzungsart zeigen sie eine gute Beständigkeit gegen Vergilbung, wodurch sie auch für die Restaurierung in Frage kommen (Bradley 1990: 673). UV-Klebstoffe sind in verschiedener Viskosität erhältlich, weisen einen dem Glas ähnlichen Brechungsindex auf und sind einfach in der Verarbeitung. Da der Vernetzungsvorgang erst durch den Einsatz einer UV-Lampe bei einer spezifischen Wellenlänge initiiert wird, ist die Offenzeit variabel. Bei der Här-

Tabelle 2.3: Zusammensetzung der UV-Klebstoffe, alle Angaben aus den technischen Datenblättern.

Klebstoffe	Basismonomere	Photoinitiator
Vitralit UV 7256	Isobornylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, je 25 - 50 %	2-Hydroxy-2-methylpropiophenon (< 2,5 %)
Delo UV GB 368	Monoalkyl- oder Monoarylester der Acrylsäure (35 - 50 %)	Keine Angabe
Delo UV 4468	Monoalkyl- oder Monoarylester der Acrylsäure (35 - 50 %), Methacrylsäure (10 - 25 %)	Phosphinoxid (0,25 - 2,5 %)

tung ist zu beachten, dass bei farbigen, und insbesondere bei dunkleren Gläsern, eine Härtung des Klebstoffes mangels UV-Durchstrahlung problematisch bzw. nicht möglich ist. Der  $T_g$  liegt in der Regel über 60 °C, wodurch UV-Klebstoffe beständig gegen höhere Temperaturen sind. Negativ für die Anwendung in der Restaurierung ist die hohe Endfestigkeit der UV-Klebstoffe, mit hoher Haftung und geringer Elastizität, wodurch bei Belastung Sekundärbrüche im Glas auftreten können. Eine bedingte Reversibilität kann durch Quellen mit Lösemitteln wie z.B. Dichlormethan erreicht werden.

### 2.1.2.5 Eingesetzte UV-Klebstoffe

**Vitralit UV 7256** Bei dem verwendeten Klebstoff *Vitralit UV 7256* handelt es sich um einen speziell zum Kleben von Glas entwickelten UV-VIS Klebstoff. Er wird vorwiegend in der Optik eingesetzt, diverse Klebstoffe der *Vitralit*-Serie finden aber auch in der Restaurierung von Flach- sowie Hohlgläsern Verwendung (Fischer et al. 2009). Zur Aushärtung wird UV-Licht mit einer bevorzugten Wellenlänge von 405 nm benötigt. Die Viskosität ist mit 700 - 1000 mPa·s niedrig, der Brechungsindex ist dem von Glas mit 1,47 ähnlich und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt zwischen 55 - 60 °C.

**Delo UV GB 368** Der Klebstoff *Delo UV GB 368* ist ebenfalls ein UV-VIS Klebstoff und wurde vorwiegend für Glasverklebungen im Innenbereich konzipiert. Die Aushärtung findet durch Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 320 - 420 nm statt. Der mittelviskose Klebstoff (5700 mPa·s) weist einem dem Glas sehr ähnlichen Brechungsindex von 1,51 auf, der  $T_g$  ist mit 102 °C sehr hoch.

**Delo UV 4468** Der UV-VIS Klebstoff *UV 4468*, ebenfalls von *Delo*, weist eine besonders hohe Haftung auf. Mit einer mittleren Viskosität von 7000 mPa·s und einem Brechungsindex von 1,5 ist er vorwiegend für luftdicht abgeschlossene Fugen konzipiert, z.B. für Gläser im Sanitärbereich. Er zeigt auch nach dem Abbinden eine klebrige Oberfläche. Der  $T_g$  liegt mit ca. 74 °C im höheren Bereich.

### 2.1.2.6 Silikonklebstoffe

Die Langzeitstabilität der Silikonklebstoffe ist bekannt (Petrie 2007: 774), sie sind beständig gegen Temperatureinflüsse, UV-Strahlung und Feuchte und inert gegen die meisten Chemikalien. Dies beruht auf dem Zusammenwirken des organischen Grundgerüsts und der reaktionsträgen Methylgruppen. Haupteinsatzgebiet ist die Herstellung von Dichtmassen, häufig werden sie auch zum Kleben von Glas oder elektronischen Komponenten verwendet. Ein großer Vorteil der Verbindungen besteht in der Elastizität der Klebung bei ausreichender Haftung.

Silikonklebstoffe, auch als Silikonkautschuke bezeichnet, unterscheiden sich von den anderen Klebstoffen, die allgemein als Polymer-substanzen bezeichnet werden können. Sie nehmen eine Zwischenstellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen ein, mit einem anorganischen Gerüst und einem organischen Rest. Als molekülverknüpfendes Element weisen sie grundsätzlich Silizium-Sauerstoffverbindungen auf sowie einen Anteil an Kohlenstoffverbindungen als Substituenten (Habenicht 2009: 121).

Silikonklebstoffe werden als Ein- und Zweikomponentenklebstoffe angeboten. Für die Versuche werden 1-K-Systeme verwendet, auch RTV-1 Systeme genannt<sup>6</sup>. Diese bestehen aus einem Polyorganosiloxan mit endständiger OH-Gruppe sowie einem Vernetzer, der hydrolyseempfindlich ist und nach dem Auftragen mit der Luftfeuchtigkeit reagiert (Brockmann 2008: 82). Es sind verschieden vernetzende 1-K-Systeme erhältlich. Sie können eingeteilt werden in basisch-vernetzende Systeme, die bei der Aushärtung Amine abspalten, sauer-vernetzende Systeme, die Essigsäure abspalten, neutral-vernetzende, die Oxime abspalten und alkohol-vernetzende Systeme, die Alkohole abspalten, auch als Alkoxysysteme bezeichnet (Rasche 2012: 58). Die Abspaltprodukte der Oxim- und Alkoxysysteme sind pH-neutral und auch die Abspaltprodukte der Aminsyste-me sind nahezu pH-neutral. Diese Systeme sind daher hinsichtlich ihrer Abspaltprodukte unbedenklich. Essigsäurevernetzende Systeme hingegen sind auf Grund der Abspaltung von Essigsäure nur bedingt für korrosionsempfindliche Materialien geeignet.

Um die Festigkeit und Haftung der Silikonklebstoffe zu verbessern, werden in der Regel verschiedene Füllstoffe zugegeben. Es wird unterschieden zwischen aktiven Füllstoffen, die Eigenschaften wie Haftung und Steifheit verbessern und inaktiven Füllstoffen, die zur Kostensenkung des Produktes eingebracht werden. Da vergrößerte Oberflächen eine bessere Haftung gewährleisten, sind Füllstoffe mit großen Oberflächen am besten zur Verbesserung der Haftung geeignet. Pyrogene Kieselsäuren gewährleisten eine hohe Reinheit in Kombination mit einer großen Oberfläche und werden daher häufig als Füllstoff genutzt, vgl. (Dean 1990: 525) oder (Gysau 2014:139). In Tabelle 2.4 finden sich die wichtigsten Informationen zur chemischen Zusammensetzung und Vernetzung der eingesetzten Silikonklebstoffe.

**Silikonklebstoffe in der Restaurierung** Aufgrund ihrer guten Alterungsbeständigkeit und ihrer Resistenz gegen Vergilbung und Feuchtigkeit sowie wegen der einfachen Anwendung werden Silikonklebstoffe häufig in der Restaurierung von Fenstergläsern eingesetzt. Restaurierungsberichte zu Fenstergläsern, aber auch zu Hohlgläsern dokumentieren den Einsatz verschiedener Silikonklebstoffe, insbesondere im europäischen Ausland Frankreich und England, aber auch in den USA (Rosa

---

<sup>6</sup>RTV-1: Raum-Temperatur-Vernetzung, 1-komponentig.

Tabelle 2.4: Zusammensetzung der Silikonklebstoffe, Angaben aus den technischen Datenblättern.

Klebstoff	Bestandteile	Vernetzungsart
CAF 3	Silantriol	Essigvernetzend (Acetat)
ACC AS1740	Trimethoxy (methyl) Silan	Alkoholvernetzend (Methanol)
Elastosil N10	Polydimethylsiloxan mit Füllstoffen	Neutralvernetzend (Oxime)

2004). Die gute Alterungs- und Feuchtebeständigkeit ist insbesondere bei Fenstern ohne Schutzverglasung, wie sie oft in England anzutreffen sind, von Bedeutung. So wurden beispielsweise bei Restaurierungsarbeiten in England von The Cathedral Studios in Canterbury vorwiegend Silikonklebstoffe verwendet (Seliger 2010), bei der Restaurierung von Wappenscheiben in der Schweiz (Halter 2005), aber auch bei Arbeiten an Fenstern der Kathedrale von Chartres (Frankreich) oder Sevilla (Spanien) wurden Klebungen mit Silikonklebstoffen ausgeführt<sup>7</sup>. In Deutschland werden in der Glasrestaurierung Silikonklebstoffe nur vereinzelt genutzt, wie an der Fachhochschule Erfurt.

Nachteilig, insbesondere für die Klebung schmaler Fugen, ist bei nahezu allen Silikonklebstoffen die hohe Viskosität und auf Grund der Zähflüssigkeit müssen unter Umständen die Glasstücke zur Klebung aus dem Bleiverbund genommen werden. In der Regel sind Silikonklebstoffe milchig bis opak, wodurch keine transparente Klebung möglich ist.

Bei der Anwendung muss auch die Art der Vernetzung der Silikone beachtet werden. So können beispielsweise Silikone, die bei der Aushärtung Essigsäure abspalten, bei Klebungen an den Bleiruten Korrosion verursachen. Für die Untersuchung wurde darauf geachtet, verschieden vernetzende Silikone anzuwenden. Die Reversibilität von Silikonklebstoffen kann als „eingeschränkt gegeben“ eingestuft werden, da die Entfernung des weichen Klebstoffes manuell mit Skalpell möglich ist. Die Bearbeitungszeit der Silikonklebstoffe variiert stark, von nur wenigen Minuten bis zu 30 Minuten und muss bei der Auswahl des Klebstoffes berücksichtigt werden.

### 2.1.2.7 Eingesetzte Silikonklebstoffe

**CAF 3** Der Silikonklebstoff *CAF 3* ist als Restaurierungsmaterial eingeführt und wird auch in Standardwerken erwähnt (Horie 2010). Insbesondere bei Restaurierungen in England und Frankreich wird er häufig verwendet und auch an der FH-Erfurt für die Restaurierung von Flachgläsern eingesetzt. Der Klebstoff ist transluzent mit einer erwartungsgemäß hohen Viskosität von 140000 mPa·s. Zwar beginnt nach ca. 10 min schon die Hautbildung, die Verarbeitungszeit des Klebstoffes ist allerdings länger, laut Herstellerangaben beträgt sie 5 Stunden. Der Auftrag wird durch die Abfüllung von *CAF 3* in Tuben zu 50 g erleichtert.

**ACC AS1740** Der Klebstoff *ACC AS1740* ist ebenfalls transluzent mit einer mittel-hohen Viskosität von 40000 mPa·s, er ist in Kartuschen à 300 g abgepackt. Die Bearbeitungszeit ist mit ca. 18 min sehr gering.

<sup>7</sup>Persönliche Mitteilung von Simone Schmidt, Glasmalerei Peters am 19.05.2015.

Tabelle 2.5: Zusammensetzung der Klebstoffe, alle Angaben aus den technischen Datenblättern.

<b>Klebstoff</b>	<b>Bestandteile</b>	<b>Vernetzungsart</b>
SLM 447503	Polyether (95 % Geniosil XB 502) mit Aminosilan-Endgruppen, pyrogene Kieselsäure zur Rheologiesteuerung	Luftfeuchtigkeit
Paraloid B72	Acrylat/Ethyl-Methacrylat (70 %) und Methylacrylat-Copolymer (30 %)	Lösemittel-basierend
Aquazol 200	Wasserlösliches Kunstharz, Poly(2-oxazolin)/PEOX	Verdunstung von H <sub>2</sub> O

**Elastosil N10** Der Klebstoff *Elastosil N10* ist beim Auftrag farblos, wird aber im Verlauf der Aushärtung leicht transluzent. Er weist eine für Silikonklebstoffe relativ niedrige Viskosität von 8000 mPa·s auf, die Hautbildungszeit beträgt laut Herstellerangaben ca. 25 min. Der Klebstoff ist ebenfalls in 300 g Kartuschen abgefüllt.

#### 2.1.2.8 Weitere eingesetzte Klebstoffe

Um die Auswahl der in der Praxis überwiegend eingesetzten Glasklebstoffe zu erweitern, wurden weitere Klebstoffe in die Versuchsreihe aufgenommen. Dies waren mit *Paraloid B72* und *Aquazol* zwei in anderen Restaurierungsbereichen bereits erprobte Klebstoffe. Zusätzlich wurde eine Neuentwicklung aus dem Bereich der Hybridklebstoffe in die Untersuchung einbezogen. Relevante Informationen zur chemischen Zusammensetzung der weiteren eingesetzten Klebstoffe sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

**Hybrid-Klebstoff SLM 447503** Eine neuere Entwicklung sind sogenannte SMP-Klebstoffe (Silan-modifizierte Polymere), auch als MS-Polymere (modifizierte Silan-Polymere) oder Hybrid-Klebstoffe bezeichnet. Diese Klebstoffe werden überwiegend als 1K-feuchtehärtende Systeme formuliert und bestehen meist aus Polyurethan oder Epoxiden und aus mit Feuchte vernetzenden Alkoxysilan-Endgruppen. Hybrid-Klebstoffe weisen viele positive Eigenschaften der Polymere und der Silikone in einem gemeinsamen Polymer auf, ohne deren Nachteile zu übernehmen. Sie bilden elastische Klebungen, die relativ licht- und temperaturbeständig sind, mit guter Haftung auf vielen Materialien und ausreichender Festigkeit der Klebeverbindungen (Rasche 2012: 342).

Für die Testreihen wurde mit *SLM 447503* eine einkomponentige Hybrid-Klebstoff-Neuentwicklung von Wacker Chemie genutzt, die für transparente Anwendungen konzipiert wurde<sup>8</sup>. Die Hauptkomponente bildet Geniosil XB 502 mit 94,5 %, ein silanterminierter Polyether und Hochleistungsbindemittel. Weitere Bestandteile sind Geniosil GF 9 mit 2,5 %, ein aminhaltiges Vernetzungsmittel sowie Hostavin und Tinuvin 123 mit je 1,5 % als Stabilisatoren. Eine Beschreibung der Bestand-

<sup>8</sup>Das Patent für den Klebstoff wurde 2015 an die Firma Bison verkauft, die den Klebstoff mit UV- und thermischen Stabilisatoren modifiziert hat und unter dem Produktnamen „UHU Max Repair“ vertreibt.

teile und der Rezeptur findet sich im Produktkatalog für Hybridklebstoffe (Wacker Chemie AG 2012).

Die Viskosität ist mit 2500 mPa·s im unteren bis mittleren Bereich und liegt zwischen der von Epoxiden und von Silikonen. Der Klebstoff weist einen dem Glas ähnlichen Brechungsindex von 1,51 auf. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt bei ca.  $-55\text{ °C}$ , der Klebstoff wird oberhalb  $T_g$  verwendet. Im Bereich oberhalb  $T_g$  liegt der Klebstoff im weichen, zäh-elastischen Zustand vor, unterhalb  $T_g$  liegt er spröde vor. Nach Auskunft des Herstellers befindet sich ein weiterer Peak bei ca.  $105\text{ °C}$ <sup>9</sup>, hierbei handelt es sich vermutlich um den Schmelzpunkt  $T_s$ . Die Verwendung von Polymeren oberhalb der Glasübergangstemperatur ist nicht ungewöhnlich und beispielsweise für Polyethylen typisch<sup>10</sup> (Callister et al. 2013).

Die Hautbildung beträgt je nach Fugendicke 5 - 10 Stunden, die Aushärtung 1 - 2 Tage. Beim Abbindeprozess wird Methanol frei, es bilden sich keine Acetate<sup>11</sup>. Auf Grund des Abbindeprozesses durch Luftfeuchtigkeit härten breitere Fugen nur langsam aus und bei der Herstellung dickerer Prüfkörper verzögert sich die Aushärtung des Klebstoffs auf mehrere Tage, verknüpft mit einer stärkeren Schrumpfung.

**Paraloid B72** Beim Klebstoff *Paraloid B72* handelt es sich um ein Acrylat, das seit über 60 Jahren vorwiegend in der Restaurierung von Hohlgläsern im musealen Bereich eingesetzt wird, ausführliche Berichte finden sich z.B. bei (van Giffen et al. 2013: 53 - 60) oder (Koob 2015: 191 - 194). Wie bereits beschrieben, sind Acrylatklebstoffe prinzipiell für ihre Lichtbeständigkeit bekannt, auch *Paraloid B72* weist eine gute Lichtbeständigkeit und niedrige Toxizität auf. Weiter vorteilhaft sind die kristallklare Transparenz und Elastizität bei noch ausreichender Haftung, eine gute Löslichkeit in vielen Medien sowie die unproblematische Reversibilität (Koob 1986: 7 - 14).

*Paraloid B72* liegt in fester Granulatform vor, die Lösung erfolgt entsprechend der gewünschten Viskosität bzw. Klebkraft. Als Lösemittel können u.a. diverse Alkohole oder Ester genutzt werden. Der Brechungsindex ist mit 1,479 - 1,489 dem von Glas sehr nahe und die Viskosität ist einstellbar durch die Menge des zugegebenen Lösemittels. Für die Versuche wurde das *Paraloid* in Ethylacetat als 50 %ige Lösung gemischt. Nachteilig bei der Anwendung ist die starke Schrumpfung aufgrund der Verdunstung des Lösemittels mit teilweiser starker Blasenbildung (Constâncio et al. 2010). Mit einem  $T_g$  von  $40\text{ °C}$  ist der Klebstoff für den Außenbereich oder in Bereichen mit Sonneneinstrahlung weniger geeignet, daher wird er vor allem für Restaurierungen im klimatisierten Innenbereich genutzt. In der Restaurierung wird alternativ dazu der Klebstoff *Paraloid B44* mit einem  $T_g$  von  $60\text{ °C}$  eingesetzt (Ramakers 2013), da der Klebstoff aber ebenfalls für den Innenbereich konzipiert ist, wurde er nicht zusätzlich getestet.

**Aquazol 200** Der Klebstoff *Aquazol 200* wird in der Restaurierung zur Festigung von Oberflächen eingesetzt (Arslanoglu 2004), insbesondere in der Gemälderestaurierung (Orsini et al. 2013), aber auch zur Leinwandfestigung (Reubner 2010: 28 - 30). Im industriellen Bereich ist das wich-

---

<sup>9</sup>Mündliche Mitteilung Dr. Lars Zander, Wacker Chemie, vom 26.04.2016.

<sup>10</sup>Polyethylen hoher Dichte/PE-HD:  $T_g = -90\text{ °C}$ ,  $T_s = 135\text{ °C}$ .

<sup>11</sup>Mündliche Mitteilung Dr. Lars Zander, siehe obige Fußnote.

tigste Anwendungsgebiet des Kunstharzes die Verwendung zur Copolymerisation zum Erzielen gewünschter Eigenschaften bei diversen Anwendungen, z.B. in der Biomedizin (Hoogenboom 2009).

*Aquazol* ist in verschiedenen Varianten erhältlich (*Aquazol 50, 200 und 500*), die sich in der chemischen Zusammensetzung nicht unterscheiden, sondern nur in der Kettenlänge differieren und untereinander mischbar sind. *Aquazol 200* weist ein Molekulargewicht von 200 000 g/mol und einen Brechungsindex von 1,52 auf, der  $T_g$  liegt bei 70 °C (Chiu et al. 1986). Es wird mit Wasser gemischt bis die gewünschte Viskosität erreicht ist und bleibt auch nach der Aushärtung wasserlöslich. Hierin liegt je nach Anwendungsgebiet der Vorteil, aber auch die Einschränkung bei der Nutzung von *Aquazol*. Aufgrund der Wasserlöslichkeit ist die Verwendung im Außenbereich bei potentielltem Kontakt mit Wasser problematisch.

## 2.2 Füllstoffe

### 2.2.1 Verwendung von Füllstoffen

In der industriellen Klebstoffproduktion werden Füllstoffe zur Kostensenkung sowie zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften zugegeben. Die Massenanteile der Füllstoffe bei den Klebstoffen betragen bis zu 50 %. Dazu werden vorwiegend verschiedene Glimmersorten, Talkum oder Schwespat verwendet, die auch bei Lacken als Korrosions- oder UV-Schutz eingesetzt werden (Valadez-González et al. 2004). Bei Dispersionsfarben werden beispielsweise Füllstoffe eingesetzt, um den teuren Pigmentanteil zu reduzieren (Nanetti 2009: 46). Physikalische Eigenschaften wie die Herabsetzung der Viskosität zur besseren Spaltfüllung oder die Verringerung der Schrumpfung durch Reduzierung des Klebstoffanteils lassen sich durch die Zugabe von Füllstoffen beeinflussen. Auch Produkteigenschaften können durch Füllstoffe gezielt verbessert werden, wie die Benetzung oder Fließfähigkeit, die Erhöhung der Temperaturbeständigkeit oder die Nutzung als UV-Schutz. Bei der Verwendung von Füllstoffen ist auch das Problem der Enthftung bekannt, das im Zusammenhang mit den hohen Füllstoffanteilen steht, die Klebstoffen im industriellen Maßstab zugegeben werden (Skeist 1990).

Auch die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Klebstofftypen werden häufig mit Füllstoffen kombiniert. Bei Epoxidharzen kann 20 - 50 % amorphe Kieselsäure zur Erhöhung der Viskosität zugegeben werden, ohne die weiteren Eigenschaften des Klebstoffes negativ zu beeinflussen (Meath 1990: 355). Silikonklebstoffen wird in der Regel pyrogene Kieselsäure zur Erhöhung der Festigkeit beigegeben und auch Acrylklebstoffen werden Füllstoffe zugesetzt, insbesondere im Baubereich wie der Klebung von Böden oder Fliesen (Gehman 1990: 445).

Bei der Auswahl geeigneter Füllstoffe gilt grundsätzlich, je größer die Differenz zwischen dem Brechungsindex eines Materials (hier der Füllstoff oder das Farbmittel) und dem umgebenden Stoff ist (dem Klebstoff), desto größer das Deckvermögen. Daher ist zum Erzielen einer transparenten Klebung bei Kompositen zu beachten, dass sich die Brechungsindices der Flüssigkeit (des Klebstoffs) und der Partikel nur gering unterscheiden sollten (Mehnert 2008: 13).

Zur besseren Unterscheidung werden in der vorliegenden Arbeit Füllstoffe in Micro- und Nano-Füllstoffe unterteilt. Dabei wird in der Industrie keine strikte Einteilung in Micro- und Nanopartikel

vorgenommen und häufig finden sich in Komposit-Formulierungen auch eine Kombination von beiden.

### 2.2.1.1 Nanopartikel als Füllstoffe

Von Nanopartikeln spricht man bei einer Teilchengröße von 1 - 100 nm, sie spielen bei den Füllstoffen eine zunehmend größere Rolle. Dabei ist die Verwendung von Nanopartikeln keine neue Entdeckung, sie wurden schon vor Zweitausend Jahren bei der Glasherstellung genutzt, wenn auch damals die Herstellung empirisch erfolgte. Ein häufig genanntes Beispiel ist der von den Römern hergestellte Lycurgus Becher aus Rubinglas (350 n.Chr.), der durch im Glas enthaltene Gold-Nanopartikel im Aufsicht grün erscheint, aber im Durchlicht rot leuchtet (Barber et al. 1990). Auch im Mittelalter wurden durch die Zugabe von Gold- und Silberpartikeln in die Glasschmelze sowie gezielter Temperaturführung bei der Temperung intensive Farbeffekte durch gebildete Nanopartikel erreicht, wie sie noch heute an den rubinrot gefärbten Kirchenfenstern von Chartres (1200 n.Chr.) zu sehen sind.

Die industrielle Entwicklung der Nanotechnologie fand jedoch erst in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts statt. Der Einbau von Nanopartikeln in Lacke kann mechanische Eigenschaften wie Härte und Bruchfestigkeit bei niedrigen Temperaturen oder Super-Elastizität bei höheren Temperaturen verbessern. Der Grund ist die Verkleinerung der Korngröße in einen Bereich, in dem innerhalb des Kornes keine plastische Verformung mehr auftritt (Sepeur 2008: 19). Die chemische Funktionalisierung der Nanopartikeln aufgrund der großen Oberflächen ermöglicht die gezielte Beeinflussung von Eigenschaften. Durch den großen Anteil von Oberflächenatomen mit ungesättigten Verbindungen, die besonders reaktiv sind, sind maßgeschneiderte Anwendungen möglich. Im Bereich von Farben und Lacken spielen mit Nanopartikeln gefüllte Systeme seit ungefähr einem Jahrzehnt eine wachsende Rolle. Auch bei Epoxidharzsystemen wird die Zugabe von Nanopartikeln, insbesondere von Kieselsäuren zur Verbesserung der Bruchfestigkeit, seit einigen Jahren erforscht (Abbey 2010). Berichte aus der konkreten Anwendung benennen einige damit verbundene Schwierigkeiten. So werden während der Verarbeitung beim Einrühren in Pulverform oft Agglomerationen oder Eintrübungen beobachtet, auch Versprödungen bei zu hohen Füllstoffgehalten werden festgestellt (Sepeur 2008: 21).

In der vorliegenden Untersuchung wurden neben den traditionell verwendeten Micro-Füllstoffen auch Nano-Füllstoffe zur Kombination getestet, dabei handelte es sich um pyrogene sowie gefällte Kieselsäuren (Tabelle 2.6). Der Unterschied der Kieselsäuren liegt im Herstellungsverfahren mit daraus resultierenden verschiedenen Eigenschaften, die im Detail weiter unten beschrieben werden. Typisch für beide Arten ist, dass sich die Partikel locker zu größeren Einheiten zusammen lagern, sie aggregieren. Kieselsäuren weisen eine große Oberfläche bei geringer Dichte auf und sie sind chemisch nahezu inert. Aufgrund der großen Oberflächen von Kieselsäuren im Verhältnis zum Gewicht werden den Formulierungen in der Regel nur Massenanteile zwischen 1 - 5 % zugegeben (Petrie 2007: 341). Wenn auch in der Restaurierung weitere Füllstoffe wie Schichtsilikate oder Carbonate (z.B. in der Holz- und Steinrestaurierung) genutzt werden, besteht bei der vorliegenden Anwendung die Vorgabe, dass diese möglichst transparent im Klebstoff vorliegen sollen, wodurch sich die Auswahl begrenzt.

### 2.2.1.2 Füllstoffe in der Restaurierung

In der Restaurierung wird seit längerem die Viskosität von Klebstoffen mit Hilfe von Füllstoffen angepasst. Insbesondere in der Stein- und Keramikrestaurierung werden Füllstoffe zur Verdickung sowie als Thixotropiermittel genutzt. Thixotropiermittel bewirken, dass sich fließfähige Systeme durch Rühren verflüssigen, im Ruhezustand aber wieder verfestigen. Bei der Restaurierung kann damit beispielsweise ein Herauslaufen des Klebstoffs aus der Fuge verhindert werden. Bei der Nutzung von Füllstoffen werden in der Keramikrestaurierung neben Glimmer oder Calciumcarbonat häufig Kieselsäuren, aber auch Glaskugeln eingesetzt (Elston 1990; Seewald 2010). Kieselsäuren eignen sich gut als Verdickungsmittel und dienen in vielen Bereichen zur Beeinflussung der Fließfähigkeit und Thixotropie (Young et al. 2002). Auch in der Porzellanrestaurierung werden Kieselsäuren wie *Aerosile* verwendet (van Beemen et al. 2013), in der Glasrestaurierung jedoch werden Füllstoffe und insbesondere Nanopartikel selten genutzt. Dies liegt zum einen an der damit verbundenen Opazität, ein weiterer Grund könnte die bislang nicht ausreichende Untersuchung der Auswirkungen auf die Klebkraft und Alterungsbeständigkeit sein. Werden Kieselsäuren genutzt, so finden sich in den dazugehörigen Restaurierungsberichten kaum genauere Angaben. Weder wird deutlich, um welche Art Kieselsäure es sich handelt (ob pyrogen oder gefällt), noch welches Produkt verwendet wurde. Damit bleiben beispielsweise beim Einsatz von *Aerosilen* auch die Auswahlkriterien für die Produkte unklar (van Giffen et al. 2013: 54 - 56). Einzelne Publikationen weisen zwar auf die zahlreichen Varianten von *Aerosilen* mit unterschiedlichen Eigenschaften hin, konkretere Zuordnungen oder Einteilungen werden aber auch dort nicht vorgenommen (Buys et al. 2002: 199).

### 2.2.2 Eingesetzte Füllstoffe

In Tabelle 2.6 findet sich eine Übersicht der genutzten Füllstoffe, eine detailliertere Beschreibung mit Produktangaben und Einsatzmöglichkeiten folgt anschließend. Weitere Informationen zu den Füllstoffen finden sich in den Datenblättern der Hersteller.

#### 2.2.2.1 Anorganische Füllstoffe

**Micro-Füllstoffe** Als *Glasflakes* werden flache Glas-Plättchen bezeichnet, die in verschiedenen Größen und Dicken unbeschichtet oder beschichtet erhältlich sind. Die Herstellung erfolgt aus Borosilikatglas mit ca. 70 % Siliziumdioxid. Durch Beschichtung erhalten sie gewünschte Eigenschaften, wie eine parallele Ausrichtung zur Oberfläche. Durch die orientierte Anordnung können sie einen UV-Schutz bieten, die thermische Beständigkeit erhöhen oder als Korrosionsschutz fungieren (González-Guzmán et al. 2010). In der industriellen Anwendung aber auch in der Restaurierung werden sie beispielsweise bei Metallbeschichtungen als UV-Barriere oder als Mattierungsmittel genutzt. Untersuchungen weisen auf die Gefahr der Mikro-Rissbildung durch *Glasflakes*  $> 180 \mu\text{m}$  hin, Grund ist die unzureichende Benetzung durch den Harz-Anteil der Klebstoffe und eine damit verbundene Schwächung des Klebstoff-Füllstoff-Verbundes. Allerdings ist die beobachtete Rissbildung im Zusammenhang mit der genutzten Plättchengröße zu sehen (Wang et al. 2011). Bei den verwendeten *Glasflakes 003* handelt es sich um mikronisierte, also fein gemahlene, extra korrosionsbeständige Glas-Plättchen mit einer durchschnittlichen Stärke von 2,3 - 3,3  $\mu\text{m}$  und einer

Tabelle 2.6: Übersicht der getesteten Füllstoffe.

<b>Anorganische Füllstoffe</b>			
<b>Micro-Füllstoffe</b>	Abkürzung	<b>Nano-Füllstoffe</b>	Abkürzung
Glasflakes 003	Fu 03	Aerosil 300, pyrogene Kieselsäure	Fu 01
Microballoons Q21	Fu 08a	Aerosil 380, pyrogene Kieselsäure	Fu 02
Glaskugeln 0 - 50 µm	Fu 10a	Aerosil 200, pyrogene Kieselsäure	Fu 04
Glaskugeln 40 - 70 µm	Fu 10b	Aerosil R 972, pyrogene Kieselsäure	Fu 05
Glasmehl, transp, strass, 0 - 50 µm	Fu 11a	Aerosil R 805, pyrogene Kieselsäure	Fu 06
Glasmehl, transp., strass, 63 - 80 µm	Fu 11b	Aerosil R 812S, pyrogene Kieselsäure	Fu 07
		Acematt HK125, amorphe Kieselsäure	Fu 08
<b>Organische Füllstoffe</b>			
Phenolharzkugeln	Fu 01a		
Baumwollflocken	Fu 02a		

Partikelgröße um 50 µm<sup>12</sup>. Die Verwendung erfolgte aufgrund guter Erfahrungen im Korrosionsschutz in der Denkmalpflege (Raedel et al. 2014).

Als weiterer Füllstoff werden gemahlene Glasmehle getestet, „Bleikristall transparent“ sowie „Dunkelblau transparent“ in zwei Korngrößen (< 63 µm, 63 - 80 µm). Glasmehle werden bei der Restaurierung von Flachglas häufig als Füllstoff genutzt und meist experimentell in Abhängigkeit von der gewünschten Viskosität und Farbgebung dem Klebstoff zugegeben (Raedel et al. 2010). Diese beiden Produkte werden bei den Farbmitteln in Abschnitt 2.3 beschrieben, da sie gleichzeitig zur Einfärbung genutzt werden.

Darüber hinaus werden Glaskügelchen aus Recyclingglas mit Kugelgrößen von < 50 µm und 40 - 70 µm als Füllstoff getestet. In der Restaurierung von Keramik oder Porzellan finden sie als Füllstoff häufig Verwendung.

Bei den Hohlglaskugeln *Microballoons Q-21* handelt es sich um leichte Hohlkügelchen aus Silikatglas mit einer Korngröße von 5 - 25 µm, die oberflächen-ummantelt und hydrophob sind. Hauptsächlich werden Hohlglaskugeln als Leichtfüllstoff für Duroplaste (Polyester, Epoxide, Acrylate) und thermoplastische Schaumstoffe eingesetzt. Dort werden sie als Spachtelmasse, für Lamine oder für Leichtbauteile (Luftfahrt, Surfbretter etc.) genutzt. In der Restaurierung werden sie im

<sup>12</sup>Informationen aus TDS des Herstellers.

plastischen Bereich z.B. bei Holz- oder Stuckelementen eingesetzt sowie in der Keramikrestauration (Buys et al. 2002: 178).

**Nano-Füllstoffe** Bei den *Aerosilen*, eine Produktreihe der Firma Evonik, handelt es sich um pyrogene Kieselsäuren. Kieselsäuren werden anhand des Herstellungsverfahrens in nasschemisch hergestellte Kieselsäuren wie Fällungskieselsäuren und thermische hergestellte Kieselsäuren wie pyrogene Kieselsäuren unterteilt. Bei pyrogenen Kieselsäuren erfolgt die Herstellung durch Hochtemperatur-Flammenhydrolyse mit Sand als Ausgangsstoff. Bedingt durch den Herstellungsprozess sind *Aerosile* kaum verunreinigt und bestehen aus nahezu reinen Siliziumdioxidpartikeln. Das Verfahren wurde von Degussa in den 1940er Jahren entwickelt, mit *Aerosil* als Markenname, die Produktion wurde später von Evonik übernommen (Evonik 2015). Die Partikel liegen in Form von kettenförmigen, verzweigten Aggregaten vor, mit extrem geringer Schüttdichte und erscheinen als luftiges Pulver. Sie werden u.a. zur Verbesserung der Fließeigenschaften, als Fließhilfsmittel oder als Füllstoff in nahezu allen Bereichen, vom Brandschutz bis zu Lebensmitteln, eingesetzt. Im Gegensatz dazu werden gefällte Kieselsäuren durch Fällung mit Alkalisilikat-Lösung hergestellt. Sie sind durch den Fällungsprozess stärker verunreinigt und weisen einen höheren Wasseranteil auf. Bei Kieselsäuren machen sie den größeren Anteil in der Produktion aus (Gysau 2014: 60). Gefällte Kieselsäuren werden ebenso wie pyrogene Kieselsäuren als Haftverbesserer sowie als Anti-Absetzmittel den Formulierungen zugegeben (Dillard 2010).

Die einzelnen *Aerosil*-Typen unterscheiden sich in ihrer spezifischen Oberfläche von 50 bis 500 m<sup>2</sup>/g sowie aufgrund ihrer Oberflächenmodifikation. Die Modifikation erfolgt bei der Herstellung oder bei der Nachbehandlung durch Belegung der Oberflächen mit Fremdmolekülen, wodurch z.B. Benetzungseigenschaften verändert werden (Schönstedt 2012: 44). Durch Beschichtungen können die Oberflächen spezifisch funktionalisiert werden. Dies ermöglicht beispielsweise die Ausbildung hydrophober Oberflächen, eine Verbesserung der Dispergierwirkung oder eine erhöhte Wetterbeständigkeit (Gysau 2014: 62 - 63). Neben der Produktreinheit ist die Oberflächengröße ein entscheidender Parameter. Durch sie können wichtige Charakteristika wie die Transparenz, Verdickungsverhalten oder Benetzung beeinflusst werden.

Da in der Restaurierung häufig *Aerosile* eingesetzt werden, erfolgte die Prüfung unterschiedlich großer Oberflächen und Modifikationen. Die Auswahl erfolgte nach Beratung durch die Technische Abteilung „Kleb- und Dichtstoffe, anorganische Materialien“ der Firma Evonik Industries. Die eingesetzten Nanopartikel mit den wichtigsten Eigenschaften finden sich in der nachfolgenden Tabelle 2.7. Die an den Produktnamen angehängte Ziffer weist auf die Oberflächengröße der Partikel hin, angehängte Buchstaben auf eine zusätzliche Belegung.

Bei *Acematt HK125*, gleichfalls von Evonik, handelt es sich um gefällte Kieselsäure, die Primärteilchengröße ist mit 5 - 100 nm weiter gestreut und die Agglomerate sind kompakter. Die Schüttdichte bei gefällten Kieselsäuren ist ca. 10 x so hoch wie bei *Aerosilen* (Krause 2002). *Acematt HK125* wird als Verdickungs- und Mattierungsmittel sowie auch zur Thixotropierung von *Hxtal NYL-1* empfohlen (Kremer 2015). In der Keramikrestauration wird es beispielsweise als Mattierungsmittel zur Anpassung des Oberflächenglanzes verwendet.

Tabelle 2.7: Übersicht der getesteten Nanopartikel mit den wichtigsten Eigenschaften.

<b>Nanopartikel</b>	<b>Spezifische Oberfläche</b>	<b>Eigenschaften und Anwendung</b>
Aerosil 200	Oberfläche von 200 m <sup>2</sup> /g	Oberfläche von 180 m <sup>2</sup> /g, nicht nachbehandelt
Aerosil 300	Oberfläche von 300 m <sup>2</sup> /g	Gelbildner, Verbesserung der Lager- und Temperaturstabilität, hochrein zum Einsatz in pharmazeutischen Produkten
Aerosil 380	Oberfläche von 380 m <sup>2</sup> /g	Größte Oberfläche mit bester Transparenz, Verbesserung der Fließfähigkeit und Thixotropie für Silikone und Klebstoffe
Aerosil R 805	Oberfläche von 150 m <sup>2</sup> /g, „R“ Nachbehandlung der Oberfläche mit Octylsilan, auf Basis von Aerosil 200	Pigmentstabilisierung, Verbesserung des Korrosionsschutzes, Anti-Absetzmittel in Farben und für Epoxid-Klebstoffe
Aerosil R 812S	Oberfläche von 300 m <sup>2</sup> /g, mit HMDS (Hexamethyldisilazan, ein Haftvermittler) nachbehandelt, auf Basis von Aerosil 300	Verbesserung der Haftung und Fließfähigkeit, Korrosionsschutz und Anti-Absetzmittel für Silikone, Klebstoffe und Kosmetik
Aerosil R 972	Oberfläche von 90 - 130 m <sup>2</sup> /g, nachbehandelt mit Dimethyldichlorsilan	Dimethyldichlorsilan zur Verbesserung der hydrophoben Eigenschaften, Verbesserung der Lagerbeständigkeit und Pigmentstabilisierung bei Silikonen, Klebstoffen und Kosmetik
Acematt HK125	Oberfläche von 180 m <sup>2</sup> /g, nicht nachbehandelt	Heterogene Partikelverteilung, Haftverbesserer, Mattierungsmittel für Holz- und Malerlacke

### 2.2.2.2 Organische Füllstoffe

Organische Füllstoffe wurden nach Auswertung der ersten Untersuchungen nicht weiter verwendet. Zur Vollständigkeit der Angaben und um die Gründe für den Ausschluss nachvollziehbar zu machen, werden sie hier vorgestellt.

Bei Phenolharz-Hohlkugeln handelt es sich um ein organisches Material, das chemisch inert und mechanisch stabil ist und vor allem als Füllstoff in der Holzrestauration breite Verwendung findet (Mintrop 1997). Die Herstellung erfolgt durch Reaktion von Formaldehyd mit Phenol, das Produkt ist nicht kennzeichnungspflichtig, die Verwendung wird als nicht toxisch eingestuft. Die rot

bis braunen Phenolharzkügelchen weisen eine Teilchengröße von 0 - 90 µm auf und werden in der Restaurierung in Epoxid-, Acryl- oder Polyesterharzsystemen eingesetzt. Sie lassen sich sehr gut in Harzmischungen einarbeiten und werden als Leichtfüllstoff z.B. zur Verbesserung der Wärmedämmung, der Fließfähigkeit oder zur Reduzierung der Verdunstung von Flüssigkeiten eingesetzt. Für die Anwendung in der Glasrestaurierung ist die rot-braune Färbung nachteilig.

Baumwollflocken werden u.a. als Füllstoff zur Verstärkung oder Nivellierung der Oberfläche in Epoxid-, Acryl- oder Polyesterharzsystemen genutzt und finden häufig in der Restaurierung z.B. bei Skulpturen Verwendung. Durch die Beimischung erhöht sich das Klebstoffvolumen ohne die Benetzungsfähigkeit des Harzes zu verschlechtern. Es wird ein guter Verbund bei Klebeverbindungen erreicht und die ausgehärtete Mischung weist laut Herstellerangaben eine höhere Zug-, Druck- und Biegefestigkeit als reines Harz auf<sup>13</sup>. Beim Auftrag sind sie weißlich-opak und bilden eine deutlich strukturierte Schicht, wodurch sie für transparente Klebungen und für Klebungen mit glatter Oberfläche ungünstig sind.

## 2.3 Farbmittel

### 2.3.1 Grundlagen

#### 2.3.1.1 Pigment oder Farbstoff

Als Sammelname für farbgebende Stoffe wurde der Begriff Farbmittel eingeführt (DIN 55944 2011). In der Norm DIN 55943 werden Begriffe definiert, die im Bereich Farbmittel verwendet werden (DIN 55943 2001). Hiernach beschreibt der Begriff Pigment eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanz, die als Farbmittel oder wegen ihrer korrosionshemmenden, magnetischen, elektrischen oder elektromagnetischen Eigenschaften verwendet wird.

Da bei Pigmenten die Partikel als unlösliche Teilchen vorliegen, ist ihr Verhalten stark von morphologischen Eigenschaften wie Korngrößenverteilung, Kristallform oder Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Hierdurch werden Eigenschaften wie Farbstärke oder Dispersionsvermögen beeinflusst (Lutzenberger 2009). Bei Farbstoffen hingegen lösen sich die Partikel im Medium auf bzw. gehen eine chemische Reaktion mit diesem ein. Im Vergleich sind Farbstoffe aufgrund ihrer molekularen Verteilung im Anwendungsmedium daher farbstärker, aber auch weniger deckend, da sie als gelöste Stoffe kein Streuvermögen besitzen (Brock et al. 1998: 125). Dazu sind sie weniger lichtecht und witterungsbeständig als Pigmente (Kittel 1974).

#### 2.3.1.2 Eigenschaften organischer und anorganischer Pigmente

Da sowohl organische als auch anorganische Pigmente eingesetzt werden, sollen die wichtigsten Eigenschaften kurz gegenübergestellt werden. Grundsätzlich gelten organische Farbmittel bzw. Pigmente als farbtintensiver und farbstärker, dies ist insbesondere bei transparenter Anwendung von Bedeutung. Die möglichen Farbtöne anorganischer Farbmittel sind zudem begrenzt, häufig zeigen sie einen trüben Farbton. Demgegenüber weisen anorganische Farbmittel ein hohes Deckvermögen

---

<sup>13</sup>Informationen aus TDS des Herstellers HP Textiles.

auf, sind sehr wetterbeständig und in der Regel unempfindlich gegen höhere Temperaturen (Verwendung als Glasuren in der Keramik). Weiterer Vorteil ist der geringere Preis im Gegensatz zu organischen Pigmenten (Herbst et al. 1995: 3).

### 2.3.1.3 Farbmittel in der Restaurierung

In der Restaurierung werden für Retuschen oder zum direkten Einfärben der Klebstoffe verschiedene Farbmittel genutzt. Da keine Anwendung der anderen gleicht und allein bei der Glasrestauration unzählige Farbnuancen benötigt werden, variieren auch die genutzten Farbmittel. Inwieweit ein Farbmittel mit dem Trägermaterial kombinierbar ist oder es zu chemischen Reaktionen und Farbveränderungen kommt, wird in der Regel durch Tests während der Anwendung geprüft. Vereinzelt wird darauf hingewiesen, dass die Einmischung von Farbmitteln in Epoxidharze die Lichtstabilität der Farbmittel negativ beeinflussen kann (Allen et al. 1982), insgesamt befassen sich nur wenige Untersuchungen mit der Lichtstabilität von Farbmitteln in Klebstoffen (Burck et al. 2001). Einige Untersuchungen liegen über 30 Jahre zurück (Tennent 1979) und bei der Recherche zu darin verwendeten Pigmenten und Farbstoffen waren diese nicht auffindbar oder die Produktreihe wurde als „eingestellt“ angezeigt. Daher wurden für die Testreihe Farbmittel ausgewählt, die aktuell in Restaurierungswerkstätten und Museen genutzt werden sowie aufgrund von Empfehlungen der Herstellerfirmen. Für die Einfärbung der getesteten Klebstoffe bzw. der Komposite aus Klebstoff und Füllstoff wurden sowohl Pigmente als auch Farbstoffe verwendet.

### 2.3.2 Eingesetzte Farbmittel

Die ausgewählten Farbmittel können, wie bereits beschrieben, unterteilt werden in organische und anorganische Farbmittel (Tabelle 2.8). Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden nur blaue Farbmittel untersucht. Die Angaben zu den Farbmitteln basieren auf Informationen der Hersteller oder wurden den Datenblättern entnommen.

Tabelle 2.8: Übersicht der untersuchten Farbmittel.

Organische Farbmittel		Anorganische Farbmittel	
Produktname	Abkürzung	Produktname	Abkürzung
Araldite Farbpaste blau	Fa 02	Kobaltpigment	Fa 08
Zapon Spritfarbe blau	Fa 03	Glasmehl blau, BAM-Herstellung	Fa 09
Microlith Blue 7080 A	Fa 04	Glasmehl dunkelblau 39374, Kremer	Fa 10a+b
Microlith Blue 7080 K	Fa 05		
Heliogen Blue L7080	Fa 06		

Die verwendeten synthetischen, organischen Farbstoffe lassen sich einteilen in Metallkomplex-Farbstoffe und Azo-Farbstoffe, die aus einer oder mehreren Azo-Gruppen (- N = N -) als chromo-

phore Gruppe bestehen, Metallkomplex-Farbstoffe weisen dabei im Verhältnis die bessere Farbechtheit auf (Schweizer 1964). Bei den getesteten anorganischen Farbmitteln handelt es sich überwiegend um Kobalt-Aluminiumverbindungen mit Spinell-Struktur.

### 2.3.2.1 Organische Farbmittel

In Tabelle 2.9 werden die Zusammensetzungen der organischen Farbmittel aufgeführt und im Folgenden kurz mit den für die Restaurierung wichtigsten Eigenschaften vorgestellt.

Tabelle 2.9: Färbende Komponenten der organischen Farbmittel.

Organische Farbmittel	Chemische Basis	Einteilung
Orasol blue 825	Metall-Komplex Farbstoff auf Basis von Kupferphthalocyanin	Farbstoff oder Pigment
Araldite Farbpaste blau	Konzentriertes Pigment mit Trägermaterial	Pigment
Zapon Spritfarbe blau	Metallkomplexfarbstoff, mit Chrom und Farbstoffmolekülen der Azo-Reihe (-N=N-)	Farbstoff
Microlith Blue 7080 A	Kupfer(II)-phthalocyanin, ringförmige Komplexverbindung	Pigment
Microlith Blue 7080 K	Kupfer(II)-phthalocyanin, ringförmige Komplexverbindung	Pigment
Heliogen Blue L7080	Kupfer(II)-phthalocyanin, ringförmige Komplexverbindung	Pigment

**Orasol** *Orasol* Farbstoffe werden seit langem in der Restaurierung für Retuschen oder zur Einfärbung eingesetzt. Ihre gute Lichtechtheit wurde bereits 1979 in Untersuchungen nachgewiesen (Tennent 1979: 161). Phthalocyanine, der Basisstoff von *Orasol*, können als Farbstoff sowie als Pigment angewandt werden und weisen eine hohe thermische und chemische Stabilität auf.

**Araldite Farbpaste** *Araldite* Farbpasten sind hochkonzentrierte Farbpigmente, die in einem abgestimmten Trägermaterial bereits optimal dispergiert vorliegen. Die speziell zum Einfärben von Epoxidharzsystemen entwickelten zähflüssigen bis pastösen Pasten werden in das Harz, den Härter oder in die Zuschlagstoffe eingemischt und ermöglichen daher eine gute Verteilung im Anwendungsmedium (Etzrodt 2003). Sie färben homogen und farbstabil und sind in verschiedenen Farben erhältlich. Die Farbpalette ist eingeschränkt, aber die Farben können untereinander gemischt werden. Für die Versuche wurde die Paste „DW 0135 blau“ genutzt. Genauere Angaben zu den Inhaltsstoffen sowie zum verwendeten Pigment liegen nicht vor.

**Zapon Spritfarbe** *Zapon Spritfarben*, auch *Zapon Farbstoffe* genannt, werden in der Restaurierung von technischem Kulturgut zur Retusche von Lackoberflächen eingesetzt, in der industriellen Anwendung werden sie für die Lackierung von Fahrrädern und Motorrädern genutzt. Es handelt sich um Metallkomplex-Farbstoffe, die in verschiedenen organischen Lösemitteln gut löslich sind. Die Lichtechtheit der Chrom- und Azofarbstoffe ist vom Farbstoff, der Konzentration und der Schichtdicke abhängig. Bei dem hier verwendeten „Blau“ wird die Lichtechtheit als befriedigend bewertet (Materialarchiv 2013). Aufgrund der häufigen Verwendung von Spritfarben in der Restaurierung wurden sie dennoch in die Versuche einbezogen.

**Microlith Blau 7080 A und Microlith Blau 7080 K** Die Pigmente *Microlith Blau 7080 A* und *7080 K* sind für unterschiedliche Anwendungsbereiche konzipiert. Die Verwendung basiert auf einer Empfehlung der technischen Vertriebsleitung von BASF<sup>14</sup>. Kupferphthalocyanin-Pigmente sind eine wichtige Gruppe der organischen Pigmente mit guter Farbechtheit sowie guter UV-, thermischer und chemischer Beständigkeit (Seilnacht 2015). Sie sind in verschiedenen Modifikationen als rot-, blau-, grün- oder gelbstichige Pigmente erhältlich (Herbst et al. 1995: 432). Kupferphthalocyaninblau zählt zu den wichtigsten Blau-Pigmenten und wird unter anderem für Lacke, Kunststoffe und Druckfarben verwendet.

*Microlith 7080 A* ist für die Holzeinfärbung und *Microlith 7080 K* als witterungsbeständige, lösemittellösliche Farbe für den Druckbereich konzipiert.

**Heliogen Blue L7080** Auch *Heliogen Blue L7080* gehört zu den Kupferphthalocyanin-Pigmenten mit einem breiten Anwendungsspektrum und ist für gängige Lösemittel wie Ethanol, MEK oder Testbenzin sowie für diverse Klebstoffsysteme geeignet. *Heliogen Blau* wird bereits seit den 1930er Jahren hergestellt. Es handelt sich ebenfalls um eine Empfehlung der technischen Vertriebsleitung von BASF.

### 2.3.2.2 Anorganische Farbmittel

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Inhaltsstoffe der anorganischen Farbmittel befindet sich in Tabelle 2.10, die wichtigsten Eigenschaften und Anwendungsgebiete werden kurz beschrieben.

**Sicopal Blue 6210** Bei *Sicopal Blue 6210* handelt es sich um ein hochechtes anorganische Blaupigment, das vorwiegend für opake Anwendungen geeignet ist. Die *Sicopal*-Serie zeigt im Einsatz bei Lacken sehr gute Ergebnisse mit ausgezeichneter Wetterbeständigkeit (Johansson et al. 2004).

**Kobaltpigment** *Kobaltpigment*, auch als Kobaltblau bezeichnet, ist aufgrund der Spinellstruktur chemisch gesehen sehr stabil (Endriß 1997). Spinell ist ein ursprünglich natürlich vorkommendes Mineral, die Farben werden aus synthetischen Kristallen hergestellt und zeichnen sich durch eine hohe Farbvielfalt aus. Das verwendete *Kobaltpigment* der Firma *Kremer Pigmente* ist relativ farbschwach und nur bedingt deckend.

<sup>14</sup>Telefonische Beratung durch Ruth Bauer, Vertriebsleitung Pigmente, BASF Schweiz, am 07.05.2012.

Tabelle 2.10: Färbende Komponenten der anorganischen Farbmittel.

Anorganische Farbmittel	Chemische Basis	Einteilung
Sicopal Blue 6210	Kobalt-Aluminiumverbindung	Pigment
Kobaltpigment	Kobalt-Aluminium-Mischoxid mit Spinellstruktur	Pigment
Glasmehl BAM, 50 - 80 $\mu\text{m}$	Basis: Kalk-Natron Glas, Siliziumgehalt ca. 75 %, Kobaltoxid zur Einfärbung	Pigment
Glasmehl Kremer, 39374, 63 - 80 $\mu\text{m}$	Basis: Bleiglas, Bleigehalt max. 40 %, Kobaltoxid zur Einfärbung	Pigment

**Glasmehle** Glasmehle sind gemahlene und gesiebte Gläser, die als transparente und opake Farbgläser sowie als farblose Glasmehle erhältlich sind. Vorteilhaft bei den Glasmehlen ist ihre Verwendung als Pigment und Füllstoff zugleich<sup>15</sup>. Es wurde ein im Labor der BAM<sup>16</sup> hergestelltes blaues Glasmehl verwendet. Mit einem Siliziumdioxidgehalt ( $\text{SiO}_2$ ) von ca. 75 %, 12 % Natron ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) und 11,5 % Kalk ( $\text{CaO}$ ) wird es als Kalk-Natron Glas eingestuft. Die Zusammensetzung entspricht neuzeitlicher Farbgläser, die Blau-Färbung erfolgte mit Kobaltoxid ( $< 1\%$ ). Für die Versuchsreihe wurde die Korngröße 50 - 80  $\mu\text{m}$  verwendet. Als weiteres Glasmehl wurde ein dunkelblaues, transparentes Bleiglas der Firma Kremer genutzt, mit einem Bleigehalt von bis zu 40 % Bleioxid. Weitere Inhaltsstoffe sind u.a. Mangandioxid ( $< 20\%$ ), Zinkoxid ( $< 15\%$ ) und Kupferoxid ( $< 8\%$ ), die Blau-Färbung erfolgte ebenfalls mit Kobaltoxid (bis 6,8 %). Zur Verbesserung der Rieselfähigkeit wurden die Glasmehle gewaschen und anschließend 12 Std. im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet, Vorversuche erfolgten mit den Korngrößen  $< 63\ \mu\text{m}$  und 63 - 80  $\mu\text{m}$ .

## 2.4 Substratglas

Glas wird im physikalisch-chemischen Sinn als eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit bezeichnet, die sich dadurch auszeichnet, dass sie ohne Kristallisation erstarrt (Scholze 1977). Im Unterschied zu Kristallen besitzt Glas nur eine Nahordnung, keine Fernordnung. Die räumliche Lage der mit Sauerstoff verbundenen Silizium-Atome ist variabel und die Bildung des Netzwerkes ist zufällig. Daher auch die häufig anzutreffende Feststellung, bei Glas handelt es sich um eine erstarrte Schmelze. Glas setzt sich aus einem Netzwerk von Netzbildnern sowie Netzwerkwandlern zusammen. Netzbildner ist in der Regel Siliziumdioxid, mit Massenanteilen von ca. 70 %, Netzwerkwandler können Alkali- oder Erdalkalioxide wie Natrium-, Kalium- oder Calciumoxid sein, die in die Struktur eingebaut werden. Die als Netzwerkwandler zugeführten Stoffe haben die Aufgabe, den Schmelzbereich zu senken, indem sie das (Siliziumdioxid-) Netzwerk aufbrechen. Als weitere Gruppe kommen Zwischenoxide hinzu, wie Aluminium- oder Bleioxide, die als Netzbildner oder

<sup>15</sup>Ob eine Substanz letztlich als Farbmittel oder Füllstoff zu sehen ist, hängt nach Definition von DIN 55943 von der Anwendung ab.

<sup>16</sup>BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

-wandler fungieren und zur Stabilisierung des Netzwerkes genutzt werden können. Gewöhnliches Fensterglas, auch als Kalk-Natron-Glas oder Floatglas bezeichnet, setzt sich in der Regel aus 71 - 75 % Siliziumdioxid, 12 - 15 % Natron und 10 - 15 % Kalk zusammen (Bundesverband Glas 2015).

In der restauratorischen Praxis weisen in der Regel die mit dem entwickelten Klebstoff-Komposit zu fügenden Gläser eine andere, wesentlich empfindlichere Zusammensetzung auf. Dabei ist die Zusammensetzung mittelalterlicher Gläser keinesfalls einheitlich, sondern hängt stark von der regionalen Herkunft ab. Grundsätzlich ist bei den meisten mittelalterlichen Gläsern der Gehalt an Siliziumdioxid (45 % - 60 %) und Natriumoxid (2 - 10 %) wesentlich geringer, die Anteile an Kalium- und Calciumoxid (von 5 % bis zu 30 %) sind demgegenüber erhöht. Die Zusammensetzung der Anteile bestimmt im Wesentlichen die Verwitterungsbeständigkeit der Gläser (Müller 1997: 17).

Auf Grund der häufig instabilen Zusammensetzung treten durch Umwelteinflüsse bedingt verschiedene Schadensbilder, vorwiegend Korrosionsprozesse, auf. Diese als Glaskorrosion bezeichnete chemische Auslaugung der Glasoberfläche zeigt sich anfänglich in Form von Gelschichtbildung, mit leichtem Aufquellen der Glasoberfläche. Weitere daran folgende Prozesse sind Lochfraßkorrosion, auch Pitting genannt, die in Flächenkorrosion übergeht. Untersuchungen zu Wetterstein-Krusten und Glaskorrosion wurden bereits in den 1950er Jahren vorgenommen (Eggert 2013). Der sogenannte Wetterstein bildet sich auf den korrodierten Bereichen aus den Reaktionsprodukten mit dem Umgebungswasser und der Luft und kann bei stark fortgeschrittener Korrosion die Oberflächen mit bis zu mehreren Millimetern dicken Schichten vollständig bedecken. Temperatur und Feuchteschwankungen mit Quellen und Schrumpfen führen zu weiteren mechanischen Schäden mit Mikro-Rissbildung und Krakelierung der Oberflächen (Marschner et al. 1996).

Die überwiegende Anzahl der heute noch erhaltenen mittelalterlichen Kirchenfenster ist auf Grund der Zusammensetzung und der „in situ“ Positionierung mehr oder weniger von Korrosion betroffen. Wenn auch die Tests an stabilen, neuzeitlichen Glassubstraten durchgeführt werden, erfolgt die Entwicklung des Klebstoff-Gemischs zur Anwendung an Glasmalereien, die auch mittelalterliche Gläser umfassen. Daher muss bei der Prüfung des entwickelten Gemischs auch die Instabilität und Empfindlichkeit dieser Objekte berücksichtigt werden.

Für die Versuche wurde als Glassubstrat Floatglas mit 2 mm Stärke und einem Brechungsindex von 1,52 (Richtwert) verwendet, das heute gebräuchlichste Glas im Baubereich. Floatglas wird nach dem Herstellungsverfahren bezeichnet, der von der Firma Pilkington in den 1950er Jahren entwickelt wurde. Bei der Herstellung wird die geschmolzene Glasmasse in einem endlosen Prozess auf ein Zinnbad ausgegossen, wo sie aufgrund ihres geringeren spezifischen Gewichtes oben schwimmt. Damit das Zinnbad nicht oxidiert, findet der Herstellungsprozess unter Schutzgasatmosphäre statt. Die Glasseite, die auf dem Zinnbad aufliegt, kann anschließend durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe identifiziert werden. Wichtig ist dies beispielsweise bei der Bemalung von Gläsern, hier kommt es zu erheblichen Farbveränderungen bei Bemalung der „Zinnseite“ mit Silbergelb<sup>17</sup>. Aber auch Rissbildung, Benetzbarkeit oder das Verhalten beim Aufbringen von Beschichtungen unterscheiden sich, je nachdem welche Seite bearbeitet wird (Rainer et al. 2004). Um daher si-

<sup>17</sup>Mündliche Mitteilung von Simone Schmidt, Glasmalerei Peters vom 23.09.2015.

cher zu gehen, dass die unterschiedlichen Oberflächen nicht zu abweichenden Reaktionen mit den Klebstoffen oder Farbstoffen führen, wurde die „Zinnseite“ markiert und bildet die obere Seite bei Klebungen.

Floatglas wurde genutzt, da hier davon ausgegangen werden kann, dass eine gleichmäßige Glasstärke vorliegt, bei anderen Gläsern, wie z.B. bei Goetheglas, ist das nicht der Fall. Mit Floatglas wurden Spaltklebungen angefertigt und es wurde für die Musterfenster eingesetzt. Für Aufstriche wurden einfache Labor-Objektträger verwendet, für FTIR-Untersuchungen wurden Calcium-Fluorid-Scheiben ( $\text{CaF}_2$ ) eingesetzt. Diese sind aufgrund der kubischen Kristallstruktur optisch isotrop und der ATR-Strahl erfährt bei Messungen keine Ablenkung (Letz 2004). Einzelne UV-VIS Messungen wurden mit demontierbaren Rundküvetten aus für UV-Strahlung durchlässigem Quarzglas durchgeführt, die zur Platzierung des Materials mittig eine Vertiefung von 0,1 mm aufwiesen.

## 2.5 Dispergierverfahren

Bei der Kombination der Klebstoffe mit den Farb- und Füllstoffen spielt die Entwicklung eines geeigneten Dispergierverfahrens eine wichtige Rolle. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Verteilung im Klebstoff und um die optischen Eigenschaften der Gemische durch unzureichende Benetzung der Füllstoffe und Farbstoffe durch den Klebstoff sowie durch Lufteinschlüsse nicht zu beeinträchtigen, müssen geeignete Dispergiermittel ausgewählt und ein passendes Dispergierverfahren entwickelt werden.

Neben der Erläuterung des Begriffs Dispergieren wird anhand grundlegender Informationen zu den wichtigsten Bereichen wie Zerteilen der Agglomerate, Stabilisierung, Dispergatoren und Rührwerke mit Mischprozess der Dispergiervorgang als Ganzes dargestellt. Anschließend werden die getesteten Dispergiermittel und die zur Herstellung eingesetzten Rührwerke vorgestellt.

### 2.5.1 Definition von Dispergieren

Dispergieren bedeutet gemäß der Norm DIN 55943 das Zerteilen der in einem Pulver vorliegenden Agglomerate in einem flüssigen Medium in kleinere Teilchen (DIN 55943 2001). Dabei entstehen vorwiegend Aggregate sowie teilweise Primärteilchen (Abbildung 2.1). Weiterhin erfolgt beim Dispergieren die Benetzung der Teilchen durch das Dispergiermedium (Somborn et al. 2006). Folglich lässt sich der Gesamtprozess untergliedern in die Benetzung der Pulveroberfläche, das Aufbrechen von Agglomeraten in Aggregate bzw. möglichst Primärpartikel und deren Verteilung im Medium (Parfitt 1969).

#### 2.5.1.1 Agglomeration von Partikeln

Aus dem Zusammenhang zwischen der Zugfestigkeit von Agglomeraten und der Porosität der Partikel lässt sich ableiten, dass die Zugfestigkeit der Agglomerate mit abnehmender Porosität und Partikelgröße stark ansteigt (Rumpf 1970). Dies stimmt mit Berichten überein, die die Notwendigkeit hoher Scherkräfte zur Zerteilung der Agglomerate von Nanopartikeln beschreiben (Mehnert 2008: 17). Für die Agglomeration von Partikeln sind neben elektrostatischen Anziehungskräften zwischen

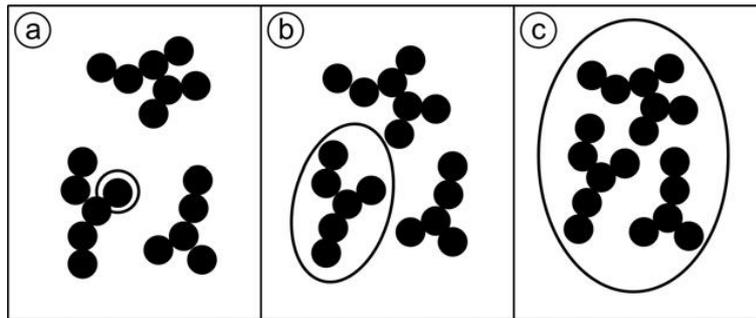


Abbildung 2.1: Darstellungsskizze von Primärpartikeln (a), Aggregaten (b) und Agglomerationen (c), gekennzeichnet durch Umrandung der entsprechenden Bereiche (Englert 2009).

geladenen Teilchen auch die van-der-Waals-Wechselwirkung oder van-der-Waals-Anziehungskraft von Bedeutung. Zur Berechnung der Anziehungskräfte kann die vom niederländischen Physiker Hamaker aufgestellte Gleichung herangezogen werden. Diese basiert auf der Annahme, dass die Anziehungskräfte hauptsächlich von den Komponenten Teilchengenometrie, Teilchenabstand und einer stofflichen Kennzahl bestimmt werden, die als Hamaker-Konstante oder als London-van-der-Waals-Konstante bekannt ist. Die Konstante hängt von der Polarisierbarkeit der Teilchen ab und kann durch Randwinkelmessungen<sup>18</sup> abgeschätzt werden (Winkler 2010: 10). Denn grundsätzlich muss, um ein Agglomerat aufzubrechen, auf dieses eine Kraft wirken, die größer ist als die Agglomeratfestigkeit selbst und die anschließend die aufgebrochenen Teilchen homogen in dem Medium verteilt.

### 2.5.1.2 Stabilisierung

Zur Verhinderung einer Reagglomeration der Partikel bestehen verschiedene Möglichkeiten der Stabilisierung, die sterische Stabilisierung, die elektrostatische Stabilisierung oder eine Kombination aus beiden.

Die sterische, d.h. räumliche Stabilisierung basiert auf der Adsorption von Makromolekülen an der Teilchenoberfläche (Abbildung 2.2) und findet vorwiegend bei organischen Lösungsmitteln oder Pigmenten Anwendung. Ungeladene Moleküle werden auf den Partikeloberflächen angeheftet und bewirken einen Abstand zwischen den Teilchen (Sepeur 2008: 65). Bei der sterischen Stabilisierung werden meist nichtionische polymere Emulgatoren eingesetzt.

Eine elektrostatische Stabilisierung wird mittels geladener Ionen erzielt, die sich an den Partikeln anhaften und die Oberflächenladung erhöhen. Zur elektrostatischen Stabilisierung werden zumeist kationische oder anionische Gruppen enthaltende Verbindungen verwendet. In polaren Medien wird die Stabilisierung bevorzugt durch elektrostatische Stabilisierung erreicht, während die sterische Stabilisierung vorzugsweise für unpolare Medien eingesetzt wird. Grundsätzlich kann die Stabilisierung aber auch durch eine Mischung aus beiden Mechanismen erfolgen.

<sup>18</sup>Der Randwinkel bezeichnet den Kontaktwinkel, den eine Flüssigkeit auf einem Festkörper bildet.

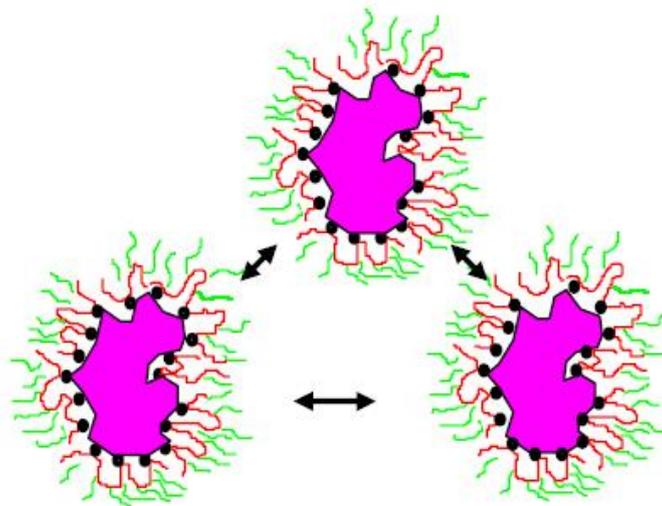


Abbildung 2.2: Schematische Funktionsweise eines sterischen Dispergiermittels (Münzing 2012).

### 2.5.1.3 Dispergatoren und Dispergierhilfsmittel

Die Dispergierwirkung kann durch oberflächenmodifizierende Zusätze bzw. Dispergierhilfsmittel unterstützt werden, deren Wirkung vorwiegend auf einer Veränderung der Haftkraft zwischen den Partikeln beruht (Niedballa 1999). Die Zugabe hat das Ziel, die sich bildende Dispersion zu stabilisieren und damit eine erneute Zusammenlagerung oder Aggregation der Partikel zu verhindern.

Zur sterischen Stabilisierung werden insbesondere hydrophile Molekülgruppen (z.B. Polyether) und pigmentaffine Gruppen (z.B. Amino-Gruppen) enthaltende Oligomere oder Polymere eingesetzt. Hier handelt es sich zumeist um Stoffe auf Basis modifizierter Polyether, die als Assoziativverdicker wirken. Sie besitzen sowohl unpolare hydrophobe als auch polare, hydrophile Kettenenden und Seitenketten. Sie können sich entsprechend den Polaritäten auf der Pigmentoberfläche anlagern und zur Bindemittelgrenzfläche hin ausrichten. Aufgrund ihrer verschiedenen Polarität sind sie in der Lage, Wechselwirkungen mit den unterschiedlichen Komponenten der Suspension einzugehen und verbessern in der Regel die Gesamtstabilität des Systems (Nanetti 2009: 70). Allerdings können Additive mit hydrophiler Struktur insbesondere bei wässrigen Systemen auch einen gegenteiligen Effekt bewirken (Favresse et al. 2013). Bei den Additiven wird in niedermolekulare (1000 - 2000 g/mol) und hochmolekulare (5000 - 30000 g/mol) Additive unterschieden. Niedermolekulare Additive sind aufgrund ihrer geringeren Kettenlänge und nur wenigen pigmentaffinen Gruppen gut für anorganische Pigmente mit meist ionischem Aufbau geeignet. Hochmolekulare Additive mit mehreren pigmentaffinen Gruppen wurden vorwiegend zur Dispergierung unpolarer, organischer Partikel entwickelt, sind aber auch für anorganische Pigmente geeignet (Borchers 2014). Quasi als Generallösung werden Dispergieradditive angeboten, die für alle Pigmenttypen geeignet sind (TEGO 2014).

#### 2.5.1.4 Benetzung

Bei der Mischung der Komponenten erfolgt die Benetzung in der Regel durch Rührwerke, die im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben werden. Partikelagglomerate werden in zwei Schritten benetzt, diese sind das Ausbreiten der flüssigen Phase auf den Agglomerat-Oberflächen und das Eindringen in die Hohlräume der Agglomerate mit Verdrängung der Luft. Eine wichtige Größe dabei ist der Randwinkel, der möglichst flach sein sollte, um eine schnelle Benetzung zu gewährleisten. Weiterhin ist bei der Anwendung zu beachten, dass die Benetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Größe der Kapillarporen zunimmt, d.h. grobteilige Partikel werden schneller benetzt als feinteilige. Grundsätzlich beschleunigt eine niedrige Viskosität der Flüssigkeit die Benetzung (Poth et al. 2014). Durch Dispergiermittel bzw. Netzmittel lassen sich diese Vorgänge beschleunigen, indem sie die Oberflächenspannung herabsetzen und die Viskosität beeinflussen. Auf diese Weise wird eine Erhöhung der Aufnahme des Feststoffanteils erreicht.

#### 2.5.1.5 Dispergiergeräte

Der Dispergiervorgang kann durch verschiedene Verfahren wie beispielsweise durch Ultraschall erfolgen (Babick et al. 2002), es können aber auch eine Vielzahl mechanischer Dispergiergeräte wie Dissolver, Rührwerkskugelmühle oder Dreiwalzwerk genutzt werden. Insbesondere bei der Einmischung von Nanopartikeln, zu denen *Aerosile* sowie *Acematt* zählen, sind hohe Scherkräfte und damit verbunden ein hoher Energieeintrag für die Feinstverteilung der Partikel nötig (Wetzel 2006). Nur eine Zerschlagung der Agglomerate verbessert die Transparenz im Trägermaterial. Die Geräte, mit denen die Einmischung erfolgen kann, sollen hier kurz vorgestellt werden.

Im industriellen Maßstab wird eine mechanische Dispergierung z.B. mittels Dissolvern, Rührwerkskugelmühlen, Dreiwalzwerk oder Extruder vorgenommen, um nur einige Möglichkeiten zu nennen (Brock et al. 1998: 270). Beim Dissolver erfolgt die Dispergierung über eine schnell laufende Zahnscheibe oder eine Rotor-Stator-Geometrie, bei Rührwerkskugelmühlen werden Kugeln als Mahlkörper eingesetzt und ein Dreiwalzwerk besteht aus drei übereinanderliegenden, sich gegenläufig drehenden, Guss-Walzen. Beim Extruder, auch Schneckenknetter genannt, wird das Material durch einem beheizbaren, zylindrischen Kanal aus einer formgebenden Öffnung herausgepresst (Nanetti 2004). Die unterschiedlichen Dispergiergeräte werden in Abstimmung mit den zu dispergierenden Partikeln eingesetzt, beispielsweise wird zur Dispergierung leicht dispergierbarer Pigmente in der Lackherstellung häufig der Dissolver verwendet (Winkler 2010: 101). Weiterhin ist zu beachten, dass nicht nur die Dispergiermethode, sondern auch die Ausstattung des Mahlwerks, wie z.B. Stahl- oder Porzellankugeln, starken Einfluss auf die Dispergiergüte hat (Fischer 1958). Eine ebenfalls gebräuchliche Anwendung ist die Zerschlagung von Nanopartikel-Agglomeraten durch Ultraschall-Homogenisatoren. Wegen der geringeren Leistung sind Ultraschall-Reinigungsgeräte dafür nicht geeignet. Bei diesen betragen die Amplitudenwerte zwischen 0,5 und 2  $\mu\text{m}$ , während zur Dispergierung bzw. zum Desagglomerieren leistungstärkere Geräte mit Amplitudenwerten von 10 bis 30  $\mu\text{m}$  empfohlen werden (Hielscher 2011: 6). Bei Anwendungen mit Klebstoffen ist der Einsatz von Ultraschallgeräten wegen der damit verbundenen Wärmeentwicklung problematisch. Hierfür werden spezielle Kühlgefäße oder die Kühlung mit Eiswasser empfohlen (Herrmann et al. 2005).

### 2.5.1.6 Mischprozess

Bei der industriellen Fertigung gefüllter Klebstoffe werden beim Mischprozess Einflussparameter wie Temperatur, Verweilzeit, Schnecken geometrie oder Schergeschwindigkeit möglichst optimal aufeinander abstimmt. Dies ist insofern relevant, da bereits beim Herstellungsprozess eine thermische, oxidative oder maschinelle Vorschädigung entstehen kann. So können beispielsweise gegossene Kunststoffteile je nach Gussverfahren eine unterschiedliche Alterungsbeständigkeit aufweisen (Ehrenstein et al. 2007). Eine große Herausforderung stellt die Übertragung industrieller Dispergiertprozesse auf die Bedingungen in den Restaurierungswerkstätten dar. Dispergiertverfahren müssen auf die Bedingungen und Möglichkeiten in den Werkstätten übertragbar sein, um die Anwendung der entwickelten Komposite in der restauratorischen Praxis zu gewährleisten.

### 2.5.2 Eingesetzte Dispergiermittel

Bei den getesteten Dispergiermitteln handelt es sich vorwiegend um sterische Dispergiermittel, wie aus den Inhaltsstoffen der Produktdatenblätter gefolgert werden kann. Von Herstellerseite aus wird zur Stabilisierungsart keine Unterscheidung vorgenommen.

Es werden Standard Netzmittel und Dispergieradditive sowie Entlüfter und Entschäumer von BYK/Altana, OMG Borchers und TEGO-Produkte von Evonik getestet. Zur besseren Übersicht sind die relevanten Angaben zu den Produkten tabellarisch aufgeführt (Tabelle 2.11). Sie basieren auf Informationen aus den technischen sowie Sicherheits-Datenblättern (TDS und SDS).

Auch pyrogene Kieselsäuren, wie die unter dem Handelsnamen *Aerosil* geführten Produkte der Firma Evonik, können als Dispergiermittel eingesetzt werden. Da sie aber zugleich als Füllstoffe Verwendung finden, werden sie hier nicht aufgeführt.

#### 2.5.2.1 Getestete Einrührverfahren

Die in der Industrie angewandten Methoden sind nicht zum Einsatz in den Restaurierungswerkstätten bzw. im Labor geeignet. Zum Einmischen stehen im Labor neben verschieden großen Mörsern Magnetrüher, Rüttler und ein Vakuumiergerät zur Verfügung. Dies entspricht in etwa der Situation in den Restaurierungswerkstätten. Versuchsweise wird auch die Dispergierung mittels Ultraschall mit einem Laborgerät getestet. Ein in den Restaurierungswerkstätten anwendbares Mischverfahren wird entwickelt.

Das Anreiben der Pigmente erfolgt im Mörser und dient der verbesserten Verteilung im Klebstoff. Versuchsweise wird zur Erleichterung des Reibevorgangs Ethanol zugegeben und die Ergebnisse beider Methoden verglichen. Ein gleichmäßiges Mischen der Komposit-Bestandteile erfolgt mit dem Magnetrüher mit stufenlos regelbarer Geschwindigkeit und auf die Viskosität abgestimmten Magnetrüherstäbchen. Zur homogenen Mischung der Materialien wird der kreisförmig vibrierende Plattformschüttler Vibramax 100 mit stufenlos einstellbarer Geschwindigkeit bis 1100 U/min genutzt. In geringem Maße können damit auch Luftblasen entfernt werden, allerdings setzen sich die Füllstoffe teilweise durch die Vibration erneut ab. Mit Hilfe des Vakuumiergerätes erfolgt die Entfernung der Lufteinschlüsse bei einem empfohlenen Druck von 0,88 bar. Bei zu hohem Vakuum, kann das Material zu „kochen“ beginnen, wodurch zusätzliche Luftblasen entstehen.

Tabelle 2.11: Übersicht der getesteten Netz- und Dispergierhilfsmittel.

<b>Dispergiermittel</b>	<b>Eigenschaften</b>	<b>Anwendungsbereich</b>
<b>OMG Borchers</b>		
Borchi Gen 0451	Verbesserung der Pigmentbenetzung, Verhinderung des Absetzens	Geeignet für die meisten Pigmente, insbesondere für wässrige und lösemittelhaltige Systeme
Borchi Gen 0755	Breite Verträglichkeit	Besonders zur Dispergierung von Rußpigmenten und organischen Pigmenten
<b>BYK-Produkte der Firma Altana</b>		
BYK-W 969	Verbesserung der Benetzung, Reduzierung der Viskosität, für höheren Füllgrad	Insbesondere für Epoxidharze und Acrylate
BYK-W 985	Verbesserung der Benetzung, Reduzierung der Viskosität, für höheren Füllgrad, verhindert nicht das Absetzen der Füllstoffe	Für PUR-Klebstoffe
BYK-W 940	Gegen Aufschwimmen und Absetzen von mineralischen Füllstoffen	Insbesondere für Epoxidharzsysteme
BYK-A 525	Silikonhaltiger Entschäumer und Entlüfter	Für mineralisch gefüllte Systeme geeignet, verbessert die Benetzung von Glasparkeln
BYK-A 550	Silikonfreier Entlüfter	Speziell für transparente Systeme geeignet
<b>TEGO Dispers Produkte der Firma Evonik</b>		
Dispers 628 und Dispers 652	Zur Viskositätssenkung mit anorganischen Füllstoffen	Für lösemittelhaltige und strahlenhärtende Systeme
Dispers 650	Zur Verbesserung der Farbstärke	Für organische Füllstoffe
Dispers 653	Zur Viskositätssenkung und Verbesserung der Farbstärke	Speziell für organische und anorganische Pigmente in wässrigen Systemen geeignet
Dispers 656 und Dispers 670	Zwei universell einsetzbare Dispergierhilfsmittel	Für nahezu alle Füllstoffe und Systeme geeignet
Airex 922	Silikonfreier Entlüfter	Für Epoxidsysteme
Airex 931	Universeller Entlüfter	Für lösemittelhaltige Systeme mit guter Verträglichkeit
Airex 990	Hochverträglicher Entlüfter	Besonders für High Solid Formulierungen (hoher Füllstoffanteil)
Foamex 8050	Starke Entschäumung	Für füllstoffreiche Formulierungen vorwiegend in wässrigen Systemen geeignet

## 2.6 Haftungsmechanismen bei der Klebung

Ein weiterer wichtiger Bereich bei der Anfertigung der Komposite ist deren Haftung am Glas. Daher sollen Mechanismen, die bei der Haftung eine Rolle spielen, genauer dargestellt werden. Bei der Haftung sind sowohl die chemisch-physikalischen als auch die morphologischen Eigenschaften der zu fügenden Oberflächen von Bedeutung. Dabei ist zu beachten, dass die tatsächliche Adhäsion von einer Vielzahl sich überlappenden physikalischer, chemischer und mechanischer Einflussfaktoren bestimmt wird. Diverse Untersuchungen befassen sich mit den komplexen Wechselwirkungen der Adhäsion in den Grenzschichten und verschiedene Adhäsionstheorien zur Erklärung der Haftungsmechanismen auf molekularer Ebene wurden entwickelt, die sich jedoch immer nur auf Teilbereiche der Adhäsion beziehen. In der Gesamtkomplexität kann das Phänomen der Adhäsion mit Hilfe dieser Theorien bis heute nicht vollständig erklärt werden (Brockmann 2008: 29).

### 2.6.1 Bindungskräfte

Grundsätzlich werden bei Klebungen die Bindungskräfte in Adhäsions- und Kohäsionskräfte unterschieden. Adhäsionskräfte wirken an den Kontaktflächen des zu klebenden Materials, Kohäsionskräfte sind dagegen Kräfte im Inneren der Klebschicht oder des Materials. Zur Beurteilung der Klebkraft einer Fügestelle, ist es bei Betrachtung der Bruchflächen daher auch immer von Interesse, ob es sich um einen Kohäsions- oder Adhäsionsbruch handelt, wodurch Aussagen zum Klebstoffverbund bzw. zur Haftung am Substrat erfolgen können.

### 2.6.2 Adhäsionstheorien

Zur Erklärung der Adhäsion wurden verschiedene Adhäsionsmodelle entwickelt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

#### 2.6.2.1 Mechanische Adhäsion

Als mechanische Adhäsion wird das mechanische Ineinandergreifen der beiden Materialien bezeichnet, also z.B. Verklammerungen, die durch eine Oberflächenrauheit entstehen. So kann ein Aufrauen beider zu verklebender Substrate mit Verzahnung der Oberflächen oder die Anfertigung sogenannter Druckknopfverbände eine verbesserte Haftung erzielen.

#### 2.6.2.2 Die Polarisationsstheorie

Die Polarisationsstheorie setzt als Grundlage der Adhäsion den Dipolcharakter und damit die Polarität von Molekülen voraus. Sie wurde von de Bruyne 1935 entwickelt und ist aufgrund der hier vorausgesetzten Polarität nicht für unpolare Stoffe anwendbar. Durch Wechselwirkungen mit Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den Molekülen treten physikalische Bindungen auf. Anziehungskräfte können dabei Dipol-, induzierte Dipol- oder Dispersionskräfte sein, auch als van-der-Waalsche Kräfte bezeichnet. Die Bedeutung der Polarität im Zusammenhang mit der Adhäsion konnte experimentell nachgewiesen werden, indem durch den Einbau zusätzlicher polarer Gruppen (wie z.B. -OH oder -COOH) in die Klebstoffmoleküle eine größere Adhäsion erzielt wurde (Gleich 2004).

### 2.6.2.3 Das elektrostatische Adhäsionsmodell

Das elektrostatische Adhäsionsmodell geht von einem Ladungstransfer zwischen den beiden Materialien aus. Die elektrostatische Theorie von Derjagin (1950) erweitert diesen Ansatz und erklärt die Adhäsionskraft mit dem Auftreten von Ladungsverschiebungen zwischen Elektronen oder Ionen. Kovalente Bindungen, die z.B. gemeinsame Elektronenpaare ausbilden, heteropolare Bindungen, die auch als polare Bindung bezeichnet werden, sowie metallische Bindungen werden als mögliche Bindungsformen aufgeführt (Packham 2005).

### 2.6.2.4 Die Diffusionstheorie

Die Diffusionstheorie basiert auf einer Interdiffusion beider Materialien in der Grenzphase. Die Diffusionstheorie, von Voyutskij 1960 aufgestellt, basiert auf der Brownschen Molekularbewegung als Grundlage, mit der daraus resultierenden, ineinander stattfindenden Diffusion chemisch ähnlicher, auch unpolarer, Materialien (Brockmann 2008: 24). Insbesondere bei der dazugehörigen sogenannten chemischen Adhäsion wird davon ausgegangen, dass sich beim Verkleben zwischen den zu klebenden Materialien an den Grenzflächen auch chemische Bindungen ausbilden. Klebstoffe mit reaktiven Gruppen, wie z.B. Epoxide mit reaktiven Hydroxyl-Gruppen, tendieren dazu, sich an Oberflächen von Substraten anzudocken, die diese Gruppen ebenso aufweisen (Petrie 2007: 56). Daher ist diese Theorie insbesondere für Polymermaterialien von Bedeutung. Zur Verbesserung der Haftung werden in der Anwendung z.B. reaktive Silane als Haftvermittler bei der Klebung von Glas eingesetzt, um mit dem Glas chemische Reaktionen einzugehen (Rasche 2012: 60).

### 2.6.2.5 Die Adsorptions- und Benetzungstheorie

Die Adsorptions- und Benetzungstheorie erklärt Adhäsion auf der Grundlage von kovalenten, polaren und dispersen Wechselwirkungen sowie aufgrund von Säure/Base-Wechselwirkungen (Wapner 2006). Die Adsorptionstheorie ist das am häufigsten angewendete Adhäsionsmodell. Da die Wechselwirkungen bei den oben vorgestellten Theorien eine vergleichsweise geringe Reichweite aufweisen, ist nach dieser Theorie die Benetzung des Substrates mit dem Klebstoff eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Adhäsionskraft. Die wirksame, durch die Benetzung erzielte Oberfläche ist dabei die relevante Kontaktfläche zwischen den Substraten. Thermodynamische Aspekte wie Oberflächenspannung mit Oberflächenenergie und Benetzungswinkel der Flüssigkeit bzw. des Klebstoffes spielen zur Erzielung einer optimalen Benetzung eine wichtige Rolle. So muss zur Benetzung der Oberfläche eines festen Körpers die Oberflächenenergie der Flüssigkeit geringer sein als die kritische Oberflächenenergie des Festkörpers. Weiterhin gewährleistet nur ein geringer Randwinkel  $\Theta < 90^\circ$  eine gute Benetzung der Oberfläche.

### 2.6.2.6 Die Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit beeinflusst die Haftung als weiterer Faktor. Da die theoretisch ermittelten Adhäsionskräfte unter der Annahme ideal glatter Körper wesentlich höher sind als die tatsächlich gemessenen Kräfte, wird die Oberflächenrauheit als weitere Einflussgröße auf die Haftung einbezogen. Darunter sind Unebenheiten zu verstehen, die einen Abstand zwischen den Körpern bewirken.

Dazu werden Oberflächen bezüglich der Rauheit in drei Kategorien unterschieden: die geometrische Oberfläche, die wahre Oberfläche, die durch den Rauheitsgrad charakterisiert wird und die wirksame Oberfläche. Für die Festigkeit von Klebungen ist die wirksame Oberfläche von Bedeutung, da sie die benetzte Fläche beschreibt und damit den Anteil, der zur Festigkeit der Klebung beiträgt (Habenicht 2009: 304). Zur Betrachtung der Wirkung von Materialeinfluss und Rauheit wurde von Bowden und Tabor ein sogenannter Adhäsionsparameter entwickelt. Messungen an Kugeln mit aufgerauten Oberflächen auf ideal glatter Unterlage ergaben unter Einsatz der Formel, dass schon geringe Rautiefen die Haftung stark herabsetzen und bereits Rautiefen im molekularen Bereich zu einer starken Reduzierung der Haftung führen (Bischof et al. 1983).

### 2.6.2.7 Schlussfolgerung

Die Anwendbarkeit und Gültigkeit der oben aufgeführten Adhäsionstheorien und -modelle ist, wie ersichtlich, stark vom untersuchten Substrat abhängig. So wird die chemische Adhäsion, bei der Diffusionsvorgänge an den Grenzflächen eine wichtige Rolle spielen, bei einem Glas-Polymer-Verbund von untergeordneter Bedeutung sein. Dagegen ist die Adsorptions- und Benetzungstheorie mit Benetzung eines Feststoffes mit einer Flüssigkeit (Klebstoff) für die untersuchten Proben eher relevant.

## 2.7 Grundlagen der Prüfverfahren

Die angewandten Prüfverfahren werden im Folgenden vorgestellt. Dies beinhaltet neben der Erläuterung der Methode auch den dazugehörigen Messaufbau der Geräte und die genutzten Programme zur Durchführung der Tests.

### 2.7.1 Beschleunigte Alterung

Durch beschleunigte Alterung hervorgerufene physikalische und chemische Eigenschaftsänderungen sind zur Beurteilung der Materialien von Bedeutung. „Beschleunigte Alterung“ stellt zwar im eigentlichen Sinn kein Prüfverfahren dar, ist aber ein Aspekt bei der Bewertung der Veränderungen und wird daher zusammen mit den Prüfverfahren vorgestellt.

#### 2.7.1.1 Einflussfaktoren auf die Alterung

Bei den witterungsbedingten Einflussfaktoren auf Polymere, wozu Klebstoffe zählen, ist die UV-Strahlung von vorrangiger Bedeutung. Sie setzt photo-oxidative Abbauprozesse durch Photolyse und Radikalbildung in Gang. Auch wechselnde Temperaturen und Feuchtigkeit bzw. Regen beeinflussen die Alterung, so beschleunigt eine Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit und begünstigt durch Aufweitung des Netzwerkes die Migration von Additiven aus dem Polymer. Feuchtigkeit führt zur Spaltung der Bindungen durch Wasser (Hydrolyse) und kann die Extraktion einzelner Bestandteile wie Stabilisatoren, z.B. durch Auswaschung bei Beregnung, nach sich ziehen. Ein weiterer Faktor bei Alterungsprozessen sind Schadstoffvone, wie Abgase oder Mikroorganismen, die chemische Reaktionen und hydrolytische Vorgänge auslösen können.

Bei der beschleunigten Alterung mittels UV-Strahlung ist grundsätzlich zu beachten, dass eine ausreichende Aktivierungsenergie der einwirkenden Strahlung Voraussetzung für die Schädigung durch Photo-Oxidation ist. Nur dann werden zusammen mit Sauerstoff photo-oxidative Prozesse in Gang gesetzt, da nicht jede Strahlung genügend Energie besitzt, um Bindungen aufzuspalten und dadurch eine Schädigung hervorzurufen. Zur Aufspaltung einer Bindung muss die Energie der Strahlung mindestens so hoch sein wie die Bindungsenergie der Moleküle. Ein Freisetzen der Elektronen, also eine photo-chemische Reaktion, tritt daher nicht unterhalb dieser bestimmten, genau definierten Energie auf. Die Energie des Lichtes im Wellenlängenbereich bis 350 nm, maximal bis 420 nm, entspricht der Bindungsenergie der meisten Polymerbestandteile. Folglich wird der Strahlung im UV-Bereich zwischen 320 und 350 nm das stärkste Schädigungs-Potential bei Polymeren zugeschrieben, da diese die nötige Aktivierungsenergie besitzt, um die zahlreichen, in diesem Bereich anzutreffenden Bindungen, aufzuspalten (Lechner et al. 1996).

### 2.7.1.2 Bewitterungsmethoden

Alterungsvorgänge können auf Freibewitterungsanlagen sowie im Klimaschrank beschleunigt simuliert werden. Bei der Freibewitterung werden großflächige Außenanlagen genutzt, die sich z.B. in Arizona mit heißem und trockenem Klima oder in Miami mit heißem und feuchtem Klima befinden. Freibewitterungen verursachen Materialänderungen, die zwar am ehesten den zu erwartenden Materialänderungen entsprechen, sie sind aber zeitaufwändig und, da sich die klimatischen Verhältnisse jedes Jahr ändern, nur bedingt reproduzierbar. Die beschleunigte Alterung im Klimaschrank simuliert gleichfalls Belastungen, die Rückschlüsse auf den Alterungsprozess der Materialien unter natürlichen Bedingungen im Außenbereich erlauben. Hiermit wird eine effektivere Zeitraffung erreicht und die Bewitterungsbedingungen sind reproduzierbar. Allerdings können die hervorgegerufenen Materialänderungen unter Umständen von den tatsächlich auftretenden Materialänderungen abweichen. Daher sollten bei der Auswahl der Bewitterungsbedingungen keine stark übertriebenen Beanspruchungsfaktoren gewählt werden, wie z.B. stark erhöhte Temperatur. Sinnvoll ist aber eine Kombination von sogenannten „Worst-Case“-Wetterszenarien wie beispielsweise Sonnenschein/Strahlung mit Feuchte (Schulz 2007). Bei der Untersuchung der Alterungsvorgänge durch Bewitterung im Klimaschrank ist neben dem gewählten Temperatur- und Feuchtebereich auch die Wahl der Strahlungsquelle von Bedeutung. Hier ist der Einsatz einer Xenon- oder Fluoreszenzlampe möglich. Das Strahlungsspektrum der Xenonlampen stimmt dabei nahezu mit dem UV und VIS-Spektrum der Sonne überein, während Fluoreszenzlampen Strahlung im UV-Bereich bis ca. 420 nm emittieren. Zwar findet vorwiegend eine Schädigung im Bereich um 320 bis 400 nm statt, aber auch der langwelligere Bereich der UV-Strahlung bis 500 nm kann zur foto-chemischen Alterung von Polymeren beitragen. Eine Darstellung des Strahlungsspektrums der beiden Lampentypen im Vergleich mit dem der Sonnenstrahlung findet sich in (Abbildung 2.3).

Der wichtigste Vorteil bei Verwendung einer Xenonlampe ist, dass sie das Sonnenlichtspektrum vollständiger als die Fluoreszenzlampe abbildet. Daher können mit Xenonlampen auch Reaktionen, die im sichtbaren Strahlungsbereich auftreten, initiiert werden. Sie werden insbesondere für die Prüfung von Pigmenten oder Tinten (z.B. für Drucker) empfohlen. Großer Nachteil beim Einsatz der Lampen ist, dass Temperatur und Feuchtigkeit nur unzureichend geregelt werden können.

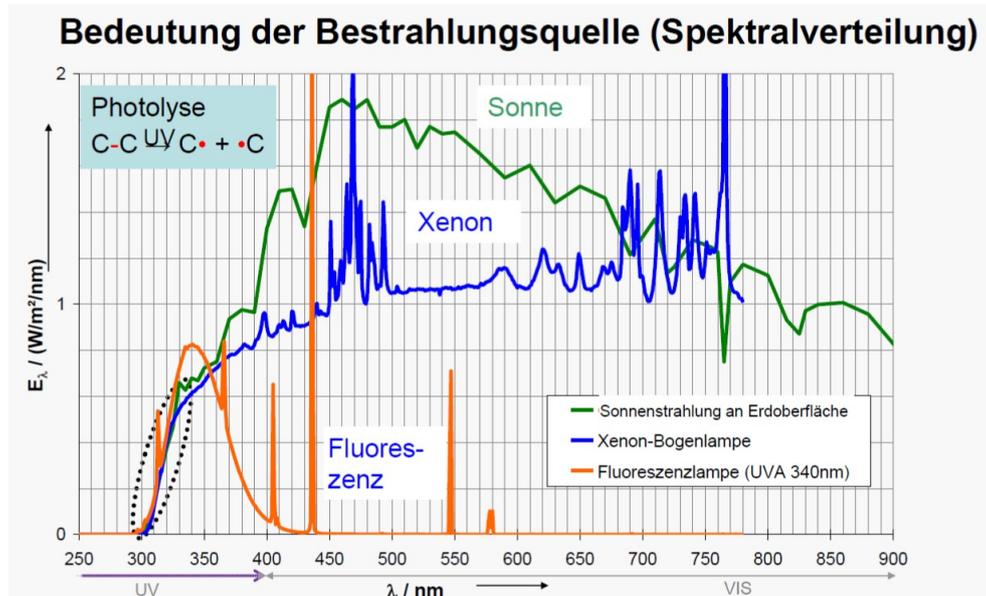


Abbildung 2.3: Vergleich der Spektralverteilung von Xenon- und Fluoreszenzlampe im Vergleich mit der Sonnenstrahlung (Quelle: V.Wachtendorf, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin).

Da Xenonlampen einen hohen Strahlungsanteil im Infrarotbereich emittieren, lässt sich die Temperatur im Klimaschrank nicht unter 45 °C regeln und die Feuchtigkeit erreicht nicht mehr als 30 %. Durch die Erwärmung der Grenzflächentemperatur der Probe wird diese einer erhöhten thermischen Belastung ausgesetzt. Bei UV-Fluoreszenzlampen hingegen kann Temperatur und Feuchtigkeit präzise eingestellt werden, so dass wechselnde klimatische Bedingungen simuliert werden können. Der Strahlungsbereich deckt allerdings vorwiegend den UV-Bereich ab, mögliche Reaktionen im VIS-Bereich können nicht aufgezeigt werden. Es können verschiedene UV-Leuchtstofflampen eingesetzt werden, z.B. kann die Nachstellung der Bestrahlung hinter Fensterglas mit Lampen des Typs UVA-351 erfolgen, mit einem Emissionspeak bei 353 nm und einer reduzierten Bestrahlungsstärke im Bereich zwischen 300 und 320 nm. Inzwischen gibt es Lampenkombinationen, die eine breitere, auch in den VIS-Bereich hineinreichende, Strahlung emittieren. Da jede Bestrahlungsquelle Vor- und Nachteile aufweist, ist die Entscheidung, welche Lampen zur Nachstellung der Alterungsprozesse genutzt werden, vom geplanten Anwendungsbereich abhängig (Wachtendorf et al. 2008).

Bei der durchgeführten Bewitterung wurden Fluoreszenzlampen mit einer breiteren, in den VIS-Bereich reichenden Strahlung gewählt. In Abbildung 2.4 wird die Verteilung der spektralen Bestrahlungsstärke der verwendeten Lampenkombination gezeigt, die Messungen erfolgten an verschiedenen Positionen im Klimaprüfschrank. Ein Emissionspeak liegt bei 360 - 370 nm, weitere befinden sich bei 400 - 410 nm und bei 430 - 440 nm. Diese Lampenkombination wurde gewählt, da für das vorliegende Probenmaterial Alterungsprozesse freibewitterter Polymere von vorrangiger Bedeutung sind. Xenonlampen wurden nicht genutzt, da sie die thermische Belastung erhöhen und dadurch insbesondere bei Polymeren Alterungsprozesse verursachen, die in der Realität nicht zu erwarten sind. Auf den Einsatz von Lampen des Typs UVA-351, die zur Nachstellung des UV-Anteils hinter Fensterglas empfohlen werden, z.B. zur Prüfung musealer Restaurierungsmaterialien, wurde

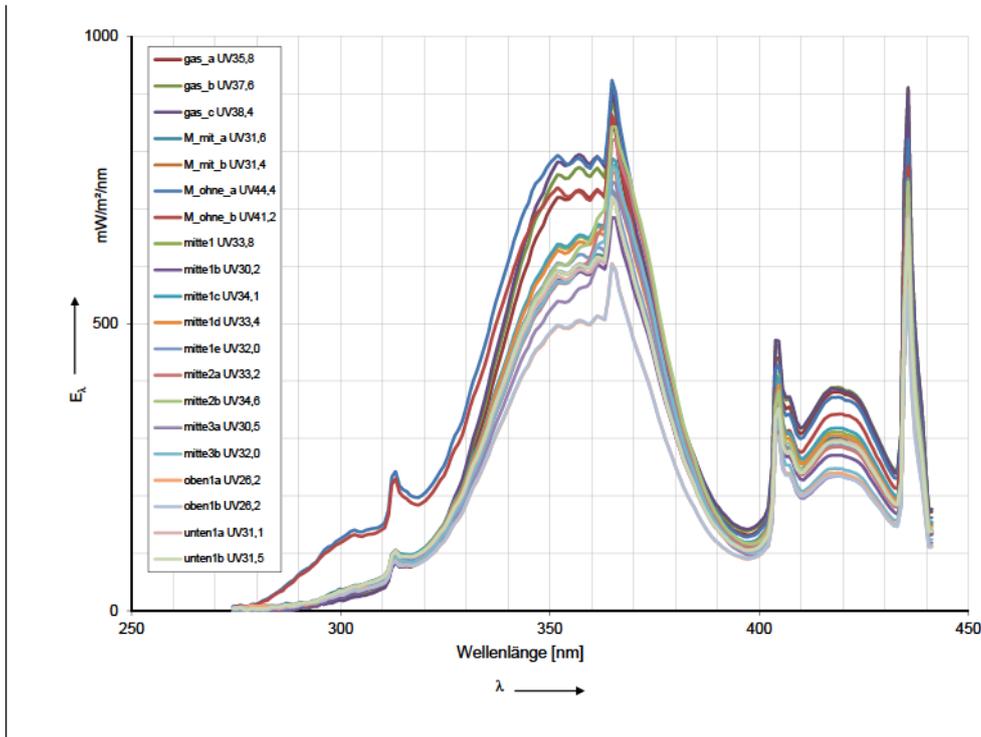


Abbildung 2.4: Spektrale Bestrahlungsstärke im Klimaprüfschrank Typ 200 UV, Lampenkombination 290 - 450 nm, Messdaten von verschiedenen Positionen.

ebenso verzichtet, wie auf die Simulation hinter Schutzverglasung durch Anbringen einer zusätzlichen Glasscheibe im Klimaschrank. Diese Versuchsbedingungen ermöglichen nur Aussagen zur Beständigkeit bei Schutzverglasung. Dies ist aber nicht ausreichend, da viele Restaurierungsfirmen in europäischen Ausland tätig sind und dort Außenschutzverglasungen nur selten anzutreffen sind.

### 2.7.1.3 Angewandte Bewitterung im Klimaschrank

Die Alterungstests wurden im Klimaprüfschrank Typ 200 der Firma Weiss mit Global-UV-Strahlung, Feuchtigkeit/Regen und Temperaturwechsel bzw. Schadgasbelastung mit Stickoxiden durchgeführt. Bei der durchgeführten beschleunigten Alterung wurde die in Abbildung 2.4 dargestellte UV-Global-Leuchtstofflampen-Kombination mit einem Spektralbereich von 280 - 450 nm zur Bestrahlung genutzt. Die verwendete UV-Lampenkombination orientiert sich an der Norm ISO 4892-3:2013, Kunststoffe - Künstliches Bewittern in Geräten/UV-Leuchtstofflampen, (DIN EN ISO 4892-3 2013) und entspricht dem Verfahren A mit Lampentyp 1A bei einer Lampenkombination A2. Besonderheit der Lampenkombinationen ist, dass neben dem UV-Bereich auch der UV-nahe Teil des sichtbaren Lichts abdeckt wird (bis 450 nm), wodurch auch Teile der Norm ISO 4892-2:2006 und A1:2009, Kunststoffe - Künstliches Bewittern in Geräten/Xenonbogenlampen, erfüllt werden.

In der Norm ISO 4892-3:2013 finden sich neben der Regelung der Lampenkombination auch Empfehlungen zu den Bewitterungs- und Bestrahlungsbedingungen mit Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich und deren zyklischem Wechsel. Abweichend zu den in der Norm gegebenen Empfehlungen wurden die Proben Temperaturen im Frostbereich und konstanter UV-Bestrahlung aus-

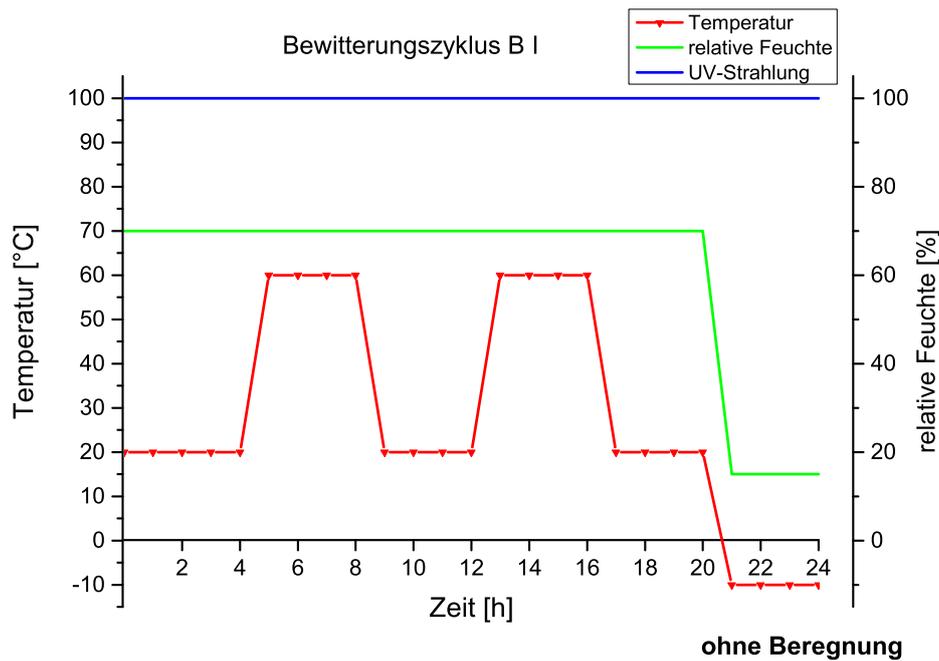


Abbildung 2.5: Bewitterungsprogramm B I, Wechsel der Temperatur im 4-Stunden Rhythmus.

gesetzt. Damit sollte einerseits die Belastung möglichst nah an dem tatsächlich zu erwartenden Temperaturbereich liegen und andererseits die UV-Belastung als kritische Größe bei Klebstoffen intensiv getestet werden.

Die Bewitterungsprogramme (im Folgenden mit B bezeichnet) variierten, auf Grund der Empfindlichkeit einzelner Materialien gegen Feuchtigkeit. Das angewandte Programm ohne Beregnung (B I) diente der Vorauswahl der Einzelmaterialien. Es wird daher als vertretbar angesehen, dass die Ergebnisse nicht mit späteren Testreihen verglichen werden können, da anschließend das Bewitterungsprogramm mit Beregnung ausgeführt wurde (B II und B III). Das eingesetzte Programm mit Schadstoffbelastung (B IV) wurde nur in der ersten Phase eingesetzt, um den Einfluss durch Schadstoffe zu prüfen. Es wurde aber kein oder nur ein geringer Effekt erwartet, da sowohl Klebstoffe wie auch Füllstoffe in der Regel eine hohe Chemikalien- und Schadstoffbeständigkeit aufweisen. Dies konnte durch die Ergebnisse bestätigt werden, bei späteren Testreihen wurde das Programm nicht weiter eingesetzt.

Der genaue Programmablauf der beschleunigten Alterung erfolgte gemäß der in Abbildung 2.5, 2.6 und 2.7 dargestellten Bewitterungsprogramme. Ein Zyklus wird nach 24 Stunden wiederholt. Der Bewitterungszeitraum umfasste bei allen Bewitterungsprogrammen 4 Wochen (ca. 720 h).

Die Grundeinstellung der Bewitterung von Bewitterungsprogramm B II und B III war gleich, allerdings wurde bei der Feuchtigkeit und der Beregnung unterschiedlich aufbereitetes Wasser genutzt. Anfänglich erfolgte die Entsalzung des Wassers im Ionentauscherverfahren mit Kartuschen (Bewitterungsprogramm B II). Bei dem sogenannten Mischbettharz-Ionentauscher-Verfahren werden die genutzten Kartuschen regelmäßig ausgetauscht bzw. regeneriert. Bewitterungen mit B III wurden mit VE-Wasser der Laboranlage durchgeführt, hier erfolgte die Wasseraufbereitung durch Umkehrosmose in einer vorgeschalteten Enthärtungsanlage. Die bei Bewitterung B IV angewandte

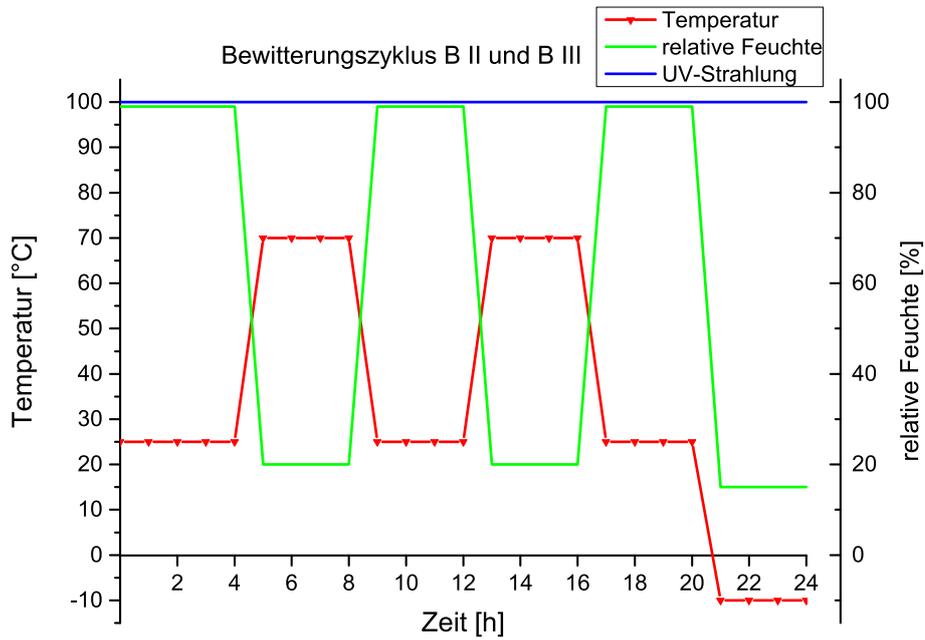


Abbildung 2.6: Bewitterungsprogramm B II und B III, Wechsel von Temperatur und Feuchte im 4-Stunden Rhythmus.

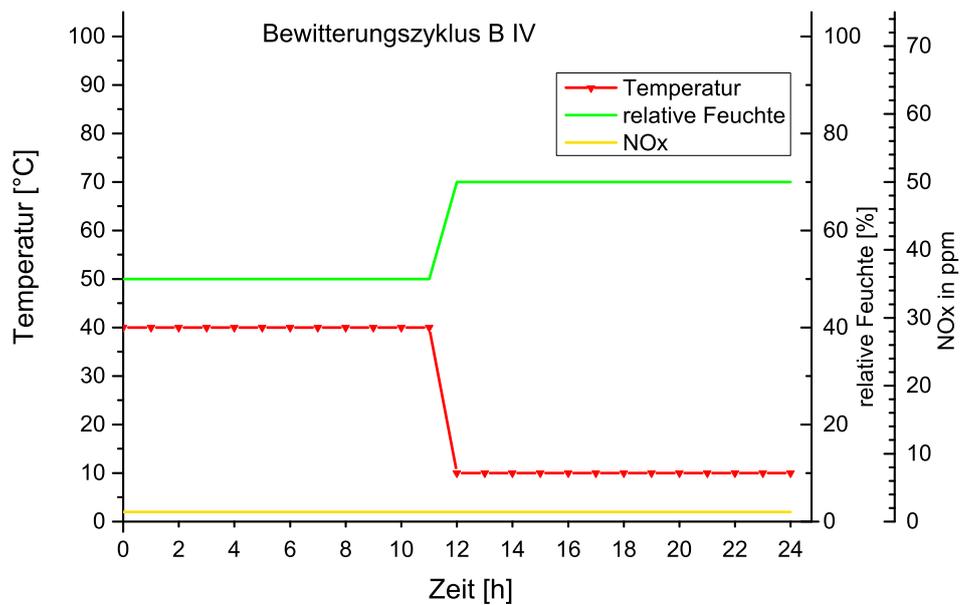


Abbildung 2.7: Bewitterungsprogramm B IV mit 2 ppm NO<sub>x</sub>-Schadstoffbelastung, Wechsel von Temperatur und Feuchte im 12-Stunden Rhythmus.

Belastung mit Schadstoffen orientierte sich an dem EU-Umweltgrenzwert, der im Jahresmittel für die NO<sub>x</sub>-Belastung 0,02 ppm beträgt.

### 2.7.1.4 Natürliche Alterung auf dem Freibewitterungsstand

Die Freibewitterung mit Stadtklima erfolgte auf dem Freibewitterungsstand der BAM in Berlin in Anlehnung an die Norm DIN 2810 (DIN EN ISO 2810 2004). Die Proben wurden senkrecht, mit Ausrichtung nach Süden, aufgehängt. Zum Schutz vor Schlagregen wurde eine Überdachung aus Edelstahl über den Proben angebracht, die Schutz vor direktem Regen bietet, aber die Sonneneinstrahlung nicht beeinträchtigt.

### 2.7.1.5 Natürliche Alterung „in situ“ hinter Schutzverglasung

Im Gegensatz zum europäischen Ausland sind in Deutschland inzwischen nahezu alle größeren Kirchen mit einer Schutzverglasung ausgestattet. Diese schützt die wertvollen Glasmalereien vor Witterungseinflüssen wie direkte Sonneneinstrahlung oder Regen. Diese Situation ist insofern besonders, da bei den so geschützten Fenstern zwar keine Freibewitterung vorliegt, aber dennoch Umwelteinflüsse wie Temperaturschwankungen oder wechselnde Luftfeuchtigkeit auf die Gläser einwirken. Daher ist es wichtig, die Materialien auch in dieser klimatischen Sondersituation zu testen. Durch Unterstützung der Glaswerkstatt des Kölner Doms bestand die Möglichkeit im Kölner Dom im Seitenbereich an einem südseitig gelegenen Fenster Proben zu positionieren.

## 2.7.2 Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen

Die bei den mikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen angewandten Verfahren orientieren sich an den gängigen bei der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut eingesetzten Methoden und sind weitgehend den zerstörungsfreien Verfahren zuzuordnen. Damit sind sie im besonderen Maße für Untersuchungen im Restaurierungsbereich geeignet. Nachteilig ist allerdings die damit häufig verbundene geringere Sensitivität der Methoden. Prozesse mit nur minimalen Veränderungen können unter Umständen nicht ausreichend erfasst und interpretiert werden, dadurch sind oft nur eingeschränkte Aussagen möglich.

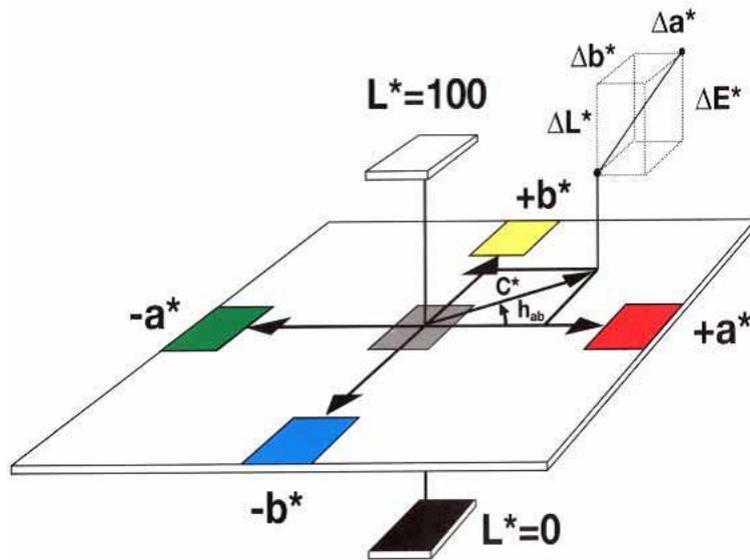
Bei den hier durchgeführten Untersuchungen werden Methoden wie Farb- und UV-VIS-Messung, ESEM oder FTIR/ATR eingesetzt. Da diese Untersuchungsmethoden im Kulturgutbereich häufig verwendet werden, ist damit auch ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen möglich.

### 2.7.2.1 Farbmessung

Durch farbmessungsmetrische Bestimmung mit einem Spektralphotometer können farbliche Veränderungen messtechnisch festgestellt werden. Grundlage hierfür ist das CIE<sup>19</sup> LAB-Farbsystem mit dem L\*a\*b\* Farbraum (Abbildung 2.8), ein dem subjektiven Farbeindruck angepasstes Farbsystem (Schultze 1975). Zur vollständigen Beschreibung einer Farbe dienen Maßzahlen für die Helligkeit, den Farbton und die Sättigung einer Farbe. Die L\*-Achse gibt die Helligkeit einer Farbe an, mit

---

<sup>19</sup>CIE: Commission Internationale de l'Eclairage, International Commission on Illumination, Internationale Beleuchtungskommission.

Abbildung 2.8: Räumliche Darstellung des  $L^*a^*b^*$ -Systems.

den Wert  $L^*100$  für Weiß,  $L^*0$  für Schwarz. Die  $a^*$ -Achse beschreibt den Rot-Grün-Anteil, ein positiver Wert liegt im roten Bereich, ein negativer Wert im grünen Bereich. Der Gelb-Blau-Anteil wird durch die  $b^*$ -Achse beschrieben, mit Gelb als positiven und Blau als negativen Wert.

Da das menschliche Auge Unterschiede im Farbton nicht im gleichen Maße wahrnimmt wie Sättigung oder Helligkeit eines Farbtons, stimmt die theoretische Berechnung anhand des CIELAB Systems mit der menschlichen Wahrnehmung nicht zufriedenstellend überein. In Folge dessen wurden zur besseren Erfassung des Farbraumes von der CIE Alternativen entwickelt, wie u.a. der CIE94- oder der CIELCH-Farbraum<sup>20</sup>. Als System, das am ehesten der menschlichen Wahrnehmung entspricht, gilt die CIEDE2000-Formel<sup>21</sup> (Luo et al. 2001), der Nachfolger der CIE94-Formel und die aktuelle Farbdifferenzformel der CIE (Brückner 2014). Allerdings hat sie den Nachteil einer noch geringen Verbreitung (Eichler 2015). Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, ist bei verschiedenen Anwendern daher eine Abstimmung über das angewandte Farbmesssystem wichtig.

Die aktuelle Norm DIN 5033 (DIN 5033-1 2009) zur Errechnung der Farbmaßzahlen bezieht sich auf die CIELAB-Formel, daher wurde diese als Grundlage für die durchgeführten Messungen bzw. Berechnungen gewählt. Hierbei werden Farbdifferenzen durch  $\Delta$ -Werte quantifiziert und mit dem Begriff des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  beschrieben (Berger-Schunn 1994). Als Richtlinie für farbliche Veränderungen, in der vorliegenden Untersuchung sind das vorwiegend Vergilbungen der beprobten Materialien, wird der  $\Delta E^*_{ab}$ -Wert herangezogen. Dieser beschreibt den Gesamtfarbabstand und wird aus den Farbänderungen der  $L^*a^*b^*$ -Werte berechnet. Auch wenn es keine feste Definition gibt, ab welchem  $\Delta E^*_{ab}$ -Wert Farbdifferenzen als klein oder groß eingeschätzt werden, gilt für Farbänderungen üblicherweise ein  $\Delta E^*_{ab}$ -Wert von 1 als Wahrnehmungsschwelle. Eine Farbänderung mit einem  $\Delta E^*_{ab}$ -Wert von 0 - 0,5 ist für das Auge nicht sichtbar und mit einem  $\Delta E^*_{ab}$ -Wert zwischen 0,5 - 1 nur für geübte Augen sichtbar.  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte zwischen 1 und 2 sind sichtbar,

<sup>20</sup>LCH: mit  $L^*$  als Helligkeitsachse,  $C^*$  für Chroma/Buntheit und  $H^\circ$  für Farbton.

<sup>21</sup>Hierbei bezeichnet  $\Delta E^*$  den Gesamtfarbabstand, ergänzt durch 2000, eine komplexe Farbabstandsformel.

können aber noch toleriert werden, während Farbänderungen mit  $\Delta E^*_{ab}$ -Werten, die größer als 2 sind auf eine deutlich sichtbare Farbänderung hinweisen (Kraushaar 2012).

Weitere Begriffe der Farbmessung sind der Beobachterwinkel, der ursprünglich von der CIE mit einem Winkel für Normalbeobachter auf 2 ° festgelegt wurde. Später wurde er für ein erweitertes Gesichtsfeld um den Beobachterwinkel von 10 ° ergänzt. Die Beleuchtungsart muss bei Farbmessungen ebenfalls angegeben werden, dafür stehen mit den Normlichtarten D50, D65 und D75 verschiedene Bezugslichtarten zur Verfügung, die sich im Anteil der gefilterten Farbanteile unterscheiden. In der Regel wird die Bezugslichtart D65 als den Lichtverhältnissen in Nordeuropa entsprechend angewandt.

Die Durchführung der Farbmessungen erfolgte mit dem mobilen, berührend arbeitenden Farbspektrometer „spectro-guide sphere gloss“ der Firma BYK-Gardner, die Messöffnung beträgt 11 mm. Gemessen wurde im Spektralbereich von 400 - 700 nm im Remissionsmodus. Die Messbedingungen waren: Weißbezug absolut, Lichtart D65 und Normalbeobachterwinkel 10 °. Die Farbwerte wurden durch drei Messungen an verschiedenen Messpunkten gebildet, eine Standardabweichung wurde nicht erfasst. Die Messungen der Farbabstände werden als spektrale Verlaufskurve im Remissionsmodus dargestellt.

### 2.7.2.2 UV-VIS-Messung

**Grundlagen und Anwendungsbereich** Die UV-VIS-Spektroskopie zählt wie die Farbmessung auch zur Elektronenspektroskopie. Mit ultraviolettem und sichtbarem Licht (UV-VIS) werden die Elektronen angeregt, Grundlage ist die Bohr-Einstein'sche Frequenzbeziehung, in der atomare oder molekulare Energiezustände mit der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung verknüpft werden (Perkampus 1986). Absorbierte oder emittierte Strahlung kann bestimmten Energiedifferenzen zugeordnet werden, die Energiedifferenzen entsprechen den Elektronenzuständen in den Atomen oder Molekülen.

Wellenlängen im Bereich von zwischen 380 nm und 800 nm liegen im sichtbaren Spektralbereich. Im kurzwelligen Bereich schließt sich der UV-Bereich an, der bis etwa 200 nm reicht. Mit modernen UV-VIS-Spektrometern kann darüber hinaus auch ein Teil des anschließenden „nahen IR-Bereichs“ erfasst werden (bis 2500 nm). Auf diese Weise kann der Messbereich der UV-VIS-Spektrometer fast lückenlos an den Messbereich eines IR-Spektrometers reichen.

UV-VIS-Absorptionsbanden werden gewöhnlich in Lösung aufgenommen und Messungen werden vorwiegend zur Bestimmung von Substanzen bei organischen Stoffen durchgeführt (Hesse et al. 1991). Mit den Begriffen Extinktion oder Absorbanz werden im optischen Bereich Effekte der Wellenänderung bezeichnet, die bei der Durchstrahlung eines Stoffes durch Streuung, Reflexion oder Absorption auftreten. Bei einer geringen Absorption oder Streuung, ist die Extinktion, d.h. die Abschwächung der Strahlung gering und damit der Grad der Transparenz höher (Schönstedt 2012: 120). Daher kann bei UV-VIS-Messungen der Grad der Extinktion oder Absorbanz als Maß zur Beurteilung der Transparenz herangezogen werden.

Davon ausgehend wurden Messungen zur Ermittlung der spektralen Transmission der Materialien durchgeführt. Die Klebstoffe und die mit Füllstoff kombinierten Klebstoffe wurden anhand von UV-VIS-Spektren charakterisiert. Hintergrund der Messungen ist die Überlegung, durch den

Einsatz geeigneter Füllstoffe Schädigungen der Klebstoffmatrix durch UV-VIS-Strahlung zu verhindern. Als geeignet werden Füllstoffe gesehen, die im gleichen oder ähnlichen Spektralbereich ihre Absorptionsmaxima haben wie die genutzten Klebstoffe. Nach Ermittlung der geeigneten Platzierung der Füllstoffe, beispielsweise in der Klebstoffmatrix verteilt oder im oberen bzw. unteren Probenbereich, ist die Funktion der Füllstoffe, UV-Strahlung zu absorbieren und damit die Klebstoffmatrix zu schützen. Die Erstellung von Transmissionskurven für Küvetten aus verschiedenen Kunststoffmaterialien ist dabei ein Beispiel, dass mit Hilfe von UV-VIS-Messungen Absorptionsspektren von Polymermaterialien erfasst werden können (Universität Bielefeld 2012).

**Geräte und Messbedingungen** Die Durchführung der ersten UV-VIS Messreihe erfolgte mit dem UV-VIS-NIR Spektrophotometer Shimadzu UV-3101 PC, die Messungen erfolgten im Transmissionsbereich von 200 - 800 nm. Als Strahlungsquelle wird für den nahen UV-Bereich ( $\lambda = 200 - 320$  nm) eine Deuterium-Lampe genutzt und für den sichtbaren bis NIR-Bereich ( $\lambda = 320 - 800$  nm) eine Wolfram-Halogenlampe. Die Wellenlängenselektion erfolgt über Gittermonochromatoren. Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Zweistrahlergerät, das Messlicht wird am Strahlteiler aufgeteilt, mit einem Messkanal für die Proben und einem Referenzkanal (leer). Vor der eigentlichen Messung erfolgt ein Kalibrierdurchlauf zur Ermittlung der Basislinie. Die Schrittweite bei den Messungen betrug 0,5 nm, der Messspalt lag bei 1 nm, gemessen wurde im Transmissionsmodus. Die Messung wurde gegen Luft durchgeführt mit je 5 Messdurchläufen, aus denen der Mittelwert gebildet wurde.

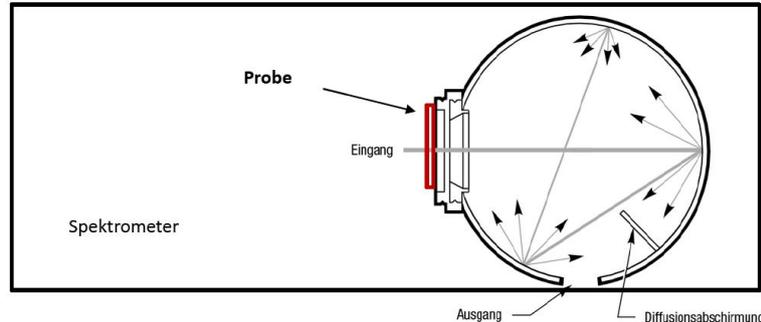


Abbildung 2.9: Funktionsprinzip einer Ulbrichtkugel mit diffuser Reflexion des einfallenden Strahls und Position der Probe (rot), Grafik der Ulbrichtkugel: Newport.

Zur Überprüfung der Messergebnisse wurden weitere Spektrometer eingesetzt. Beim Lambda 900 von Perkin Elmer handelt es sich um ein UV-VIS Spektrometer mit integrierender Kugel (Ulbrichtkugel), die besonders für stark streuende und diffus reflektierende Proben geeignet ist (Abbildung 2.9). Das Licht wird durch die vor der Öffnung platzierte Probe in die Kugel gestrahlt. Durch die spezielle Beschichtung des Innenraums der Kugel wird eine gleichmäßige Ausleuchtung bewirkt. Die Strahlung wird reflektiert und gestreut, wodurch das aus der Kugel austretende Licht ein homogenes und räumlich integriertes Strahlungsfeld aufweist (Newport 2007). Besonders bei stark streuenden Proben verbessert sich die Messgenauigkeit wesentlich. Lichtquelle ist ebenfalls eine Deuterium-Lampe im nahen UV-Bereich und eine Wolframlampe für den sichtbaren bis NIR-Bereich. Vor der Messung erfolgt eine Dunkelmessung zum Kalibrieren des Gerätes. Der

Messbereich liegt bei 250 - 800 nm, die Messungen wurden im Transmissionsmodus durchgeführt mit je 3 Messungen zur Ermittlung eines Mittelwertes.

Zur Überprüfung der Messergebnisse der Mischungen von Klebstoff mit Füllstoff wurden mit dem Gerät Specord 210 plus (Analytic Jena) sowie mit dem Gerät Cary 5000 (Agilent), einem UV-VIS-NIR Spektralphotometer, Vergleichsmessungen durchgeführt. Die Messbedingungen waren analog zum Shimadzu Gerät mit einer Schrittweite von 0,5 nm, der Messspalt betrug 1 nm. Der Messbereich des Specord-Gerätes liegt bei 200 - 700 nm, bei dem Gerät Cary 5000 war ein Messbereich von 200 - 800 nm möglich. Die Messungen erfolgten im Transmissionsmodus, der Mittelwert wurde aus jeweils 5 Messungen gebildet.

### 2.7.2.3 Korngrößenanalyse

Die Korngrößenanalyse ermöglicht es, Aussagen zum Volumen- oder Massenprozentanteil eines definierten Partikelbereichs zu treffen und stellt damit eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Füllstoffen oder Pigmenten dar. Die Kenntnis der Korngrößenverteilung ist für die Auswahl geeigneter Dispergiermittel und der Entwicklung des Mischverfahrens von Bedeutung. Auch beim Deckvermögen der Farbmittel spielt die Teilchengröße eine wichtige Rolle. Sie beeinflusst den optischen Eindruck, da die Streuungsintensität des Lichtes an Teilchen größenabhängig ist (Vollath 2014). Mit abnehmender Teilchengröße steigen die Streuintensität und damit das Deckvermögen, allerdings nur bis zu einem gewissen Grad. Bei Farbmitteln liegt das optimale Deckvermögen in Abhängigkeit von der Farbtönung bei einer Teilchengröße zwischen 100 und 400 nm. Liegt der Teilchendurchmesser unter dem optimalen Wert, wird das Deckvermögen wieder geringer und die Teilchen erscheinen transparenter (Doerner et al. 2010). Da also das Deckvermögen bzw. die Transparenz eines Teilchens neben der schon erwähnten Brechzahl von der Teilchengröße bestimmt wird, liefern die Daten auch wichtige Informationen, um eine transparente Klebungen zu erreichen.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung kann z.B. durch Sieben, Sedimentationsanalyse, Röntgen-Granulometrie oder durch Laserlichtstreuung erfolgen. Die genaue Durchführung der jeweiligen Verfahren wird in verschiedenen Normen erläutert (z.B. DIN ISO 13320). In der Arbeit wird als optische Methode zur Ermittlung der Feinkornfraktion die Laserstreulicht-Analyse angewandt. Durch Erfassung einer Teilmenge der Partikel kann die Summenverteilung als auch die Verteilungsdichte ermittelt werden. So erhält man Auskunft über die Größenverteilung der Gesamtmenge. Prinzipiell problematisch ist die Bestimmung unregelmäßig geformter Partikel wie sie z.B. bei *Glasflakes* oder pyrogener Kieselsäuren vorliegen (Gysau 2014: 71).

Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Mastersizer 2000 (Malvern Instruments GmbH) unter Anwendung der Norm (ISO 13320 2009). Die Messergebnisse stellen der Mittelwert aus 5 Messungen pro hergestellter Suspension/Probe dar. Für jede Messung wiederum werden 6000 sogenannte Sweeps (Momentaufnahmen) ausgewertet. Es entsteht ein Streulichtmuster, aus dem die Partikelgrößenverteilung errechnet wird. Zur Auswertung der Daten stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Da die Streuintensität von der Partikelgröße abhängt, tritt bei Partikeln, die kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, eine andere Streuung auf (Rayleigh-Streuung) als bei Partikeln, die größer sind als die Lichtwellenlänge (Mie-Streuung). Bei letzterer verringert sich auch die Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Wellenlänge. Üblicherweise

werden die meisten Daten nach der Mie-Theorie ausgewertet, wofür aber die Kenntnis der optischen Eigenschaften nötig ist. Ist das nicht der Fall, dann kann bei Partikeln  $> 10 \mu\text{m}$  auch mit der Fraunhofer Näherung gearbeitet werden.

Die vorliegenden Streulichtdaten wurden mittels Fraunhofer-Näherung ausgewertet, womit eine Fernfeld-Näherung bezeichnet wird. Charakteristisch ist der große Abstand zwischen der Blendenöffnung und dem Beobachtungsschirm, die Methode ist speziell für Größen  $> 10 \mu\text{m}$  geeignet (Raatz 2014). Als charakteristische Partikelgrößen der Masse- bzw. Volumenverteilungssummenkurve  $Q_3(d)$  werden die  $d_{10}$ -,  $d_{50}$ -,  $d_{90}$ - und  $d_{97}$ -Werte der Messungen im Protokoll aufgeführt. Der  $d$ -Wert charakterisiert den gemessenen Durchschnittswert eines angegebenen Messwertes. So bedeutet  $d_{10} = 10 \mu\text{m}$ , dass 10 % der gemessenen Partikel gleich oder kleiner sind als  $10 \mu\text{m}$ . Die durchschnittliche Korngröße der Messung wird durch den  $d_{50}$ -Wert erfasst.

#### 2.7.2.4 ESEM/EDX Untersuchungen

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Philipps XL30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) erlaubt die Untersuchung von Probenmaterial bei hoher Vergrößerung. Durch die Ausstattung mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) ist die quantitative Analyse der Elementzusammensetzung der Materialien möglich. Wesentlicher Unterschied des ESEM zum Rasterelektronenmikroskop ist die Möglichkeit, Proben bei einem geringen Vakuum zu untersuchen, wodurch beispielsweise empfindliche biologische Materialien untersucht werden können.

Mit Hilfe des REMs kann die Oberfläche mit morphologischen und chemischen Besonderheiten im submikroskopischen Bereich dargestellt werden. Dazu werden Elektronen in einer Vakuumsäule beschleunigt und als fokussierter Strahl durch elektromagnetische Felder über die Probe geführt, das sogenannte „rastern“. Dabei entstehen verschiedene Signale, die von unterschiedlichen Detektoren aufgefangen werden und spezifische Eigenschaften der Probe reflektieren. Die wichtigsten Signale sind neben der charakteristischen Röntgenstrahlung, die zur Elementanalyse dient, Rückstreuielektronen (BSE/backscattered electrons) sowie Sekundärelektronen (SE/secondary electrons). Prinzipiell kann in elastische und inelastische Streuung der Elektronen unterschieden werden. Bei der elastischen Streuung wird das Elektron ohne Verlust der kinetischen Energie zurück gestreut, dies ist bei der Entstehung von Rückstreuielektronen relevant. Bei der inelastischen Streuung wird das Elektron abgelenkt und ein Teil der kinetischen Energie wird auf die Probe übertragen, so dass Sekundärelektronen aus der Probe geschossen werden sowie weitere Wechselwirkungen wie Schwingungen durch die Energieübertragung erfolgen können (Reingruber et al. 2011). Die entstandenen Signale werden von verschiedenen Detektoren registriert, wie dem SE-Detektor, auf den zur Anziehung der Elektronen eine Spannung angelegt ist. Der BSE-Detektor hingegen registriert nur Elektronen, die direkt auf den Detektor rückgestreut werden. Das entstandene Signal wird durch die Zusammensetzung und Oberflächentopographie der Probe beeinflusst. Zur Bilderzeugung werden die Rückstreuielektronen (BSE) und die Sekundärelektronen (SE) genutzt. Je nach Stärke des Signals wird auf einem Bildschirm ein Bild in verschiedenen Grautönen erzeugt (Reimer 1998). Der Kontrast wird dabei von der Materialdicke, der Struktur und dem elementspezifischen Streuquerschnitt beeinflusst.

REM/EDX Untersuchungen wurden durchgeführt, um detaillierte Informationen zur Verteilung, Korngröße und -form der Füllstoffe und Farbmittel zu erhalten. Darüber hinaus dienten die Untersuchungen der Klärung von Fragen hinsichtlich der Verteilung der Füllstoffe in den Komposit-Systemen. Auch der Zusammenhang möglicher Veränderungen der Klebstoffmatrix durch die Füllstoffe wurde untersucht. Besondere Beachtung erhielten dabei die Gemische mit Nanopartikeln. Auf Grund des vergleichsweise hohen Arbeitsdrucks des REM im ESEM-Mode war nur eine geringe Probenvorbereitung nötig.

### 2.7.2.5 FTIR/ATR

Die Fourier Transform Infrared (FTIR)-Messmethode arbeitet mit Infrarotem Licht und ermöglicht neben dem Detektieren bekannter Substanzen auch eine Strukturaufklärung unbekannter Stoffe. Anhand von Messungen vor und nach der Bewitterung können Veränderungen in der Bindungsstruktur aufgezeigt und somit Alterungsprozesse detektiert werden.

Die FTIR-Strahlung wird beim Auftreffen absorbiert oder durch Spektralreflexion gerichtet, gebeugt oder diffus gestreut. Bei der für die Messungen eingesetzten ATR-Methode<sup>22</sup> wird die von der Oberfläche reflektierte Strahlung erfasst. Sie beruht auf dem Prinzip der inneren Reflexion, d.h. die Messung findet an der Phasengrenze zwischen dem ATR-Kristall und der Probe statt. Der ATR-Kristall, der aus Materialien mit großem Brechungsindex wie beispielsweise Germanium besteht, dient zum Einstrahlen der elektromagnetischen Strahlung als Dielektrikum mit höherem Brechungsindex (Lutterbeck et al. 2009). Die Reflexion erfolgt, da der Lichtstrahl von einem optisch dichten Medium (dem Kristall) auf ein optisch dünnes Medium (die Probe) übergeht. Vorteil bei der Messung mit der ATR-Einheit ist eine nur minimale Probenvorbereitung sowie Probenmenge, wodurch eine schnelle und einfache Untersuchung u.a. von Oberflächenbeschichtungen ermöglicht wird. Nachteilig an der Methode ist, dass nur die äußersten Atomlagen erfasst werden können und keine Durchstrahlung der Probe möglich ist. Allerdings stand zum Zeitpunkt der Messungen kein anderes FTIR-Messgerät zur Verfügung.

Die in IR-Spektren auftretenden Absorptionsbanden können den Schwingungen bestimmter Valenzen innerhalb von Polymermolekülen oder ganzen Atomgruppen, den funktionellen Gruppen, zugeordnet werden. Die Identifizierung der Banden ist anhand von Datenbanken möglich. Dabei gibt die Lage der Bande bzw. des Peaks Auskunft über vorhandene funktionelle Gruppen, die Abmessungen der Banden (schmal/breit) geben Auskunft zu überlappenden Spektren bzw. können Hinweis auf Mischungen sein. Am unsichersten bei der Interpretation sind die Intensitäten der Peaks, die Auskunft über die Anzahl der funktionellen Gruppen geben können, die aber auch durch unterschiedliche Präparation oder Mischungsverhältnisse differieren können (Derrick et al. 1999).

Zur ersten Interpretation der Spektren können die Banden in zwei Bereiche unterteilt werden. Bei Frequenzen größer  $1600\text{ cm}^{-1}$  befinden sich die Absorptionsbanden, die funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Im sogenannten Fingerprintbereich unterhalb  $1600\text{ cm}^{-1}$  finden

---

<sup>22</sup>ATR bedeutet abgeschwächte Total-Reflexion und ist eine Messtechnik der IR-Spektroskopie, die besonders zur Untersuchung nicht transparenter Proben geeignet ist.

sich die Gerüstschwingungen<sup>23</sup> eines Moleküls, deren Lage im Spektrum charakteristisch für das Molekül ist. Bei der Auswertung des Infrarotspektrums unbekannter Substanzen wird zweckmäßigerweise zuerst das Kohlenstoffgerüst der Verbindung bestimmt. Dafür kann der Bereich der CH-Valenzschwingungen (3300 - 2800 cm<sup>-1</sup>), der Bereich der CH-Deformationsschwingungen (1540 - 650 cm<sup>-1</sup>) und der Bereich der Gerüstschwingungen (1600 - 600 cm<sup>-1</sup>) herangezogen werden. Die Bestimmung der funktionellen Gruppen anhand charakteristischer Frequenzen kann durch Datenbankvergleich mit bekannten IR-Spektren erfolgen.

Die Messungen wurden mit dem ATR-Messgerät Equinox 55 der Firma Bruker AXS durchgeführt, der detektierte Messbereich lag zwischen 4000 und 600 cm<sup>-1</sup>. Die Messungen am IR-Mikroskop wurden mit einem 15 x ATR-Objektiv mit Blende 1,5 und 100 Scans durchgeführt. Das Messprinzip der ATR-Methode beruht zwar auf der Reflexion der IR-Strahlung, die Spektren wurden aber in Transmissionsspektren umgewandelt, um einen Vergleich mit früheren FTIR-Messungen an Glasklebstoffen zu ermöglichen (Raedel et al. 2011). Die Messungen dienten zur chemischen Charakterisierung der Klebstoffe sowie zur Erfassung von Veränderungen durch die Kombination der Klebstoffe mit den Füllstoffen. Weiterhin wurden sie zur Feststellung von Veränderungen, die durch die Bewitterung hervorgerufen wurden, herangezogen und ermöglichten, thermische Abbaureaktionen oder Veränderungen in der chemischen Struktur aufzuzeigen.

Zur Probenpräparation wurde jeweils ein kleiner Tropfen der Klebstoffe bzw. des Klebstoff-Füllstoff-Komposits auf ein Calcium-Fluorid-Glas aufgebracht. Die Messungen erfolgten vor und nach der 4-wöchigen Bewitterung im Klimaschrank mit den Bewitterungszyklen B I und B IV sowie B II.

### 2.7.3 Mechanische Testverfahren

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowohl der Einzel- wie auch der Kompositmaterialien werden mechanische Kenngrößen wie Elastizität, Härte und Haftung ermittelt, die eingesetzten Verfahren sind nicht zerstörungsfrei. Weitere Tests nach der Bewitterung ermöglichen Informationen zum Alterungsverhalten der Materialien. Viskositätsmessungen werden wegen des hohen Reinigungsaufwandes des vorhandenen Gerätes nicht durchgeführt, alle Angaben zur Viskosität der Klebstoffe stammen aus den Datenblättern.

#### 2.7.3.1 Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA

Die Eigenschaften von Klebstoffen sind stark durch äußere Belastungen, aber auch durch die Temperatur beeinflussbar. So verhalten sich Klebstoffe elastisch bis spröde unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  während sie mit steigender Temperatur viskoelastisch und anschließend fast viskos oder fließfähig werden<sup>24</sup>. Anhand der dynamisch mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) können diese viskoelastischen Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz und mechanischer Belastung ermittelt werden. Je nach Gerät sind unterschiedliche statische und

<sup>23</sup>Die Angaben in der Literatur für den Wellenzahlbereich der Gerüstschwingungen bzw. dem Fingerprintbereich variieren zwischen 1700 cm<sup>-1</sup> und 1500 cm<sup>-1</sup>.

<sup>24</sup>Viskoelastisch bedeutet, dass die Materialien sowohl viskose, also fließende, als auch elastische Eigenschaften aufweisen.

dynamisch-oszillierende Lasten möglich bei verschiedenen Frequenzen und in einem Temperaturbereich von  $-150\text{ °C}$  bis  $+1000\text{ °C}$ . Die Methode wird vorwiegend zur mechanischen Charakterisierung von Elastomeren und Polymeren genutzt und ist daher zur Untersuchung des Alterungsverhaltens von Kunststoffen hervorragend geeignet (Stuart 2007).

Ideal elastische Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich durch Anlegen einer Zug- oder Druckspannung verformen und nach Rücknahme der Spannung wieder vollständig in den Ausgangszustand zurück formen. Bei den hier getesteten Klebstoffen handelt es sich aber um viskoelastische Stoffe. Bei diesen bewirkt die Verformung innere Reibungsprozesse, d.h. die Verformung bildet sich nach Rücknahme der angelegten Kraft nicht vollständig zurück. Zur Beschreibung der Elastizität von viskoelastischen Stoffen dient aufgrund der auftretenden Spannungsrelaxation der komplexe Elastizitätsmodul  $E^*$ . Der komplexe E-Modul  $E^*$  besitzt sowohl einen elastischen Anteil, den Speichermodul  $E'$ , als auch einen Verlustanteil, den viskosen Anteil  $E''$ .  $E'$  und  $E''$  bilden zusammen den komplexen Elastizitätsmodul  $E^*$ . Der Speichermodul  $E'$  ist dabei der Anteil der Energie, der bei mechanischer Belastung gespeichert und anschließend wieder abgegeben wird. Der Verlustmodul  $E''$  ist der Anteil der Energie, der nach mechanischer Belastung (z.B. als plastische Verformung) in Reibungswärme umgewandelt wird. Daher ist bei einem rein elastischen Material der komplexe E-Modul  $E^*$  gleich dem Speichermodul  $E'$ , im Gegensatz dazu ist bei einem rein viskosen Material der komplexe E-Modul  $E^*$  gleich dem Verlustmodul  $E''$ .

Zu den Eigenschaften, die mit der DMTA detektiert werden können, gehören neben dem Speichermodul  $E'$  und dem Verlustmodul  $E''$  auch der Verlustfaktor  $\tan \delta$ . Er wird aus dem Verhältnis von Verlustmodul  $E''$  zu Speichermodul  $E'$  gebildet ( $\tan \delta = E'' : E'$ ) und gibt Auskunft zur inneren Dämpfung des Materials (Dallner et al.). Ein hoher Wert des Verlustfaktors  $\tan \delta$  bedeutet ein Werkstoffverhalten mit ausgeprägtem viskosem Anteil, bei einem kleinen Wert weist das Material einen hohen elastischen Anteil auf. Im viskoelastischen Bereich zeigen die Messdaten in der Regel eine Frequenzabhängigkeit, je höher die angelegte Frequenz desto höhere Temperaturwerte von  $\tan \delta$  werden ermittelt. Auch das Relaxationsverhalten ist frequenzabhängig und wird bei höheren Frequenzen auch zu höheren Temperaturen verschoben (Riesen et al. 2003). Um die Frequenzabhängigkeit zu erfassen, erfolgen daher Messungen bei mehreren Frequenzen. Bei der Messung wirkt eine dynamische Kraft auf die Probe ein und kann dabei die Bewegung von Atomen oder Ionen sowie eine daraus resultierende Dissipation mechanischer Energie verursachen. Diese wird über eine Phasenverschiebung zwischen aufgebrachter Kraft und Auslenkung der Probe (mechanischer Verlust  $\tan \delta$ ) gemessen. In der ideal elastischen Probe sind Spannung und Verformung phasengleich (Ehrenstein et al. 2003: 256).

Ziel der Messungen war festzustellen, inwieweit die Zugabe von Füllstoffen die Elastizität der Proben beeinflusste. Darüber hinaus wurden die Messungen eingesetzt, um Versprödungs- und weitere Alterungserscheinungen nach der Bewitterung aufzuzeigen. Gemessen wurde im Kompressionsmodus bei acht logarithmisch aufgetragenen Frequenzen von 1 bis 64 Hz. Die Messungen mit dem Gerät Gabo Eplexor 500N ermöglichten eine dynamische Lastaufbringung bis 500 N. Die Durchführung erfolgte in einarmiger Biegung im Multifrequenzmodus mit einer dynamischen Kraft von max. 150 N und einer statischen Kraft von max. 300 N an ausgehärteten Proben mit den Abmessungen  $19 \times 10 \times 7\text{ mm}$ . Der gewählte Temperaturbereich lag zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $90\text{ °C}$  mit einer Heizrate  $\beta = 2\text{ K/min}$ . Bei den DMTA-Messungen konnte wegen des hohen zeitlichen Auf-

wandes jeweils nur eine Probe untersucht werden. Bei der Ermittlung der Glasübergangtemperatur kann je nach Plazierung des Thermoelements in der Meßkammer von einer Temperaturabweichung +/- 5 °C ausgegangen werden.

### 2.7.3.2 Härteprüfung

Mit Härte wird der Widerstand bezeichnet, den ein Körper dem Eindringen eines anderen entgegen setzt. Für die statische Härteprüfung sind die Verfahren nach Brinell und Vickers, mit Messung der Eindrucksfläche sowie das Verfahren nach Rockwell mit Messung der Eindringtiefe bekannt (Domke 1975). Für Härtemessungen an Polymeren werden in der Regel Prüfverfahren nach Brinell, Eindruck mit einer Hartmetallkugel, empfohlen oder sie werden mit dem sehr ähnlichen Verfahren für Mikrohartprüfungen nach Vickers, Eindruck mit der Diamantpyramide gemäß der Norm ISO 4516:2002 (DIN ISO 4516 2002) durchgeführt. Weiterhin kann über die Härte auf die Zugfestigkeit geschlossen werden, die Norm ISO 18265 (DIN EN ISO 18265 2014) enthält Angaben zur sogenannten Umwertung von Härtewerten, wenn auch diese Umrechnungen kritisch zu sehen sind und vermerkt werden müssen (Universität Bayreuth 2013).

Für die Härtemessung wurde das Vickers-Verfahren angewandt. Zum Einsatz kam eine stationäre Härteprüfmaschine von Innovatest der Baureihe Nexus 400a, ausgelegt für die Micro-Vickers Härteprüfung. Die Härte errechnet sich aus den Parametern aufgebrachte Kraft und Abmessungen des Abdrucks der Diamant-Pyramide, auch die Dauer des Eindrucks wird erfasst. Durch die Härtemessung wurden Kennwerte ermittelt, die die Veränderung der Härte der Klebstoffe in Abhängigkeit zu dem beigemischten Füllstoff erfassten. Da sich die Form des Eindrucks mit der Last verändert, variiert gleichfalls der Wert je nach eingesetzter Prüflast. Dies ist insbesondere bei kleineren Lasten relevant, daher wurde eine Kalibrierkurve<sup>25</sup> zur Ermittlung der optimalen Last erstellt (Huang et al. 2006), die eine bevorzugte Lastaufbringung von 500 g ergab. Zur Erzielung einer statistisch gesicherten Aussage wurden 10 Messungen pro Probe mit Ermittlung des Mittelwertes durchgeführt.

### 2.7.3.3 4-Punkt-Biegetest

Der 4-Punkt Biegetest dient der Ermittlung der Festigkeitskennwerte. Beim 4-Punkt-Test treten keine Querkräfte auf und das Biegemoment bleibt konstant. Der Biegetest wurde nach der Norm ISO 178 an einer Materialprüfmaschine vom Typ Instron 8562 durchgeführt (DIN EN ISO 178 2003). Der Biegedruck wird über die Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min linear erhöht, bei einer Auflagefläche von 25/50 mm. Die Druckkraft setzt senkrecht zur Ebene des Substrats an. Die Betrachtung der Bruchflächen nach Durchführung des Bruchtests erlaubt weitere Schlüsse auf das Bruchverhalten. Beim Adhäsionsbruch versagt die Grenzfläche zwischen Substrat und Klebstoff, beim Kohäsionsbruch die Klebschicht, während beim Bruch im Substrat ein sogenannter Sekundärbruch vorliegt (Rasche 2012: 503). Letzteres sollte insbesondere bei der Anwendung in der Restaurierung unbedingt vermieden werden.

<sup>25</sup>Dazu werden am Prüfkörper Messungen mit verschiedener Lastaufbringung durchgeführt und die Ergebnisse ausgewertet. Es wird mit dem kleinsten Lastbereich begonnen, die Lastaufbringung wird schrittweise erhöht. Die Auswertung zeigt bei zu geringen Lastaufbringungen erhöhte Vickershärten mit hoher Streurate an. Im optimalen Lastbereich pendeln sich die Werte ein und die Streurate reduziert sich.

Die ersten Tests dienten dem Vergleich der Biegefestigkeiten verschiedener Klebstoffe vor und nach der Bewitterung. Anschließend wurden die Biegefestigkeiten der entwickelten Komposit-Klebstoffe vor und nach der Bewitterung geprüft, um durch den Füllstoff hervorgerufene Veränderungen in der Haftung am Glas festzustellen. Zur Ermittlung einer statistisch gesicherten Aussage erfolgte die Anfertigung von mindestens 10 Proben pro Testserie, eine abweichende Probenanzahl wurde vermerkt.

### 2.7.3.4 Zugversuch

Die Ermittlung der Festigkeitswerte elastischer Materialien kann nicht mit dem Biegetest durchgeführt werden, sondern wird mittels Zugversuch bestimmt. Wie beim Biegetest handelt es sich um ein genormtes Verfahren, die Ausführung erfolgte nach der Norm ISO 527-1 (DIN EN ISO 527-1 2012). Bei der Prüfung wird die Probe zur Ermittlung der Zugfestigkeit biegungsfrei vertikal eingespannt und so lange gedehnt, bis der Bruch eintritt. Durch die Darstellung des Zugversuchs im Spannungs-Dehnungsdiagramm sind Rückschlüsse auf die Elastizität der Materialien möglich, Beobachtungen hierzu wurden in die Auswertung eingearbeitet. Die Messungen wurden an der Universalprüfmaschine Zwick 010 ausgeführt, die Prüfkraft betrug 500 N mit einer linear erhöhten Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min. Auf Grund der unterschiedlichen Methoden von Biege- und Zugversuch war ein unmittelbarer Vergleich der Werte nicht möglich, der Biegeversuch charakterisiert methodenbedingt eher den Zustand an der Oberfläche des Probenkörpers. Die im Zugversuch ermittelten Kennwerte dienen dem Vergleich der eingesetzten Silikonklebstoffe. Auch hier wurden mindestens 10 Proben pro Testserie angefertigt.

### 2.7.4 Oddy Test

Der Oddy Test ist ein von Andrew Oddy (British Museum 1973) entwickelter Korrosionstest, bei dem zum Detektieren möglicher Schadstoffe eine Korrosion an Indikatormaterialien ausgelöst wird. Er gilt als klassischer Detektortest und wird für Materialien, die zur Ausstellung und Aufbewahrung von Kulturgutobjekten dienen, empfohlen (Thickett et al. 2004). Der Oddy Test wird in vielen Museen angewandt, beispielsweise im Bereich der präventiven Konservierung. Mit ihm kann die grundsätzliche Eignung der eingesetzten Materialien für die Verwendung in der Restaurierung geprüft werden, wenn auch die Aussagekraft umstritten ist und das Ergebnis eher als Anhaltspunkt zu verstehen ist. Die Ergebnisse können aus verschiedenen Gründen verfälscht werden, wie durch nicht exakte Aufbereitung der Testmetalle oder die Lagerung von Probe bzw. Testmaterialien in kontaminierter Umgebungsluft. Ebenso ist die Einteilung von Veränderungen der Testcoupons in drei Kategorien fehleranfällig, da die Bewertung von der individuellen Interpretation des Bearbeiters abhängt (Banik 2013). Zur Prüfung wird eine definierte Menge des Testmaterials zusammen mit drei Indikatormetallen Silber, Kupfer und Blei in einem Testbehälter platziert. Das Material wird bei 60 °C und 100 % r.F. über 28 Tage bewittert. Die Testmetalle korrodieren durch die Schadstoffe, die von den Materialien in der Gasphase abgegeben werden und nicht durch unmittelbaren Kontakt. Nach einer Testzeit von 28 Tagen wird anhand von Referenzmaterial das korrosive Potential der Indikatormetalle bewertet. Seit der Einführung des Test wurde er mehrfach

modifiziert, für die Versuche wurde die aktuelle, modifizierte Testversion angewandt, die in der Veröffentlichung von Robinet ausführlich beschrieben wird (Robinet et al. 2003).

Ein weiteres Untersuchungsverfahren ist das BEMMA Verfahren<sup>26</sup>, das zur Bewertung von Emissionen aus Materialien und zur Prüfung von Baumaterialien für Vitrinen entwickelt wurde (Wiegner et al. 2012). Die Grundidee ist ähnlich wie beim Oddy Test. Bei einer festgelegten Temperatur (20 °C oder 80 °C) und mit einem definierten Luftaustausch werden die Materialien in der Mikro-Kammer über mehrere Tage gelagert und die abgegebenen VOC's<sup>27</sup> erfasst. Die Messung und Auswertung erfordert eine umfangreiche Labor-Ausstattung und ist damit relativ aufwändig. Das Testverfahren ist für Vitrinenmaterialien mit geringem Luftaustausch konzipiert; es können bereits geringe Mengen der abgegebenen Schadstoffe detektiert werden, dazu sind die Testergebnisse zuverlässig und reproduzierbar. Da in der vorliegenden Arbeit Materialien untersucht werden, die an Kirchenfenstern eingesetzt werden und in der Regel einem ständigen Luftaustausch unterzogen sind, wurde es als vertretbar angesehen, neben dem bereits vorbereiteten Oddy-Test kein zusätzliches Testverfahren hinzuzuziehen.

---

<sup>26</sup>BEMMA: Bewertung von Emissionen aus Materialien für Museumsausstattungen.

<sup>27</sup>VOCs = Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen.



### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

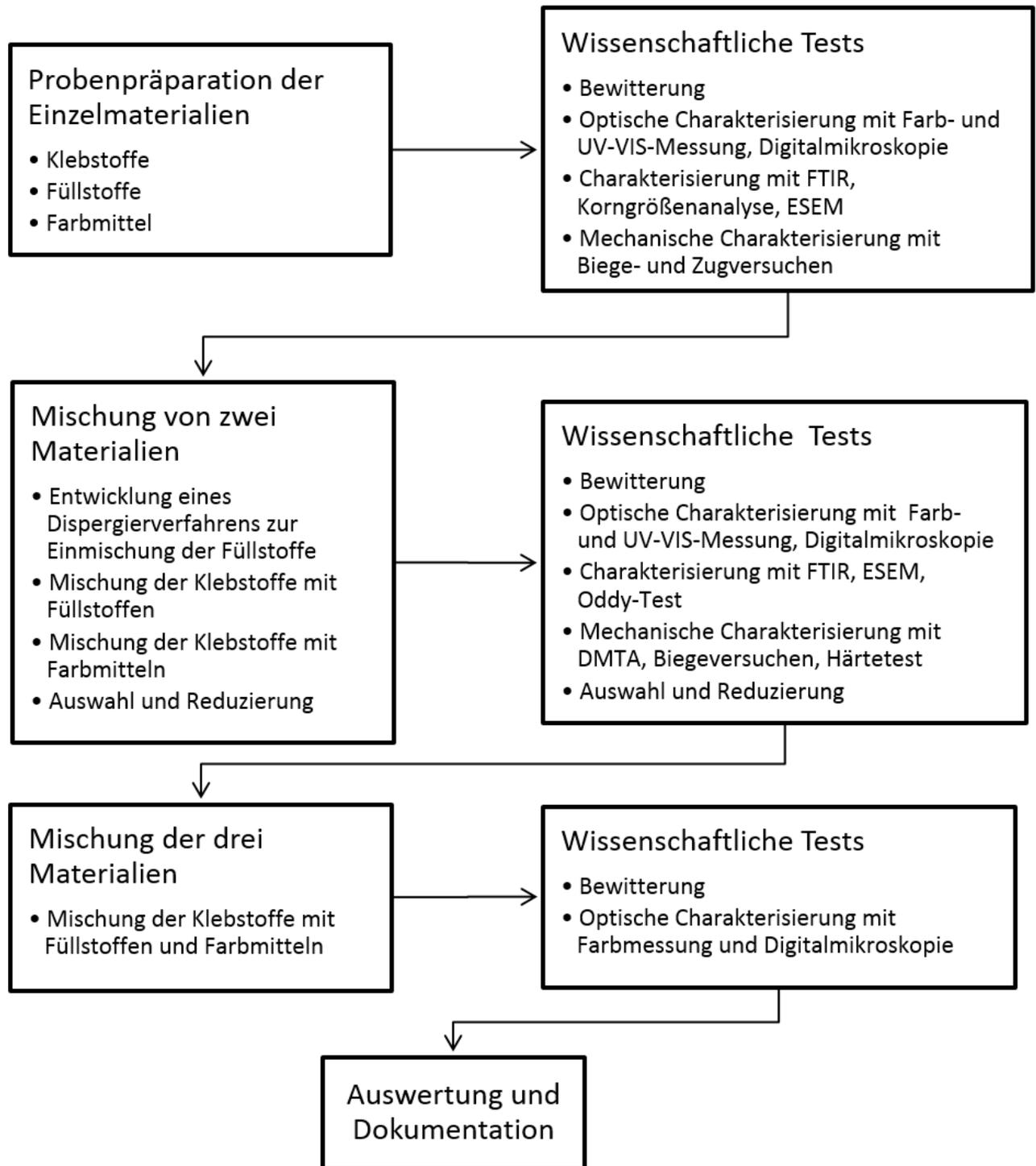


Abbildung 3.1: Darstellung des Entwicklungsprozesses.

Die Entwicklung des Klebstoff-Füllstoff-Systems beinhaltete die Charakterisierung der einzelnen Materialien wie auch der unterschiedlichen Kombinationen mit den Kompositmaterialien. Im Verlauf der Untersuchungen wurden die Materialien einer beschleunigten Alterung mit verschiedenen klimatischen Bedingungen ausgesetzt und durch spektroskopische, mikroskopische und mechanische Testverfahren charakterisiert (Abbildung 3.1).

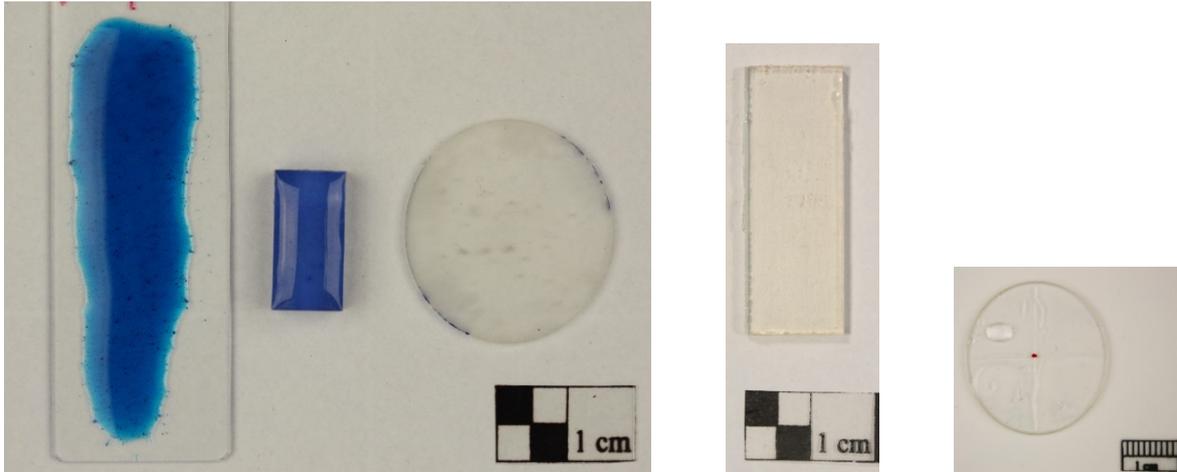


Abbildung 3.2: Unterschiedliche Probenformen; Aufstrich auf Objektträger, quaderförmige Probe und runde Probenform mit vergrößerter Oberfläche, Rechteck mit 2 g zur Beprobung mit dem Oddy Test und  $\text{CaF}_2$ -Scheibe für FTIR-Untersuchungen.

### 3.1 Herstellung der Prüfkörper

Die in Abbildung 3.1 aufgeführten Untersuchungen erforderten die Herstellung unterschiedlicher Prüfkörper. Als geeignetste Möglichkeit spezifische Prüfkörper herzustellen, erwies sich die Anfertigung von Formen aus transparentem 2K-RTV-Silikon mit angepassten Abmessungen. Dazu wurden Prototypen aus Hart-PVC angefertigt und in einer Grundform abgeformt. Die Negativform wurde anschließend zur Probenanfertigung verwendet. Die Formen ermöglichten eine mehrfache Verwendung und erlaubten die einheitliche Anfertigung spezifischer Prüfkörper.

Es wurden runde Klebstoff-Proben mit 30 mm Durchmesser und 3 mm Stärke, Quader mit den Kantenlängen 19 x 10 mm und 7 mm Höhe sowie Platten mit 20 x 40 mm Kantenlänge und 2 mm Höhe mit einem Gewicht von ca. 2 g hergestellt. Weitere Proben wurden als dünne Klebstofffilme hergestellt, mit Hilfe eines Ziehtrakels konnten einheitliche Schichtstärken von 100, 200 und 300  $\mu\text{m}$  auf Objektträgern angefertigt werden. Für FTIR-Proben wurde Calcium-Fluorid-Glas ( $\text{CaF}_2$ ) als Unterlage genutzt, auf die eine einheitlich dünne Klebstoffschicht mit dem Ziehtrakel aufgebracht wurde (Abbildung 3.2).

Die Anfertigung der Spaltklebungen erfolgte mit gleichförmigen Floatglas-Proben. Die Benetzungsfäche an den Glaskanten betrug 25 x 2,8 mm, mit Hilfe einer Schablone wurden Spaltklebungen mit einer fixen Spaltbreite von 4 mm ausgeführt, die seitliche Abdichtung erfolgte mit Knetsilikon (Abbildung 3.3). UV-VIS Messungen erfolgten an planparallel geschliffenen Klebstoffproben, die UV-VIS Messungen der Füllstoffe wurden in demontierbaren Rundküvetten aus Quarzglas durchgeführt.

Die hergestellten Proben wurden für folgende Untersuchungen genutzt:

- Farb- und UV-VIS Messung, Digital-Mikroskopie, ESEM: Aufstriche auf Objektträger sowie runde Probenkörper mit polierter Ober- und Unterseite
- FTIR Messung: Aufstriche auf Calciumfluorid-Glas
- DMTA-Messung und Härtetest: quaderförmige Proben

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten



Abbildung 3.3: Anfertigung der Probenserie für Tests zur Biegefestigkeit, Überblick (links) und Detail (rechts) mit seitlicher Abdichtung der Fuge mit Knetsilikon.

- Biege- und Zugversuch: Spaltklebung mit Floatglas
- Oddy-Test: rechteckige Platten à 2 g

Die Angaben der Mischungsverhältnisse der Klebstoff-Füllstoff bzw. Klebstoff-Farbmittel Komposite beziehen sich durchgängig auf den Massenanteil  $w$ , die Angabe 5 % Füllstoff bezeichnet also einen Massenanteil des Füllstoffes von 0,05. Die Anzahl der getesteten Proben und der Messdurchgänge mit Mittelwertbildung finden sich in der Regel bei den beschriebenen Testverfahren (siehe Abschnitt 2.7), Abweichungen werden im Text vermerkt. Grundsätzlich erfolgten alle Untersuchungen an den Prüfkörpern frühestens nach einer Aushärtungszeit von 4 Wochen, um eine vollständige Vernetzung der Klebstoffe sicherzustellen. In Abbildung 3.4 wird beispielhaft der Ausschnitt einer Testserie während der Beprobung im Klimaschrank gezeigt und in Abbildung 3.5 Teil einer Serie zur Prüfung mit dem Oddy Test. Alle vorgestellten Ergebnisse sowie detailliertere Informationen zu den Prüfergebnissen, den untersuchten Materialien, eingesetzten Geräten, Testmethoden und Prüfbedingungen werden bei der Bundesanstalt für Materialforschung BAM im Fachbereich 4.2 archiviert und können nach Absprache dort eingesehen werden<sup>30</sup>.

<sup>30</sup>Unter den Eichen 87, 12205 Berlin



Abbildung 3.4: Teil einer Testserie mit Einzelmaterialien sowie Prüfkörpern mit diversen Klebstoff-Füllstoff und -Farbmittel Kompositen während der Beprobung im Klimaschrank.



Abbildung 3.5: Ausschnitt einer Testserie zur Prüfung mit dem Oddy Test vor der Wärmealterung im Klimaschrank.

## 3.2 Charakterisierung der Glasklebstoffe

### 3.2.1 Untersuchungsmethoden und Material

Die im Kapitel 2.1 vorgestellten 13 Klebstoffe (Tabelle 3.1) wurden vor und nach der Bewitterung mit folgenden Methoden charakterisiert:

- Farbmessung
- UV-VIS Messung
- FTIR Analyse
- DMTA Untersuchungen
- Biege- und Zugversuche

Die Charakterisierung der nicht bewitterten Materialien befindet sich zusammen mit den durch die Bewitterung hervorgerufenen Veränderungen bei den Messergebnissen. Biege und Zugversuche wurden aufgrund der dafür erforderlichen hohen Probenanzahl (10 Proben pro Klebstoff) und der begrenzten Kapazitäten im Klimaschrank nur an nicht bewitterten Proben durchgeführt. Die Auswertung und weitere Auswahl der Materialien wird am Ende des Kapitels zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Übersicht der getesteten Klebstoffe

Klebstoffe	Abkürzung	Klebstoffe	Abkürzung
<b>Epoxide</b>		<b>UV-Klebstoffe</b>	
Araldite 2020	E A2	Vitralit UV 7256	U V7
Hxtal NYL-1	E Hx	Delo UV GB 368	U D3
EPO-TEK 301-2	E E3	Delo UV 4468	U D4
Fynebond	E Fy	<b>Andere</b>	
<b>Silikone</b>		Paraloid B 72 (Acrylat)	A P7
CAF 3 (Essig)	S C3	Aquazol (wasserlöslich)	A Aq
ACC (Alkoxy)	S AC	SML 447503	A S4
Elastosil N10 (Alkoxy)	S EN		

### 3.2.2 Bewitterung

Alle Klebstoffe wurden mit den in Abschnitt 2.7 beschriebenen Bewitterungsprogrammen im Klimaschrank bewittert. Der überwiegende Teil der Proben wurden mit Bewitterungsprogramm B II bzw. B III gealtert mit konstanter UV-Bestrahlung, wechselnder Temperatur von -10 °C bis 70 °C und Feuchtigkeit von 20 % bis 100 % (vgl. Tabelle 3.2). Das Programm orientiert sich an den Richtlinien zur Prüfung von Kunststoffen (DIN EN ISO 4892-3 2013). Auch Untersuchungen aus

Tabelle 3.2: Übersicht der Untersuchungsmethoden mit angefertigten Probenformen und der eingesetzten Bewitterungsprogramme.

Untersuchungsmethode/ Probenform	Bewitterungsprogramm
<b>Farbmessung:</b> Aufstriche auf Objektträger mit 100 µm, 200 µm, 300 µm Schichtstärke, runde Probenkörper	Bewitterungsprogramm B I, anschließend B IV
<b>FTIR:</b> Aufstriche auf Calciumfluorid-Glas	Bewitterungsprogramm B I, anschließend B IV
<b>UV-VIS:</b> Runde Probenkörper	Bewitterungsprogramm B I, teilweise auch B II bzw. B III
<b>DMTA:</b> Quaderförmige Proben	Bewitterungsprogramm B II bzw. B III
<b>Biege- und Zugversuche:</b> Spaltklebung mit 4 mm Spaltbreite	Bewitterungsprogramm B II

dem Restaurierungsbereich weisen auf die Bedeutung von Feuchtigkeit und Temperatur hin, da durch sie Alterungsvorgänge beschleunigt werden (z.B. (Feller 1994: 115ff; 143ff)). Bei feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde die Feuchtigkeit auf 70 % begrenzt (B I). Das Programm B IV beinhaltete die Belastung mit Schadgasen ( $\text{NO}_x$ ) und wechselnder Temperatur (10 - 40 °C) und Feuchtigkeit (40 - 50 %). Aufgrund der hohen Probenanzahl erfolgten mehrere Durchgänge der Bewitterung.

### 3.2.2.1 Freibewitterung

Zur Prüfung der Klebstoffe in der Freibewitterung und „in situ“ wurden Musterfenster mit je vier Einzelscheiben entworfen. Die Einzelscheiben zeigten Sprungbilder, für die verschiedene Klebungen angewandt werden (Infiltrationsklebung, Sprungklebung, Spaltklebung und Ergänzung einer Fehlstelle). Die Proben wurden auf der Freibewitterungsanlage auf dem Dach von Haus 1 der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung<sup>31</sup> nach Süden ausgerichtet positioniert (Abbildung 3.6). Die zur Klebung eingesetzten Klebstoffe waren die beiden Epoxidharze *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1*, der UV-Klebstoff *Delo 368*, die Silikonklebstoffe *CAF 3* und *ACC AS1740* sowie *Paraloid B72* und der Hybridklebstoff *SLM 447503*. Aus organisatorischen Gründen wurden die Klebstoffe bereits während der Prüfung der Einzelmaterialien ausgewählt<sup>32</sup>, daher beinhaltet die Auswahl auch Klebstoffe, die im weiteren Projektverlauf nicht weiter eingesetzt wurden.

<sup>31</sup>Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

<sup>32</sup>Durch Aufstellung eines Gerüsts bestand die Gelegenheit zur Hängung der Proben im Kölner Dom



Abbildung 3.6: Musterfenster, bestehend aus vier Einzelscheiben, mit jeweils vier verschiedenen Sprungbildern, die Scheiben wurden mit verschiedenen Klebstoffen gefügt.

#### 3.2.2.2 „In situ“-Bewitterung

Durch die Glaswerkstatt des Kölner Doms wurde die Aufstellung von Proben im Kölner Dom hinter Schutzverglasung ermöglicht. Dazu wurden die oben beschriebenen Musterfenster genutzt und mit den fünf genannten Klebstoffen gefügt (Abbildung 3.6). Die Anfertigung erfolgte entsprechend zu den in der Freibewitterung positionierten Musterfenstern. In einem Seitenbereich des Kölner Doms wurden die Proben hängend an einem südseitig gelegenen Fenster angebracht.

#### 3.2.3 Spektroskopische Erfassung

##### 3.2.3.1 Farbmétrische Bestimmung

Die Farbmessungen der Klebstoffe wurden an Aufstrichen mit 100, 200 und 300  $\mu\text{m}$  Schichtstärke durchgeführt. Die Messungen erfolgten vor der Bewitterung, nach Bewitterung mit B I, nach Bewitterung B I und B IV sowie nur nach Bewitterung mit B IV. Ein Teil der Proben löste sich bereits beim ersten Bewitterungsprogramm B I von der Unterlage ab (*Paraloid B72*, *Aquazol 200*), wodurch Messungen dieser Proben nicht möglich waren.

Die Messreihe gab Auskunft zu Vergilbungen durch die Bewitterung. Eine gelbliche Verfärbung der Prüfkörper wird durch Remission bei einer Wellenlänge zwischen 400 und 550 nm angezeigt. In diesem Wellenlängenbereich befinden sich die grün-blauen Farbanteile (435 bis 480 nm), die Komplementärfarben zu gelb. Bei Remissionsmessungen ist daher zur Registrierung von Vergilbungen der Wellenlängenbereich zwischen 400 und 550 nm von besonderer Bedeutung.

Erwartungsgemäß zeigten die Messungen eine verstärkte Remission im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 550 nm. Bei der Gruppe der Epoxidharzen zeigte sich die Änderung der Spektren am deutlichsten. Während die Vergilbung bei *Araldite 2020* noch akzeptabel war (Abbildung 3.7), fin-

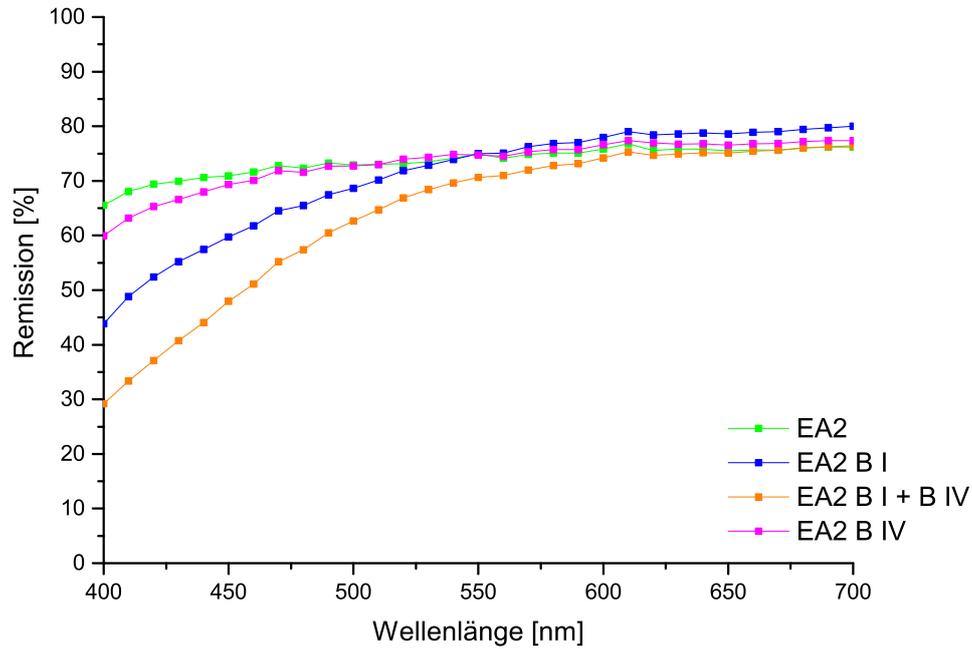


Abbildung 3.7: Farbmessung des Epoxidharzes *Araldite 2020* (EA2), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

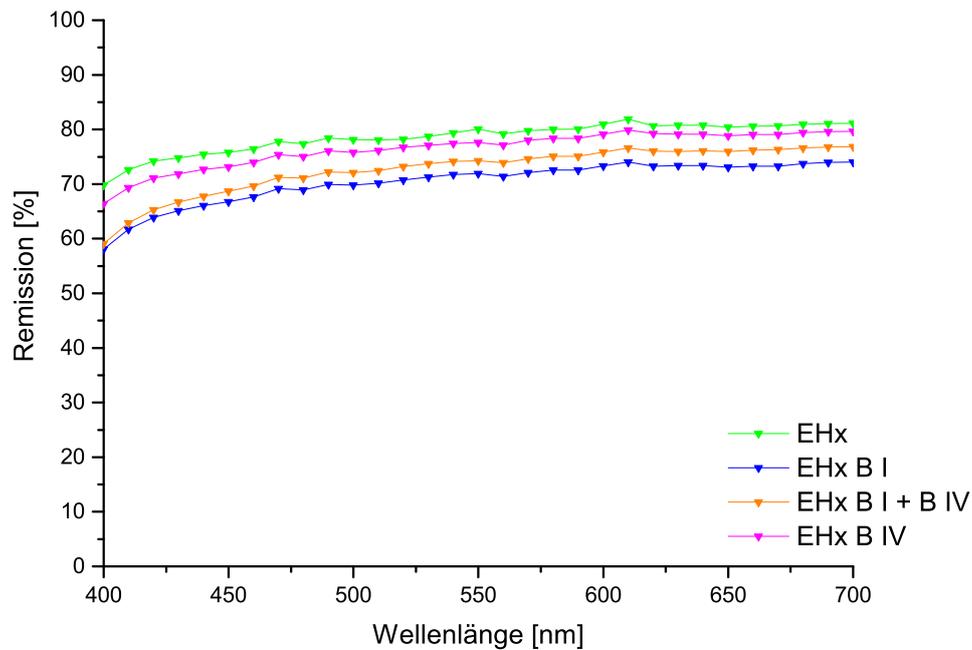


Abbildung 3.8: Farbmessung des Epoxidharzes *Hxtal NYL-1* (EHx), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

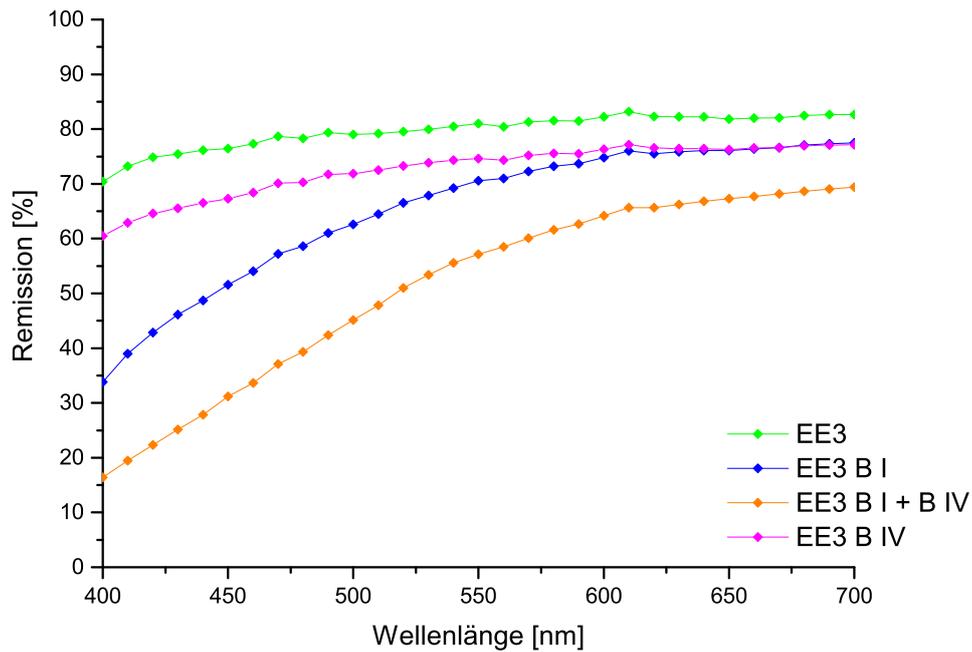


Abbildung 3.9: Farbmessung des Epoxidharzes *EPO-TEK 301-2* (EE3), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

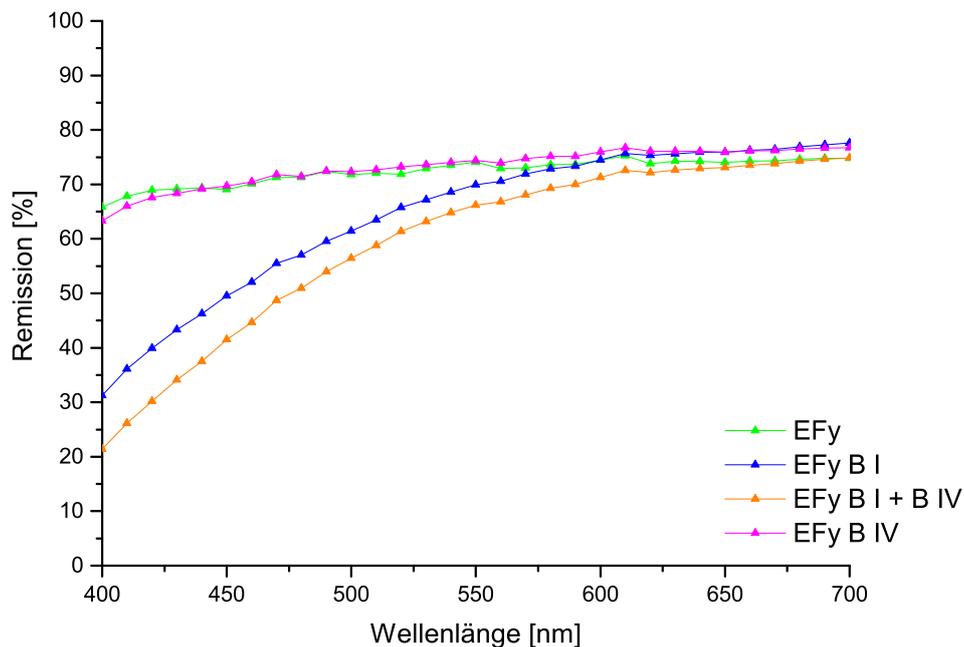


Abbildung 3.10: Farbmessung des Epoxidharzes *Fynebond* (EFy), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

det sich die geringste Vergilbung bei *Hxtal NYL-1* (Abbildung 3.8). Die ausgeprägteste Vergilbung ergab sich bei *EPO-TEK 302-1* (Abbildung 3.9) und *Fynebond* (Abbildung 3.10).

Ebenso erwartungsgemäß verhielten sich die Silikonklebstoffe sowie die UV-Klebstoffe stabil, mit nur minimal veränderten Transmissionswerten. (Abbildung 3.11, 3.12 und 3.13). Die Farbmessungen zeigten weiter, dass die Schadstoffbelastung bei den meisten Klebstoffen keinen nennenswerten Einfluss hatte. Nur bei den Epoxidharzen *EPO-TEK 302-1* und *Fynebond* zeigte sich im Anschluss an die Schadstoffbelastung eine verstärkte Vergilbung.

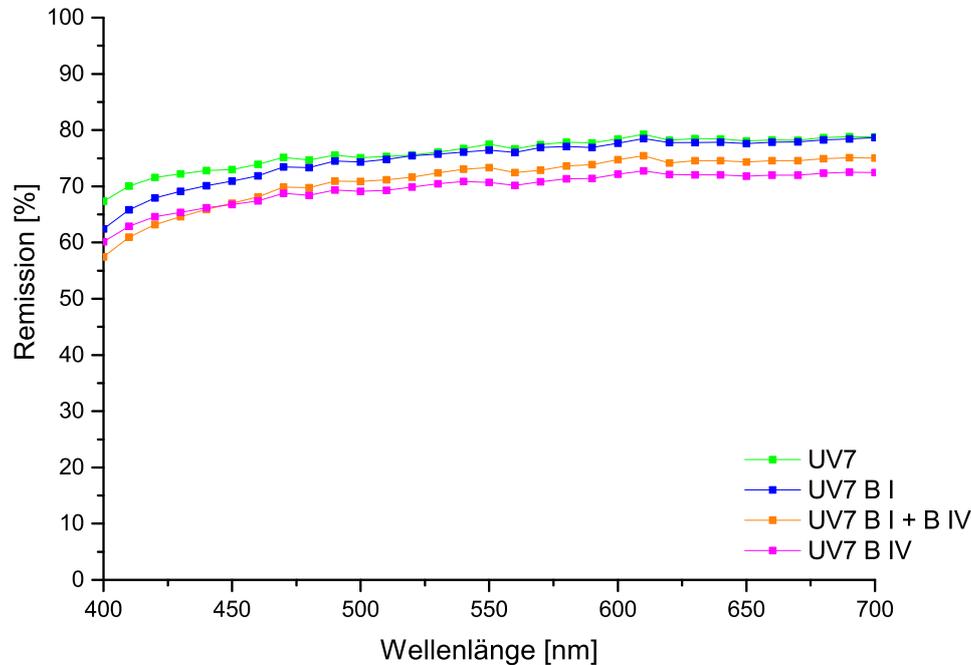


Abbildung 3.11: Farbmessung des UV-Klebstoffes Vitralit UV 7256 (UV7), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

Bei anschließenden Untersuchungen wurde daher auf die Belastung mit Schadstoffen verzichtet, da kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Zufuhr von  $\text{NO}_x$ -Schadgasen und dem Auftreten von Vergilbungen hergestellt werden konnte. Bei den untersuchten Aufstrichen zeigte die Schichtstärke von 100 bis 300  $\mu\text{m}$  keinen Einfluss auf die Farbveränderungen.

Die Farbwerte in Tabelle 3.3 ermöglichen einen Überblick der bereits in den Spektren vorgestellten Farbänderungen der verschiedenen Klebstoffgruppen. Die deutliche Änderung der Farbwerte bei den Epoxidharzen findet vorwiegend im gelb-grün Bereich statt ( $b^*$ -Werte), mit nur geringer Änderung durch die Belastung mit Schadgasen. Bei den Epoxidharzen zeigte das Epoxidharz *Hxtal NYL-1* eine wesentlich geringere Änderung der Farbwerte und damit eine bessere Beständigkeit gegen Vergilbung. Auch bei den UV-Klebstoffen und bei den Silikonem wird die relativ geringe Farbänderung durch die verschiedenen Bewitterungen deutlich. Änderungen machen sich vorwiegend in leicht verringerten Werten im Helligkeitsbereich bemerkbar. Bei den unter dem Begriff „Andere“ zusammen gefassten Klebstoffen, können bei dem Hybridklebstoff *SLM 47503* (AS4) leichte Änderungen der Helligkeitswerte sowie der gelb-grün-Werte festgestellt werden. Die in der Tabelle zusammengefassten Farbwerte stimmen mit dem visuellen Eindruck der Proben überein.

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

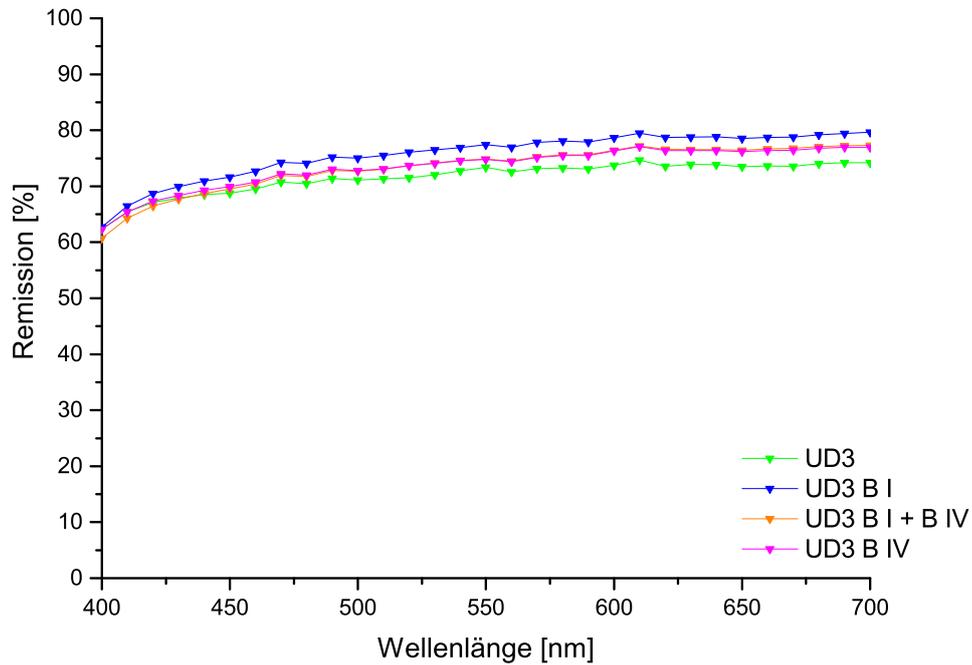


Abbildung 3.12: Farbmessung des UV-Klebstoffes Delo UV GB 368 (UD3), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

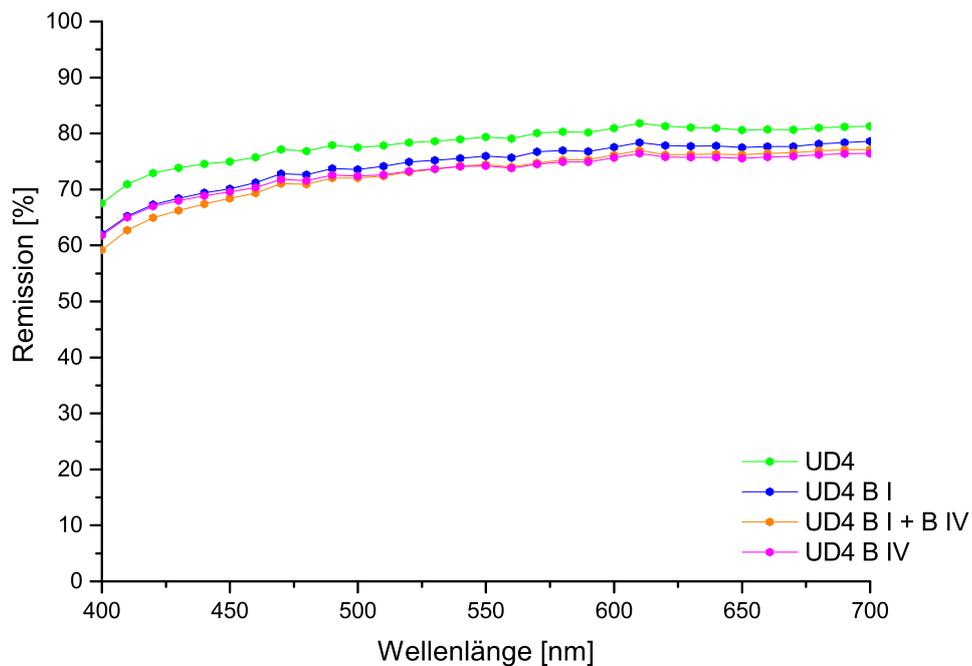


Abbildung 3.13: Farbmessung des UV-Klebstoffes Delo UV 4468 (UD4), Aufstriche 100  $\mu\text{m}$ , Messungen vor, während (B I), nach beiden Bewitterungen (B I + B IV) und nur nach Bewitterung IV (B IV).

Tabelle 3.3: L\*a\*b\*-Werte der Aufstriche, Aufstriche 300 µm, mit L\*: Helligkeit, a\*: rot-grün Werte, b\*: gelb-blau Werte.

<b>Epoxidharze</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Silikone</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
EA2	90,09	0,13	2,66	SC3	86,16	0,25	3,02
EA2 UV	88,53	-0,14	13,02	SC3 UV	90,12	0,16	4,02
EA2 UV SG	82,04	-2,23	23,32	SC3 UV SG	85,55	0,08	3,86
EA2 SG	86,89	-0,41	5,05	SC3 SG	89,74	0,28	3,39
EHX	91,67	0,21	2,98	SAC	87,34	0,27	4,34
EHX UV	89,69	0,04	3,80	SAC UV	86,64	0,17	4,86
EHX UV SG	89,38	-0,07	4,45	SAC UV SG	86,75	0,47	5,43
EHX SG	90,17	0,04	3,29	SAC SG	85,60	0,29	4,59
EE3	91,39	0,16	2,85	SEN	89,01	0,53	4,15
EE3 UV	86,83	-0,43	13,32	SEN UV	88,51	0,19	4,88
EE3 UV SG	84,57	-1,13	16,27	SEN UV SG	87,49	0,33	4,99
EE3 SG	87,79	0,20	3,78	SEN UV	88,15	0,30	4,45
EFY	90,88	0,14	2,88				
EFY UV	86,63	-0,32	16,53				
EFY UV SG	82,48	-1,33	21,14				
EFY SG	88,88	-0,13	4,86				
<b>UV-Klebstoffe</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Andere</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
UV7	88,74	0,16	2,56	AS4	90,73	0,37	2,62
UV7 UV	89,57	-0,28	4,07	AS4 UV	90,60	-0,27	3,92
UV7 UV SG	88,88	-0,06	4,58	AS4 UV SG	88,01	-0,13	5,14
UV7 SG	88,97	0,06	3,67	AS4 SG	87,79	-0,39	4,94
UD3	88,56	0,02	3,11	AP7	90,81	0,14	2,81
UD3 UV	89,82	-0,15	5,21	AP7 UV	91,23	0,10	3,42
UD3 UV SG	88,31	-0,25	5,66				
UD3 SG	87,47	-0,10	3,48				
UD4	90,43	-0,02	3,33	AAQ	91,76	0,25	3,05
UD4 UV	89,10	-0,58	5,01	AAQ UV	91,16	0,16	3,65
UD4 UV SG	87,86	-0,67	5,89				
UD4 SG	87,68	-0,03	4,11				

#### 3.2.3.2 UV-VIS Messung

Anhand von UV-VIS Messungen erfolgte eine Bestimmung der spektralen Verlaufskurven der Klebstoffe. UV-VIS Messungen dienten der Ermittlung des Wellenlängenbereiches, in dem die Klebstoffe UV- und sichtbares Licht absorbieren. Die Messungen der in Abbildung 3.14 dargestellten Klebstoffe mit 3 mm Schichtstärke erfolgten in Transmission vor und nach der Bewitterung B I und B IV und wurden mit dem UV-VIS-NIR Spektrophotometer UV-3101 PC von Shimadzu durchgeführt mit je 5 Messungen pro Probe zur Ermittlung des Mittelwertes. Die Proben von *Paraloid B72* sowie von *Aquazol* waren nach der Bewitterung deformiert, so dass wie zuvor bei den Aufstrichen nach der Bewitterung keine Messungen erfolgen konnten. Die beiden Klebstoffe hielten den Bewitterungsbedingungen mit Temperaturen von 70 °C sowie wechselnder Feuchtigkeit nicht stand, *Paraloid B72* verformte sich stark und *Aquazol* löste sich bei der Beregnung nahezu auf. Damit wurde auch deutlich, dass sie für den Einsatz als Glasklebstoff im Außenbereich nicht geeignet sind, wenn ähnliche Temperaturen und Feuchtigkeiten zu erwarten sind.

Die Ergebnisse der in Abbildung 3.15 dargestellten UV-VIS Messungen stimmen mit dem visuellen Eindruck der Proben nach der Bewitterung überein. Beim Vergleich der Ergebnisse von UV-VIS Messung und Farbmessung können jedoch signifikante Unterschiede bei der Erfassung der Farbdifferenzen festgestellt werden. So zeigt die UV-VIS Messung bei den UV-Klebstoffen *Vitralit 7256* (UV7) und *Delo 4468* (UD4) eine deutlich verringerte Transmission nach der Bewitterung, mit nur geringer Spektrenänderung bei *Delo GB 368* (UD3) (Abbildung 3.15). Bei der Farbmessung tritt demgegenüber bei allen drei Klebstoffen nur eine minimale Änderung der Messwerte auf. Dies kann durch unterschiedliche Streuverluste bei Messungen im Transmissions- (UV-VIS Messung) und im Remissionsmodus (Farbmessung) erklärt werden. Auch könnten Unebenheiten der Prüfkörperoberfläche bei der UV-VIS Messung eine diffuse Reflexion der auftreffenden Strahlung verursachen. Als weitere Ursache für die abweichenden Ergebnisse kann der im Bouguer-Lambert-Beerschen-Gesetz festgehaltene Zusammenhang von der Proportionalität zwischen Absorption und Schichtdicke herangezogen werden. Bei der UV-VIS Messung betrug die Probendicke 3 mm (runde Prüfkörper), während bei der Farbmessung Aufstriche genutzt wurden (100 µm Schichtdicke).

Durch die UV-VIS Messung der Klebstoffe konnten ergänzende Informationen zu den Ergebnissen aus der Farbmessung gewonnen werden. Es gelang nicht, anhand von Messungen mit dem UV-VIS Gerät von Shimadzu den Absorptionsbereich der Klebstoffe zu bestimmen. Grund könnte die unzureichende Messgenauigkeit des Geräts sein. Zur Überprüfung wurden daher einzelne Messungen mit dem Lambda 900 Spektrometer von Perkin Elmer im Wellenlängenbereich von 250 - 800 nm durchgeführt. Bei dem Gerät erfolgt die Messung mit der Ulbrichtkugel und gewährleistet durch die Integrationskugel exaktere Messungen mit direkter Platzierung der Probe vor der Messeinheit. Am Beispiel der Klebstoffe *Araldite 2020* (EA2), dem UV-Klebstoff *Delo GB 368* (UD3) und dem Silikonklebstoff *CAF 3* (SC3) werden in Abbildung 3.16 die Spektren vor und nach Bewitterung mit B I und B IV gezeigt. Hierbei wird die Absorption der UV-Strahlung im Bereich zwischen 400 und 250 nm deutlich. Zum Vergleich werden auch die Messungen von *Araldite 2020* (EA2) mit dem Gerät von Shimadzu dargestellt, mit abweichenden Ergebnissen. Eine genauere Untersuchung zum Zusammenhang der genutzten Messgeräte und der Messergebnisse wird daher in Abschnitt 4.5 vorgenommen.

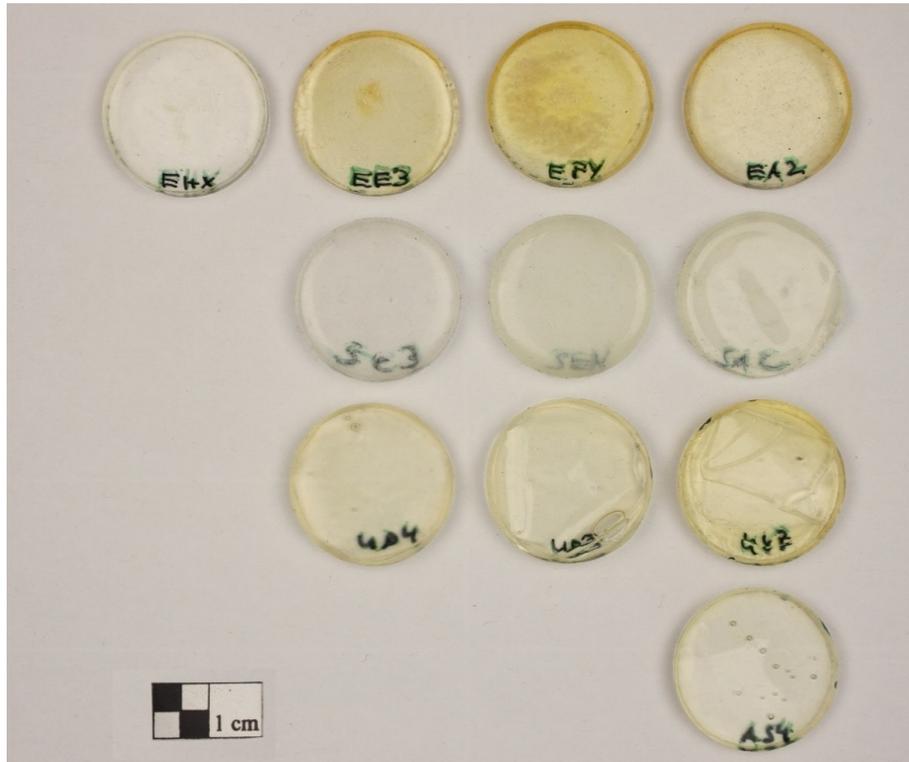


Abbildung 3.14: Vergilbung der Klebstoffe nach Bewitterung mit B I und B IV, Probenbezeichnung der Klebstoffe wie in Tabelle 3.1 aufgeführt, Proben von *Paraloid B72* und *Aquazol* waren nach der Bewitterung deformiert oder lagen nicht mehr vor.

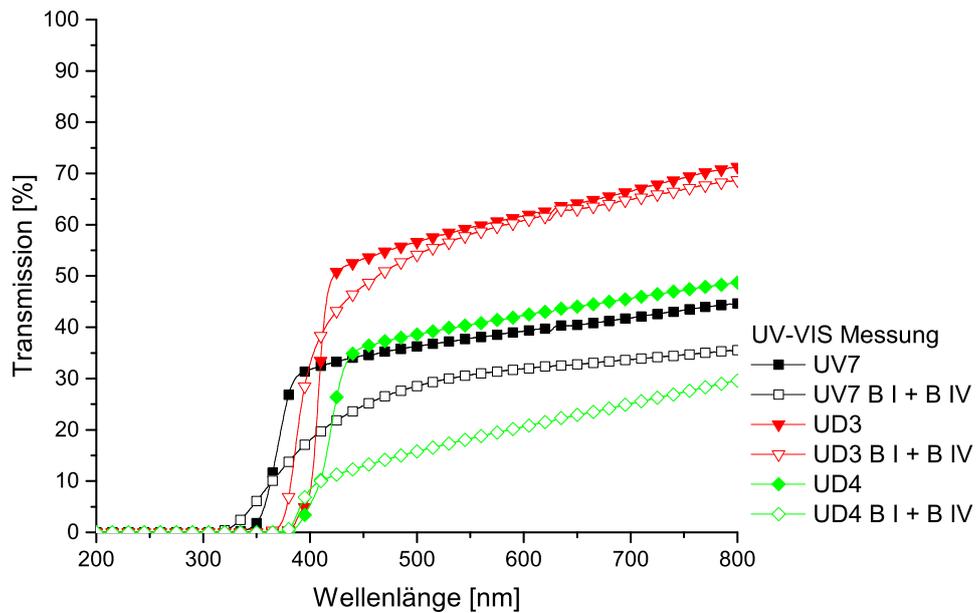


Abbildung 3.15: UV-VIS Spektren der UV-Klebstoffe Vitralit/UV7, Delo GB 368/UD3, Delo 4468/UD4, vor und nach der Bewitterung B I und B IV, Messung mit dem Gerät Shimadzu.

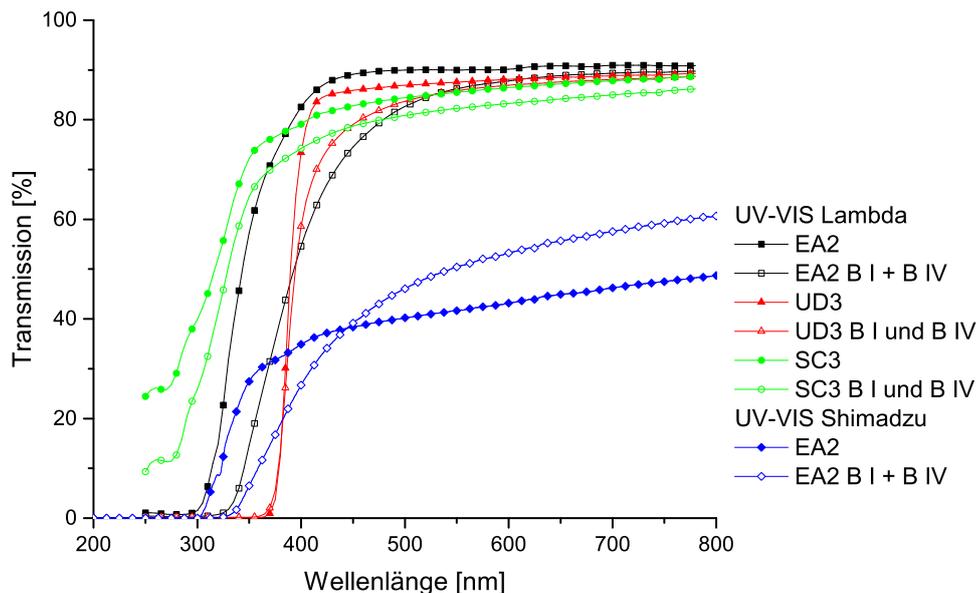


Abbildung 3.16: Spektrale Transmission verschiedener Klebstoffe insbesondere im Bereich 400 - 250 nm, UV-VIS Messungen mit dem Gerät Lambda 900 sowie zum Vergleich Messwerte von *Araldite 2020* (EA2) mit dem Gerät Shimadzu.

Nach der Bewitterung zeigten die Transmissionsspektren insbesondere im abfallenden Bereich der Kurven  $< 400$  nm einen veränderten Verlauf. Beim Epoxidharz *Araldite 2020* (EA2) wurde zusätzlich der Effekt der Vergilbung deutlich, mit reduzierter Transmission im Bereich bis 500 nm (Abbildung 3.16), während sich das Spektrum des Silikonklebstoffes *CAF 3* (SC3) nur gering veränderte.

#### 3.2.3.3 FTIR-Spektroskopie

Anhand von FTIR-Messungen vor und nach den jeweils 4-wöchigen Bewitterungen konnten Veränderungen in der Bindungsstruktur festgestellt werden und somit Alterungsprozesse detektiert werden. Dabei wird die Interpretation von Substanzen mit unbekannter Zusammensetzung, wozu die vorliegenden Klebstoffe zählen, durch die Zuordnung funktioneller Gruppen zu charakteristischen Wellenzahlen erleichtert. Zur Auswertung wurden Tabellenwerke genutzt, die es ermöglichten, Peaks und Banden Verbindungen oder Molekülgruppen zuzuweisen. Hier ist zu beachten, dass es zu Abweichungen von den idealerweise anhand von flüssigen Substanzen ermittelten Spektren kommen kann und daher nicht immer eine exakte Übereinstimmung zwischen der in der Literatur angegebenen Bandenlage und der an Festkörpern gemessenen besteht (Launer 1987: 100).

Die Klebstoffe wurden als Aufstriche auf  $\text{CaF}_2$ -Gläsern mit dem ATR-Mikroskop untersucht. Von jeder Probe wurden drei Messungen durchgeführt; die erste Messung erfolgte vor der Bewitterung, um ein Referenzspektrum zu erhalten und die Ausgangslage zu charakterisieren. Eine erneute Messung erfolgte zwischen der Bewitterung (nach B I und vor B IV) sowie nach beiden Bewitterungen (B I und B IV). Da die Einlagerung von Wasser bei Klebstoffen bekannt ist und zur Verfälschung der Messergebnisse führen kann, wurden Klebstoffe, die im Vergleich mit vorangegangenen Messungen ein stark abweichendes Spektrum zeigten, für mehrere Stunden im Trockenschrank

gelagert. Weitere FTIR-Messungen der Klebstoff-Füllstoff Komposite befinden sich in den Abschnitten 4.2 und 4.3. Die ursprünglich bei der ATR-Messung ausgegebenen Absorptionsspektren wurden in Transmissionsspektren umgewandelt, damit bestand die Möglichkeit Vergleichsspektren aus vorangegangenen Messkampagnen heranzuziehen.

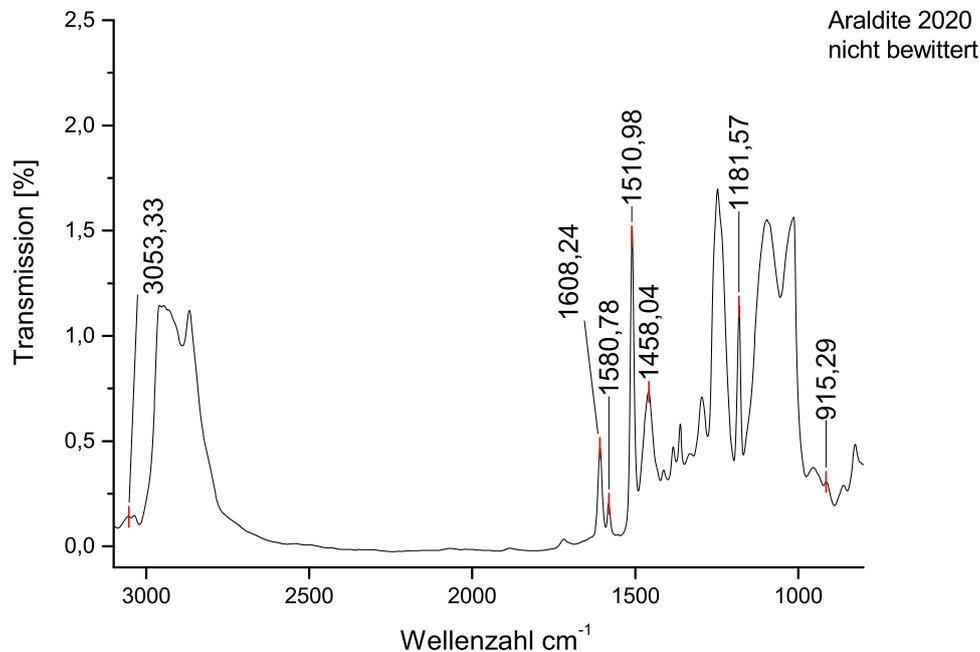


Abbildung 3.17: FTIR Spektren des Epoxidharzes *Araldite 2020* (EA2), nicht bewittert, mit Markierung der Banden, die für Epoxidharze mit DGEBA-System charakteristisch sind.

Da die signifikanten Banden der Epoxidharze *Araldite 2020*, *EPO TEK 301-2* und *Fynebond* relativ übereinstimmend waren, wird zur exemplarischen Darstellung das Spektrum von *Araldite 2020* herangezogen (Abbildung 3.17). Epoxidharze zeigen bei FTIR Messungen zwei substanzspezifische Banden im Wellenzahlbereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$ , die durch die Epoxidgruppe hervorgerufen werden. Dies sind die C-O Bindung bei  $915\text{ cm}^{-1}$  sowie die C-H Schwingung bei  $3050\text{ cm}^{-1}$ . Sie zeigen das Ausmaß des Vernetzungsgrades der Epoxidharzgruppen an und konnten auch beim vorliegenden Spektrum festgestellt werden. Vor der Bewitterung sind diese Peaks bei den Epoxiden *Araldite 2020*, *EPO TEK 301-2* und *Fynebond* gut erkennbar. Die für Epoxidharze mit DGEBA-System repräsentativen Schwingungen um  $1608\text{ cm}^{-1}$  der C=C Aromaten, bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und um  $1510\text{ cm}^{-1}$  mit den C-C aromatischen Ringverbindungen, sind bei den drei genannten Epoxiden ebenfalls deutlich erkennbar. Diese als steile Peaks sichtbaren Banden werden als typisch für Epoxidharze genannt. Dazu zeigt das intensive Spektrum bei  $1458\text{ cm}^{-1}$  das Vorhandensein intakter Epoxidgruppen an, zusammen mit dem Peak bei  $1182\text{ cm}^{-1}$ , der Aussagen zum Vernetzungsgrad der Epoxidgruppen ermöglicht (Nordt 2010). Die Messergebnisse stimmen sehr gut mit den bereits 2007 untersuchten Klebstoffproben von *Araldite 2020* überein (Raedel et al. 2011: 11) und weisen auf eine gleichbleibende Zusammensetzung des Klebstoffs hin.

Das Epoxidharz *Hxtal NYL-1* zeigt demgegenüber ein sehr unterschiedliches Spektrum. Peaks und Banden, die bei den drei oben beschriebenen Epoxidharzen *Araldite 2020*, *EPO TEK 301-2* und *Fynebond* festgestellt wurden, sind hier nicht zu finden. So sind die Banden bei  $915$

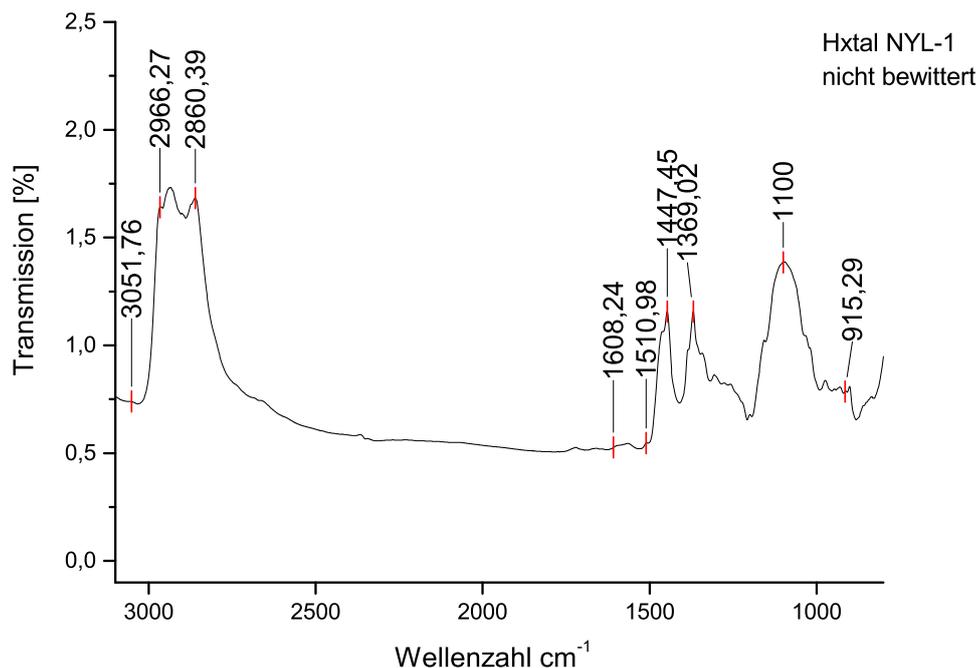


Abbildung 3.18: FTIR Spektren des Epoxidharzes *Hxtal NYL-1* (EHx), nicht bewittert, mit der für HDGEBA-Systeme typischen Bande bei  $1448\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1369\text{ cm}^{-1}$  sowie Markierung der hier nicht vorhandenen typischen Banden für DGEBA-Systeme.

$\text{cm}^{-1}$  sowie um  $3050\text{ cm}^{-1}$  nur schwach ausgebildet, ebenso können im Bereich der Aromaten um  $1608\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  keine Peaks detektiert werden (Abbildung 3.18). Stattdessen zeigt das Epoxidharz *Hxtal NYL-1* die für HDGEBA-Systeme typischen C-H Deformationsschwingungen im Bereich um  $1448\text{ cm}^{-1}$  und  $1369\text{ cm}^{-1}$ , mit den  $-\text{CH}_2$  und  $-\text{CH}_3$  Banden der Alkane. Die für HDGEBA-Systeme charakteristischen Peaks im Bereich bei ca.  $2950 - 2850\text{ cm}^{-1}$  mit den CH-Valenzschwingungen der Alkane zusammen mit starken Schwingungen bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  können ebenfalls festgestellt werden (González et al. 2012: 267). Zusammen mit der für HDGEBA-Systeme typischen verbesserten UV-Beständigkeit, die bei Farb- und UV-VIS Messungen festgestellt wurde, ermöglicht dies den Rückschluss, dass es sich bei *Hxtal NYL-1* um ein HDGEBA-System handelt.

Nach der Bewitterung bestätigen die Ergebnisse der FTIR-Messung den visuellen Eindruck sowie die Ergebnisse der Farb- und UV-VIS-Messungen. Eine Veränderung der Spektren konnte vorwiegend nach der Bewitterung mit UV-Strahlung (B I) festgestellt werden, während nach der Bewitterung mit Schadstoffen (B IV) keine weitere Änderung beobachtet wurde. Dabei zeigten insbesondere die Epoxidharze deutliche Bandenänderungen nach der ersten Bewitterung mit UV-Strahlung (B I).

So sind bei den drei oben genannten Epoxidharzen die Banden um  $915\text{ cm}^{-1}$  (C-O Bindung) und um  $3050\text{ cm}^{-1}$  (C-H Schwingung) nach der ersten Bewitterung (B I) stark verringert oder ganz verschwunden. Ein Hinweis auf die Öffnung des Epoxidrings durch weitere Vernetzungsreaktionen (Holst 2001: 60). Das Ausmaß der Epoxid-Reaktionen kann anhand der Peaks bei  $915\text{ cm}^{-1}$  im Zusammenhang mit dem verstärkten Peak bei  $1182\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden, hier finden sich die C-O Streckschwingungen der aromatischen Ringverbindungen der DGEBA-Systeme (Nikolic et al. 2010).

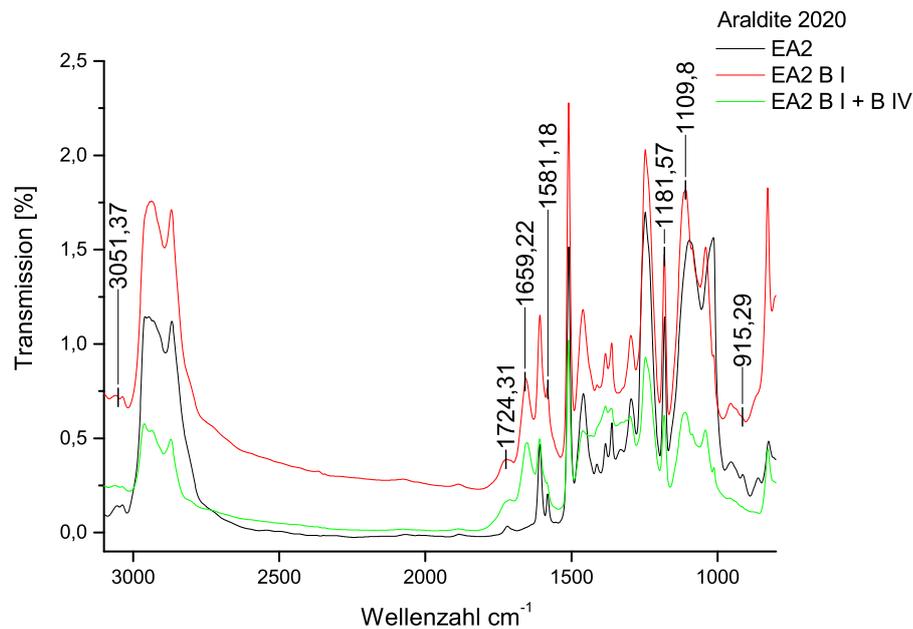


Abbildung 3.19: FTIR Spektren des Epoxidharzes *Araldite 2020* (EA2) mit den für DGEBA-Systeme typischen Banden, vor und nach Bewitterung mit BI und B IV.

Im Zusammenhang damit findet sich ein verstärkter Peak bei  $1109\text{ cm}^{-1}$  bei den C-N Gruppen, die auf die Umwandlung der Epoxid-Gruppe in das entsprechende Polymer hinweisen und auf damit zusammenhängende Quervernetzungen (vgl. Abbildung 3.19). Es kann davon ausgegangen werden, dass der Abbau mit der Ausbildung von C=O und C=H Doppelbindungen korrespondiert, da nach der Bewitterung besonders die Banden bei einer Wellenzahl um  $1725\text{ cm}^{-1}$  verstärkt sind und sich bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande ausgebildet hat (Mailhot et al. 2005). Hier befindet sich der Carbonyl-Bereich ( $1900$  bis ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), der zum Detektieren photo-oxidativer Reaktionen herangezogen wird. Der gebildete Peak um  $1650 - 1660\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Ausbildung zusätzlicher C=O Doppelbindungen hin. Die bei den drei Epoxiden beobachtete verstärkte Bande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  mit der Ausbildung von C=O Bindungen weist auf einen neu gebildeten Ester hin (Holst 2001: 60) und wird als Ausdruck eingesetzter Photo-Oxidation interpretiert (Abbildung 3.19). Der Anstieg steht im Zusammenhang mit einer Reduzierung der Bande bei  $1581\text{ cm}^{-1}$ . Die festgestellten Veränderungen lassen auf photo-oxidative Prozesse schließen, die unter dem Einfluss von Licht in Gang gesetzt wurden und einen Abbau langkettiger Moleküle bewirkten. Vergleichbare Ergebnisse finden sich ebenfalls bei den 2007 durchgeführten Untersuchungen von bewitterten *Araldite 2020* Proben.

FTIR-Untersuchungen zu Epoxiden auf HDGEBA-Basis sind seltener zu finden, wodurch eine Zuordnung erschwert wird. Durch Alterung hervorgerufene Veränderungen konnten aber durch Vergleichsspektren gut identifiziert werden.

Nach der Bewitterung konnte auch bei *Hxtal NYL-1* die Bildung neuer Banden um  $1725\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, die als Härtingsreaktionen interpretiert werden, bei ca.  $1660\text{ cm}^{-1}$  finden sich die Streckschwingungen der C=O Gruppe der Acrylamide. Die Bildung neuer Absorptionsbanden um  $1725\text{ cm}^{-1}$  wird auch bei HDGEBA-Systemen in den Zusammenhang mit

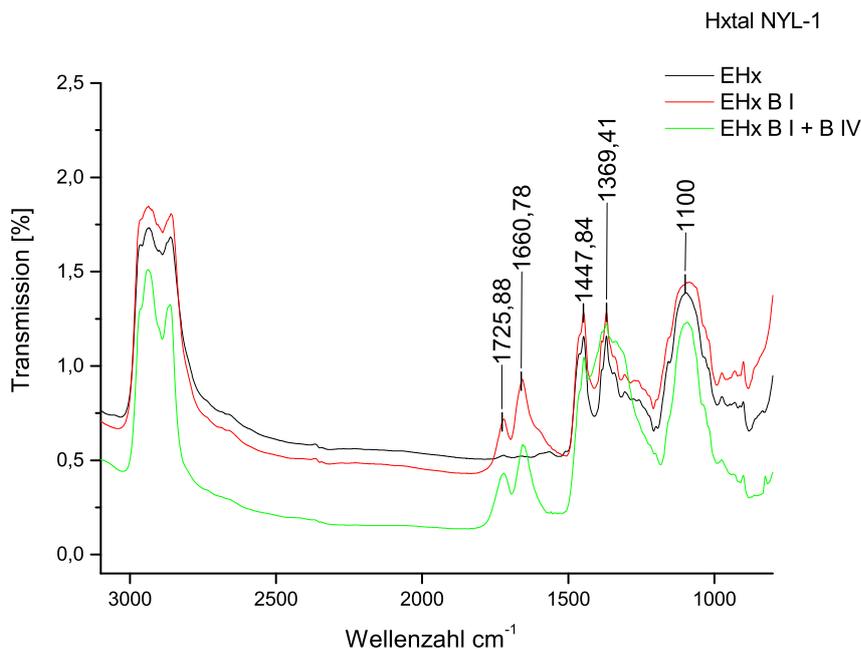


Abbildung 3.20: Spektrum des Epoxidharzes *Hxtal NYL-1* (EHx) mit den für HDGEBA-Systeme wichtigsten Banden, vor und nach den Bewitterungen.

zunehmender Vergilbung gebracht (Morita 2005). Die bereits vor der Bewitterung bestehenden Deformationsschwingungen der Alkane wurden nach der Bewitterung erneut im Bereich bei  $1448\text{ cm}^{-1}$  und  $1369\text{ cm}^{-1}$  festgestellt (Abbildung 3.20). Ein Vergleich der Spektren der beiden Epoxidharze *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1* zeigte zwar bei einzelnen Banden eine ähnliche Lage, größtenteils konnten aber weder in der Position der Banden noch in den Peak-Intensitäten Übereinstimmungen festgestellt werden (Abbildung 3.21). Allerdings war nach der Bewitterung bei beiden Epoxidsystemen im Bereich bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1725\text{ cm}^{-1}$  ein verändertes Spektrum in Form von neu gebildeten Banden zu finden, das auf Abbaureaktionen schließen lässt.

Die FTIR-Untersuchungen der UV-Klebstoffe zeigten ebenfalls einen ähnlichen Abbindemechanismus, daher werden sie exemplarisch am Beispiel der Spektren des UV-Klebstoffes *Delo 4468* dargestellt (Abbildung 3.22 und 3.23). Im Spektrum findet sich übereinstimmend bei allen UV-Klebstoffen die deutlich sichtbare Absorptionsbande bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  mit der Streckschwingung der funktionellen Gruppe der C=C Doppelbindungen (Bruker Optik 2014). Aus der Abnahme dieser Bande nach der Bewitterung kann auf einen Abbau der C=C Bindungen geschlossen werden (Abbildung 3.23). Bei allen UV-Klebstoffen blieb die stark ausgebildete Carbonylbande bei ca.  $1725\text{ cm}^{-1}$  auch nach der Bewitterung bestehen, wobei sie leicht nach  $1729\text{ cm}^{-1}$  abweicht, C=O Doppelbindungen wurden folglich nicht abgebaut. Bei den Klebstoffen *Delo 4468/UD4* und *Vitralit/UV7* findet nach der Bewitterung eine Verringerung der Bande um  $1636\text{ cm}^{-1}$  statt, mit starken Bandenverschiebungen im Bereich zwischen  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$ , dies kann ein Hinweis auf die Neu-Ausbildung von C-O-C Bindungen durch fortschreitende Polymerisation des Klebstoffes durch die UV-Bewitterung sein (Abbildung 3.23). Zusätzlich findet beim Klebstoff *Delo 4468* im Bereich um  $1470\text{ cm}^{-1}$  eine Verlagerung der Banden statt, ebenfalls ein Hinweis auf einen oxidativen Abbau.

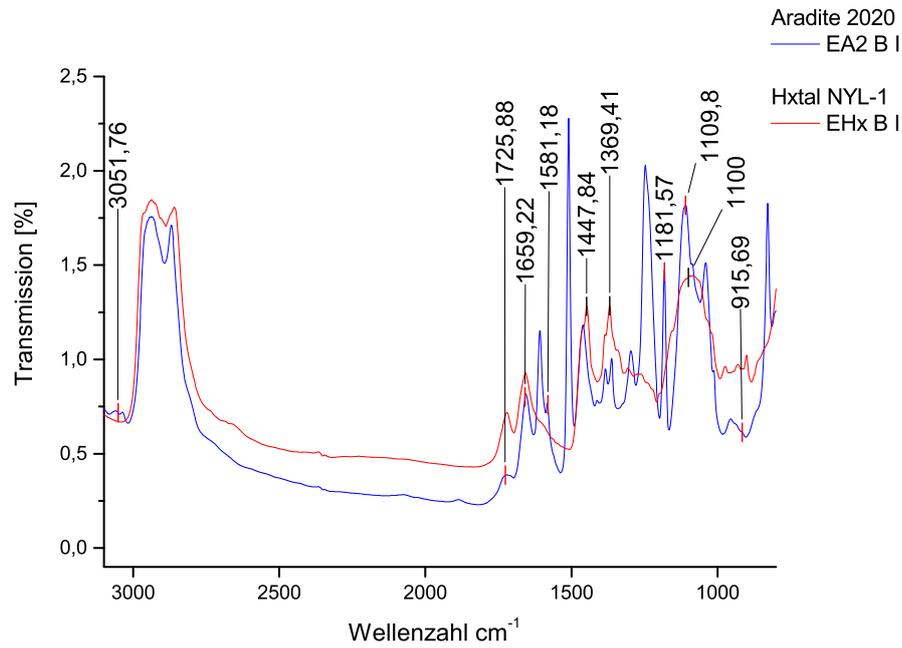


Abbildung 3.21: Vergleich der FTIR Spektren der Epoxidharze *Aradite 2020* und *Hxtal NYL-1* nach der Bewitterung (B I), mit den (neu gebildeten) relevanten Banden der beiden Epoxidharz-Systeme.

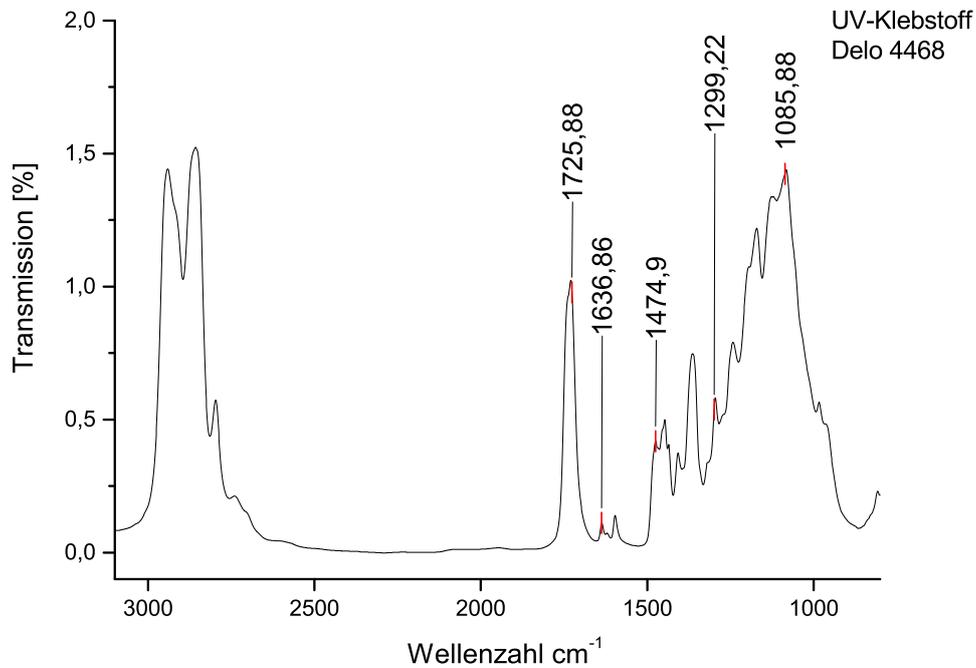


Abbildung 3.22: FTIR Spektren des UV-Klebstoffes Delo UV 4468 stellvertretend für die Spektren der UV-Klebstoffe, mit den relevanten Banden, vor den Bewitterungen.

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

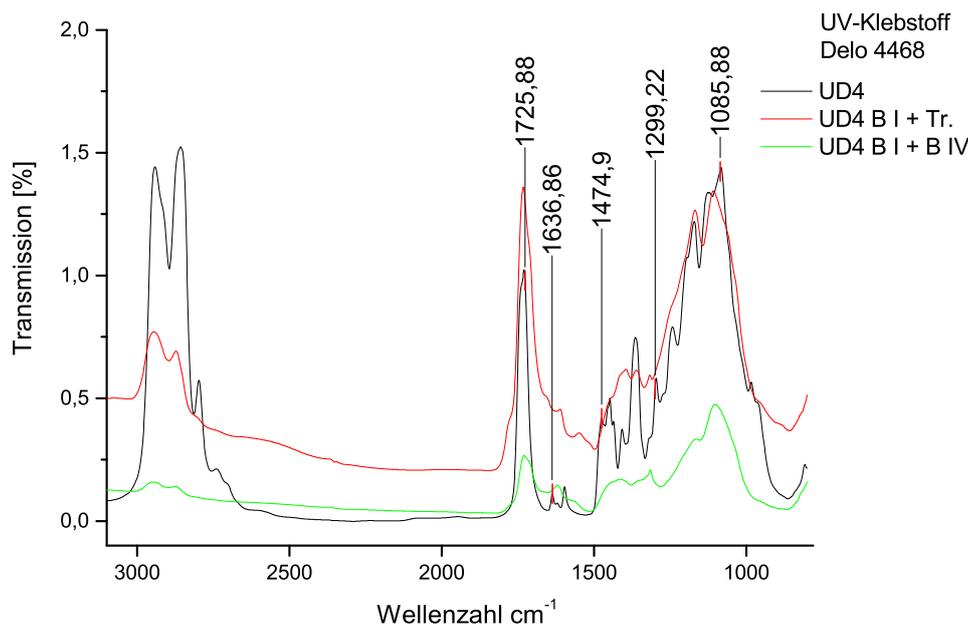


Abbildung 3.23: FTIR Spektren des UV-Klebstoffes Delo UV 4468 mit Markierung der Banden, vor und nach den Bewitterungen.

Beim Klebstoff *Delo GB 368/UD3* konnte nach der Bewitterung keine signifikante Änderung beobachtet werden, die Spektren vor und nach den Bewitterungen wiesen bei den relevanten Banden eine gute Übereinstimmung auf. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Farbmessungen sowie mit dem visuellen Eindruck kaum wahrnehmbarer Vergilbungen.

Die bekannte Alterungsbeständigkeit der Silikone, die sich bereits bei vorherigen Messungen zeigte, wurde dementsprechend auch bei den FTIR-Messungen mit nahezu unveränderten Spektren vor und nach der Bewitterung deutlich. Allerdings konnte beim Klebstoff *Elastosil N/SEN* und *ACC/SAC* im Bereich zwischen 1200 - 1000 cm<sup>-1</sup> keine Aussage getroffen werden, da die Messungen trotz mehrfacher Lagerung im Trockenschrank in dem Bereich kein interpretierbares Spektrum ergaben. Ursache könnten entweder ein zu starker Probenauftrag oder durch Wassereinlagerungen verursachte irreversible Quellvorgänge im Klebstoff sein.

Die Spektren der Klebstoffe *Aquazol/AAq* und *Paraloid B72/AP7* zeigten eine nahezu perfekte Übereinstimmung der Banden vor und nach den Bewitterungen, womit sie auf ein sehr stabiles Klebstoffsystem hinweisen.

Auch der Hybrid-Klebstoff *SLM 447503/AS4* zeigte ein fast unverändertes Spektrum vor und nach den Bewitterungen (Abbildung 3.24). Eine Schwierigkeit bei der detaillierteren Identifizierung von Siloxan-Verbindungen liegt in der starken Absorption durch die Gerüstschwingungen des Siliziumdioxids bei 1300 - 900 cm<sup>-1</sup>, als Bestandteil des silikon-organischen Parts (Coman et al. 2001). Einzelne Verbindungen konnten aber anhand der Peaks zugeordnet werden. So lässt sich die Siloxan-Gruppe anhand der starken und scharfen Banden bei 1270 cm<sup>-1</sup> identifizieren. Dies wird durch typische Si-O Schwingungen der Silikate im Bereich bei 1040 cm<sup>-1</sup>/1054 cm<sup>-1</sup> bestätigt sowie durch Schwingungen im Bereich zwischen 950 cm<sup>-1</sup> und 1100 cm<sup>-1</sup>, die durch Absorptionen der silikon-organischen Anteile hervorgerufen werden. Varianten des Siliziumdioxids werden als intensitätsstarke Bande um 1100 cm<sup>-1</sup>, hier bei 1130 cm<sup>-1</sup> angezeigt. Die funktionellen Gruppen

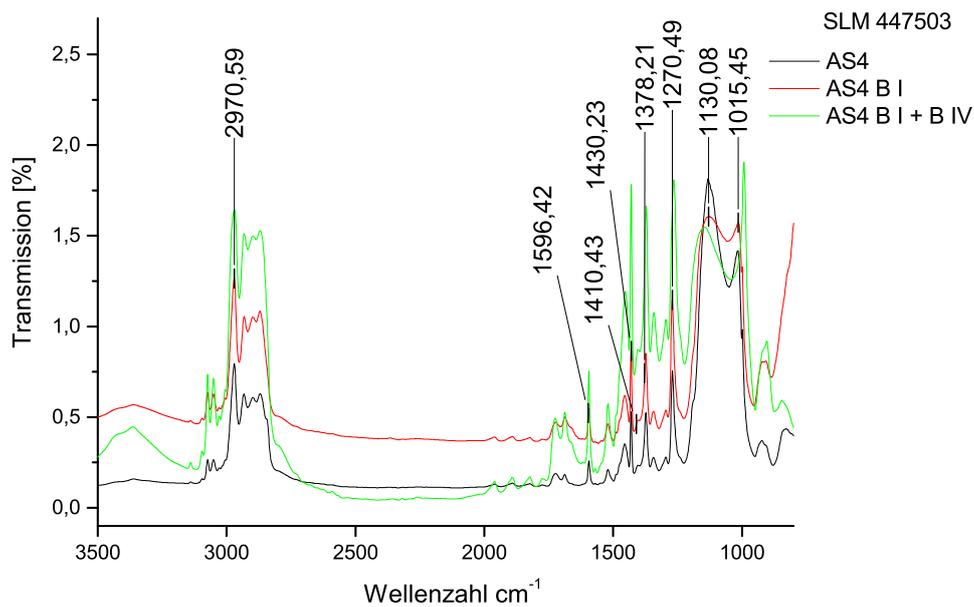


Abbildung 3.24: Spektrum des Hybrid-Klebstoffes *SLM 447503/AS4* vor und nach der Bewitterung mit wichtigen Banden.

sind im Bereich um  $2970\text{ cm}^{-1}$  und  $1378\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, wobei der Peak bei  $1378\text{ cm}^{-1}$  als der  $-\text{CH}_3$  Bande zugehörig gelten kann. Die schmale Bande bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  weist zusammen mit der Bande bei  $1130\text{ cm}^{-1}$ , die üblicherweise und auch beim vorliegenden Spektrum als Doppelbande mit einem weiteren Peak bei ca.  $1020\text{ cm}^{-1}$  vorliegt, auf das Vorhandensein von zwei Phenylgruppen hin (Launer 1987: 101). Das Vorhandensein von Alkyl- und Aryl-Gruppen wird durch die Banden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und um  $1410\text{ cm}^{-1}$  angezeigt.

### 3.2.4 Mechanische Untersuchungen

#### 3.2.4.1 Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA

Drei ausgewählte Klebstoffe wurden mit der dynamisch mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) untersucht, die Messungen wurden an quaderförmigen Proben durchgeführt. Sie dienen dazu Eigenschaftenveränderungen der Klebstoffe durch die Bewitterung festzustellen. Mit Hilfe der DMTA kann eine Bewertung des elastischen Verhaltens vorgenommen werden und aus dem Verlauf des dynamischen Elastizitätsmoduls können Bereiche definiert werden, in denen die Klebstoffsysteme im harten sowie im gummi-elastischen Zustand vorliegen. Dabei beschreibt der komplexe Elastizitätsmodul  $E^*$  den Widerstand eines Materials gegen Verformung, der Kurvenverlauf ermöglicht daher Aussagen zur Steifheit des Materials. Aufgrund der Messung im Kompressionsmodus, d.h. mit konstanter und dynamischer Kompression, ist der komplexe Elastizitätsmodul  $E^*$  als Kompressionsmodul zu werten und wird daher mit  $K^*$  angegeben. Mit der Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$ , können Aussagen zur inneren Dämpfung des Materials getroffen werden, da  $\tan \delta$  das Maß der vom Material dissipierten Energie ist. Der Verlustfaktor gibt also den Teil der Energie an, der von mechanischer Energie in Wärme umgewandelt wird (Verlustmodul dividiert durch Speichermodul). Ein hoher  $\tan \delta$ -Wert weist auf ein Material mit hohem viskosen Anteil, ein niedriger

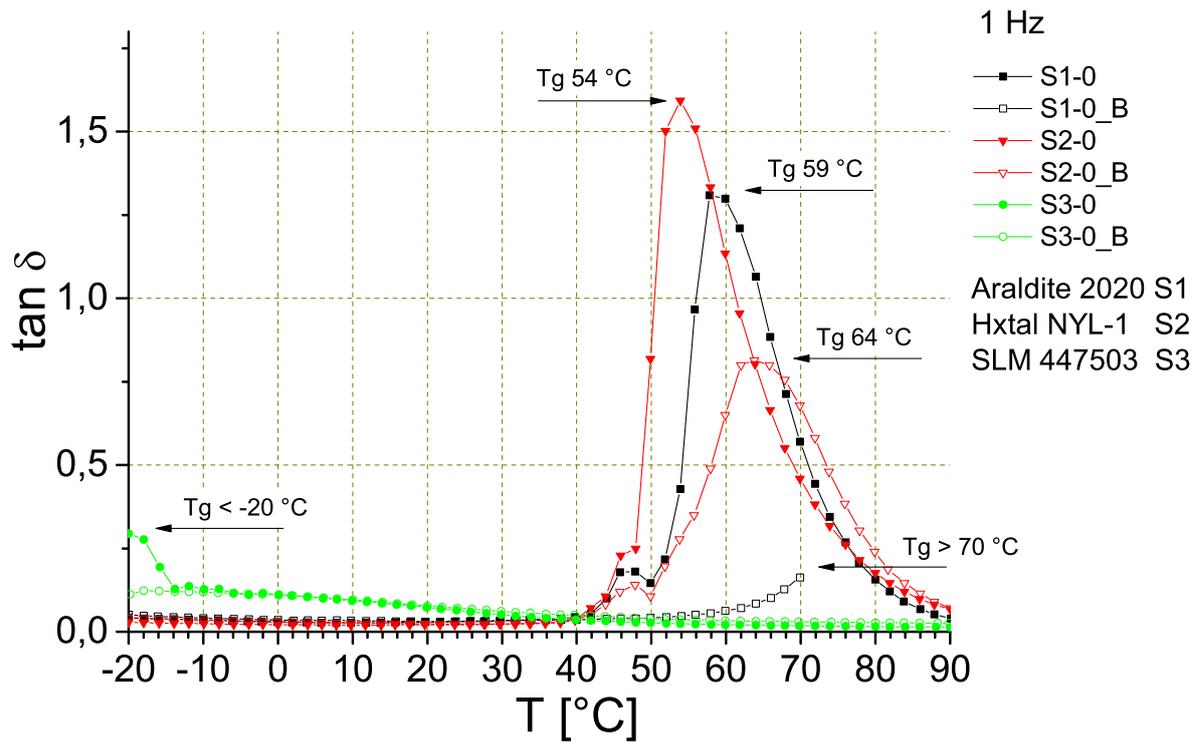


Abbildung 3.25: Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  mit Ermittlung des  $T_g$  bei 1 Hz, Klebstoff *Araldite 2020* = S1-0, *Hxtal NYL-1* = S2-0 sowie *SLM 447503* = S3-0, nicht bewitterte und bewitterte (B) Proben.

$\tan \delta$ -Wert weist auf eine stärkere Verformbarkeit der Polymerketten hin. Ein niedriger  $\tan \delta$ -Wert weist folglich darauf hin, dass die Verformungsenergie elastisch gespeichert wird und sich die Probe nach der Belastung zurück formt. In dem Zusammenhang ist zu bemerken, dass eine erhöhte Elastizität, wie sie bei einem Teil der Proben vorliegt, nicht im Widerspruch mit einer erhöhten Sprödigkeit eines Materials steht. Materialien mit einem hohen Elastizitätsmodul zeigen eine erhöhte Kettenbeweglichkeit, so weisen Gläser beispielsweise in der Regel hohe  $E^*$ -Module auf. Weitere wichtige Kenngrößen für das mechanische Verhalten sind die Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie das Relaxationsverhalten<sup>33</sup> (Wenzel 2005). Als Wert für die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird die Peak-Temperatur von  $\tan \delta$  herangezogen<sup>34</sup> (Hammer 2014). Bei den angegebenen  $T_g$ -Werten handelt es sich grundsätzlich nicht um eine Materialkonstante, die mit der Methode ermittelt werden kann. Der angegebene Messwert variiert in Abhängigkeit von der Prüffrequenz, auch die Probengröße beeinflusst das Ergebnis (Pang et al. 1990). Für Aussagen zum  $T_g$  werden die bei 1 Hz gewonnen Messdaten verwendet, da diese am ehesten einer statischen Belastung, wie sie bei den Klebstoffen in der Realität vorliegen, entsprechen.

In Abbildung 3.25 findet sich für den Klebstoff *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1* und den Hybridklebstoff *SLM 447503* der Kurvenverlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Frequenz von 1 Hz. Der Verlauf zeigt bei nicht bewitterten Epoxidharzen bei Erhöhung der Temperatur ab 45 - 60 °C einen Anstieg der Kurve, da die Kettenbeweglichkeit der Materialien bis

<sup>33</sup>Unter Relaxation wird der Abbau einer Spannung bei Beibehaltung der Dehnung verstanden.

<sup>34</sup>Bei DMTA-Messungen können zur  $T_g$ -Bestimmung verschiedene Kurven und Frequenzen herangezogen werden, eine Bestimmung über  $E^*$  ist ebenfalls möglich.

zum Maximum des Verlustfaktors  $\tan \delta$  zunimmt. Das Maximum des Verlustfaktors stellt zugleich den Glasübergangsbereich  $T_g$  der Probe dar. Mit Erreichen des  $T_g$  tritt ein Abfall der Kurve des Verlustfaktors ein, dieser sinkt, da die Materialien zu erweichen beginnen. Der Kurvenanstieg sowie die Position der Peaks sind bei nicht bewitterten Epoxidharzen relativ ähnlich, im Maximum des Verlustfaktors  $\tan \delta$  drückt sich der etwas unterschiedliche viskose Anteil der beiden Epoxidharze aus. Dies kann in Zusammenhang mit der Kettenlänge und -beweglichkeit gesetzt werden. Der bei *Hxtal NYL-1* sichtbare höhere Verlustfaktor weist auf eine größere Kettenlänge und geringere Kettenbeweglichkeit hin, bei Deformation wird ein höherer Energieanteil vom Material dissipiert. Damit wird deutlich, dass *Hxtal NYL-1* im Vergleich mit *Araldite 2020* eine etwas geringere Elastizität und damit etwas höhere Steifheit aufweist. Wie in Abbildung 3.25 ebenfalls gezeigt wird, unterscheidet sich der Kurvenverlauf vor und nach der Bewitterung (B II), sowohl im Temperaturbereich als auch in der Peakintensität. Durch die Breite des Peaks des Verlustfaktors lassen sich Rückschlüsse auf die Molekulargewichtsverteilung des Materials ziehen. Ein breiterer Peak, der bei den beiden Epoxidharzproben nach der Bewitterung auftritt, wird als Hinweis auf kürzere Kettenlängen und eine breitere Molekulargewichtsverteilung gewertet und kann als Abbaureaktion interpretiert werden. Die Erweichungstemperatur  $T_g$  verschiebt sich bei den bewitterten Proben zu höheren Werten, die aus dem Kurvenverlauf bei 1 Hz ermittelte Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt für die *Araldite 2020* deutlich über 70 °C, hier konnte nur der erste Teil des Kurvenanstiegs erfasst werden, da die Messung abbrach. Die *Hxtal NYL-1*-Probe weist demgegenüber mit einer Glasübergangstemperatur von 64 °C einen wesentlich niedrigeren  $T_g$  auf. Das Peakmaximum ist bei beiden Epoxidharzen nach der Bewitterung geringer, der Verlustfaktor  $\tan \delta$  nimmt ab, zugleich wird der Peak und somit der Glasübergang breiter.

Im Vergleich dazu zeigt der Hybridklebstoff *SLM 447503* einen vollkommen anderen Kurvenverlauf, er wird vom elastischen Anteil dominiert, der Verlustfaktor ist mit  $\tan \delta < 0,2$  entsprechend niedrig, wie der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 3.26 zeigt. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt unter -20 °C, bzw. unter -17 °C nach der Bewitterung und damit unterhalb der Gebrauchstemperatur. Dieser Klebstoff wird, wie z.B. der Kunststoff Polyethylen, oberhalb der Glasübergangstemperatur verwendet (Strehmel 2015). Der Schmelzbereich des Klebstoffes konnte anhand der DMTA-Messung nicht ermittelt werden, der Kurvenverlauf deutet aber auf einen über 100 °C liegenden Schmelzpunkt hin<sup>35</sup>. Weitere Messungen sowie eine Übersicht der  $T_g$ -Werte und der komplexen Elastizitätsmodule  $E^*$  finden sich in den Abschnitten 4.2 und 4.3.

<sup>35</sup>Dies deckt sich mit den Angaben des Herstellers, der einen Schmelzbereich um 105 °C angibt

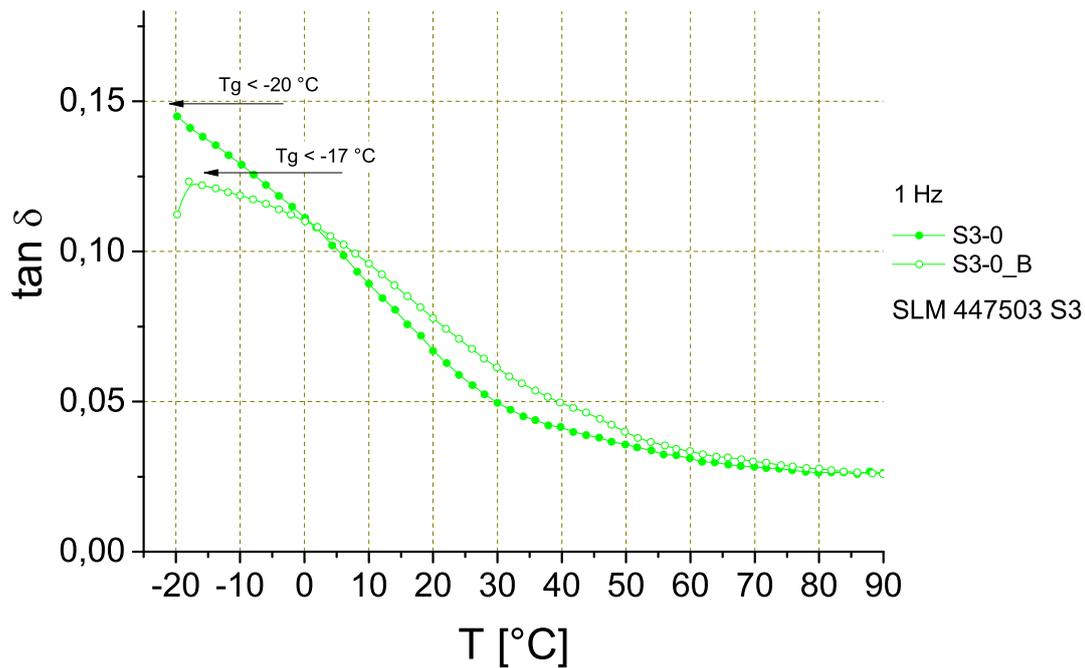


Abbildung 3.26: Vergrößerte Darstellung von  $\tan \delta$  mit Ermittlung des  $T_g$  bei 1 Hz für den Klebstoff *SLM 447503* = S3-0, nicht bewitterte und bewitterte (B) Proben.

### 3.2.4.2 Biege- und Zugversuche

An den Klebstoffen erfolgten Tests zur Ermittlung der Biege- und Zugfestigkeiten, die auch als Anhaltspunkt zur weiteren Auswahl der Klebstoffe dienen. Die Tests wurden an Materialien ohne Bewitterung durchgeführt, es lagen in der Regel 11 Prüfkörper pro Klebstoff vor. Bei einzelnen Klebstoffen löste sich die Klebefuge bereits bei der Vorbereitung oder beim Justieren der Proben in der Prüfmaschine, hier ist die Probenanzahl unter der Probenbezeichnung im Diagramm vermerkt (Abbildung 3.27). Da die Klebstoffe *Paraloid B72* und *Aquazol* als Aufstrich sowie als Prüfkörper den angewandten Bewitterungsbedingungen nicht stand hielten, wurden keine Prüfkörper für den Biegetest hergestellt.

Die Tests zeigen bei den UV-Klebstoffen eine erwartungsgemäß hohe Biegespannung (Abbildung 3.27), beim Klebstoff *Delo 4468/UD4* trat zweimal ein Bruch im Glas auf, die Messwerte waren mit  $104 \text{ N/mm}^2$  sehr hoch, zugleich weist die Standardabweichung  $\sigma$  auf extrem unterschiedliche Messwerte hin (Standardabweichung  $\sigma 112 \text{ N/mm}^2$ ). Zusätzlich zur hohen Haftkraft konnte bei einzelnen Proben vor dem Bruch eine Verformung der Klebefuge beobachtet werden. Innerhalb der UV-Klebstoffe zeigte *Vitralit/UV7* mit  $57 \text{ N/mm}^2$  ( $\sigma 9 \text{ N/mm}^2$ ) die niedrigste Biegespannung.

Auch die Biegespannung der Epoxide differierte stark. Proben von *Fynebond* lagen auf Grund schon vorab gelöster Klebungen nicht mehr vor, auch von *EPO TEK 301-2/EE3* stand nur noch eine begrenzte Probenanzahl zur Verfügung. Dieser Klebstoff wies mit  $39 \text{ N/mm}^2$  ( $\sigma 9 \text{ N/mm}^2$ ) eine vergleichsweise hohe Biegespannung auf, während die Biegespannung der Klebstoffe *Araldite 2020/EA2* mit  $14 \text{ N/mm}^2$  ( $\sigma 5 \text{ N/mm}^2$ ) vergleichsweise niedrig war, die Biegespannung von *Hxtal NYL-1/EHx* lag mit  $22 \text{ N/mm}^2$  ( $\sigma 4 \text{ N/mm}^2$ ) im mittleren Bereich. Der Hybridklebstoff

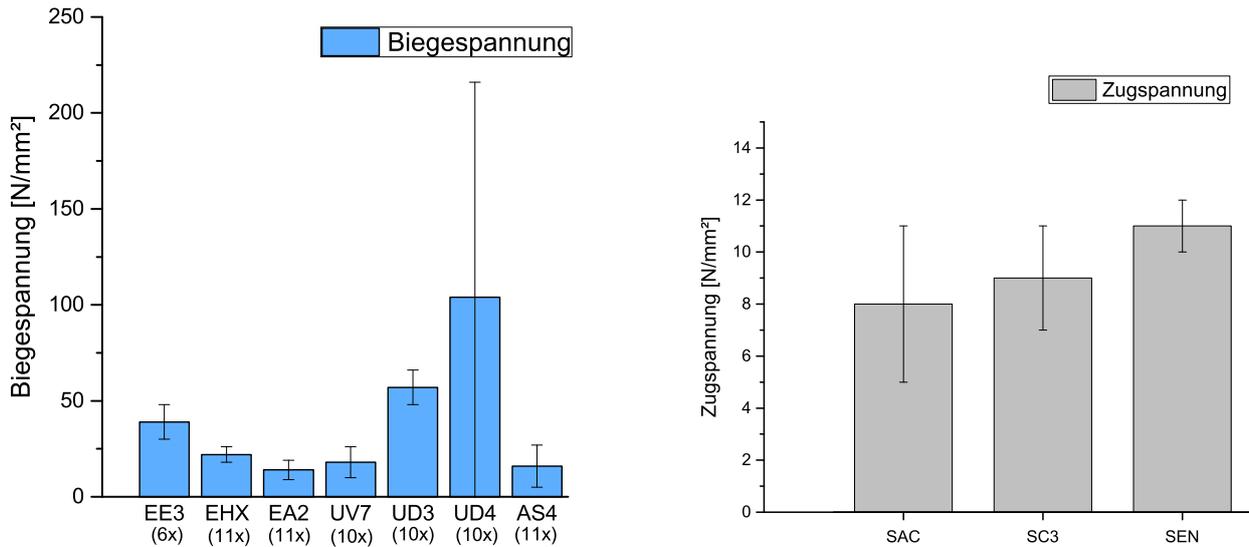


Abbildung 3.27: Mittelwerte mit Fehlerbalken der Biege- und Zugversuche ausgewählter Klebstoffe vor der Bewitterung

*SLM 447503/AS4* zeigte mit  $16 \text{ N/mm}^2$  ( $\sigma 11 \text{ N/mm}^2$ ) zwar eine ausreichende Haftung, die hohe Standardabweichung deutet aber auf eine stark schwankende Klebkraft hin<sup>36</sup>.

Die Zugfestigkeiten der Silikonklebstoffe zeigten keine großen Differenzen untereinander (Abbildung 3.27). Beobachtungen während der Tests zeigten ein unterschiedliches Dehnverhalten der Klebstoffe. Der Klebstoff *ACC/SAC* ( $8 \text{ N/mm}^2$ ,  $\sigma 3 \text{ N/mm}^2$ ) verhielt sich während der Dehnung zäh-klebrig mit längeren Wegzeiten bis zum Bruch. Demgegenüber wies der Klebstoff *Elastosil N/SEN* ( $11 \text{ N/mm}^2$ ,  $\sigma 1 \text{ N/mm}^2$ ) nur eine kurze Dehnphase auf mit plötzlichem Versagen der Klebung. Der Klebstoff *CAF 3/SC3* ( $9 \text{ N/mm}^2$ ,  $\sigma 2 \text{ N/mm}^2$ ) zeigte die längste Dehnbarkeit, entsprechend dazu erwies sich der Klebstoff als sehr elastisch mit guter Haftung und anschließend klarem Bruch an der Grenzfläche Glas-Klebstoff.

### 3.3 Charakterisierung der Micro- und Nano-Füllstoffe

#### 3.3.1 Untersuchungsmethoden und Probenpräparation

Die Charakterisierung der eingesetzten Micro- und Nano-Füllstoffe als Einzelmaterial (Tabelle 3.4) erfolgte unter dem Aspekt der Bestimmung der spektralen Transmission. Dazu wurden UV-VIS Messungen durchgeführt sowie die Korngröße und Kornform mit Hilfe der Korngrößenanalyse und durch ESEM-Untersuchungen bestimmt. Ein Teil der Füllstoffe wurde exemplarisch bewittert.

Zur Bewitterung wurde eine Auswahl von fünf Füllstoffen mit Gummi Arabicum als Aufstrich auf weißem Karton aufgebracht. Bei Gummi Arabicum handelt es sich um ein Pflanzengummi, dass in der Malerei traditionell als Bindemittel sowie für Überzüge verwendet wird (Buchenrieder 1990). Aufgrund dessen wurde davon ausgegangen, dass es sich auch bei der Bewitterung farbneutral und stabil verhält. Dennoch muss bei der Bewertung von Farbänderungen die gleichzeitige

<sup>36</sup>Eine weitere Prüfung mit Bewitterung der Klebstoffe *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1* sowie von *SLM 447503* erfolgte im Zusammenhang mit der Kombination mit Füllstoffen (siehe Abschnitt 4.3), hier wurden die Klebstoffe als Referenzmaterial genutzt.

Tabelle 3.4: Übersicht der getesteten Füllstoffe.

<b>Anorganische Füllstoffe</b>			
<b>Micro-Füllstoffe</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Nano-Füllstoffe</b>	<b>Abkürzung</b>
Glasflakes 003	Fu 03	Aerosil 300, pyrogene Kieselsäure	Fu 01
Microballoons Q21	Fu 08a	Aerosil 380 pyrogene Kieselsäure	Fu 02
Glaskugeln 0 - 50 µm	Fu 10a	Aerosil 200, pyrogene Kieselsäure	Fu 04
Glaskugeln 40 - 70 µm	Fu 10b	Aerosil 202, pyrogene Kieselsäure	Fu 05a
Glasmehl, transp, strass, 0 - 50 µm	Fu 11a	Aerosil R 972, pyrogene Kieselsäure	Fu 05
Glasmehl, transp., strass, 63 - 80 µm	Fu 11b	Aerosil R 805, pyrogene Kieselsäure	Fu 06
		Aerosil R 812S, pyrogene Kieselsäure	Fu 07
		Acematt HK125, amorphe Kieselsäure	Fu 08
<b>Organische Füllstoffe</b>			
Phenolharzkugeln	Fu 01a		
Baumwollflocken	Fu 02a		

Bewitterung des Gummi Arabicums berücksichtigt werden. Aufstriche auf Karton wurden mit den organischen Füllstoffen Phenolharzkugeln und Baumwollflocken sowie mit den anorganischen Füllstoffen *Aerosil R 805*, *Glasflakes 003* und *Microballoons Q21* angefertigt. Für UV-VIS Messungen, ESEM Untersuchungen und Korngrößenanalyse konnte die Pulverform der Füllstoff

Zur Bewitterung wurde eine Auswahl von fünf Füllstoffen mit Gummi Arabicum als Aufstrich auf weißem Karton aufgebracht. Bei Gummi Arabicum handelt es sich um ein Pflanzengummi, dass in der Malerei traditionell als Bindemittel sowie für Überzüge verwendet wird (Buchenrieder 1990). Aufgrund dessen wurde davon ausgegangen, dass es sich auch bei der Bewitterung farbneutral und stabil verhält. Dennoch muss bei der Bewertung von Farbänderungen die gleichzeitige Bewitterung des Gummi Arabicums berücksichtigt werden. Aufstriche auf Karton wurden mit den organischen Füllstoffen Phenolharzkugeln und Baumwollflocken sowie mit den anorganischen Füllstoffen *Aerosil R 805*, *Glasflakes 003* und *Microballoons Q21* angefertigt. Für UV-VIS Messungen, ESEM Untersuchungen und Korngrößenanalyse konnte die Pulverform der Füllstoffe genutzt werden.

Der überwiegende Teil der Füllstoffe wurde nicht bewittert, da es sich um silikatische Materialien wie Glasmehl oder Kieselsäuren handelt, die weitgehend inert sind. Zwar liegt bei einzelnen Nano-Füllstoffen eine Dotierung zur Erreichung bestimmter Eigenschaften vor, die genutzt werden.

Der überwiegende Teil der Füllstoffe wurde nicht bewittert, da es sich um silikatische Materialien wie Glasmehl oder Kieselsäuren handelt, die weitgehend inert sind. Zwar liegt bei einzelnen Nano-Füllstoffen eine Dotierung zur Erreichung bestimmter Eigenschaften vor, die sich durch Alterungseffekte verändern könnten. Da diese Füllstoffe allerdings für einen wesentlich höheren Temperaturbereich konzipiert sind, erfolgte die Bewitterung nur exemplarisch an dem *Aerosil R 805*.

Die Bewitterung der mit Gummi Arabicum auf Karton fixierten fünf Füllstoffe erfolgte mit den Bewitterungsprogrammen B I und B IV. Während der Bewitterung verfärbte sich der Karton durch die Feuchtigkeit, so dass nach der Bewitterung kein verwertbares Probenmaterial vorlag. Anschließend wurde eine erneute Bewitterung mit dem Bewitterungsprogramm B II durchgeführt, indem die Micro-Füllstoffe *Glasflakes*, Glaskugeln und Glasmehl in demontierbare Rundküvetten aus Quarzglas eingebracht wurden. Die Küvetten wurden für die Bewitterung seitlich abgedichtet, um ein Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden.

#### 3.3.2 Spektrale und mikroskopische Erfassung

##### 3.3.2.1 UV-VIS Messung

Von den Micro- und Nano-Füllstoffen wurden UV-VIS Spektren mit dem Gerät Lambda 900 von Perkin Elmer mit integrierender Kugel erstellt. Die spektrale Erfassung der Füllstoffe konnte mit Hilfe der Rundküvetten aus Quarzglas durchgeführt werden, die auch zur Bewitterung genutzt wurden. Durch die mittig angebrachte Vertiefung von 0,1 mm wird eine weitgehend gleichmäßige und damit vergleichbare Schichtdicke der Füllstoffe gewährleistet.

Die UV-VIS Messung erlaubte die spektrale Erfassung der Füllstoffe im UV-Bereich von 250 - 400 nm (Abbildung 3.28). Insbesondere die gemessenen *Aerosil 380* und *R 812S* (Fu 02 und 07) sowie das Glasmehl (Fu 11b) zeigten einen materialspezifischen Kurvenverlauf.

Weitere Messungen erfolgten an den Micro-Füllstoffen *Glasflakes 003*, Glaskugeln 0 - 50 µm und Glasmehl 63 - 80 µm vor und nach der Bewitterung (Abbildung 3.29). Die Transmissionsspektren weisen nach der Bewitterung erhöhte Werte auf. Da es sich bei den Füllstoffen um silikatische Materialien handelt, ist dies vermutlich nicht auf Ausbleichprozesse zurückzuführen. Ursache ist eher bei der Bewitterung in die Küvetten eingedrungene Feuchtigkeit, wodurch die Füllstoffe partiell ausgewaschen wurden und der Füllstoffanteil dadurch leicht reduziert wurde. Auf Grund der reduzierten Füllstoffanteile erhöhten sich bei anschließenden Messungen die Transmissionswerte. Unabhängig davon konnte für Glasmehl wie bei den vorangegangenen Messungen (Abbildung 3.28) ein spezifischer Spektrenverlauf im UV-Bereich 250 bis 400 nm erkannt werden. Die spektrale Absorption der anderen Füllstoffe war zu ähnlich, um eine Unterscheidung zu ermöglichen. Dies zeigt, dass die Zuweisung einer spektralen Absorptionskurve im UV-Bereich zu einem Füllstoff zwar materialspezifisch ist, aber nicht jeder untersuchte Füllstoff anhand des UV-Spektrums zugeordnet werden kann.

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

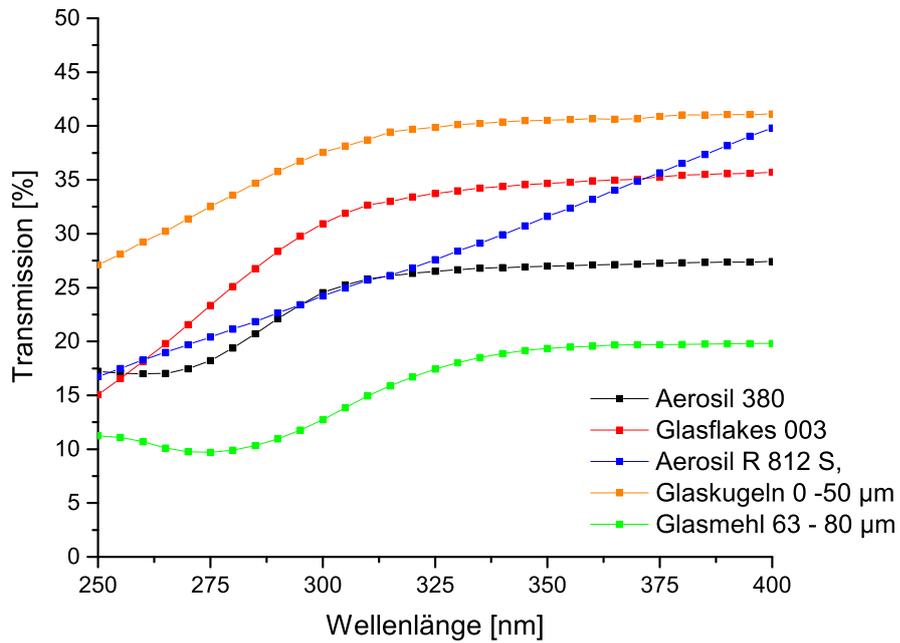


Abbildung 3.28: UV-VIS Messung von Micro- und Nano-Füllstoffen, nicht bewittert, Messung mit dem Gerät Lambda 900.

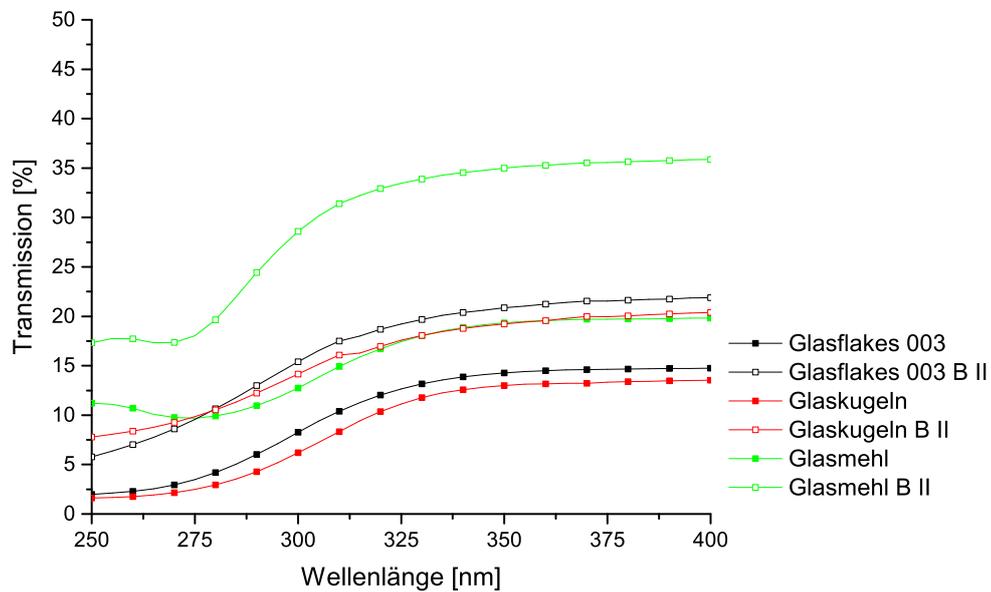


Abbildung 3.29: UV-VIS Messung der Micro-Füllstoffe, vor und nach der Bewitterung, Messung mit dem Gerät Lambda 900.

#### 3.3.2.2 Korngrößenanalyse

Einzelne Füllstoffe wurden hinsichtlich Korngröße, Kornform und Größenverteilung charakterisiert (Tabelle 3.5). Die Kenntnis der Kornfraktionen ist insbesondere bei Füllstoffen wie Glaskugeln

Tabelle 3.5: Korngrößenverteilung ausgewählter Füllstoffe.

Probenbezeichnung	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{95}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Glasflakes/Fu 03	15,27	<b>40,26</b>	106,53	197,27
Aerosil R 812S/Fu 07	0,18	<b>15,88</b>	61,39	85,19
Glaskugeln 0 - 50 $\mu\text{m}$ /Fu 10a	2,13	<b>17,94</b>	49,42	68,24
Microballoons Q21/Fu 08	34,39	<b>105,40</b>	165,93	197,99
Glasmehl, Bleikristall, 0 - 63 $\mu\text{m}$ /Fu 11a	10,10	<b>34,62</b>	72,362	91,80
Glasmehl, Bleikristall, 63 - 80 $\mu\text{m}$ /Fu 11b	57,83	<b>87,87</b>	132,40	154,91
Glasmehl, email-weiß, 0 - 63 $\mu\text{m}$ /Fu 12a	14,79	<b>44,11</b>	85,10	105,70
Glasmehl dunkelblau 0 - 63 $\mu\text{m}$ /Fa 10a	10,16	<b>40,57</b>	80,06	99,73
Glasmehl dunkelblau 63 - 80 $\mu\text{m}$ /Fa 10b	55,38	<b>84,40</b>	127,19	148,58

oder Glasmehl, die aufgrund der Materialdichte und Kornform zur Sedimentation neigen, für die Entwicklung eines geeigneten Dispergiervfahrens relevant.

Die Messungen ergaben bei den Glaskugeln eine vergleichsweise homogene Korngrößenverteilung, mit einem niedrigen Durchschnittswert ( $d_{50}$ ), der in der unteren Hälfte des vom Hersteller angegebenen Korngrößenbereichs liegt. Die Messergebnisse der Korngröße des Glasmehls Bleikristall (63 - 80  $\mu\text{m}$ ) zeigten bereits bei der durchschnittlichen Korngröße  $d_{50}$  mit 87,87  $\mu\text{m}$  einen Wert, der über dem vom Hersteller angegebenen Gesamtbereich liegt. Die Korngrößenmessung der Füllstoffe mit unregelmäßiger Kornform wie *Glasflakes* mit Plättchen-Struktur oder das agglomeriert vorliegende *Aerosil* erwies sich als besonders aufwändig. Die tatsächliche Korngröße der *Glasflakes* liegt vermutlich etwas unter der ermittelten Korngrößenangabe, da die Plättchen eine geringe Materialstärke aber eine große Oberfläche aufweisen und exakte Angaben erschweren. Auch in den Datenblättern des Herstellers findet sich nur ein ungefährender Größenbereich (88 % < 50  $\mu\text{m}$ ). Bei den *Aerosilen* wurde erwartungsgemäß eine starke Agglomeration festgestellt. Trotz längerer Ultraschallbehandlung (5 min) mit einem leistungsstarkem Laborgerät (es wurde ein Ultraschallgerät der Fa. Bandelin, Sonopuls HD 2200 mit max. 200W HF-Leistung verwendet) konnte eine vollständige Deagglomeration nicht erreicht werden, wie die Ergebnisse zeigen. Untersuchungen zur Dispergierung von Nanopartikeln ermitteln bei *Aerosilen* mittels Ultrazentrifugation mit 24 000 U/min Teilchengrößen von  $d_{90}$  < 100 nm (Mehnert 2008: 26). Die Beobachtungen der Korngrößenanalyse sind auch für die weitere Verwendung der Nanopartikel und dem zu entwickelnden Dispergiervorgang von Bedeutung. Sie weisen auf eine feste Agglomeration der Partikel hin, die sich auch durch Ultraschallbehandlung nicht vollständig aufbrechen lässt.

### 3.3.2.3 ESEM Untersuchungen

Anhand der ESEM-Aufnahmen konnten spezifische Besonderheiten der Morphologie gut dargestellt werden. So verdeutlicht die Aufnahme der *Glasflakes* mit Plättchen-Struktur (Abbildung 3.30 a)

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

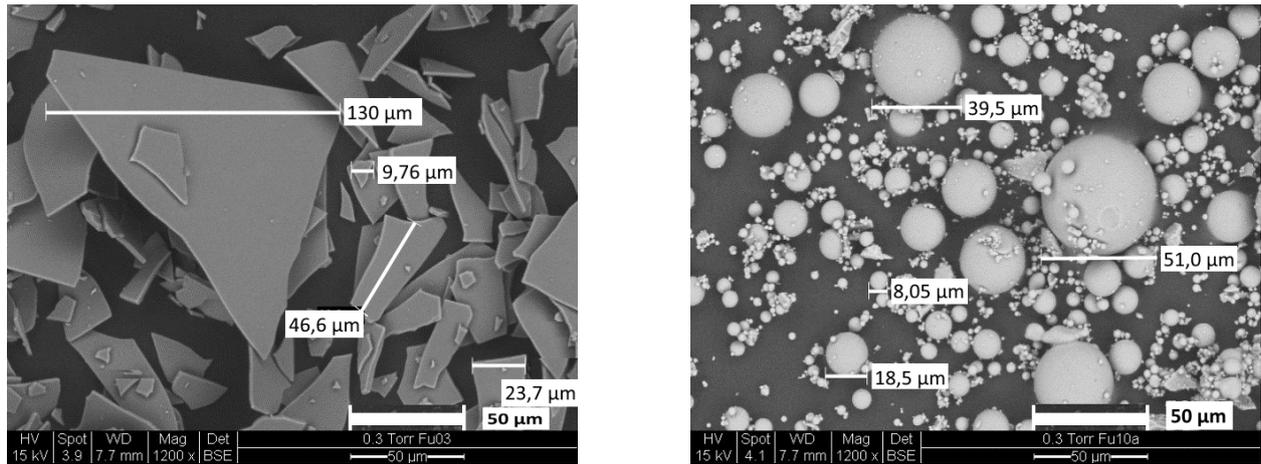


Abbildung 3.30: ESEM-Aufnahmen, links (a) *Glasflakes 003*, 1200x und rechts (b) Glaskugeln 0 - 50 µm, 1200x.

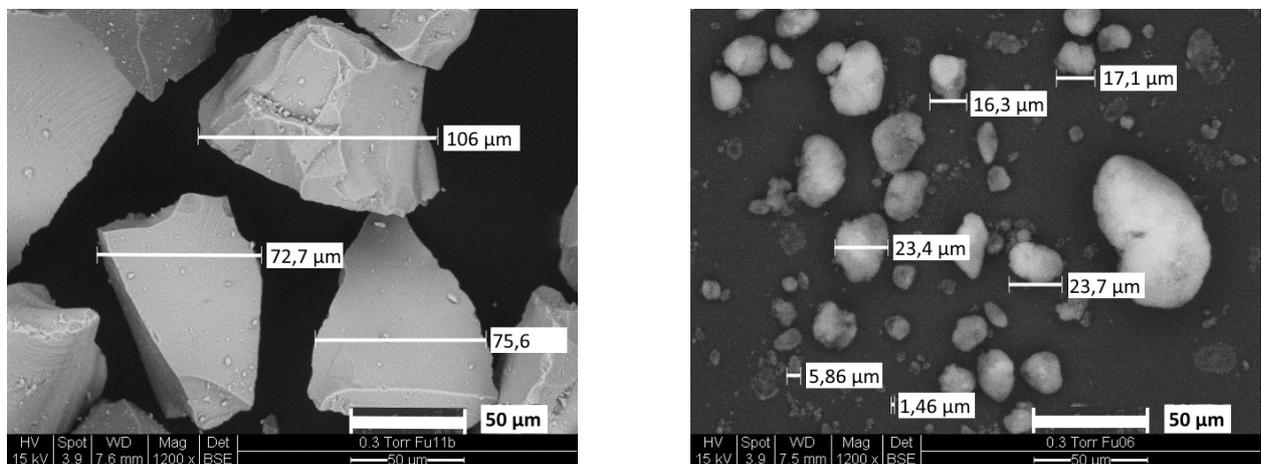


Abbildung 3.31: ESEM-Aufnahmen, links (a) Glasmehl, 63 - 80 µm, 1200x und rechts (b) *Aerosil 380*, 1200x.

die Schwierigkeit eine exakte Korngrößenangabe vorzunehmen. Die Partikel werden sich im Klebstoff voraussichtlich geschichtet anordnen. Die unterschiedlichen Partikelgrößen und die Form der Glaskugeln (Abbildung 3.30 b) weisen auf die Möglichkeit hin, einen hohen Füllgrad zu erzielen und die demgegenüber grobkörnig erscheinenden Glasmehl-Partikel (Abbildung 3.31 a) lassen eine erhöhte Sedimentationsgeschwindigkeit des Füllstoffes vermuten.

Die ESEM-Aufnahmen zeigen auch die Größenunterschiede zwischen Micro- und Nano-Partikeln. Bereits der Vergleich der Micro-Füllstoffe untereinander zeigt deutlich, dass zur homogenen Verteilung der Füllstoffe im Klebstoff unterschiedliche Anforderungen bestehen.

Bei den Nano-Füllstoffen liegen die Partikel der *Aerosil 380* und *R 812S* sowie von *Acematt HK 125* agglomeriert vor (Abbildung 3.31 b und 3.32 a und b), mit Größen zwischen 1 und 24 µm. Durch weitere Vergrößerung kann ein verbesserter Eindruck der Struktur erhalten werden. Aufnahmen mit höherer Auflösung zeigen die im Mikrometer-Bereich vorliegenden Agglomerate des *Aerosil R 812S* (Abbildung 3.33 a) mit etwas lockerer Verteilung, einzelne Aggregate sind erkennbar. Die dunklere Grau-Färbung, Zeichen einer geringeren Streuung, weist auf das Vorliegen einer dünneren Partikelschicht hin. Demgegenüber wirken die Agglomerate von *Acematt HK125*

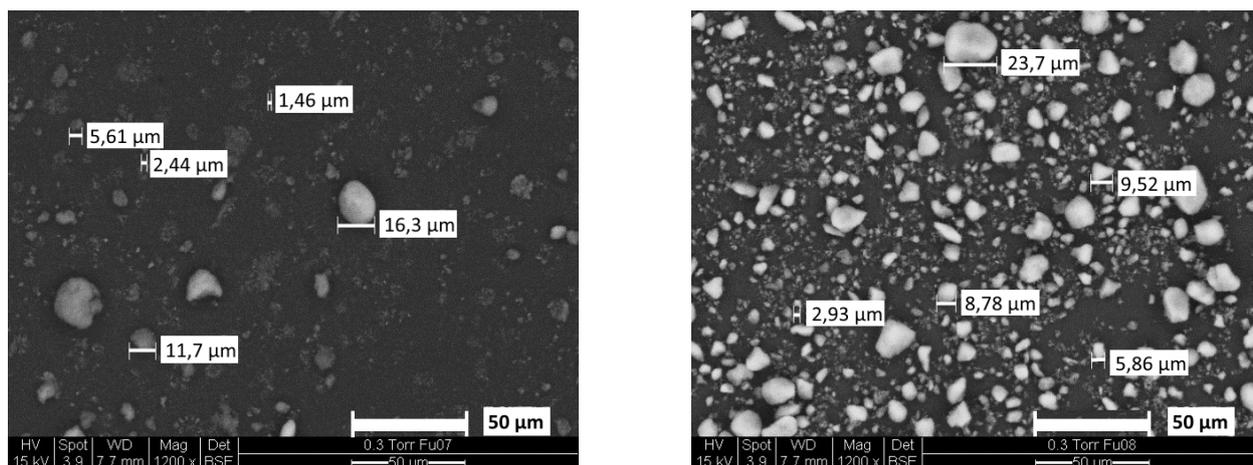


Abbildung 3.32: ESEM-Aufnahmen agglomerierter Nano-Partikel, links (a) *Aerosil R 812S*, 1200x und rechts (b) *Acematt HK125*, 1200x.

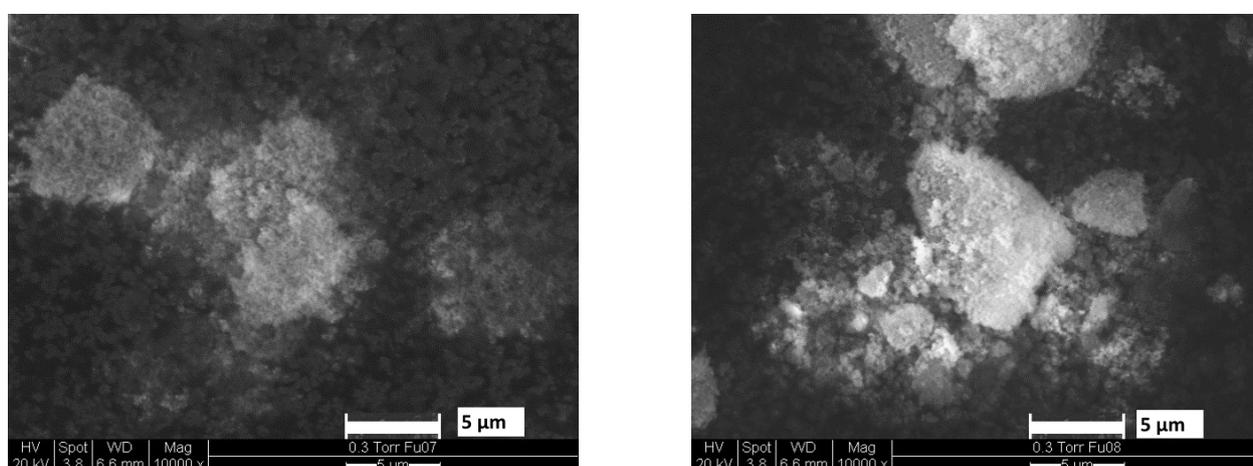


Abbildung 3.33: ESEM-Aufnahmen agglomerierter Nano-Partikel, links (a) *Aerosil R 812S*, 1200x und rechts (b) *Acematt HK125*, 1200x.

(Abbildung 3.33 b) fester mit dichterem Verteilung, worauf auch die hellere Einfärbung der Agglomerate (stärkere Streuung) hinweist, auch hier sind Aggregate sichtbar. Dies korrespondiert mit Angaben zur Schüttdichte, die bei *Aerosilen* wesentlich geringer ist als bei *Acematt* sowie mit Angaben aus der Literatur, demzufolge gefällte Kieselsäuren, wozu *Acematt* zählt, fester anhaftende Agglomerate aufweisen (Krause 2002).

### 3.4 Untersuchung der Farbmittel

Die Charakterisierung der Farbmittel erfolgte vorwiegend unter dem Aspekt der Verteilung der Farbmittel im Klebstoff. Im Weiteren wurde die Farbintensität beurteilt sowie mögliche Farbumschläge der Farbmittel durch die Kombination mit den Klebstoffen. Dazu wurden die Farbmittel vor und nach der Bewitterung mit B I und B IV mittels Farbmessung, Digitalmikroskop und Korngrößenanalyse charakterisiert.

Eine Übersicht der getesteten Materialien findet sich in Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Übersicht der getesteten Farbmittel.

<b>Organische Pigmente</b>	<b>Abkürzung</b>
Orasol blue 825	Fa 01
Araldite Farbpaste Blau	Fa 02
Zapon Spritfarbe Blau	Fa 03
Microlith blue 7080 A	Fa 04
Microlith blue 7080 K	Fa 05
Heliogen blue L7080	Fa 06
<b>Anorganische Pigmente</b>	
Sicopal blue 6210	Fa 07
Kobaltpigment	Fa 08
Glasmehl aus BAM Herstellung	Fa 09
Glasmehl der Firma Kremer	Fa 10a+b

### 3.4.1 Probenpräparation und Bewitterung

Da eine Bewitterung der reinen Farbmittel nicht praktikabel war, wurden zur Beurteilung der Lichtstabilität Aufstriche mit Gummi Arabicum auf weißem Karton angefertigt. Wie bereits bei der Untersuchung der Füllstoffe erwähnt, war auch die damit gleichzeitig vorgenommene Bewitterung des Gummi Arabicum nachteilig und muss bei der Beurteilung von Farbänderungen berücksichtigt werden. An den Farbmitteln wurden vor und nach der Bewitterung mit dem Bewitterungsprogramm B I und B IV (mit NO<sub>x</sub>-Belastung) Farbmessungen durchgeführt. Weitere Untersuchungen wie die Analyse der Korngröße und -form wurden an nicht bewitterten Farbmitteln durchgeführt.

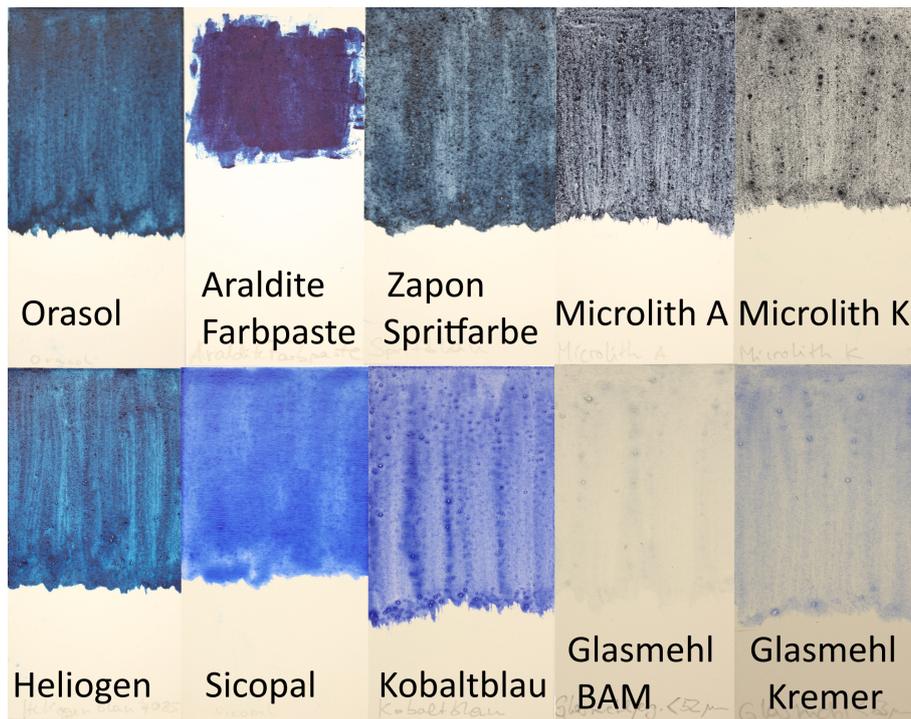
### 3.4.2 Spektrale und mikroskopische Tests

#### 3.4.2.1 Farbmetrische Bestimmung

Vor und nach den Bewitterungen B I und B IV erfolgten Farbmessungen an den mit Gummi Arabicum angefertigten Aufstrichen. Teilweise wurde das Probenmaterial durch die Feuchtigkeit während der Bewitterung geschädigt und die Messung war nur in Teilbereichen durchführbar (Abbildung 3.34).

Die leichte Vergilbung des Bindemittels (Gummi Arabicum) schränkt die Bewertung der Farbänderungen zusätzlich ein. Daher müssen die Ergebnisse zusammen mit dem visuellen Eindruck der Proben interpretiert werden.

Ein Vergleich der Farbspektren nicht bewitterter Proben zeigt bei einzelnen Farbmitteln ein ähnliches Spektrum (Abbildung 3.35). Dies konnte bei den Farbmitteln *Orasol* (Fa 01) und *Zapon Spritfarbe* (Fa 03) sowie bei *Sicopal* (Fa 07) und *Kobaltpigment* (Fa 08) festgestellt werden.



vor Bewitterung



nach Bewitterung

Abbildung 3.34: Aufstriche der Farbmittel vor (oben) und nach (unten) der Bewitterung, mit partiellem Farbverlust sowie Schädigung durch Feuchtigkeit bei der Bewitterung.

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

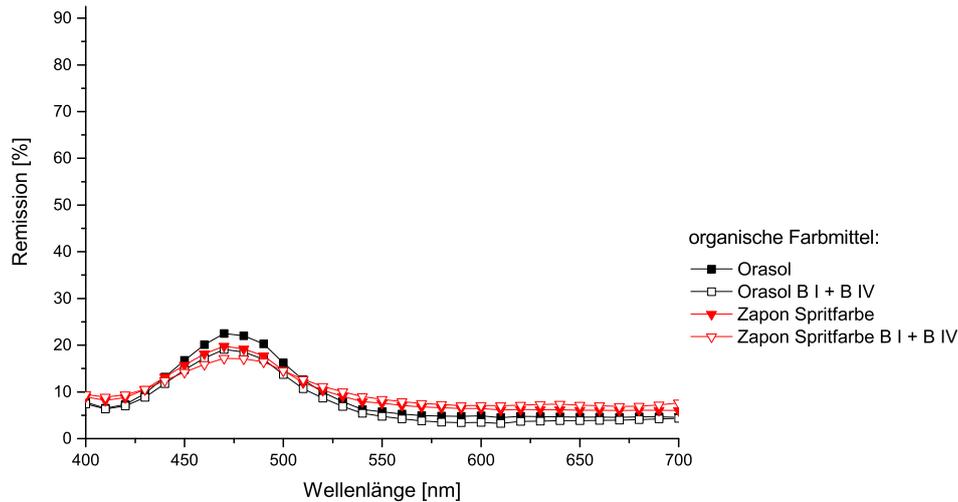


Abbildung 3.35: Vergleich der Spektren ähnlicher organischer Farbmittel, vor und nach der Bewitterung.

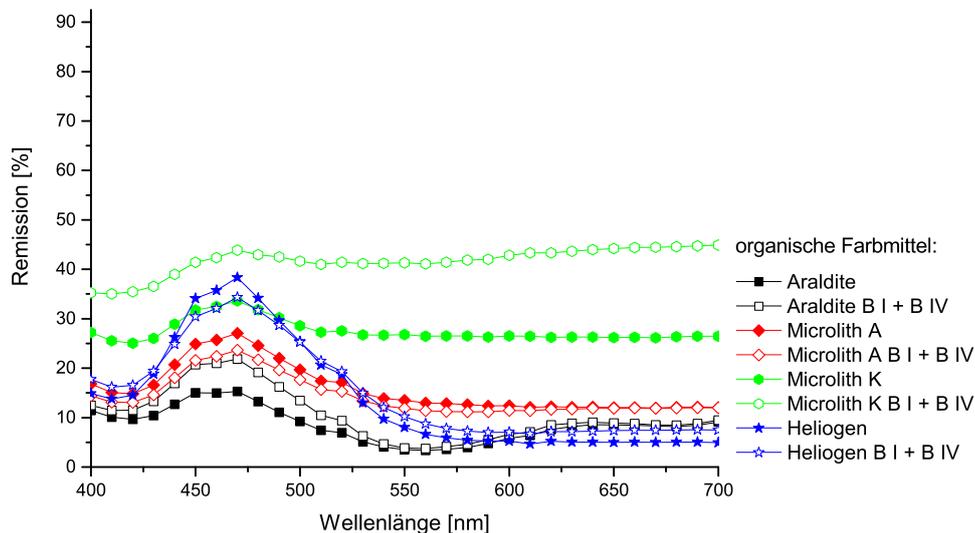


Abbildung 3.36: Spektren weiterer organischer Farbmittel vor und nach der Bewitterung, mit Ausbleichung bei Microlith K.

Auch die Spektren nach der Bewitterung zeigen Parallelen bei der spektralen Empfindlichkeit. Vorwiegend reduzierten sich die Remissionswerte durch die Bewitterung und zeigten eine nahezu parallele Verschiebung nach unten, worin sich eine Trübung bzw. Verdunkelung der Farbmittel ausdrückt. Deutliche Ausbleichungen konnten nur vereinzelt festgestellt werden. Inwieweit reduzierte Remissionswerte durch das Gummi Arabicum beeinflusst waren, konnte nicht festgestellt werden.

In Abbildung 3.35 bis 3.38 werden die Farbmessungen der organischen und anorganischen Farbmittel vor und nach den Bewitterungen B I und B IV dargestellt. Dabei zeigten die Farbspektren der organischen Farbmittel *Araldite* Farbpaste sowie *Microlith blue 7080 K* Ausbleichungseffekte, ablesbar an einem erhöhten Kurvenverlauf (Abbildung 3.36). Die erhöhten Werte bei *Microlith K* könnten auch mit der durch die Bewitterung entstandenen Auswaschung zusammen hängen. Die Spektren der organischen Pigmente *Orasol blue 825*, *Zapon Spritfarbe Blau*, *Microlith blue 7080 A* und *Heliogen blue* veränderten sich vergleichsweise gering durch die Bewitterung.

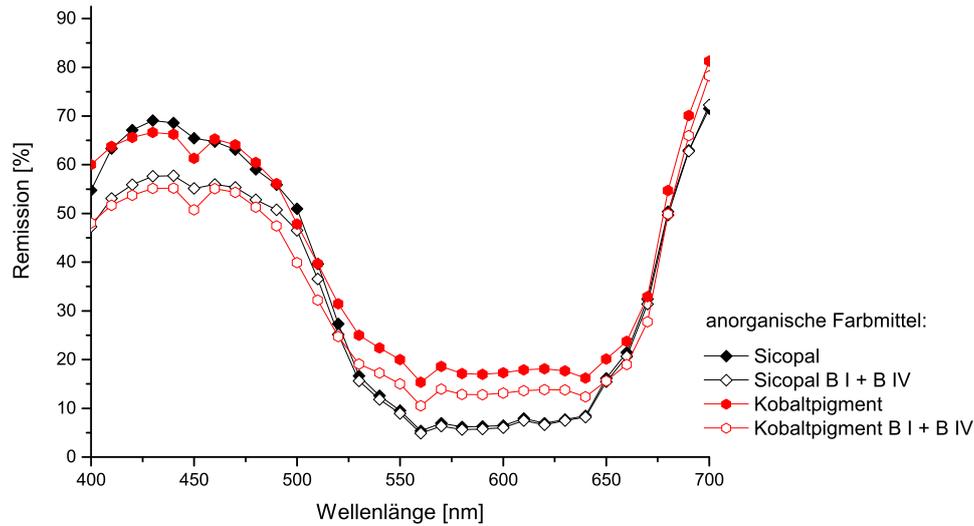


Abbildung 3.37: Farbspektren anorganischer Farbmittel vor und nach der Bewitterung.

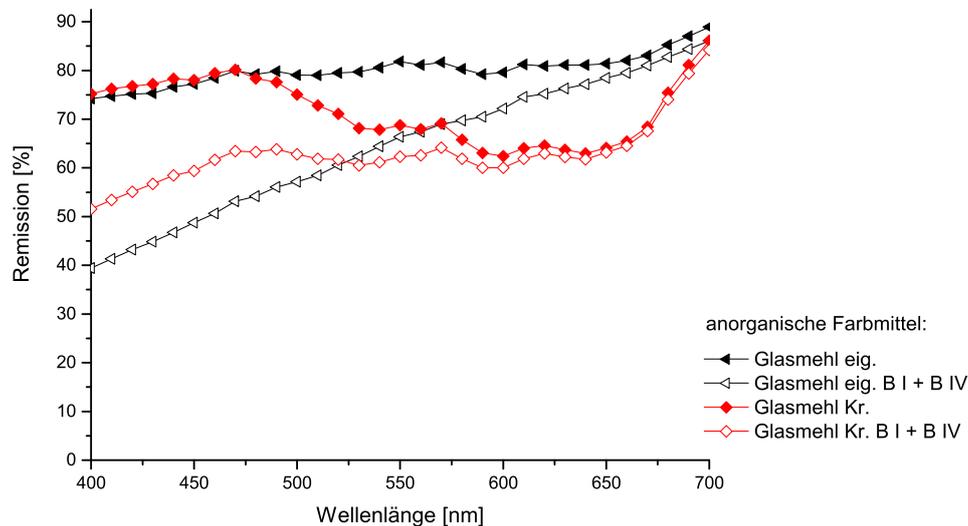


Abbildung 3.38: Farbspektren weiterer anorganischer Farbmittel vor und nach der Bewitterung.

Im Gegensatz dazu zeigten die anorganischen Farbmittel nach der Bewitterung reduzierte Remissionswerte (Abbildung 3.37 und 3.38), Ausdruck eingesetzter Verdunklung. Bei *Sicopal* und *Kobaltpigment* war eine vergleichsweise geringe Kurvenverschiebung bemerkbar, bei den Glasmehlen konnte jedoch im Bereich von 400 - 550 nm ein starker Kurvenabfall festgestellt werden, worin sich eine deutliche Vergilbung ausdrückt. Grund sind vermutlich die nicht ausreichend lichtechten farbgebenden Anteile im Glasmehl<sup>37</sup>. Unabhängig von einer möglichen Farbänderung des Gummi Arabicums bestätigte auch der visuelle Eindruck diese Ergebnisse.

In Tabelle 3.7 sind die Farbdifferenzen der untersuchten Farbmittel aufgeführt. Die Messwerte wurden durch automatische Mittelwertbildung aus drei verschiedenen Messpunkten gebildet, Abweichungen oder Messfehler konnten vom Spektrometer nicht erfasst werden. Die Darstellung der Farbdifferenzen nach beiden Bewitterungen (nach B I und B IV) ermöglicht einen Eindruck der Gesamtveränderung. Ein komplexeres Bild erhält man bei der Betrachtung der Farbdifferenzen

<sup>37</sup>Bei beiden Glasmehlen wurde Kobaltoxid als farbgebende Komponente genutzt.

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

nach den einzelnen Bewitterungen B I und B IV, Änderungen beispielsweise bei der Helligkeit ( $\Delta L^*$ ) können damit einzelnen Bewitterungen zugeordnet werden.

Anders als bei den Klebstoffen bewirkte die Bewitterung mit Schadgasen bei einzelnen Farbmitteln eine Änderung der Farbwerte, mit einer deutlichen Veränderung der Helligkeitswerte. Farbmittel, die empfindlich auf Schadgase reagierten waren *Orasol*, *Microlith A* und *K*, *Heliogen* und *Kobaltpigment*, bei diesen waren Ausbleichungen sowie Verdunklungseffekte feststellbar. Eine Zuordnung, ob Schädigungen durch Schadgase bzw. UV-Strahlung vorwiegend bei organischen oder anorganischen Farbmitteln auftraten, war anhand der Messungen nicht möglich.

Tabelle 3.7: Farbdifferenzen durch die Bewitterung bei den Farbmitteln mit  $\Delta E^*_{ab}$  für den gesamt Farbabstand.

<b>Organische Farbmittel</b>	<b>Bewitterung</b>	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*_{ab}$
Orasol/Fa 01	Nach B I/UV	0,64	-1,22	1,54	2,07
	Nach B IV/Schadgase	-3,73	1,16	-1,97	4,37
	Nach B I und B IV	-3,09	-0,06	-0,43	<b>3,12</b>
Araldite Farbpaste/Fa 02	Nach B I/UV	4,18	-1,75	-3,91	5,99
	Nach B IV/Schadgase	-0,52	-0,74	-0,91	1,28
	Nach B I und B IV	3,66	-2,49	-4,82	<b>6,54</b>
Zapon Spritfarbe/Fa 03	Nach B I/UV	0,42	-1,66	7,06	7,26
	Nach B IV/Schadgase	0,56	1,44	-2,46	2,90
	Nach B I und B IV	0,98	-0,22	4,60	<b>4,71</b>
Microlith A/Fa 04	Nach B I/UV	1,32	-0,26	1,90	2,33
	Nach B IV/Schadgase	-3,53	0,98	-0,40	3,69
	Nach B I und B IV	-2,21	0,72	1,50	<b>2,77</b>
Microlith K/Fa 05	Nach B I/UV	3,69	0,21	2,12	4,26
	Nach B IV/Schadgase	7,85	0,67	3,94	8,81
	Nach B I und B IV	11,54	0,88	6,06	<b>13,06</b>
Heliogen /Fa 06	Nach B I/UV	-2,06	-0,95	3,58	4,24
	Nach B IV/Schadgase	4,01	1,48	2,72	5,07
	Nach B I und B IV	1,95	0,53	6,30	<b>6,62</b>
<b>Anorganische Farbmittel</b>					
Sicopal/Fa 07	Nach B I/UV	-0,30	-3,10	5,12	5,99
	Nach B IV/Schadgase	-1,76	0,13	0,06	1,77
	Nach B I und B IV	-2,06	-2,97	5,18	<b>6,32</b>
Kobaltpigment/Fa 08	Nach B I/UV	-0,39	-0,63	2,40	2,51
	Nach B IV/Schadgase	-5,30	0,99	-2,16	2,51
	Nach B I und B IV	-5,69	0,36	0,24	<b>5,71</b>
Glasmehl BAM Herstellung/Fa 09	Nach B I UV	-7,35	1,75	10,27	12,75
	Nach B IV/Schadgase	0,23	1,85	3,28	3,77
	Nach B I und B IV	-7,12	3,60	13,55	<b>15,72</b>
Glasmehl Firma Kremer/Fa 10b	Nach B I/UV	-1,03	0,19	5,35	5,45
	Nach B IV/Schadgase	-2,54	0,72	4,18	4,94
	Nach B I und B IV	-3,75	0,91	9,52	<b>10,22</b>

#### 3.4.2.2 Digital-Mikroskopie

Die Untersuchung der Farbmittel mit dem Keyence Digitalmikroskop ermöglichte einen visuellen Eindruck von Kornform und -größe mit einer bis zu 1000fachen Vergrößerung (Abbildung 3.39). Dazu wurden die mit Gummi-Arabicum angefertigten Aufstriche vor der Bewitterung verwendet. Sichtbar sind die grobkörnigen Partikel von *Microlith A* und *K*, im Gegensatz dazu die sehr feinkörnigen Aufstriche von *Araldite* Farbpaste, *Sicopal* und *Kobaltpigment*, mit kaum erkennbarer Kornform.

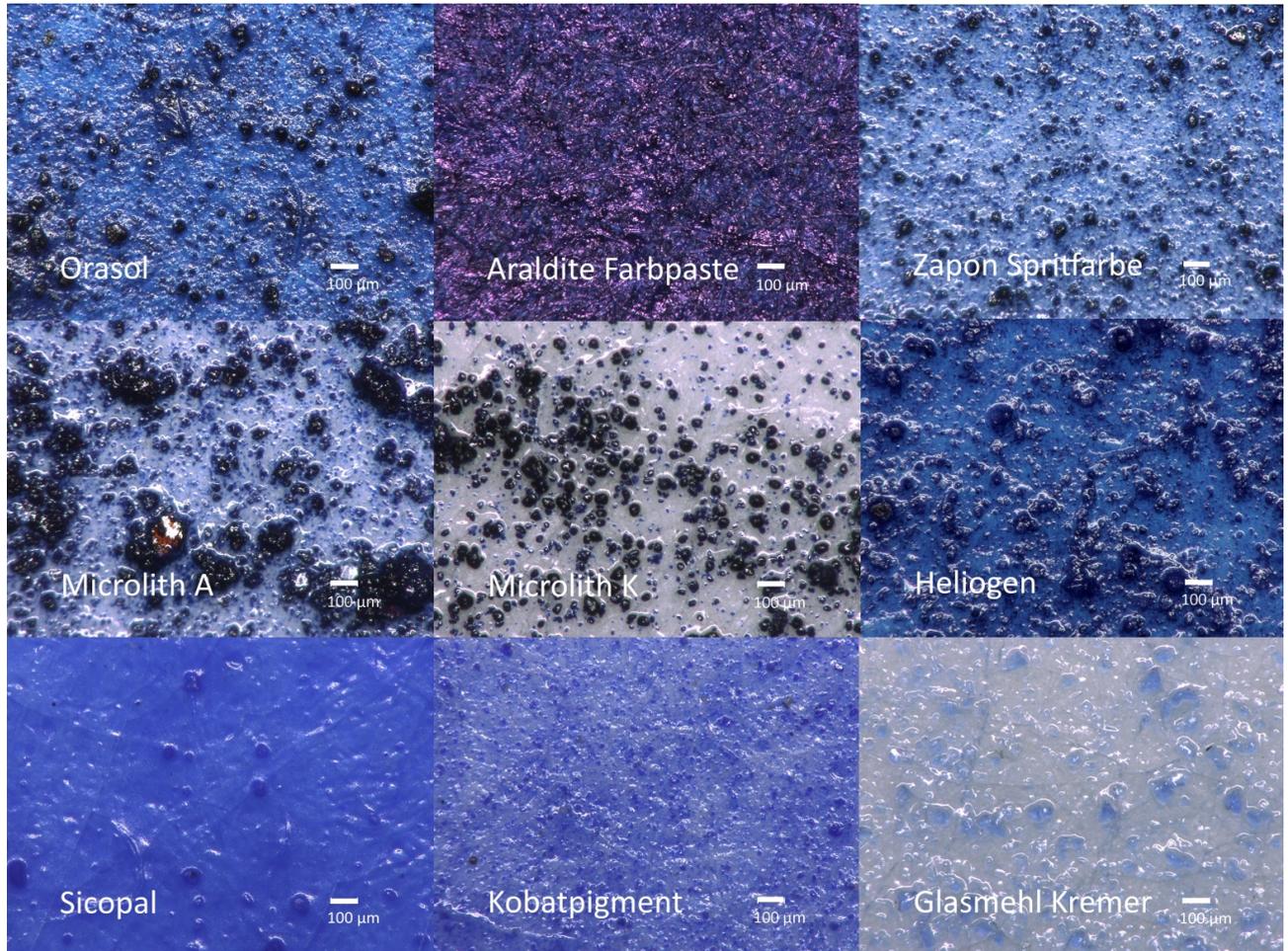


Abbildung 3.39: Zusammenstellung der Farbmittel zum Vergleich der Pigmentkörnigkeit, ohne Bewitterung, Maßbalken 100 µm.

#### 3.4.2.3 Korngrößenmessung

Die Messungen der  $d_{50}$ - und  $d_{90}$ -Werte (Tabelle 3.8) lassen bei einzelnen Farbmitteln eine breite Kornverteilung erkennen, wie bereits in den Mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 3.39 gezeigt wird.

Insbesondere beide *Microlith* Pigmente wiesen eine breite Korngrößenstreuung auf, die für eine Feinverteilung im Klebstoff ungünstig ist. Ähnlich verhält es sich bei *Zapon Spritfarbe*, mit Korngrößen von 4 bis 304 µm. Bei Testklebungen wurde der Einfluss der Korngröße auf Homogenität und Dispergierbarkeit deutlich. Je kleiner die Korngröße desto besser die Dispergierbarkeit und desto homogener die Verteilung im Klebstoff. Unter diesem Gesichtspunkt eignen sich die Farbmittel

Tabelle 3.8: Korngrößenverteilung ausgewählter Farbmittel, von der Farbpaste (*Araldite*) konnte keine Korngrößenanalyse durchgeführt werden.

Probenbezeichnung	d <sub>10</sub> [µm]	d <sub>50</sub> [µm]	d <sub>90</sub> [µm]	d <sub>97</sub> [µm]
Orasol blue /Fa 01	1,42	<b>6,57</b>	25,49	93,08
Zapon Spritfarbe/Fa 03	4,48	<b>30,68</b>	203,21	304,83
Microlith blue A/Fa 04	11,49	<b>76,57</b>	435,99	622,61
Microlith blue K/Fa 05	19,51	<b>58,59</b>	610,28	753,84
Heliogen blue/Fa 06	1,89	<b>8,56</b>	53,52	163,35
Sicopal blue/Fa 07	0,96	<b>4,76</b>	16,48	30,01
Kobaltpigment /Fa 08	1,02	<b>11,82</b>	29,43	47,89
Glasmehl Kremer/Fa 10a	3,34	<b>25,49</b>	68,07	89,40

*Orasol*, *Heliogen*, *Sicopal* und *Kobaltpigment* besonders. Gleichfalls muss der Einfluss von Kornform und Korngröße auf die Lichtbrechung und die Farbintensität bei der Auswahl berücksichtigt werden. Vorversuche ergaben eine zunehmende Farbintensität mit zunehmender Korngröße, wobei eine stärkere Farbdichte zu einer Reduzierung der Transparenz führt. Je höher konzentriert ein Farbmittel in einem transparenten Klebstoff vorliegt, desto mehr Licht wird absorbiert und desto mehr reduziert sich die Transparenz. Dies führt zu einer Abwägung zwischen einer intensiven Färbung der Komposite einerseits und einer homogenen Verteilung mit ausreichender Transparenz andererseits.

#### 3.4.2.4 ESEM Untersuchungen

Anhand von ESEM-Aufnahmen konnte eine differenziertere Beurteilung von Kornform und -größe erfolgen. Dabei zeigten die Farbmittel *Orasol* und *Zapon Spritfarbe* eine ähnliche Kornstruktur und Größenverteilung (Abbildung 3.40), mit einzelnen großen, aber überwiegend kleineren Partikeln. Dies entspricht dem nahezu übereinstimmenden Farbspektrum bei der Farbmessung. Auch bei den beiden *Microlith*-Typen *A* und *K* konnte eine ähnliche Kornstruktur festgestellt werden mit vergleichbaren Partikelgrößen (Abbildung 3.41), dies findet sich in den Ergebnissen der Korngrößenanalyse wieder. Die porösere Oberfläche der *Microlith A*-Partikel verursacht allerdings eine veränderte Farbwirkung aufgrund unterschiedlicher Streueffekte, wie auch die Ergebnisse der Farbmessung zeigten. *Heliogen blue* liegt vorwiegend in einer kleinen Korngröße vor, die Überprüfung am ESEM ergaben Werte von ca. 2 µm bis ca. 12 µm (Abbildung 3.42 a), ähnliche Ergebnisse zeigte die Korngrößenanalyse mit d<sub>50</sub>-Werten von 8,56 µm. Mit Hilfe der ESEM Aufnahmen konnten die in feiner nadelförmiger Struktur vorliegenden Farbkristalle von *Sicopal* erfasst werden (Abbildung 3.42 b), *Kobaltpigment* liegt ebenfalls nadelförmig vor, allerdings etwas grobkörniger (Abbildung 3.43 a). Die Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der Korngrößenanalyse überein und die Spektren der Farbmessung zeigten fast identische Verlaufskurven der beiden Farb-

### 3 Prüfung der Einzelkomponenten

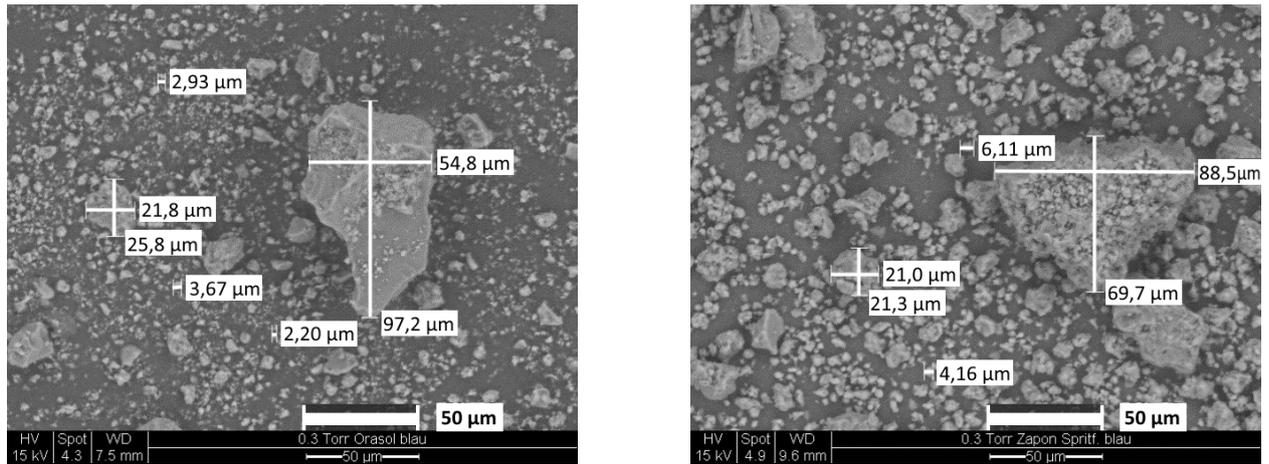


Abbildung 3.40: ESEM Aufnahmen der Farbmittel, Maßbalken 50 µm, links (a) *Orasol blue* und rechts (b) *Zapon Spritfarbe*.

mittel (Abbildung 3.37). Demgegenüber ist die Struktur von Glasmehl (Abbildung 3.43 b) deutlich gröber, wenn auch mit einzelnen kleineren Partikeln. Glasmehl wird in der Regel als Farbmittel und Füllstoff zugleich genutzt.

Die ESEM-Aufnahmen ermöglichten einen Vergleich der Ergebnisse aus Farbmessung und Korngrößenanalyse und der bereits in Abschnitt 2.7 festgestellte Zusammenhang zwischen Kornform und -größe und der Farbwirkung und Transparenz konnte nachvollziehbar demonstriert werden.

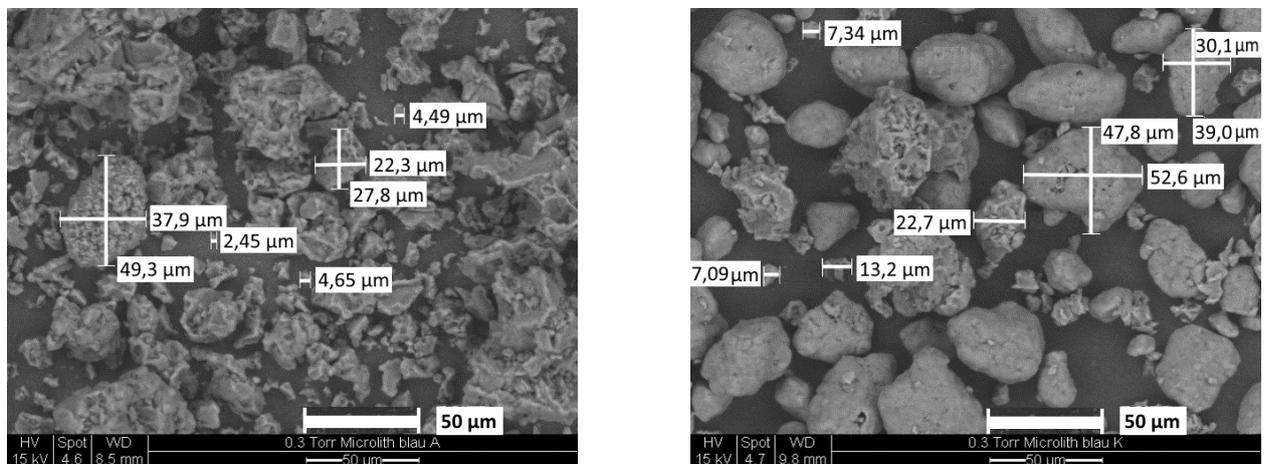


Abbildung 3.41: ESEM Aufnahmen der Farbmittel, Maßbalken: 50 µm, links (a) *Microlith blue A* und rechts (b) *Microlith blue K*.

### 3.4 Untersuchung der Farbmittel

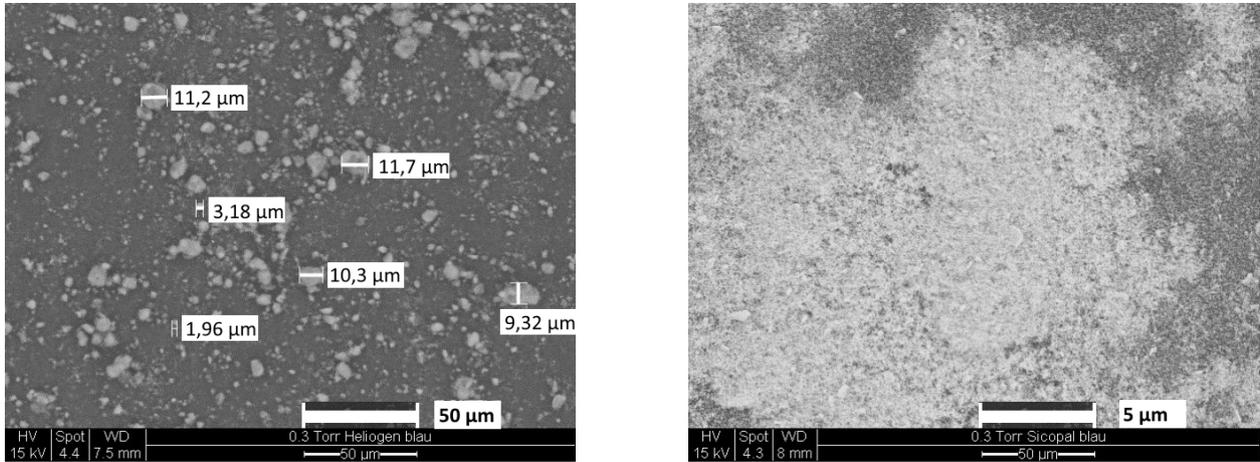


Abbildung 3.42: ESEM Aufnahmen der Farbmittel, Maßbalken: 50  $\mu\text{m}$ , links (a) *Heliogen blue* und rechts (b) *Sicopal blue*.

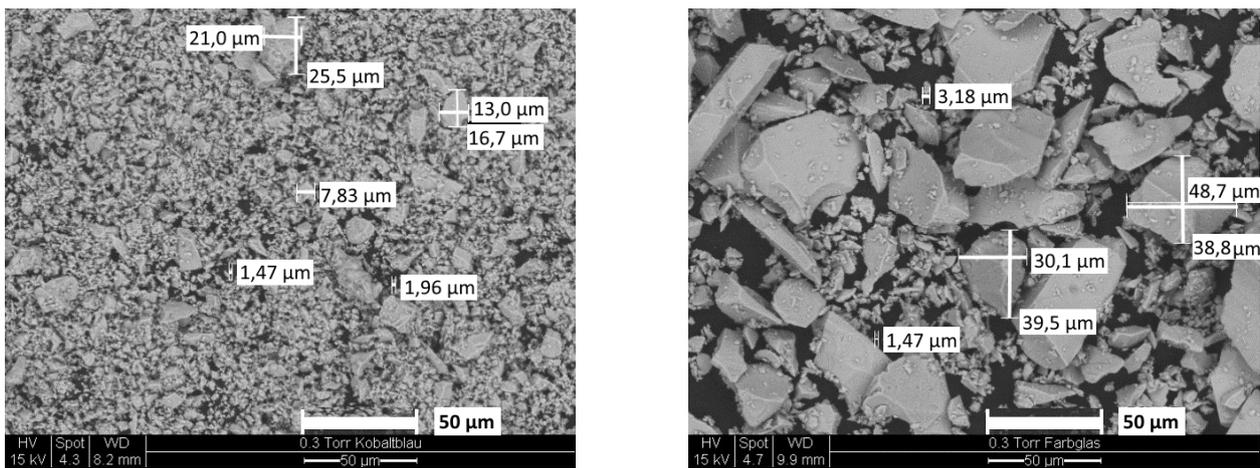


Abbildung 3.43: ESEM Aufnahmen der Farbmittel, Maßbalken: 50  $\mu\text{m}$ , links (a) *Kobaltpigment* und rechts (b) *Glasmehl blau*.

### 3.5 Auswertung und Auswahl der Einzelmaterialien

Anhand der Messergebnisse erfolgte eine Reduzierung der Materialien. Von den vier Epoxidharzen wurden die beiden Klebstoffe *EPO TEK 301-2* und *Fynebond* wegen starker farblicher Veränderungen nach der Bewitterung, nicht weiter eingesetzt. Von den drei getesteten UV-Klebstoffen zeigte der Klebstoff *Delo 4468* bei den Biegetests eine sehr hohe Haftung, die zu Sekundärbrüchen im Glas führte. Zudem vergilbte *Delo 4468* sowie *Vitralit UV 7256* etwas stärker als *Delo GB 368*. Aus diesem Grund sowie um die Auswahl zu reduzieren, wurden beide UV-Klebstoffe für weitere Versuche nicht weiter verwendet. Auch die Silikonklebstoffe wurden reduziert, da sie wegen ihrer hohen Viskosität nur bedingt zur weiteren Kombination mit Füllstoffen geeignet sind. Daher wurden die Silikone *ACC* und *Elastosil N* aufgrund ihrer etwas milchigen Beschaffenheit und der kurzen Verarbeitungszeit von 5 - 10 min nicht weiter eingesetzt. Die Klebstoffe *Paraloid B72* und *Aquazol* zeigten im Klimaschrank bei Bewitterungsszenarien, die den zu erwartenden Belastungen im Außenbereich entsprechen, so schlechte Ergebnisse, dass sie nicht weiter getestet wurden. Für die weiteren Versuche wurden folglich die beiden Epoxidharze *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1*, der UV-Klebstoff *Delo GB 368*, der Silikonklebstoff *CAF 3* und der Hybridklebstoff *SLM 447503* ausgewählt.

Bereits beim Auftrag der Füllstoffe zeigte sich, dass die Phenolharzkugeln aufgrund ihrer braunen Eigenfarbe zur Klebung transparenter Gläser ungeeignet sind. Auch Baumwollflocken wurden aufgrund ihrer starken Struktur und organischen Zusammensetzung nicht weiter verwendet. Ebenso ungeeignet erwiesen sich *Microballons Q21*, da die Hohlkörper aufschwimmen und sich als opaker Film an der Oberfläche ansammeln. Als Micro-Füllstoffe wurden *Glasflakes 003* und Glaskugeln 0 - 50 µm ausgewählt sowie auf Grund der bereits vorhandenen Erfahrungen mit Glasmehl als Füllstoff (Raedel et al. 2009) ein transparentes Glasmehl. Vorversuche mit den *Aerosilen 380* und *R 812S* zeigten vielversprechende Ergebnisse, sie wurden zusammen mit den *Aerosilen 200, 300, R 805* und *R 972* sowie mit *Acematt HK 125* als gefällte Kieselsäure weiter untersucht.

Bei den Farbmitteln zeigte *Microolith K* und im Labor der BAM hergestelltes Glasmehl eine deutliche Ausbleichung nach den Bewitterungen, dazu erwiesen sich *Microolith A* und *Microolith K* als sehr grobkörnig. Diese drei Farbmittel wurden nicht weiter verwendet. Für weitere Tests wurden die Farbmittel *Orasol 825*, *Araldite* Farbpaste, *Zapon Spritfarbe*, *Heliogen blue L7080*, *Kobaltpigment* und blaues Glaspulver von Kremer mit der Korngröße 63 - 80 µm ausgewählt. Beim Glasmehl wurde diese Korngröße ausgewählt, um es u.U. gleichzeitig als Farbmittel und Füllstoff einsetzen zu können.

## 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

## 4.1 Entwicklung der Komposite Klebstoff und Füllstoff

Die Herstellung von Kompositen aus Klebstoff und Füllstoff stellt den Kern des experimentellen Abschnitts dar. Die Kombination mit Füllstoffen hat das Ziel, Eigenschaften der Klebstoffe zu beeinflussen und insbesondere die Temperatur- und UV-Beständigkeit zu verbessern. Erste Versuche zur Entwicklung eines an die Füllstoffe angepassten Dispergier- und Mischverfahrens erfolgten mit dem Klebstoff *Araldite 2020/EA2* und den in Tabelle 4.1 aufgeführten Füllstoffen.

Tabelle 4.1: Übersicht der getesteten Micro- und Nano-Füllstoffe, mit Abkürzung und Bezeichnung der Kombination (K).

<b>Anorganische Füllstoffe</b>			
<b>Micro-Füllstoffe</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Nano-Füllstoffe</b>	<b>Abkürzung</b>
Glasflakes 003	Fu 03/K1	Aerosil 300, pyrogene Kieselsäure	Fu 01
Glaskugeln 0 - 50 $\mu\text{m}$	Fu 10a/K3	Aerosil 380, pyrogene Kieselsäure	Fu 02/K6
Glaskugeln 40 - 70 $\mu\text{m}$	Fu 10b/K4	Aerosil 200, pyrogene Kieselsäure	Fu 04/K2
Glasmehl, transp., strass, 63 - 80 $\mu\text{m}$	Fu 11b/K5	Aerosil R 812S, pyrogene Kieselsäure	Fu 07/K2a
		Acematt HK125, amorphe Kieselsäure	Fu 08/K7

### 4.1.1 Probenherstellung und Dispergierversuche

Die getesteten Klebstoff-Füllstoff-Komposite wurden als runde, flächige Proben ( $\varnothing$  30 mm, Prüfkörperdicke 3 mm) oder als Quader (Kantenlänge 20 x 10 x 7 mm) hergestellt, um die Verteilung der Füllstoffe im Klebmedium mit Sedimentationen etc. zu beobachten. Zur Reduzierung der Einflussfaktoren erfolgten die Versuche mit Füllstoffen und Farbstoffen zunächst mit dem Epoxidklebstoff *Araldite 2020* als Testklebstoff. Damit wird ein häufig in der Restaurierung von Glasmalereien genutzter Glasklebstoff verwendet, der bei den Tests der Einzelmaterialien (siehe Abschnitt 3.2) neben *Hxtal NYL-1* die besten Ergebnisse zeigte. Er ist kostengünstig und unkompliziert in der Anwendung, mit einer ausreichend schnellen Abbindezeit. Dennoch ergeben sich beim Mischvorgang eine Vielzahl veränderlicher Parameter. Zu den getesteten Variationen bei der Einmischung geben die folgenden Stichpunkte einen Überblick:

- manuelles Einrühren
- heizbarer Magnetprüfer mit Micro-Rührmagneten
- Rüttler
- Vakuumkammer
- Variation der Füllstoff-Anteile (1 - 15 %)

- Einsatz von Hilfsmitteln wie Dispergiermittel, Entschäumer und Entlüfter
- Kombination verschiedener Hilfsmittel

Farb- und UV-VIS-Messungen ermöglichten keine aussagekräftige Bewertung der Lufteinschlüsse oder der Verteilung der Füllstoffe im Klebmedium. Die Auswertung der Testreihen wurde daher mit Hilfe des Mikroskops vorgenommen. Die Beurteilung der mikroskopischen Untersuchungen erfolgte visuell und wurde tabellarisch erfasst, wie beispielhaft in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Proben wurden unter den Aspekten „Transparenz“, „Blasenfreiheit“ und „Verteilung“ der Füllstoffe im Klebmedium mit den Kategorien *+ / gut*, *0 / mittel*, *- / schlecht* bewertet.

#### 4.1.1.1 Testreihe mit Micro-Füllstoffen

**Ermittlung des Füllstoffanteils** Die getesteten Massenanteile der Füllstoffe lagen zwischen 1 % und 15 %<sup>38</sup>. Grundsätzlich reduzierten alle getesteten Füllstoffe die Transparenz der Klebstoffe deutlich und erhöhten die Viskosität. Anteile von 5 % bei den Micro-Füllstoffen zeigten die besten Ergebnisse hinsichtlich der Transparenz der Probe (T), geringer Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen (B) und guter Verteilung der Füllstoffe im Klebstoff (V) bei gleichzeitiger Erhöhung der Viskosität.

Tabelle 4.2: Auswertung *Araldite 2020* mit Micro-Füllstoffen.

Micro-Füllstoffe	5%			10%			15%		
	T	B	V	T	B	V	T	B	V
Glasflakes 003/Fu 03	+ / 0	0	0 / -	0	-	-	-	-	-
mit Vakuum	+	+ / 0	0	0 / -	0	0	-	0	-
Glaskugeln 0 - 50 µm/Fu 10a	0	+ / 0	-	0	-	-	-	0 / -	-
mit Vakuum	+	+	0	0	+ / 0	+ / 0	-	0 / -	-
Glaskugeln 40 - 70 µm/Fu 10b	0	+ / 0	0 / -	0	+	-	-	+	-
Glasmehl 63 - 80 µm/Fu 11b	0	+ / 0	0 / -	0	+	-	-	+	-

**Auswertung:**

Transparenz = T, Blasenfreiheit = B,  
 Verteilung im Klebstoff = V  
 + = gut, 0 = mittel, - = schlecht

Die Bewertung in Tabelle 4.2 zeigt bei den Micro-Füllstoffen eine sinkende Transparenz mit zunehmendem Füllstoffanteil, Variationen des Mischverfahrens beeinflussten das Ergebnis nicht. Ein Sedimentieren der Micro-Füllstoffe wurde bereits bei der Probenfertigung insbesondere bei Proben mit Dicken von 7 mm deutlich. Unabhängig vom getesteten Füllstoff war der obere Probenbereich nahezu transparent, während sich die Füllstoffe im unteren Bereich ansammelten, wie am Beispiel von *Glasflakes* und Glaskugeln in Abbildung 4.1 gezeigt wird. Die sedimentierte Schicht variierte in der Dicke entsprechend dem zugegebenen Füllstoffanteil. Ein Erwärmen des Klebstoffes, um den Abbindevorgang zu beschleunigen und das Absinken der Füllstoffe durch Erhöhung der Viskosität

<sup>38</sup>Alle % Angaben im Text beziehen sich auf den Massenanteil w in %.

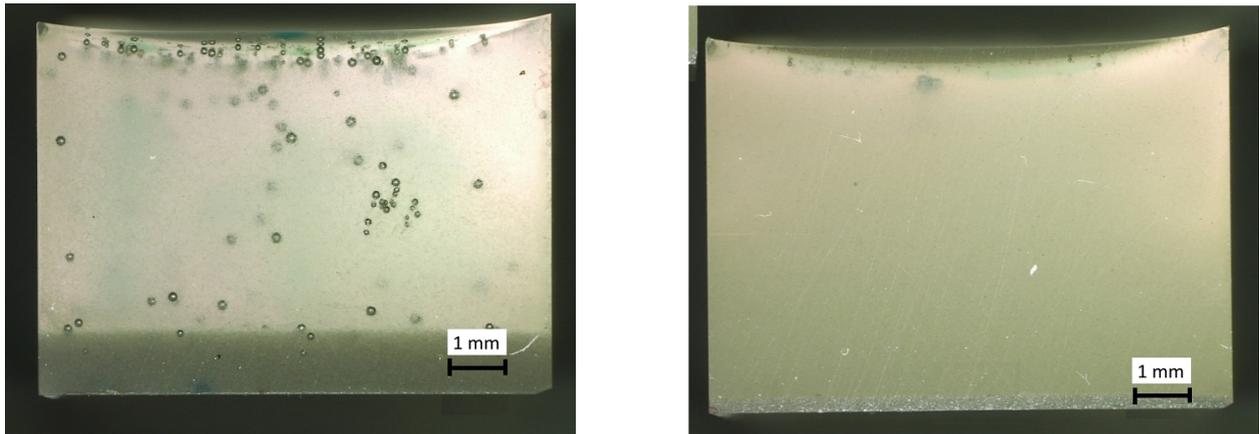


Abbildung 4.1: Mikroskop-Aufnahme, Proben mit *Araldite 2020* und 5 % Micro-Füllstoffen, links (a) *Glasflakes* mit Blasen bzw. Lufteinschlüssen und rechts (b) Glaskugeln, Sedimentation bei beiden Füllstoffen im Probenkörper.

zu behindern, erzielte keine Verbesserung<sup>39</sup>. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Sedimentationsgeschwindigkeit beobachtet werden, eine Gesetzmäßigkeit, die bereits von Stokes 1845 im Stokes'schen Gesetz<sup>40</sup> festgehalten wurde. Ebenso konnte ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Lufteinschlüssen und der Kornform der Füllstoffe festgestellt werden. Bei Micro-Füllstoffen zeigten runde Glaskugeln (Abbildung 4.1b) sowie Glasmehl eine geringere Tendenz zu Lufteinschlüssen als *Glasflakes* mit Plättchen-Struktur (Abbildung 4.1a). Grund ist vermutlich die vorwiegend horizontal ausgerichtete Struktur der *Glasflakes*, die bei der Benetzung ein Entweichen der an den Partikeln anhaftenden Luft erschwerte. Der Einsatz der Vakuumkammer verbesserte die Ergebnisse hinsichtlich der Entfernung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen und damit die Transparenz, bewirkte aber keine homogenere Füllstoff-Verteilung in den Kompositen.

Auf Grund der Beobachtungen und der Auswertung wurden für weitere Testreihen bevorzugt Glaskugeln der Größe 0 - 50  $\mu\text{m}$  ausgewählt. Ebenso wurden *Glasflakes 003* gewählt, um eine zusätzlich Kornform zu testen. Durch ihre Plättchen-Form, vergleichbar mit Schichtsilikaten, eignen sich *Glasflakes* gut zur gezielten, horizontalen Ausrichtung. Daher werden sie auch bei Beschichtungen als Diffusions- und Dampfsperre eingesetzt, um beispielsweise eine Dichtigkeit der Oberflächen gegen Flüssigkeiten und Gase zu erreichen (Anton et al.).

**Einsatz von Dispergiermitteln** Die Verteilung der Füllstoffe im Klebmedium konnte nicht optimal gelöst werden, daher erfolgten weitere Testreihen mit der Zugabe von Dispergiermitteln verschiedener Hersteller. Neben der Prüfung der grundsätzlichen Eignung der Dispergiermittel wurden die Kombination von mehreren Dispergiermitteln sowie verschiedene Abfolgen bei der Zugabe der Materialien getestet. In den technischen Datenblättern der Hersteller liegen hierzu Empfehlungen vor.

Die Auswertung in Tabelle 4.3 zeigt, dass der Einsatz von Dispergiermitteln die Verteilung der Füllstoffe verbesserte. Die beste Dispergierwirkung konnte mit einem Massenanteil von 1 - 2 %

<sup>39</sup>Bei nur geringer Erwärmung des Klebstoffs kann damit die Viskosität herabgesetzt werden, ein stärkeres Erwärmen hingegen führt zu einer Beschleunigung des Abbindevorgangs.

<sup>40</sup>Das Stokes'sche Gesetz besagt, dass die Fallgeschwindigkeit einer Kugel neben der Erdbeschleunigung nur von der Viskosität des Umgebungsmediums sowie von der Dichte und dem Durchmesser der Kugel bestimmt wird.

Tabelle 4.3: Auswertung der Kombination von Micro-Füllstoffen mit einem oder mehreren Dispergiermitteln.

Dispergiermittel	Glasflakes 003			Glaskugeln 0 - 50 µm			Glaskugeln 40 - 70 µm		
	T	B	V	T	B	V	T	B	V
Borchi Gen 0451	0	-	0	0	-	-			
Borchi Gen 0755	-	-	-	0	-	-			
BYK-W 940	0	-	+/0	0	+/0	+			
BYK-W 969	0	0	0	0	+/0	0			
BYK-W 985	0	-	0	0	+	+/0			
BYK-A 525	-	-	-						
BYK-A 550	-	-	-	-	-	-			
BYK-W 940 mit BYK-A 525	-	-	+	-	-	+			
BYK-W 940 mit BYK-A 550	0	-	+	0	-	+			
BYK-W 969 mit BYK-A 525	-	+	+	-	+	+			
BYK-W 969 mit BYK-A 550	0	-	0	0	-	0			
BYK-W 985 mit BYK-A 525	-/0	0	+	0	+	+			
Tego D628	0	-	0						
Tego D628 mit Airex A922	-	-	0/-						
Tego D628 mit Airex A931	+/0	+/0	0						
Tego D628 mit Airex A990	0/-	0/-	+/0						
Tego D650	+/0	-	0/-						
Tego D650 mit Airex A922	-	-	0						
Tego D652	0	-	0/-	0	+/0	0/-			
Tego D652 und Foamex F8050	-	+/0	0	-	+/0	0/-	-	+/0	-
Tego D653	+/0	+	0/-						
Tego D656	0	-	0/-	0/-	-	0			
Tego D656 mit Airex A922	-	+/0	0/-	-	+/0	0/-	-	+/0	-
Tego D656 mit Airex A931	+/0	0	+						
Tego D656 mit Airex A990	-	+	+/0						
Tego D670	+/0	-	0/-						
Tego D670 mit Airex A922	-	-	+/0						
Tego Airex 922	-	-	+/0						
Tego Airex 931	0	0/-	-						
Tego Airex 990	0/-	+/0	-						

**Auswertung:**

Transparenz = T, Blasenfreiheit = B,

Verteilung im Klebstoff = V

+ = gut, 0 = mittel, - = schlecht

erreicht werden. Geringere Anteile ergaben keinen oder einen negativen Effekt, während erhöhte Anteile zu verstärkter Trübung ohne nennenswerte Verbesserung der Verteilung führten. Trotz anderweitiger Angaben in den Datenblättern zeigten einige Dispergiermittel keine gute Verträglichkeit mit dem Anwendungsmedium. So wurde beispielsweise nach der Zugabe von *BYK W 940*, *W 969* oder *Tego D650* und *D 656* Ausflockungen oder ein trüber Film auf der Oberfläche der Prüfkörper festgestellt. Andere Dispergiermittel wie *Tego D652* oder *Airex 550* verstärkten die Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen, der Einsatz des Entlüfters *Airex 922* führte zu Eintrübungen des gesamten Prüfkörpers.

Alle getesteten Dispergiermittel verstärkten die Blasenbildung im Klebstoff und verursachten eine verstärkte Trübung der Proben. Die Entlüftung der Gemische in der Vakuumkammer zeigte eine sichtbare Verbesserung, allerdings verursachte anschließendes Umrühren erneute Lufteinträge. Trotz Änderung bei der Mischreihenfolge und -dauer sowie der Rührgeschwindigkeit konnte mit keinem der getesteten Dispergiermittel eine sichtbar bessere Verteilung und zugleich eine ausreichende Transparenz erreicht werden (Abbildung 4.4 a). Dies könnte mit den begrenzten Möglichkeiten zusammenhängen, den Dispergiervorgang beispielsweise durch höhere Scherkräfte zu optimieren. Die Auswertung zeigt, dass durch Dispergiermittel zwar die Verteilung der Füllstoffe verbessert werden kann, dies aber mit reduzierter Transparenz und verstärkter Blasenbildung verbunden ist.

Möglicherweise könnte mit Klebstoffen einer anderen Klebstoffgruppe (z.B. UV-Klebstoffe) ein besseres Ergebnis erzielt werden, wenngleich die Dispergiermittel laut Angaben aus den Datenblättern explizit zur Anwendung mit Epoxidklebstoffen geeignet sind. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass die Kombination mit anderen Epoxidharzen davon abweichende Ergebnisse ergibt. Beide Möglichkeiten wurden aber aufgrund des hohen Aufwandes der durchgeführten Versuchsreihen nicht getestet.

**Kombination von Micro- mit Nanopartikeln** Ein weiterer Ansatz, die Verteilung der Micro-Füllstoffe zu verbessern, ist die Kombination von Micro- mit Nano-Füllstoffen, ein in der Herstellung von Verbundwerkstoffen bekanntes Verfahren (Noll et al. 2008). Aus der Biotechnologie ist die Huckepack-Funktion von Nanopartikeln bekannt<sup>41</sup>, dort verhelfen sie Schadstoffen zu einer erweiterten Mobilität (Steinfeldt 2003). Grundlegende Idee ist, dass sich die Nanopartikel an die Micropartikel andocken und diese in der Schwebe halten. In Tabelle 4.4 finden sich die getesteten Kombinationen.

Wie schon bei der Kombination von Micro-Füllstoffen und Dispergiermitteln beobachtet, verstärkte auch die Kombination von Micro- mit Nano-Füllstoffen die Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen. Bei *Glasflakes 003* führte die Zugabe der Nano-Füllstoffe zu einer Trübung sowie zur verstärkten Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen. Auch die Kombination von Glaskugeln mit Nano-Füllstoffen erzeugte einen verstärkten Eintrag von Blasen bzw. Lufteinschlüssen (Abbildung 4.2 a und b) wie der Vergleich von Klebstoff-Füllstoff-Proben mit und ohne zusätzliche Nanopartikel zeigt.

---

<sup>41</sup>Hier docken sich Schadstoffe wie Pestizide oder Schwermetalle an Nanopartikel an und werden auf Grund der höheren Mobilität der Nanopartikel weiter transportiert. Die erhöhte Mobilität der Nanopartikel ist bedingt durch die geringe Größe und hohe Reaktionsbereitschaft, wodurch sie z.B. mit Gasen oder Abwässern Filteranlagen passieren können.

Tabelle 4.4: Kombination von Micro- und Nano-Füllstoffen.

Nanopartikel	Glasflakes 003			Glaskugeln 0 - 50 $\mu\text{m}$			Glaskugeln 40 - 70 $\mu\text{m}$		
	T	B	V	T	B	V	T	B	V
mit 1 % Aerosil 200	0	-	-	0	0	-	0	0	-
mit 2 % Aerosil 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10 % und 1 % Aerosil 200	0	-	-	0/-	+	-	0/-	+	-
10 % und 2 % Aerosil 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15 % und 1 % Aerosil 200	-	-	-	-	0	-	0	-	-
15 % und 2 % Aerosil 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 % und 1 % Aerosil 200	-	-	-	-	0	-	-	0	-
mit 1 % Aerosil R 812S	0	-	-	0	-	-			
mit 2 % Aerosil R 812S	-	-	-	-	-	-			

**Auswertung:**

Transparenz = T, Blasenfreiheit = B,  
Verteilung im Klebstoff = V  
+ = gut, 0 = mittel, - = schlecht

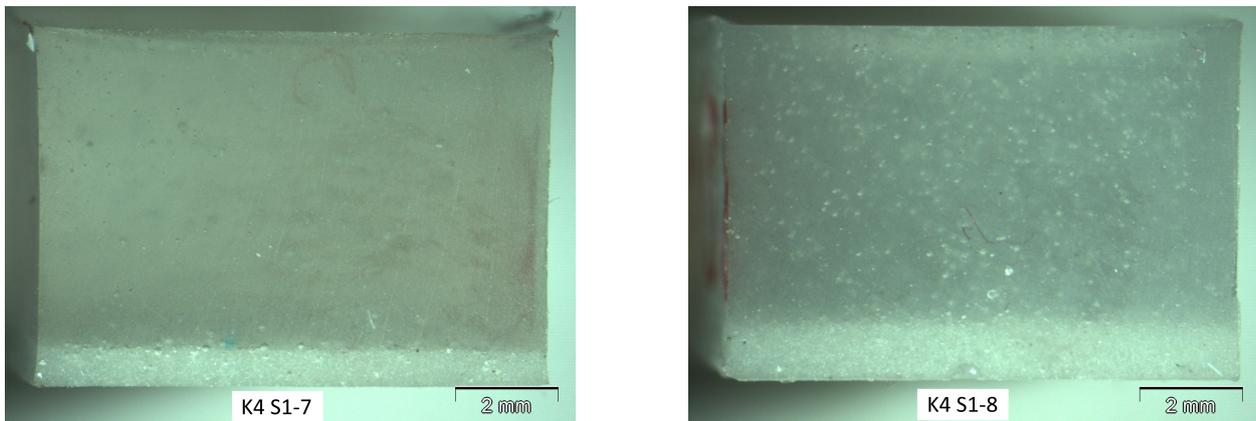


Abbildung 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kombination von *Araldite 2020* mit 15 % Glaskugeln (40 - 70  $\mu\text{m}$ ): links (a) wenige Luftblasen, aber dafür starke Sedimentation, demgegenüber rechts (b) mit zusätzlicher Mischung von 1 % *Aerosil 200* eine deutliche Zunahme der Luftblasen mit leicht verbessertem Sedimentationsverhalten.

Versuchsweise wurden Farb- und UV-VIS Messungen durchgeführt (Abbildung 4.3 a und b). Beim Vergleich von Spektren einer Probe (*Araldite 2020*), die mit 5 % Glaskugeln 0 - 50  $\mu\text{m}$  kombiniert wurde und einer Probe, die zusätzlich mit 2 % *Aerosil 200* kombiniert wurde, kann bei erstgenannter eine verbesserte Transparenz festgestellt werden. Beim Vergleich mit einer reinen Klebstoffprobe (*Araldite 2020*) zeigt die mit Glaskugeln kombinierte Probe einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf wie die reine Klebstoffprobe. Damit könnte auf eine vergleichbare Transparenz geschlossen werden, welches aber nicht dem tatsächlichen visuellen Eindruck entspricht. Wie in Abbildung 4.3 ersichtlich, ähneln sich die Ergebnisse sowohl bei der Farb- als auch bei der UV-

## 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

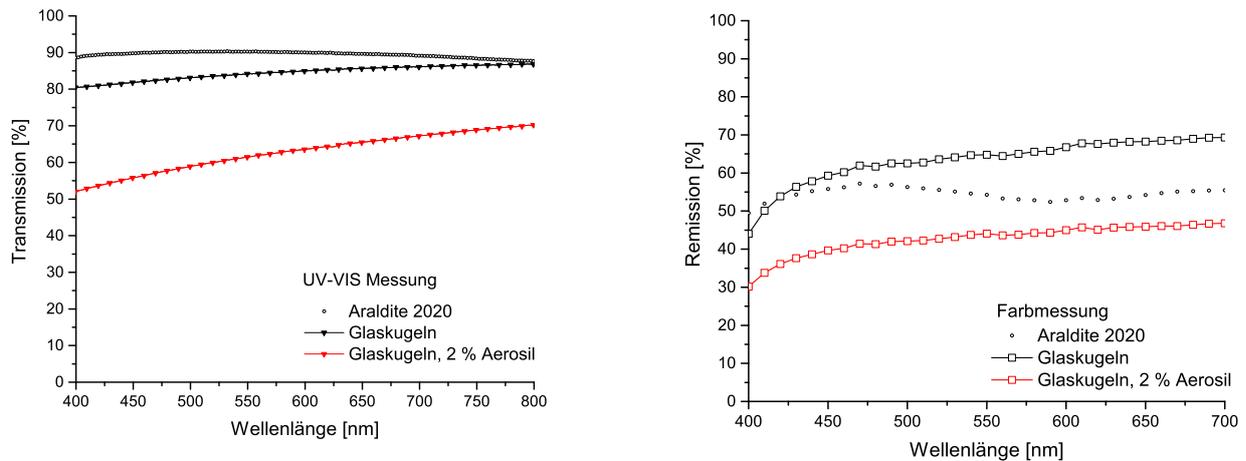


Abbildung 4.3: Spektren von links (a) UV-VIS-Messung und rechts (b) Farbmessung, nicht bewitterte Proben mit *Araldite 2020* als Basisklebstoff, Messreihe mit 5 % Glaskugeln als Füllstoff, mit und ohne *Aerosil* sowie als Referenz *Araldite 2020* ohne Füllstoff.

VIS Messung und vermittelten einen nicht der Wahrnehmung entsprechenden Eindruck von der Transparenz der Proben.

Damit weisen die erhaltenen Messergebnisse auf das grundsätzliche Problem hin, stark streuende Proben spektroskopisch zu erfassen. Die Kurvenverläufe ermöglichten keine aussagekräftigen Aussagen. In Folge dessen wurden Vergleichsmessungen mit verschiedenen UV-VIS Geräten in einer gesonderten Messreihe durchgeführt, insbesondere um die Exaktheit der UV-VIS Messungen zu überprüfen. Die Ergebnisse dazu finden sich in Abschnitt 4.5.

Insgesamt konnte kein positiver Effekt bei der Kombination vom Micro- mit Nano-Füllstoffen festgestellt werden. Der Eintrag von Blasen bzw. Lufteinschlüssen verstärkte sich und die Verteilung ließ sich nicht signifikant verbessern. Die bei einzelnen Proben verbesserte Transparenz konnte nicht eindeutig auf die Zugabe von Nanopartikeln zurückgeführt werden.

### 4.1.1.2 Testreihe mit Nano-Füllstoffen

Eine weitere Testreihe erfolgte zur Untersuchung von Nano-Füllstoffen auf ihre Eignung als Füllstoff für transparente Glasklebstoffe. Grundsätzlich ist auch in der Restaurierung der Einsatz von Nano-Füllstoffen als Thixotropiermittel sowie zur Erhöhung der Viskosität bei Klebstoffen erprobt (Byrne 1984). Auch das Problem der Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen ist bekannt, eine potentielle Schwierigkeit beim Einmischen von Füllstoffen sowohl aus dem Micro- als auch aus dem Nano-Bereich. In der Industrie sorgen spezielle Aufbereitungs- und Dosiersysteme für eine sauerstofffreie Verarbeitung, um Lufteinschlüsse und damit Fehlstellen beim Mischprozess zu verhindern, die in der Folge zu Enthaltungen führen könnten.

Die Auswertung der Testreihe findet sich in Tabelle 4.5. Der optimale Füllstoffanteil für die vorgesehene Anwendung wurde durch die Testreihen ermittelt und beträgt bei den Nanopartikeln zwischen 1 - 2 %. Anteile unter 1 % beeinflussen das Fließverhalten und die Thixotropie nicht merklich, während Anteile über 2 % die Fließfähigkeit des Systems erheblich reduzieren. Alle getesteten Nano-Füllstoffe verteilten sich im Gegensatz zu den Micro-Füllstoffen gleichmäßig im Klebstoff.

Tabelle 4.5: Proben-Auswertung *Araldite 2020* mit Nano-Füllstoffen.

Nano-Füllstoffe	1%			2%			3%		
	T	B	V	T	B	V	T	B	V
Aerosil 300, pyrogene Kieselsäure	0/-	-	+	-	-	+	-	-	+
Aerosil 380, pyrogene Kieselsäure	0/-	-	+	-	-	+	-	-	+
mit Vakuum	+	+	+	+ / 0	-	+	-	-	+
mit W985 und Vakuum	+	+	+	+ / 0	-	+	-	-	+
Aerosil 200, pyrogene Kieselsäure	+	+ / 0	+	0	-	+	-	-	+
mit Vakuum	+	-	+	-	-	+	-	-	+
Aerosil R 972, pyrogene Kieselsäure	0	0 / -	+	-	-	+	-	-	+
Aerosil R 805, pyrogene Kieselsäure	0	0 / -	+	-	-	+	-	-	+
Aerosil R812S, pyrogene Kieselsäure	+	+ / 0	+	0	0 / -	+	-	-	+
mit Vakuum	+	+	+	+ / 0	+ / 0	+	-	-	+
Acematt HK125, amorphe Kieselsäure	0 / -	+	+	-	0 / -	+	-	0 / -	-
mit Vakuum	0	+	+	-	+ / 0	+	-	0	-

**Auswertung:**                      Transparenz = T, Blasenfreiheit = B,  
   Verteilung im Klebstoff = V  
   + = gut, 0 = mittel, - = schlecht

Wie erwartet, war die Beeinträchtigung der Transparenz durch die Füllstoffe problematisch. Hier konnte einerseits eine starke Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen beobachtet werden, aber auch die Partikel bzw. die Agglomerate selbst führten aufgrund der Lichtstreuung zu einer Trübung der Klebstoffe und ergaben keine verbesserte Transparenz, wie REM-Aufnahmen von Proben mit Micro- und Nano-Füllstoffen zeigen (Abbildung 4.4 a und b).

Ein Zusammenhang zwischen Kornform bzw. Agglomerat-Form und Blasenbildung konnte, wie bei den Micro-Füllstoffen auch, festgestellt werden. Bei *Acematt HK 125* mit kompakteren und runderen Agglomeraten traten deutlich weniger Lufteinschlüsse auf als bei den getesteten *Aerosilen*. Auch hier muss in Betracht gezogen werden, dass die Blasenbildung u.U. mit der Viskosität des eingesetzten Epoxidharzes zusammenhängt.

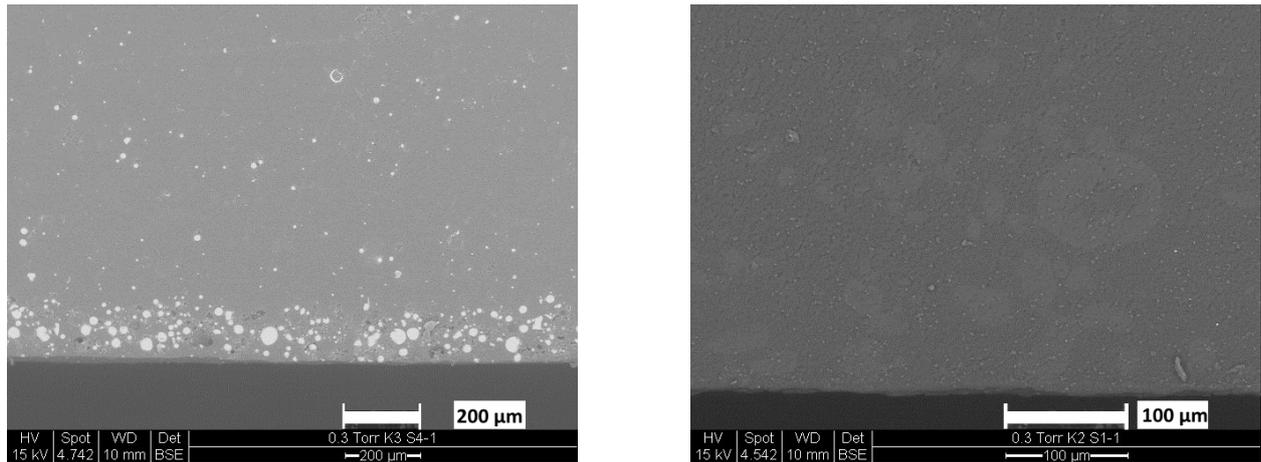


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen zur Verteilung, links (a) Sedimentation des Micro-Füllstoffs Glaskugeln 0 - 50 µm/5 % mit Dispergiermittel *Tego D652* und rechts (b) Agglomeration des Nano-Füllstoffs *Aerosil 200* /2 %, Agglomerationen sichtbar anhand der helleren Flecken in der Klebstoffmatrix, beide Prüfkörper in Kombination mit *Araldite 2020*.

**Untersuchungen zur Bildung von Blasenbildung und Lufteinschlüssen** Die Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen kann verschiedene Ursachen haben. So kann es beispielsweise während dem Mischen oder Applizieren zu Lufteintragungen oder während dem Aushärten der Klebstoffe zu Ausgasungen kommen. Grund hierfür können auch durch die Füllstoffe eingebrachte Wassereinschlüsse im Klebstoff sein. In dem Fall versucht das Wasser nach außen zu diffundieren, sofern die Viskosität des Klebstoffs bzw. die Oberflächenspannung des Klebstoffes niedrig genug ist. Oder es wird an hydrophilen Gruppen im Klebstoff angelagert und verursacht eine Blasenbildung im Klebstoff (Rasche 2012: 74). Versuche mit Anstrichfilmen auf Polymerbasis weisen bei nicht vollständig ausgehärteten Proben auf den Zusammenhang von Blasenbildung und Wassereinfluss hin (Lampe et al. 1984). In Folge dessen wurden versuchsweise einzelne Nano-Füllstoffe für 12 Stunden bei 40 °C getrocknet, daran anschließende Versuche zeigten aber keine verbesserten Ergebnisse.

Bei den Micro- wie auch bei den Nano-Füllstoffen konnte ein Zusammenhang zwischen Lufteinschlüssen und Kornform beobachtet werden. Bei allen getesteten Nano-Füllstoffen führte die lockere Agglomerat-Struktur zur Bildung von Blasen bzw. Lufteinschlüssen. Die Blasenbildung wurde sowohl beim Einmischen als auch beim Abbinden beobachtet. Ursache sind vermutlich Luftanhaftungen an und zwischen den Partikeln, die in der locker agglomerierten Struktur der Nano-Füllstoffe eingeschlossen sind, wodurch eine vollständige Benetzung erschwert wird. Auch ein in der Literatur empfohlenes leichtes Erwärmen des Klebstoffes zur Herabsetzung der Viskosität erbrachte diesbezüglich keine Verbesserung (Kummer 2015). Die Luftbläschen in den Zwischenräumen kumulierten im Verlauf des Aushärtens, konnten aber aufgrund der durch den Abbindeprozess erhöhten Viskosität nicht mehr an die Oberfläche diffundieren. Infolge dessen zeigten sich in der abgebundenen Mischung mehr Blasen bzw. Lufteinschlüsse als unmittelbar nach dem Einmischen.

Zur Verbesserung der Transparenz und Reduzierung der Lufteinschlüsse wird in Forschungsberichten eine mechanische Deagglomeration mit Hilfe von Hochleistungsmühlen empfohlen (Mehnert 2008; Wiggers et al. 2013), der Einsatz von Ultraschallgeräten (Hielscher 2011: 4) oder das Einmischen der Komponenten im Vakuum (Habenicht 2009: 563). Da das Ziel die Erarbeitung eines

realistischen Anwendungskonzeptes für die Restaurierungspraxis ist, wurden diese Ansätze nicht weiter verfolgt<sup>42</sup>.

Eine Verbesserung der Transparenz ließ sich bei den Nano-Füllstoffen ebenfalls durch kurzzeitige Lagerung der angefertigten Komposite in der Vakuumkammer erreichen. Blasen bzw. Lufteinschlüsse wurden deutlich reduziert, ein Vorgehen, das auch in Patenten Erwähnung findet (Mecklenburg et al. 2013). Dies ermöglichte insbesondere bei *Aerosil 380* sowie bei *Aerosil R 812S* im Endergebnis eine nahezu blasen- bzw. luftabschlussfreie Matrix. Trotz vorliegender Agglomeration der Partikel konnte eine akzeptable Transparenz erzielt werden. Bei *Aerosil 380* verbesserten sich die Ergebnisse zusätzlich durch Dispergierung mit dem Produkt *BYK-W 985*.

#### 4.1.2 Auswertung der Dispergierexperimente

Erste Untersuchungen befassten sich damit, eine homogene und transparente Mischung der Füllstoffe im Klebstoff zu erreichen. Dafür wurde das Epoxidharz *Araldite 2020* als Testklebstoff genutzt. Trotz zahlreicher Variationen im Mischprozess sowie durch Zugabe von Hilfsmitteln gelang es nicht, eine transparente Mischung mit homogener Verteilung der Füllstoffe im Klebmedium zu erreichen. Grundsätzlich ist zum Erzielen einer transparenten Klebung zu beachten, dass

- sich die Brechungsindices der Flüssigkeit (des Klebstoffs) und der Partikel nur gering unterscheiden dürfen.
- der Partikeldurchmesser möglichst klein sein sollte (ca. 10 - 50 nm), da die Intensität des Streulichts vom Teilchendurchmesser abhängt. Bei Partikelgrößen  $< 50$  nm wird sichtbares Licht nicht mehr gestreut, wodurch diese in Dispersionen nahezu transparent erscheinen.

Eine Überprüfung der Brechungsindices ergab ähnliche Werte der eingesetzten Materialien. Der Brechungsindex der Füllstoffe *Glasflakes* beträgt 1,52, bei den *Aerosilen* liegt er zwischen 1,46 - 1,50, mit einem Brechungsindex von 1,55 bei *Araldite 2020* sind die Brechungsindices von Klebstoff und Füllstoff relativ ähnlich. Ein unterschiedlicher Brechungsindex kann folglich nicht als Ursache für die Trübung der Mischungen angenommen werden. Anhand der Korngrößenanalyse und der Versuche wurde deutlich, dass durch die Partikelgrößen der Micro-Füllstoffe mit  $d_{50}$ -Werten bis zu 88  $\mu\text{m}$  eine leichte Trübung hervorgerufen wird und diese zum Erreichen einer transparenten Klebung daher nur bedingt geeignet sind (Abbildung 4.5). Die Korngrößen der Nano-Füllstoffe eignen sich theoretisch hervorragend für transparente Klebungen, hier war vorrangig das Problem der Agglomeration zu lösen. Eine vollständige Auflösung der Agglomerate konnte mit den angewandten Mischmethoden nicht erreicht werden, wodurch sich bei der Kombination mit Nano-Füllstoffen ebenfalls keine vollständige Transparenz erzielen ließ.

Ein Zusammenhang zwischen den Schwierigkeiten, eine transparente Mischung zu erzielen und dem genutzten Testklebstoff (*Araldite 2020*) konnte nicht hergestellt werden. Epoxidharze sind eine gebräuchliche Klebstoffgruppe, die mit Füllstoffen kombiniert z.B. als Spachtel- oder Klebmassen im Baubereich oder in der Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden. Darin zeigt sich

<sup>42</sup>Bei der Korngrößenmessung (Abschnitt 3.3) wurden bereits Versuche zur Deagglomeration der Nanopartikel mittels Ultraschall durchgeführt. Mit dem eingesetzten Gerät Sonopuls HD 2200 der Fa. Bandelin mit max. 200W HF-Leistung und einer "langen" Sonotrode (VS70T) konnten die Agglomerate teilweise zerschlagen werden, die Kosten Geräts liegen jedoch bei 3 500 bis 4 000 Euro.

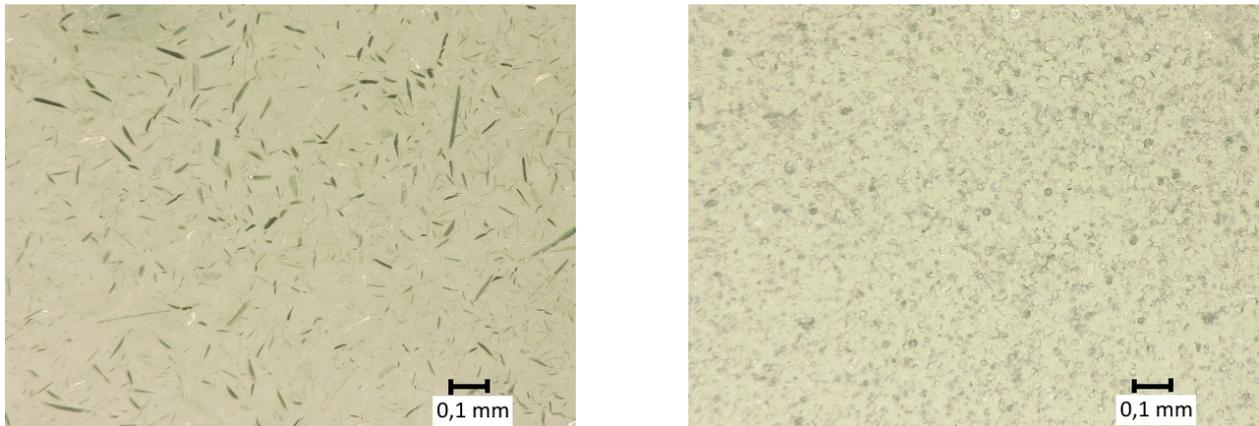


Abbildung 4.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen, polierte Oberflächen von Proben mit 3 mm Probendicke mit Verteilung der Micro-Füllstoffe *Glasflakes 003* und Glaskugeln 0 - 50 µm.

die grundsätzliche Eignung von Epoxidharzen zur Kombination mit Micro- und Nano-Füllstoffen. Die unzureichende Wirkung der Dispergierhilfsmittel könnte zwar Ursache in einer mangelnden Verträglichkeit der Dispergiermittel mit dem Epoxidharz haben, allerdings werden deshalb die Dispergiermittel vom Hersteller auf die Klebstoffe abgestimmt. Weiterhin könnte sich die im Vergleich mit *Hxtal NYL-1* etwas höhere Viskosität des Epoxidharzes *Araldite 2020* ungünstig auf den Abgang von Lufteinträgen bzw. die Blasenbildung auswirken. In Untersuchungen über die Kombination von Klebstoffen mit Micro- und Nano-Füllstoffen finden sich aber keine Hinweise auf einen günstigen Viskositätsbereich des Klebstoffs.

Als Grund der nicht optimal transparenten Kombinationen wird daher der nur eingeschränkt gestaltbare Mischprozess gesehen. Um die Anwendbarkeit des Mischprozesses in den Restaurierungswerkstätten zu gewährleisten, wurden keine Hochleistungsrührwerke oder leistungsstarke Ultraschallgeräte eingesetzt, die in Studien zur Optimierung des Mischprozesses aufgeführt werden.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Beobachtungen:

- Die Sedimentation der Füllstoffe ist abhängig von Kornform und -größe.
- Bei starker Sedimentation der Füllstoffe besteht im oberen Bereich eine gute Transparenz, während sich im unteren Bereich eine Art Füllstoff-Barriere ausbildet.
- Eine verringerte Sedimentation der Füllstoffe mit verbesserter Verteilung im Medium bewirkt eine erhöhte Opazität, insbesondere bei Kombinationen von Micro- mit Nano-Füllstoffen.
- Das Auftreten und Ausmaß der Blasen bzw. Lufteinschlüsse ist abhängig von der Kornform und -größe der eingesetzten Füllstoffe und wird verstärkt bei Nano-Füllstoffen beobachtet.
- Bei Micro-Füllstoffen führt die Plättchen-Struktur zu verstärktem Lufteintrag, während eine runde Füllstoff-Form den Abgang des Lufteintrags begünstigt.
- Nano-Füllstoffe zeigen den stärksten Lufteintrag bzw. Blasenbildung, da ein Aufbrechen der Agglomerate und die Benetzung der Partikel durch die Nanoskaligkeit problematisch ist.
- Eine Trocknung der Nano-Füllstoffe, zur Entfernung möglicher Wassereinschlüsse und Verbesserung der Rieselfähigkeit, führt nicht zu weniger Blasen bzw. Lufteinschlüssen.

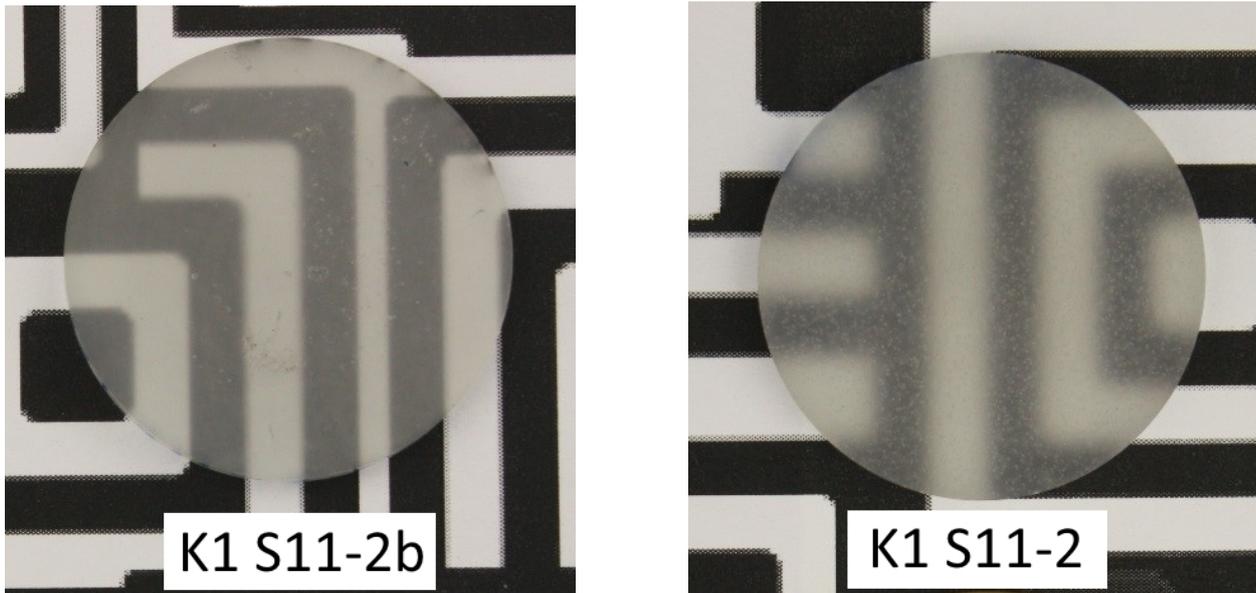


Abbildung 4.6: Prüfkörper (*Araldite 2020*) mit 10 % *Glasflakes*, mit Vakuumbehandlung links (a) (K1 S11-2b) und ohne Vakuumbehandlung rechts (b) (K1 S11-2).

- Eine Materialaufbereitung mit Vakuumbehandlung bewirkt bei allen Füllstoffkombinationen eine Reduzierung der Blasen bzw. Luft einschüsse.

Die Schlussfolgerungen für die weiteren Versuche waren:

- Nur das Dispergiermittel *BYK W985* zeigte in Kombination mit dem Nano-Füllstoff *Aerosil 380* gute Ergebnisse und führte zu einer leicht verbesserten Transparenz des Komposits.
- Der Einsatz von Dispergiermitteln wurde nicht weiter verfolgt, da der Effekt gering war und andere Nachteile zur Folge hatte.
- Eine Sedimentation der Micro-Füllstoffe konnte nicht verhindert werden. Unter Umständen ist die Nutzung der gebildeten Füllstoff-Schicht als UV-Barriere möglich.
- Das Anlegen von Vakuum erzielte einen guten Effekt bei der Entfernung von Luftblasen, kann aber nur bei entsprechender Topfzeit angewandt werden. Der entwickelte Mischprozess erfordert Zeit und eine ausreichend lange Offenzeit der Klebstoffe.
- Eine leichte Trübung der Mischungen blieb bestehen. Dies könnte für einzelne Anwendungen in der Restaurierung auch vorteilhaft sein, beispielsweise bei eingetrübten oder korrodierten Oberflächen.

Der erarbeitete Mischprozess, der zufriedenstellende bis gute Ergebnisse zeigte, umfasste 10 min Mischen mit Magnetrührer und Rüttelplatte bei 1000 U/min. Anschließend wurde die Probe für 5 min in der Vakuumkammer bei einem Druck von 0,88 bar platziert, um vorhandene Luft einschüsse zu entfernen. Ein Beispiel für die Probenanfertigung mit und ohne Vakuumbehandlung findet sich in Abbildung 4.6. Sie zeigt einen mit Vakuumbehandlung hergestellten Prüfkörper mit akzeptabler Transparenz (a) sowie einen Prüfkörper, der ohne Vakuum hergestellt wurde und deutlich stärkere Eintrübungen und Luft einschüsse aufweist (b).

Tabelle 4.6: Getestete Kombinationen (K) der Füllstoffe, Massenanteile  $w$  der Füllstoffe in %, mit *Araldite 2020* als Testklebstoff.

	<b>S11 - 1</b>	<b>S11 - 2</b>	<b>S11 - 3</b>
<b>Kombination K1/Glasflakes 003</b>	5 %	10 %	15 %
<b>Kombination K2/Aerosil 200</b>	1 %	2 %	5 %
<b>Kombination K2a/Aerosil R 812S</b>	1 %	2 %	5 %
<b>Kombination K3/Glaskugeln 0 - 50 <math>\mu\text{m}</math></b>	5 %	10 %	15 %
<b>Kombination K6/Aerosil 380 mit BYK W985</b>	1 %	2 %	5 %
<b>Kombination K7/Acematt HK125</b>	2 %	3 %	5 %

## 4.2 Kombinationen mit Micro- und Nano-Füllstoffen

### 4.2.1 Materialauswahl und Untersuchungsmethoden

Die Auswahl geeigneter Füllstoffe erfolgte anhand der oben dargestellten Dispergierversuche. Zur Anfertigung der Prüfkörper wurde erneut *Araldite 2020* als Testklebstoff gewählt und mit den Micro-Füllstoffen *Glasflakes 003* und Glaskugeln 0 - 50  $\mu\text{m}$  kombiniert. Weitere Proben wurden mit den Nano-Füllstoffen *Aerosil 200* und *Aerosil R 812S*, *Aerosil 380* dispergiert mit *BYK-W 985* sowie mit *Acematt HK 125* (Serie S11) hergestellt. Neben Farbmessungen erfolgte die Untersuchung der Komposite durch ESEM-Aufnahmen, FTIR- und DMTA-Untersuchungen sowie durch Tests zur Biegefestigkeit. Von den in Tabelle 4.6 aufgeführten Füllstoffen und -anteilen wurden Prüfkörper mit 7 mm und 3 mm Probendicke hergestellt.

### 4.2.2 Mikroskopische und spektrale Untersuchungen

#### 4.2.2.1 Farbmétrische Bestimmung ohne Bewitterung

In Abbildung 4.7 werden die Remissionskurven nicht bewitterter Proben mit Micro- und Nano-Füllstoffen gezeigt (Serie S11 - 1). Die erfassten Remissionswerte zeigen den Einfluss der Vakuumbehandlung (V) auf. Proben mit Remissionswerten zwischen 45 und 55 % wurden mit Vakuumbehandlung bzw. mit Dispergiermittel hergestellt und zeigten eine vergleichsweise gute Remission. Die Probe mit *Acematt HK125* wurde ohne Vakuum hergestellt und weist demgegenüber eine reduzierte Transparenz mit einer maximalen Remission von 35 % auf, verursacht durch die hohe Anzahl von Blasen bzw. Lufteinschlüssen.

#### 4.2.2.2 Fotografischer Vergleich vor/nach der Bewitterung

Vor der Bewitterung zeigte sich visuell ein geringer Unterschied zwischen den Füllstoffen aus dem Micro- oder Nano-Bereich mit leicht verbesserter Transparenz bei Kombinationen mit Micro-Füllstoffen (Abbildung 4.8). Unabhängig vom eingesetzten Füllstoff zeigten beide Proben nach Bewitterung mit B III eine deutliche Vergilbung.

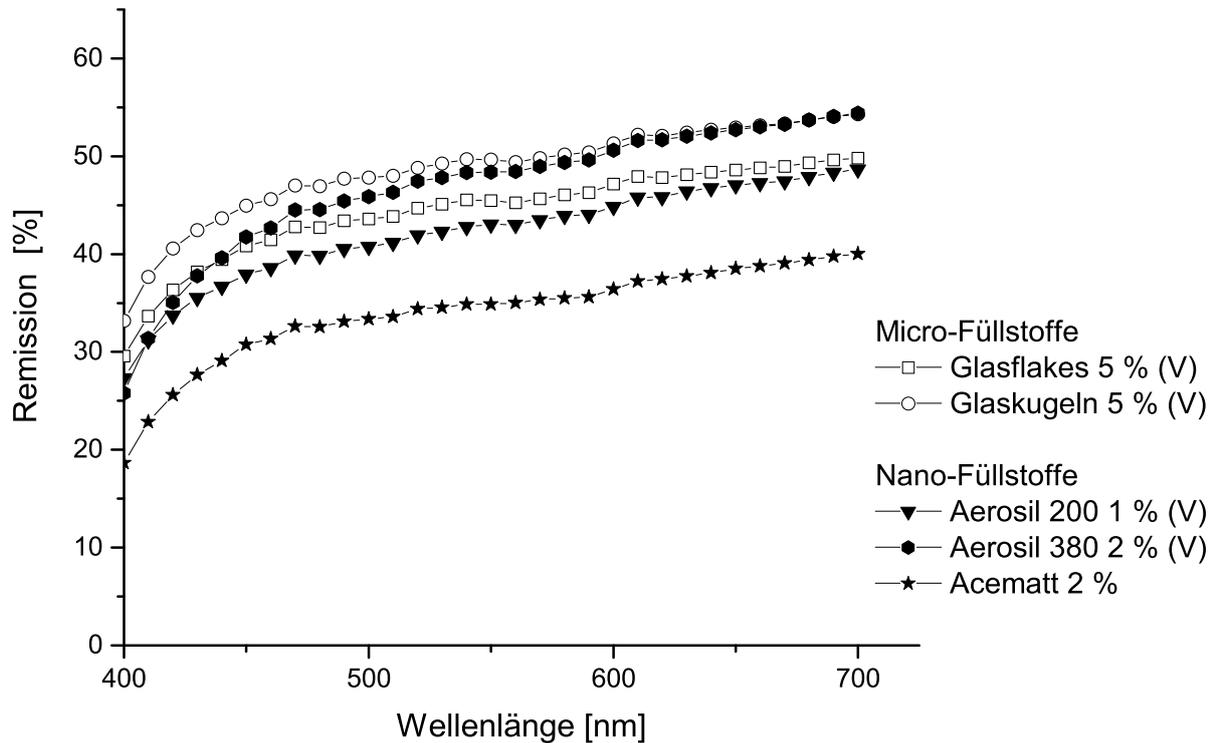


Abbildung 4.7: Remissionskurven nicht bewitterter Komposite mit Micro- und Nano-Füllstoffen, ohne und mit Vakuumbehandlung (V).

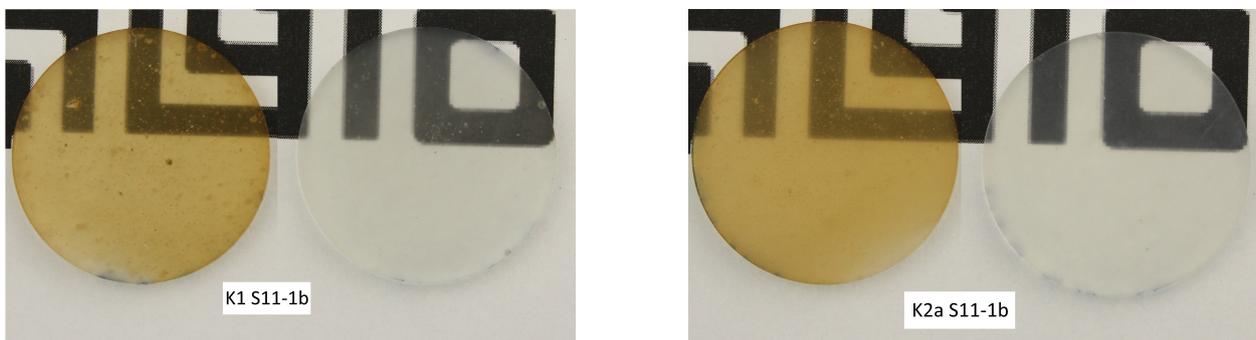


Abbildung 4.8: Vergleich der Transparenz und Vergilbung von Micro- und Nano-Füllstoffen vor bzw. nach der Bewitterung (B III), links (a) *Glasflakes 003*/K1 und rechts (b) *Aerosil R 812S*/K2a, alle Prüfkörper wurden mit Vakuumbehandlung hergestellt.

#### 4.2.2.3 Farbmimetrische Bestimmung nach der Bewitterung

Nach der Bewitterung mit B III reduzierten sich die Remissionswerte deutlich, wie die Kurven der Proben mit Micro- und Nano-Füllstoffen (K1 - K7) in Abbildung 4.9 zeigen.

Die Spektren der Micro- und Nano-Füllstoffe unterscheiden sich sowohl vor wie nach der Bewitterung nur gering. In Abbildung 4.9 werden die Remissionskurven nach der Bewitterung dargestellt, die insbesondere im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm einen sehr ähnlichem Verlauf zeigen. Die vor der Bewitterung verbesserte Remission der Proben mit Vakuumbehandlung bzw. Dispergiermittel war nicht mehr feststellbar.

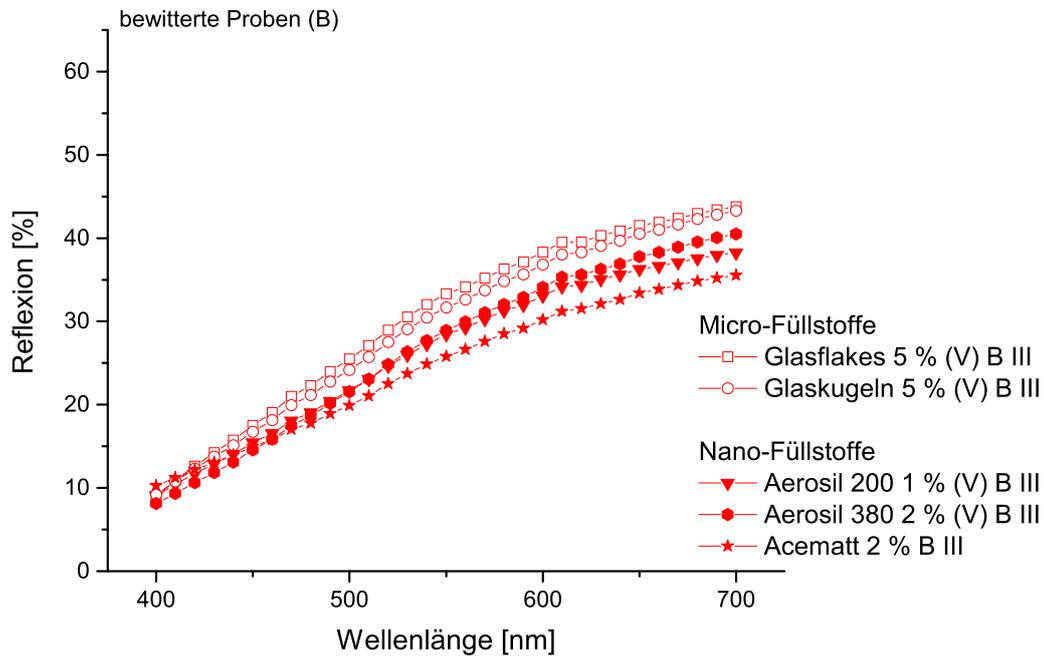


Abbildung 4.9: Kurven der Proben mit Micro- und Nano-Füllstoffen, mit und ohne Vakuumbehandlung (V) hergestellt, nach der Bewitterung (B III).

In Abbildung 4.10 und 4.11 wird die Remission vor und nach der Bewitterung für die Micro- und Nano-Füllstoffe dargestellt. Anhand der Abbildungen wird übereinstimmend die verringerte Remission nach der Bewitterung im Wellenlängenbereich von 400 bis 550 nm deutlich. Die Spektren der Komposite mit Micro-Füllstoffen zeigten dabei eine etwas verbesserte Transparenz, sowohl vor als auch nach der Bewitterung. Übereinstimmend mit der fotografischen Dokumentation zeigten die Ergebnisse der Farbmessung bei bewitterten Proben mit Micro- und Nano-Füllstoffen nur geringe Unterschiede in der Transmission.

Ein Vergleich der Farbdifferenzen vor und nach der Bewitterung zeigte anhand der ermittelten  $\Delta$ -Werte dementsprechend eine starke Verschiebung der Farborte, sowohl bei Proben mit Micro- als auch mit Nano-Füllstoffen (Tabelle 4.7). Die Farbwerte änderten sich vorwiegend mit negativen Helligkeitswerten ( $\Delta L^*$ ) sowie im Gelb-Blau-Bereich ( $\Delta b^*$ ), wodurch eine Verdunklung und Vergilbung der Prüfkörper aufgezeigt wird. Die Helligkeitswerte änderten sich bei allen Kompositen, nur die Kombination mit *Aerosil R 812S* zeigte sich stabil. Dort änderten sich die Gelb-Blau-Werte stärker, so dass im Endeffekt der  $\Delta E^*_{ab}$ -Wert auch bei dieser Probe ähnlich hoch war. Die geringste Farbänderung zeigte dabei das bereits vor der Bewitterung relativ trüb vorliegende *Acematt HK125*.

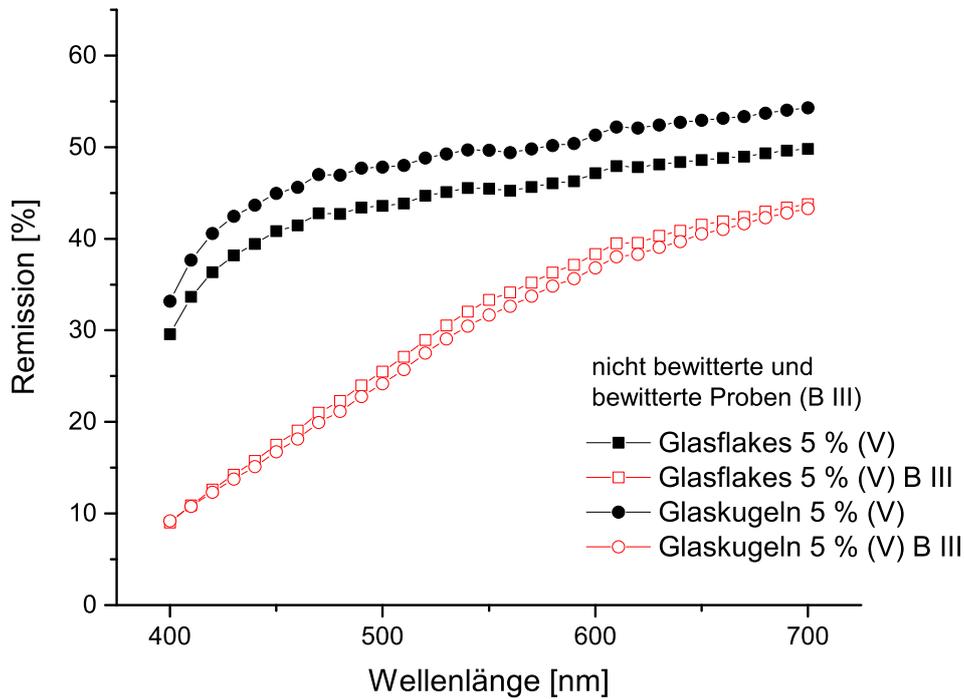


Abbildung 4.10: Kurven der Farbmessung von Proben mit Micro- Füllstoffen, vor und nach der Bewitterung (B III), Herstellung mit Vakuum (V) und den in Tabelle 4.6 angegebenen Mischungsverhältnissen.

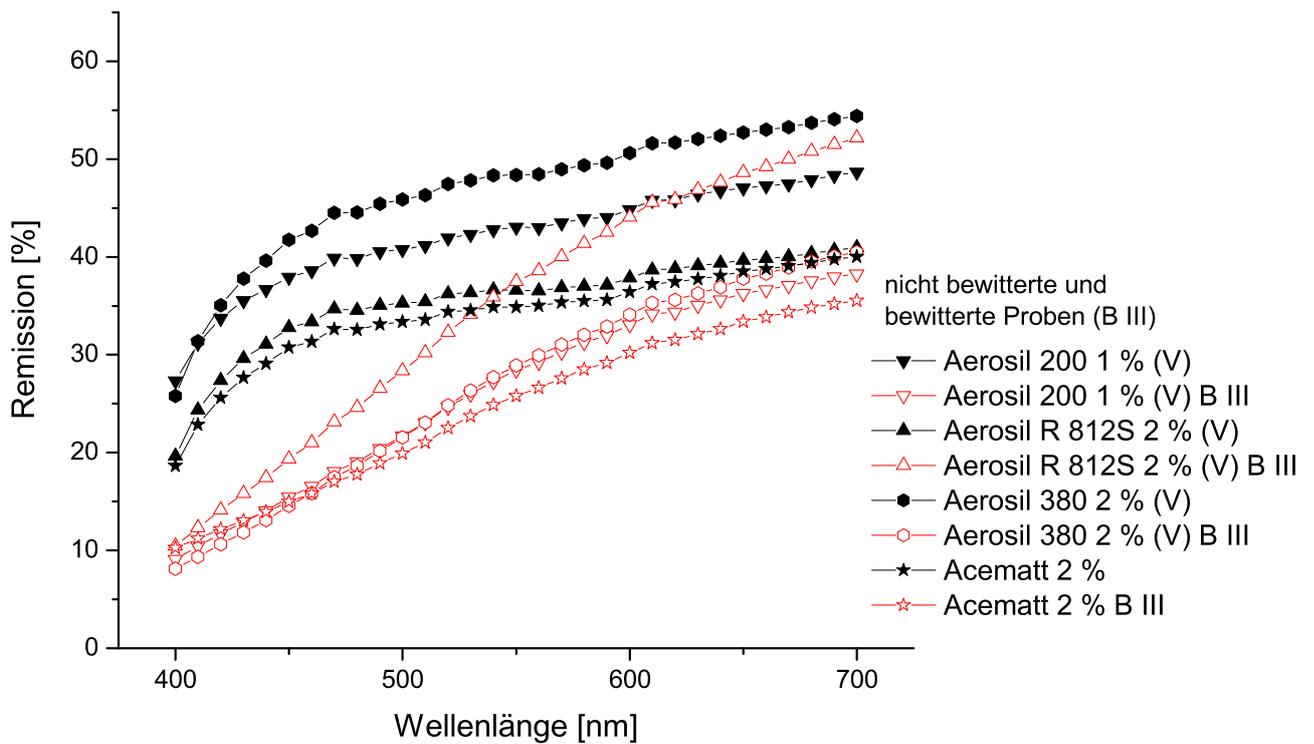


Abbildung 4.11: Farbmessung der Proben mit Nano- Füllstoffen vor und nach Bewitterung B III mit Mischungsverhältnissen wie in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.7: Farbunterschiede vor und nach der Bewitterung anhand der  $\Delta$ -Werte bewitterter Proben, 3 mm stark, nach der Bewitterung mit B III.

Probe	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*_{ab}$
	Hell + Dunkel -	Rot + Grün -	Gelb + Blau -	gesamt Farbabstand
Glasflakes 5 %	-9,46	2,64	18,88	21,28
Aerosil 200 1 %	-11,78	2,85	16,11	20,16
Aerosil R 812S 2 %	0,08	4,19	20,48	20,90
Glaskugeln 5 %	-13,30	3,15	18,89	23,32
Aerosil 380 1 %	-14,84	3,81	16,98	22,87
Acematt 2 %	-8,20	3,90	13,17	16,00

#### 4.2.2.4 ESEM Untersuchungen

Zur Untersuchung des Partikelverbundes der Komposite mit Nano- und Micro-Füllstoffen wurde das ESEM genutzt. Damit konnten erhebliche Größenunterschiede bei den Agglomeraten der Nanopartikeln mit pyrogener und gefällter Kieselsäure gezeigt werden (Abbildung 4.12 a und b). Während bei den *Aerosilen* große Agglomerate mit einem Durchmesser von über 70  $\mu\text{m}$  vorlagen (a), waren die Agglomerate des aus gefällter Kieselsäure bestehenden *Acematt HK125* kleiner und kompakter (b). Zieht man die Helligkeit der Grau-Töne als Hinweis auf die Materialdichte hinzu, so lag bei *Acematt* eine höhere Partikelkonzentration vor.

ESEM-Aufnahmen dokumentierten weiterhin eine deutliche Sedimentation im Klebstoff bei Kombinationen mit Micro-Füllstoffen. Die bereits festgestellte Abhängigkeit der Sedimentation

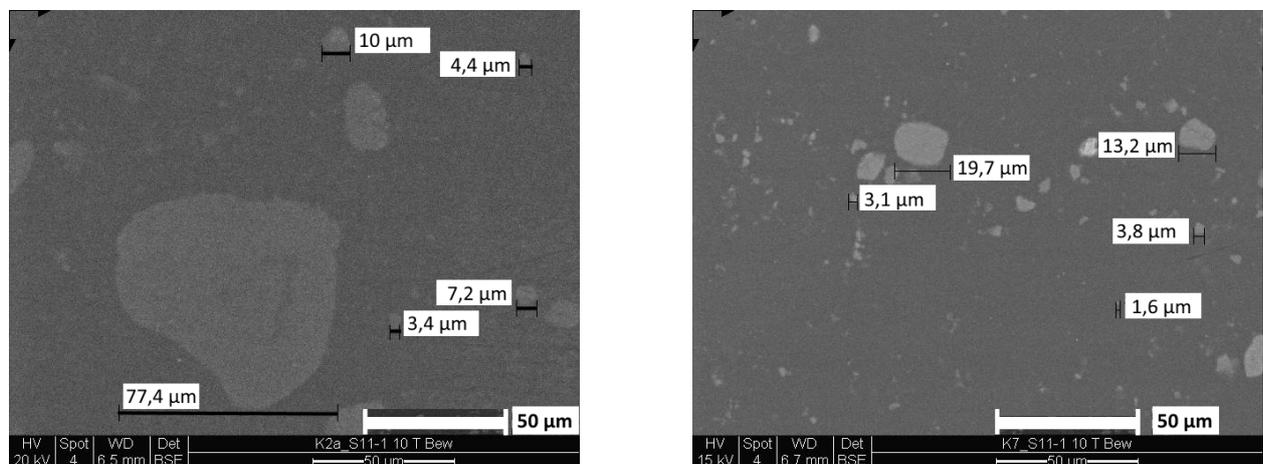


Abbildung 4.12: agglomerierte Nanopartikel; links (a) *Aerosil R 812S/K 2a* und rechts (b) *Acematt HK 125/K 7*.

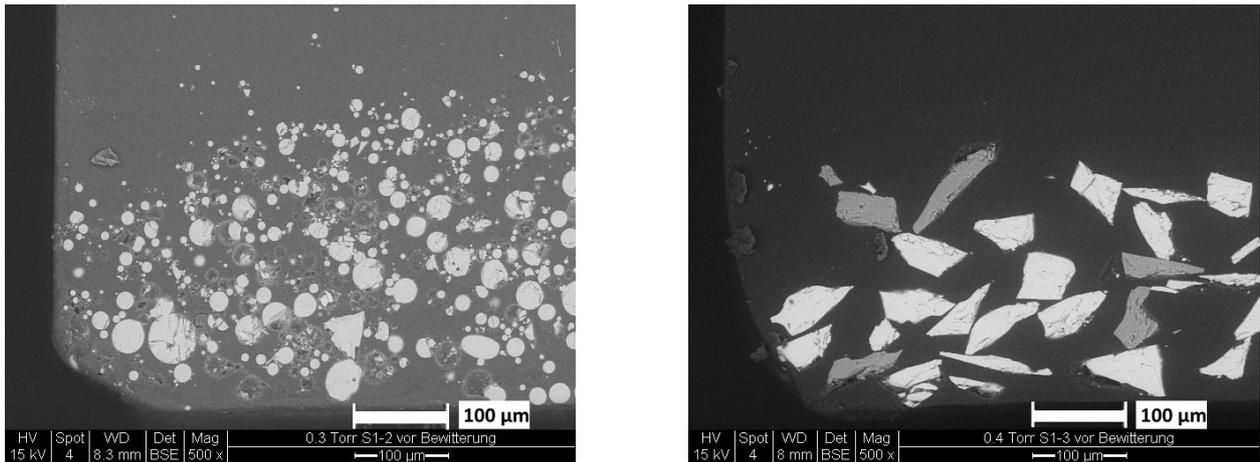


Abbildung 4.13: Sedimentation der Micro-Füllstoffe im Klebstoff, links (a) Glaskugeln 0 - 50 µm und rechts (b) Glasmehl 63 - 80 µm.

von der Korngröße und Kornform wurde bestätigt (Abbildung 4.13 a und b). Das relativ grobkörnig vorliegende Glasmehl zeigte die größte Sedimentationsneigung, hier war die oberhalb der Sedimentationsschicht gelegene Klebstoffmatrix nahezu füllstofffrei (Abbildung 4.13 b), während sich bei Kombinationen mit Glaskugeln einzelne Partikel in der Klebstoffmatrix verteilten (Abbildung 4.13 a). Die geringste Sedimentation wurde bei *Glasflakes 003* beobachtet, die bedingt durch die Plättchen-Struktur schichtförmig sedimentierten. Es konnten keine durch die Ansammlung von Micro-Füllstoffen oder Agglomeration der Nanopartikel hervorgerufenen Hohlräume festgestellt werden.

#### 4.2.2.5 FTIR-Spektroskopie

Analog zu den Klebstoffuntersuchungen ohne Füllstoffe (siehe Abschnitt 3.2) wurden Klebstoffproben von *Araldite 2020* mit den Micro-Füllstoffen *Glasflakes*, Glaskugeln und Glasmehl vor und nach der Bewitterung mit Bewitterungsprogramm B II untersucht. Zur Untersuchung mittels FTIR wurden die Gemische mit einer minimalen Auftragsmenge auf  $\text{CaF}_2$ -Gläser aufgetragen. Aufgrund der geänderten Bewitterungsbedingungen<sup>43</sup> wird die Bandenlage des Epoxidharzes erneut dargestellt und kurz erläutert.

Zur Spektren-Interpretation dienten charakteristische Banden des Epoxidharzes, die von Veränderungen nicht betroffen waren. Dazu zählen die starken Banden um 1607, 1580, 1510 und  $1458\text{ cm}^{-1}$ , die auf  $\text{Ar-C=C-H}$  Streckschwingungen hinweisen (Abbildung 4.14) und bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt wurden.

Nach der Bewitterung zeigte das Spektrum Veränderungen bei der Peakintensität sowie die Bildung neuer Banden. Die zunehmende Vernetzung der Epoxidgruppen durch die Bewitterung wird durch den Abbau der Banden bei  $915\text{ cm}^{-1}$  im Zusammenhang mit dem Peak bei  $1182\text{ cm}^{-1}$  angezeigt. Weitere neu entstandene Banden bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$  beruhen ebenfalls auf Vernetzungsreaktionen und weisen auf Alterungserscheinungen der Klebstoffmatrix hin.

<sup>43</sup>In der hier vorgestellten Messreihe wurde mit B II bewittert, während die Bewitterung der Proben bei der ersten Messreihe mit B I und B IV erfolgte.

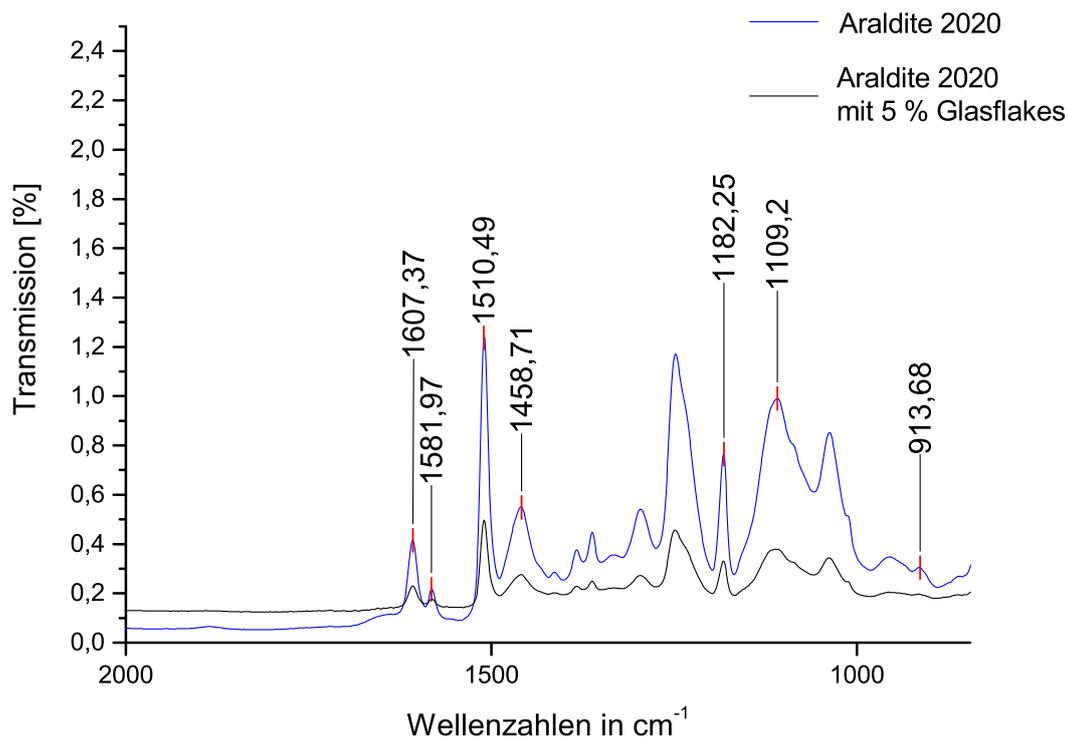


Abbildung 4.14: ähnliche FTIR Spektren des Epoxidklebstoffs *Araldite 2020* ohne und mit Füllstoffe, ohne Bewitterung.

Es wurde versucht, mit dem ATR-Mikroskop die Füllstoffpartikel der Proben im Oberflächenbereich zu detektieren<sup>44</sup>. Ausgangsüberlegung war, dass durch die leicht erhabene Position der im Oberflächenbereich anzutreffenden Füllstoffe Verschattungseffekte bei der Bewitterung auftreten und die UV-Strahlung abgeschirmt wird, so daß die umgebende Klebstoffmatrix vor der UV-Strahlung geschützt wird. Die Messungen erfolgten, soweit durchführbar, im unmittelbar an die Füllstoffe angrenzenden Bereich<sup>45</sup>. Allerdings zeigten sich im Vergleich Spektren von *Araldite 2020* ohne Füllstoffe nahezu identisch mit Spektren des Klebstoffs mit Füllstoff. Insbesondere vor der Bewitterung war die Lage der Peaks und Banden mit und ohne Füllstoff fast übereinstimmend, so dass anhand der FTIR-Messungen kein Einfluss der Füllstoffe festgestellt werden konnte (Abbildung 4.14). Auch nach der Bewitterung war die Lage der Banden identisch, die Intensitäten der Peaks waren etwas unterschiedlich wie in Abbildung 4.15 gezeigt wird. Die vorliegenden Messdaten ermöglichen keine Einschätzung, ob dies auf den Einfluss der Füllstoffe zurückzuführen ist, es könnte sich auch um Messungenauigkeiten handeln. Damit lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse kein eindeutig durch die Füllstoffe verändertes FTIR-Spektrum feststellen.

<sup>44</sup>Das Messprinzip der ATR-Technik beruht nicht auf Transmission der IR-Strahlung, sondern auf Reflexion der Strahlung, daher wird nur die äußerste Proben-Schicht erfasst. Die Umwandlung der Spektren in Transmissionsspektren, erfolgte zur Vergleichbarkeit mit Messergebnissen aus vorangegangenen Messkampagnen (siehe Abschnitt 2.7).

<sup>45</sup>Zur Ergänzung der FTIR-Untersuchungen wurden einzelne Raman-Untersuchungen durchgeführt, um den silikatischen Füllstoffanteil an der Oberfläche zu bestätigen. Da die Raman-Untersuchungen keine zusätzlichen Erkenntnisse erbrachten, wurden die Ergebnisse nicht in die Arbeit einbezogen.

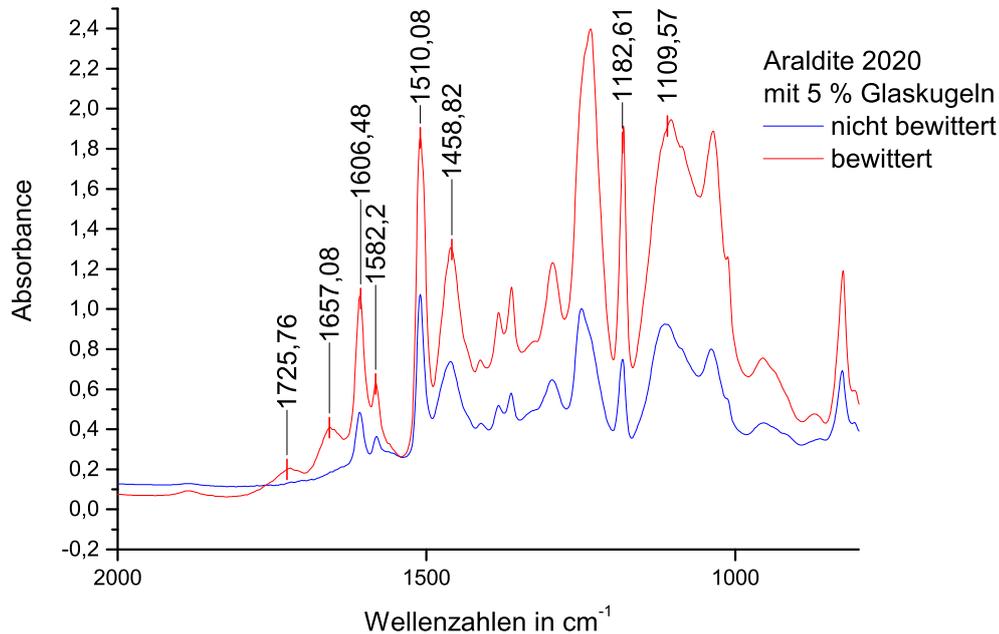


Abbildung 4.15: FTIR Spektrum des Epoxidklebstoffs *Araldite 2020* mit 5 % Glaskugeln, vor und nach der Bewitterung (B II).

### 4.2.3 Mechanische Verfahren

#### 4.2.3.1 Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA

An Klebstoffproben mit Micro- und Nanofüllstoffen wurden DMTA-Untersuchungen durchgeführt. Ziel war den Einfluss der Füllstoffe auf die Klebstoffmatrix zu charakterisieren und zu prüfen, inwieweit die Micro- und Nano-Füllstoffe Veränderungen der Klebstoffeigenschaften durch die Bewitterung beeinflussen. In den Abbildungen wird der Temperaturbereich von 20 bis 90 °C dargestellt.

In Abbildung 4.16 findet sich für Komposite mit dem Klebstoff *Araldite 2020* mit Nano-Füllstoffen der Kurvenverlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Frequenz von 1 Hz. Dargestellt sind die Messwerte der Kombinationen mit 2 % *Aerosil R 812S* (K2a) und 2 % *Acematt HK125* (K7)<sup>46</sup>. Der Verlauf zeigt bei Erhöhung der Temperatur ab 50 - 60 °C einen beginnenden Anstieg der Kurve, Ausdruck einer zunehmenden Kettenbeweglichkeit des Materials, die bis zum Maximum des Verlustfaktors  $\tan \delta$  zunimmt. Der Glasübergangsbereich  $T_g$  der Probe befindet sich beim Maximum des Verlustfaktors, mit Erreichen des  $T_g$  sinkt dieser, die Materialien beginnen zu erweichen. Der Kurvenanstieg sowie die Position der Peaks sind bei nicht bewitterten Klebstoffen mit Nanomaterialien relativ ähnlich. Die Probe ohne Füllstoffe weist demgegenüber einen niedrigeren  $T_g$  auf und zeigt zugleich ein höheres Maximum des Verlustfaktors  $\tan \delta$ , Ausdruck des erhöhten viskosen Anteils. Damit wird zugleich auf eine größere Kettenlänge und geringere Kettenbeweglichkeit hingewiesen und es wird deutlich, dass die Probe ohne Füllstoffe eine geringere Elastizität und damit eine höhere Steifheit aufweist als Proben mit Nano-Füllstoffen.

<sup>46</sup>Die Kombinationen werden in Tabelle 4.6 vorgestellt

#### 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

Auch der Temperaturbereich der Glasübergangstemperatur erhöht sich bei mit Nano-Füllstoffen kombinierten Proben, wodurch sich auch die Temperaturbeständigkeit verbessert. Damit kann bei den nicht bewitterten Proben ein Einfluss der Füllstoffe auf die Elastizität und die Temperatur dargestellt werden.

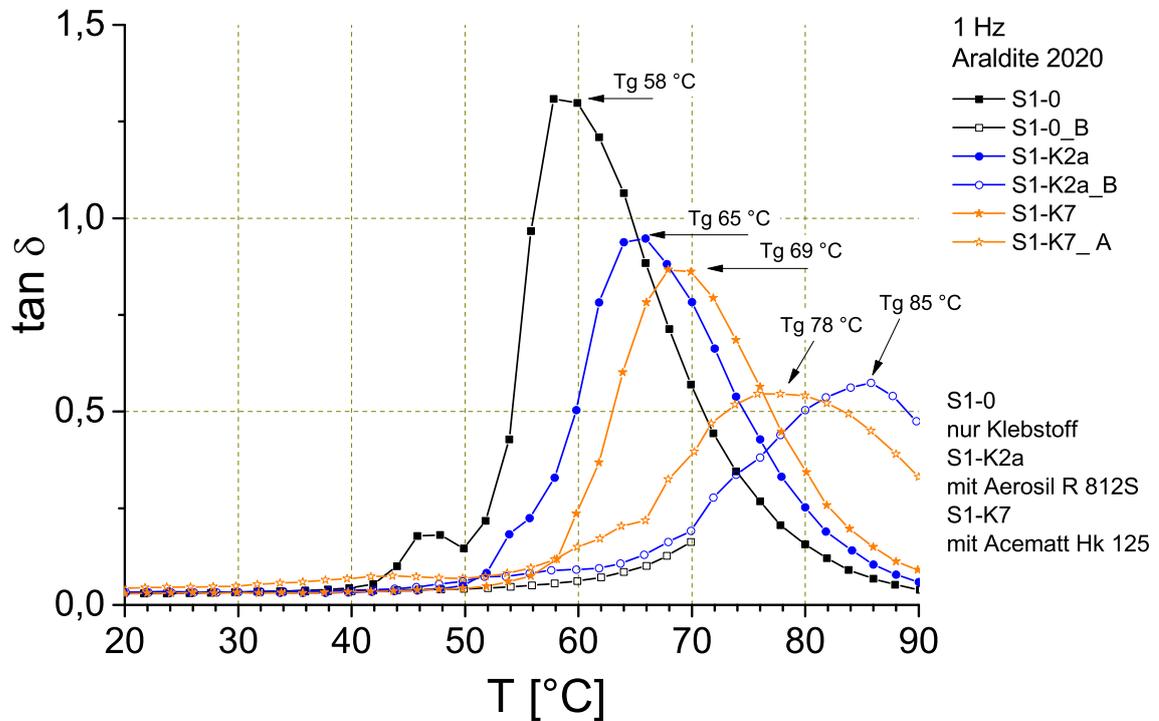


Abbildung 4.16: DMTA-Messung der Klebstoffkomposite mit Nanopartikeln, Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  bei 1 Hz mit Angaben zum  $T_g$ , vor und nach der Bewitterung mit B II.

Wie in Abbildung 4.16 ebenfalls gezeigt wird, unterscheiden sich die Relaxationsprozesse vor und nach der Bewitterung (B II) wesentlich, sowohl vom Temperaturbereich als auch in der Peakintensität. Hier ist ebenfalls die Breite des Peaks des Verlustfaktors zu beachten, da sie im Zusammenhang mit der Molekulargewichtsverteilung des Materials steht. Ein breiterer Peak, der bei allen untersuchten Proben nach der Bewitterung auftritt, weist auf kürzere Kettenlängen und eine breitere Molekulargewichtsverteilung hin. Dies kann als Verkürzung bzw. als Abbau der Kettenlänge interpretiert werden. Die Erweichungstemperatur  $T_g$  verschiebt sich bei den bewitterten Proben zu höheren Werten, der aus dem Kurvenverlauf bei 1 Hz ermittelte  $T_g$  liegt für die Probe mit *Aerosil R 812S* bei ca. 66 °C ohne Bewitterung und 86 °C mit Bewitterung, der  $T_g$  von *Acematt HK125* liegt bei ca. 70 °C ohne Bewitterung und 79 °C mit Bewitterung. Alle Proben mit Füllstoff zeigen ein geringeres Peakmaximum, der Verlustfaktor  $\tan \delta$  wird kleiner, zugleich wird der Peak und somit der Glasübergang breiter. Eine Übersicht der  $T_g$  - Werte und der komplexen Elastizitätsmodule  $E^*$  findet sich in Abschnitt 4.3.

Die Messergebnisse von Klebstoffproben mit reinem Klebstoff und in Kombination mit den Micro-Füllstoffen *Glasflakes 003* und Glaskugeln 0 - 50  $\mu\text{m}$  mit den Kurvenverläufen nicht bewitterter sowie bewitterter Proben (B) werden zusammen mit den Nano-Füllstoffen in Abbildung 4.17 gezeigt. Die nicht bewitterten Proben mit Micro-Füllstoffen unterscheiden sich sowohl beim Ver-

lustfaktor wie auch bei den erfassten Glasübergangstemperaturen von den Nano-Füllstoffen. Diese sind wesentlich niedriger und liegen in etwa bei dem  $T_g$  des reinen Klebstoffs. Auch der Verlustfaktor und damit die Elastizität reduzieren sich weniger. Auffällig ist der niedrigere Verlustfaktor der *Glasflakes* (rot), der bereits bei der nicht bewitterten Probe auf einen höheren elastischen Anteil hinweist. Damit liegt der Verlustfaktor  $\tan \delta$  der *Glasflakes* zwischen dem des reinen Klebstoffs und dem der Komposite mit Nano-Füllstoffen.

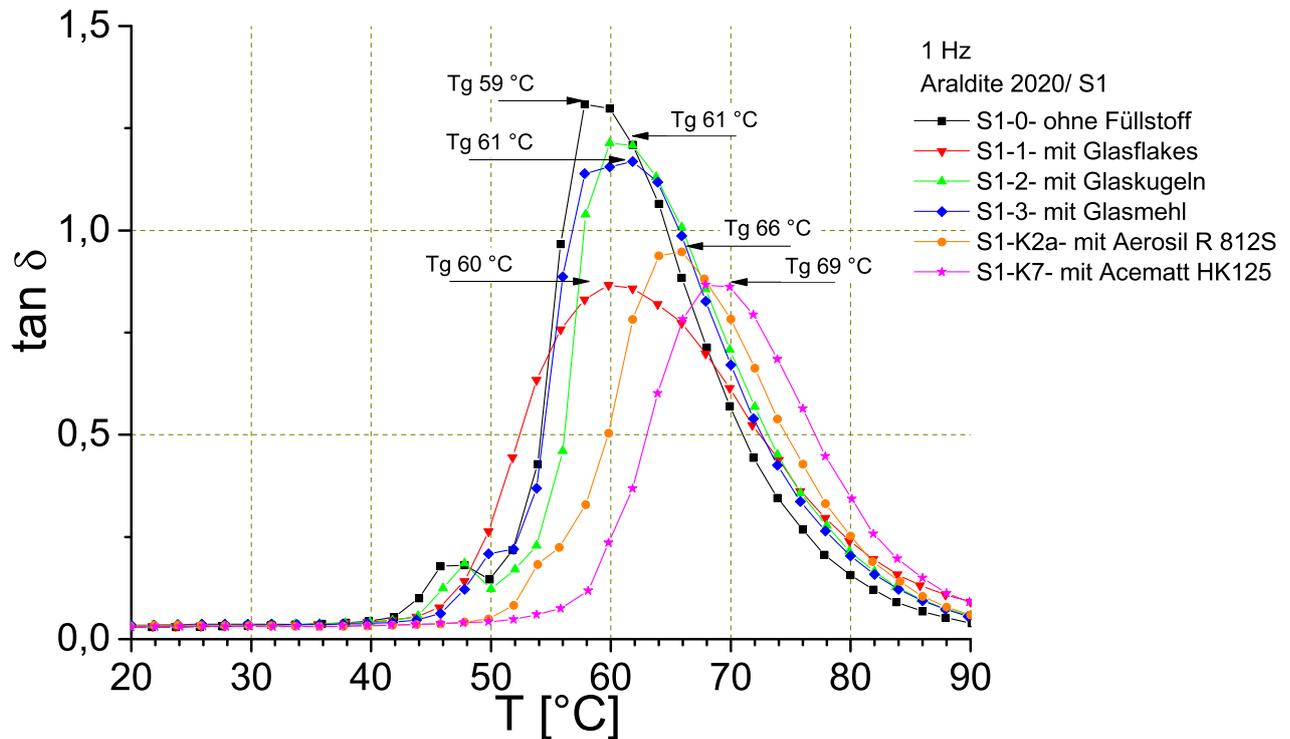


Abbildung 4.17: DMTA-Messung mit Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  und der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  bei 1 Hz für die getesteten Micro- und Nano-Füllstoffe in Kombination mit *Araldite 2020*.

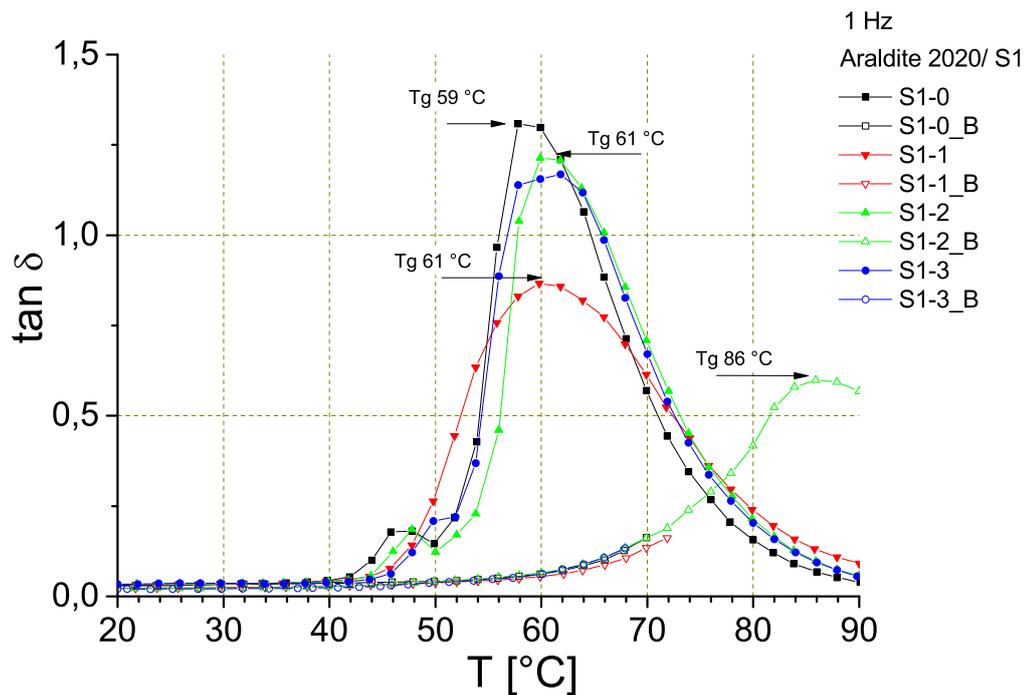


Abbildung 4.18: DMTA-Messung der Komposite mit Micropartikeln, Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  bei 1 Hz mit Angaben zum  $T_g$ , vor und nach der Bewitterung mit B II.

Nach der Bewitterung mit B II zeigen die Klebstoffproben in Abbildung 4.18 mit Micro-Füllstoffen wie zuvor die Proben mit Nano-Füllstoffen einen deutlich verringerten Verlustfaktor  $\tan \delta$ . Bis 70 - 72 °C zeigt sich hier ein nahezu einheitlicher Kurvenverlauf, daran anschließend kann der Verlauf der Proben mit *Glasflakes*, Glasmehl sowie der reinen Klebstoffprobe aufgrund abgebrochener Messungen bei 70 °C nur geschätzt werden<sup>47</sup>. Nach der Bewitterung erhöht sich bei der Probe mit Glaskugeln der  $T_g$  auf 86 °C und ist damit im ähnlichen Bereich wie die Proben mit Nano-Füllstoffen. Ebenfalls vergleichbar ist die nach der Bewitterung sichtbare geringere Peakintensität sowie die Verbreiterung des Peaks, die ein Hinweis auf einem Abbau der Kettenlänge und ein stärker versteiftes Netzwerk sind.

In Abbildung 4.19 ist für zwei ausgewählte Micro- und Nano-Füllstoffe (Glaskugeln/S12 und *Acematt HK125/S1-K7*) der Verlustfaktor  $\tan \delta$  sowie der Kompressionsmodul  $K^*$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  kann mit dem Peak des Verlustfaktors  $\tan \delta$  bestimmt werden und befindet sich im Relaxationsgebiet des komplexen Kompressionsmoduls  $K^*$ . Unterschiede von  $\tan \delta$  können in der Peakintensität und in der Peakbreite in Abhängigkeit zum eingesetzten Füllstoffmaterial festgestellt werden.

<sup>47</sup> Vermutlich weichen die Werte auf Grund des bis 70 °C parallelen Kurvenverlaufs mit der Probe mit Glaskugeln nicht stark von dieser ab.

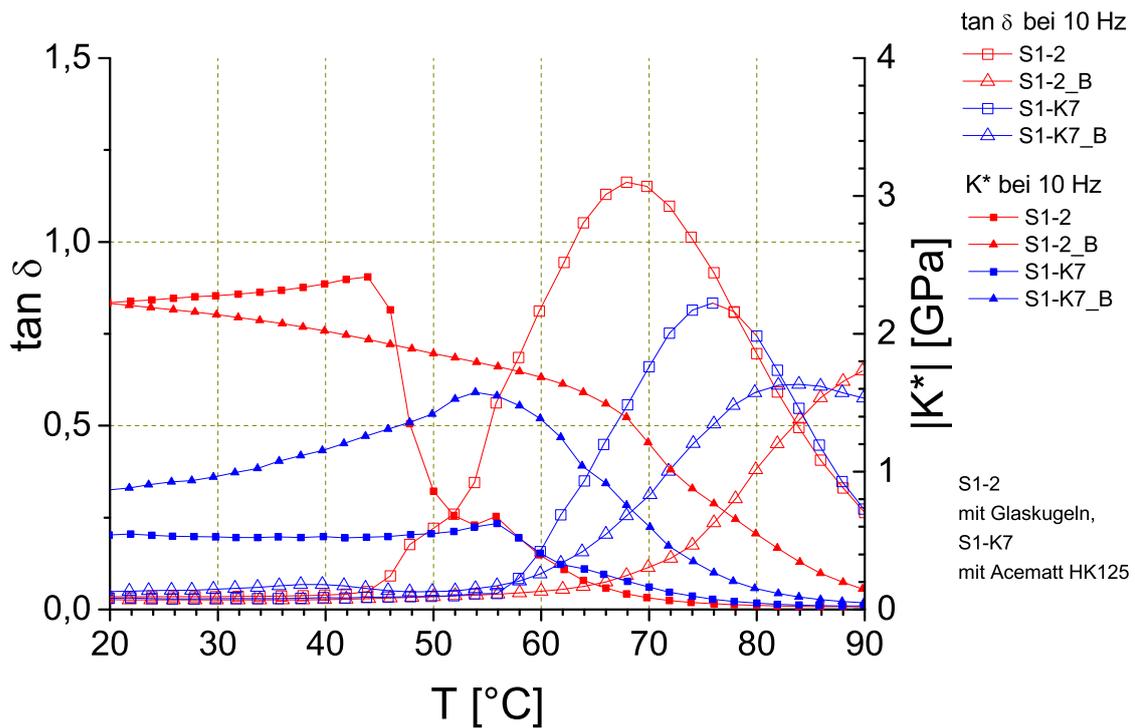


Abbildung 4.19: DMTA-Messung mit Verlustfaktor  $\tan \delta$  und komplexem Kompressionsmodul  $K^*$  an Kompositen mit Micro- und Nano-Füllstoffen bei 10 Hz vor und nach Bewitterung (B II) zum Vergleich.

Bei den bewitterten Materialien ist zu erkennen, dass sich die Lage des Peakmaximums des Verlustfaktors  $\tan \delta$  verschiebt, ebenso nimmt die Peakbreite zu. Die Glasübergangstemperaturen erfahren damit ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Werten. Die komplexen Kompressionsmodule  $K^*$  ändern sich durch die Bewitterung in der Intensität und zeigen die Abhängigkeit vom eingesetzten Füllstoff. Bei Proben mit Micro-Füllstoffen veränderten sich der komplexe Kompressionsmodul  $K^*$  wie auch der Verlustfaktor stärker durch die Bewitterung als bei Nano-Füllstoffen. Nach der Bewitterung erhöhte sich der bei 1 Hz gemessene  $T_g$  bei der Probe mit Micro-Füllstoffen um über 20 Kelvin.

In Abbildung 4.20 wird der Verlustfaktor  $\tan \delta$  von nicht bewitterten und bewitterten Kompositen mit Micro- und Nano-Füllstoffen gegenübergestellt. Dabei liegt vor der Bewitterung die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Micro-Füllstoffe in einem ähnlichen Bereich wie die der reinen Klebstoffe. Nach der Bewitterung verschiebt sich der Verlustfaktor  $\tan \delta$  in den oberen Temperaturbereich, wodurch sich auch der  $T_g$  auf  $\geq 80$   $^{\circ}\text{C}$  erhöht. Gleichzeitig wurde bei allen Proben, unabhängig ob mit Micro- oder Nano-Füllstoffen, nach der Bewitterung der Glasübergangsbereich breiter und zeigte einem niedrigeren Verlustfaktor. Das weist bei allen Proben auf einen erhöhten elastischen Anteil sowie auf verkürzte Kettenlängen hin, ein typischer Nachhärtungs-Effekt bei Epoxidharzen (Pang et al. 1990). Dieser Effekt wurde offensichtlich auch durch die Zugabe von Füllstoffen nicht beeinflusst.

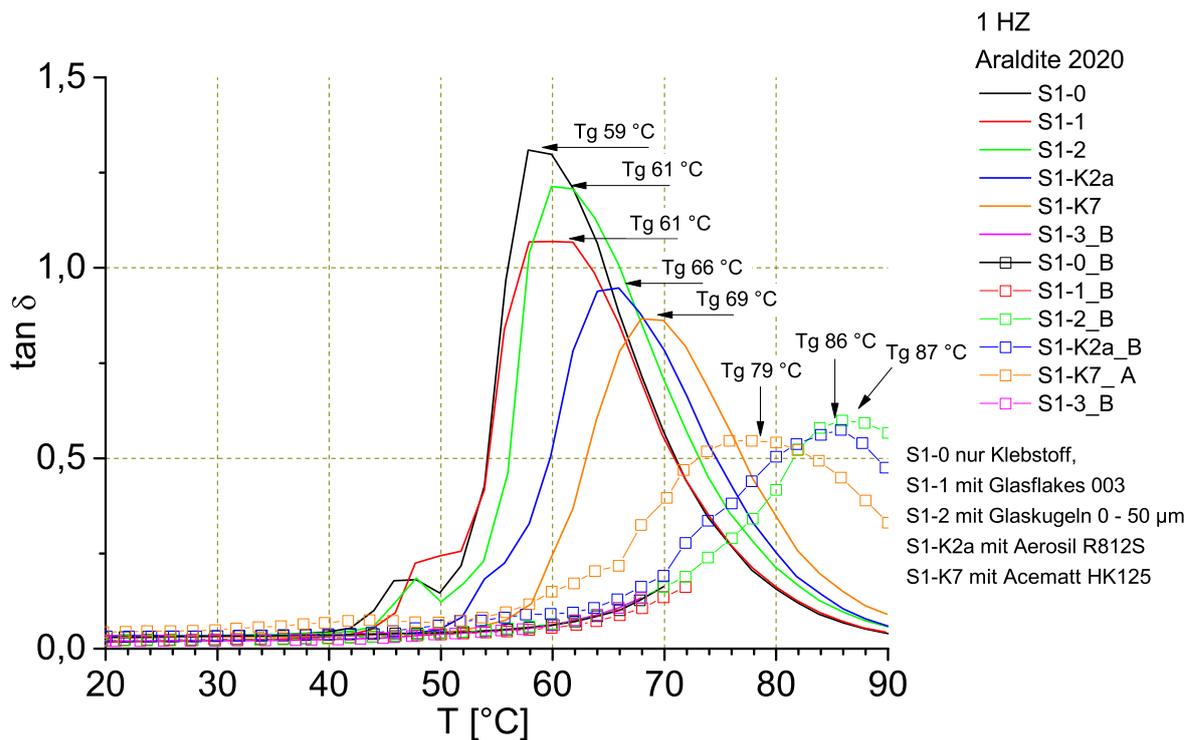


Abbildung 4.20: DMTA-Messung  $\tan \delta$  bei 1 Hz mit Angaben zum  $T_g$ , Komposite ohne und mit Füllstoff, vor und nach Bewitterung (B II).

#### 4.2.3.2 Tests zur Biegefestigkeit

Es erfolgten einzelne Tests zur Biegefestigkeit an nicht bewitterten Kompositen (Spaltklebungen, 4 mm Spaltbreite). Eine Beschreibung der Probenpräparation findet sich in Abschnitt 3.1. Die Spaltklebungen wurden mit dem Klebstoff *Araldite 2020* sowie mit den in der Tabelle 4.6 aufgeführten Micro- und Nano-Füllstoffen ausgeführt. Angaben zu den Mischungsverhältnissen und zur Anfertigung mit und ohne Vakuumbehandlung finden sich ebenfalls in der Tabelle. Die Prüffläche betrug  $h = 2,8$  mm,  $b = 24$  mm, der Abstand der Auflager 25/50 mm mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min.

Bei den in Tabelle 4.8 dargestellten Ergebnissen wurden keine Mehrfachmessungen durchgeführt, daher kann von einer großen Streuung ausgegangen werden, dennoch wird ein Eindruck von den zu erwartenden Festigkeiten vermittelt. Im Vergleich mit Messwerten des reinen Klebstoffes *Araldite 2020* (kursiv in der Tabelle, die Messungen wurden in Abschnitt 3.2 vorgestellt) zeigten die Messungen der Komposit-Klebungen erhöhte Biegefestigkeiten. Diese Beobachtung stimmt auch mit Angaben der Literatur überein (Wetzel et al. 2006).

Die Messergebnisse zeigten keinen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Anfertigung ohne bzw. mit Vakuum und erhöhten Biegefestigkeiten. Luft einschließen sind dabei nicht als nachteilig für die Biegefestigkeit einzuordnen, da durch diese der Riss umgelenkt werden kann und sich damit eine Verlängerung des Bruchverlaufs ergibt. Erhöhte Füllstoffanteile führten ebenfalls nicht zwangsläufig zu erhöhten Biegefestigkeiten, die Messwerte der getesteten Prüfkörper lassen keinen klaren Zusammenhang zwischen Füllstoffmenge und Biegefestigkeit herstellen.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Biegespannung verschiedener Einzelproben des Klebstoffes *Araldite 2020* mit Micro- und Nano-Füllstoffen, mit und ohne Vakuumbehandlung angefertigt (m. V./mit Vakuum), Angaben zu den Mischungsverhältnissen finden sich in Tabelle 4.6.

	Biegespannung [N/mm <sup>2</sup> ]						
	unterschiedlicher Klebstoff-Füllstoff-Mischungen mit Araldite 2020						
Proben-Nr.	K0/ Araldi- te 2020	K1/ Glasfla- kes 003	K2/ Aerosil 200	K2a/ Aerosil R812S	K3/ Glasku- geln 0 - 50 mm	K6/ Aerosil 380	K7/ Ace- matt HK125
1 %	Mittelwert aus 11 Proben	3,79	14,30	20,44		23,00	
1 % m. V.			26,16	14,58			
2 %			26,03	12,27		38,17	29,77
2 % m. V.			23,41	24,22			
3 %							17,90
5 %		20,32	14,67	17,50	15,11	23,30	29,94
5 % m. V.		13,74			14,69		
10 %		12,75			28,82		
10 % m. V.					11,45		
15 %					12,56		
Mittelwert		14,40					
Standard- abweichung	4,97						

#### 4.2.4 Auswertung der Testreihe

Die Vergilbung wurde mit Hilfe von Farbmessungen anhand reduzierter Remissionswerte bei bewitterten Proben aufgezeigt. Die untersuchten Kombinationen des Klebstoffs *Araldite 2020* mit Füllstoffen zeigten nach der Bewitterung eine vergleichbar starke Vergilbung im Vergleich zu Proben ohne Füllstoffe. Eine Barriere-Wirkung der Füllstoffe gegen UV-Strahlung, wie sie in Lacksystemen besteht, konnte nicht festgestellt werden. Die Verteilung der Micro- und Nano-Füllstoffe im Komposit wurde mit Hilfe des ESEM untersucht. Hier zeigten, wie beim Herstellungsprozess bereits beobachtet, die Komposite mit Micro-Füllstoffen eine Sedimentation im Klebstoff, während die Nano-Füllstoffe als kompakte Agglomerate mit bis zu 70 µm großen Anhäufungen im Komposit vorlagen.

Anhand der vorliegenden Messdaten der FTIR-Messungen des Klebstoffes *Araldite 2020* mit und ohne Füllstoff konnte keine Beeinflussung der FTIR-Spektren durch die Füllstoffe nachgewiesen werden, der Peakverlauf von Proben mit und ohne Füllstoff zeigte sich nahezu identisch. Zwar wiesen die Spektren zahlreiche Veränderungen durch die Bewitterung auf, die als photo-oxidative

Abbaureaktionen der Klebstoffe interpretiert werden können, aber nicht auf einen Einfluss der Füllstoffe hinweisen. Die Ausgangsüberlegung der Messreihe war, dass durch die Füllstoffpartikel die Klebstoffmatrix während der Bewitterung vor der UV-Strahlung geschützt wird. Es wurde daher versucht, im unmittelbar an die Füllstoffe angrenzenden Bereich zu messen. Teilweise erwies es sich als problematisch, die Füllstoffanteile zu detektieren. Wegen der minimalen Auftragsmenge kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass das angestrebte Mischungsverhältnis von 5 % Füllstoff in den Proben realisiert wurde. In der Folge zeigten die Messergebnisse einen Einfluss der Bewitterung auf das Polymernetzwerk, der sich aber nach der Bewitterung weder hinsichtlich charakteristischer Banden noch in der Schwingungsintensität bei Proben mit und ohne Füllstoff deutlich unterschied. Damit konnte bei den Kompositen keine Schutzfunktion der Füllstoffe demonstriert werden.

Vergleicht man die DMTA-Ergebnisse der verschiedenen Materialkombinationen, so lässt sich feststellen, dass nicht bewitterte Proben einen signifikanten Unterschied zwischen den einzelnen Materialzusammensetzungen zeigten. Dabei wurden für die Proben mit Nano-Füllstoffen geringere Kompressionsmodule sowie ein niedrigerer Verlustfaktor  $\tan \delta$  festgestellt als bei reinen Klebstoffproben oder bei Kompositen mit Micro-Füllstoffen. Dies kann als ein die Elastizität verbessernder Einfluss der Nano-Füllstoffe auf das Gesamtnetzwerk interpretiert werden. Der positive Einfluss der Nanopartikel auf die Elastizitätswerte bei DMTA-Messungen wurde auch in anderen Publikationen nachgewiesen (Müller 2002). Aber auch Micro-Füllstoffe können die Elastizität sowie die Glasübergangstemperatur verbessern, wie am Beispiel von *Glasflakes* dargestellt werden konnte. Nach der Bewitterung wurde bei allen getesteten Materialien das Gesamtnetzwerk vorwiegend von den Änderungen des Polymeranteils dominiert. Der positive Effekt der Füllstoffe reduzierte sich nach der Bewitterung. Bei allen Proben konnte eine Verschiebung in einen höheren Temperaturbereich mit niedrigerem  $\tan \delta$  beobachtet werden. Der Anstieg der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist zwar günstig für die thermische Beständigkeit, wie auch ein niedrigeres Maximum des Verlustfaktors  $\tan \delta$  Ausdruck einer geringeren Steifheit ist. Allerdings ist der gleichzeitig verbreiterte Glasübergangsbereich ein Hinweis auf verkürzte Ketten, die nachfolgend zu Quervernetzungen führen können und auf eine eingesetzte Versprödung hinweisen. Es kann also prinzipiell von einer Beeinflussung der Micro- und Nano-Füllstoffe auf die Polymerstruktur ausgegangen werden, die sich aber durch Abbaureaktionen und Quervernetzungen in Folge der Bewitterung relativiert.

Messungen zur Biegefestigkeit an einzelnen Kompositen zeigten eine erhöhte Biegefestigkeit insbesondere bei Proben mit Nano-Füllstoffen, obwohl nicht von einer homogenen Verteilung der Füllstoffe ausgegangen werden kann und bei kompakteren Probekörpern zahlreiche Lufteinschlüsse registriert wurden. Grundsätzlich ist die Zugabe von Füllstoffen auch bei inhomogener Verteilung nicht als nachteilig für die Bruchfestigkeit zu sehen. Untersuchungen zum Zusammenhang von Inhomogenität und Bruchfestigkeit zeigten, dass Inhomogenität bruchmechanisch von Vorteil sein kann, indem sie als „Riss-Stopper“ fungiert (Brockmann 2008; 98).

##### 4.2.4.1 Beurteilung der Kombination mit Micro- und Nanopartikeln

Zahlreiche Arbeiten weisen auf die eigenschaftsverbessernden Möglichkeiten bei der Kombination von Nano-Füllstoffen mit Polymermaterialien hin, der den bekannten positiven Einfluss der Micro-

Füllstoffe übersteigt. Auch bei den durchgeführten Untersuchungen konnten bei Kompositen mit Nanopartikeln bereits bei relativ geringen Massenanteilen (2 %) verbessernde Eigenschaften nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu zeigten Kombinationen mit Micro-Füllstoffen (5 %) einen geringeren Einfluss auf das Trägermaterial, die Testergebnisse lagen näher an den Ergebnissen der reinen Klebstoffproben als an denen der Nano-Füllstoffe. Für die vorgesehene Anwendung zeigten Micro- und Nanopartikel gleichermaßen Vor- wie auch Nachteile.

Bei nicht bewitterten Proben konnten insbesondere bei Kombinationen mit Nano-Füllstoffen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Bei DMTA-Untersuchungen zeigten die Komposite eine verbesserte Elastizität und bewirkten eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , auch die Biegefestigkeit erhöhten sich durch die Kombination, wenngleich die Ergebnisse zur Biegefestigkeit statistisch nicht belastbar sind. Die eigenschaftsverbessernde Wirkung der Nanopartikel basiert u.a. auf der geringen Teilchengröße, wodurch die Größenordnung der Nano-Füllstoffe und der Makromoleküle in der Polymermatrix vergleichbar ist. Bei optimaler Verteilung werden bereits bei relativ geringen Nano-Füllstoffanteilen die Abstände zwischen den Teilchen bis in den Nanometerbereich reduziert, so dass durch die Kombination mit Nano-Füllstoffen die Morphologie der Klebstoffmatrix beeinflusst werden kann. Außerdem weisen die Nano-Füllstoffe eine große spezifische Oberfläche auf, wodurch theoretisch eine gute Anbindung an die Klebstoffmatrix möglich ist und sich der modifizierte Anteil des Gesamtvolumens wesentlich erhöht (Kim 2007). Dieses Potential kann aber nur bei ausreichender Deagglomeration und homogener Partikelverteilung ausgeschöpft werden. Zusätzlich muss für die vorgesehene Anwendung als Glasklebstoff eine ausreichende Transparenz des Kompositmaterials erzielt werden. Die dazu nötige Deagglomeration der Nanopartikel kann beispielsweise durch intensive Scherung mit geeigneten Kugelmøhlen oder durch den Einsatz leistungsfähiger Ultraschallgeräte bewirkt werden. Beim Einsatz von Røhrwerkskugelmøhlen wird von bis zu drei Stunden Dispergierzeit berichtet (Mehner 2008: 29). Da die Herstellung der Komposite durch die in der Arbeit beschriebene Anfertigung mit Magnetrøhrer etc. erfolgte, zeigten die Komposite bei ESEM-Untersuchungen dementsprechend groÙe Nanopartikel-Agglomerate, die mit GrøÙen bis zu 70  $\mu\text{m}$  über den KorngrøÙen der Micropartikel lagen. Obwohl die Transparenz durch Vakuumbehandlung verbessert werden konnte, ergab sich auf Grund der Agglomeration der Nanopartikel kein vollständig transparentes Erscheinungsbild.

Durch die Kombination mit Micropartikeln konnten ebenfalls verbessernde Eigenschaften erreicht werden, auch hier wurde eine erhöhte Elastizität und Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie eine verstärkte Biegefestigkeit festgestellt. Die Beeinflussung der Klebstoffeigenschaften durch Micro-Füllstoffe war aber deutlich geringer als bei Kombinationen mit Nano-Füllstoffen. Dafür ermöglichten Micro-Füllstoffe eine etwas verbesserte Transparenz, wie Farbmessungen zeigten.

Die Untersuchungen zeigten deutlich die Eigenschaftsänderungen der Komposite durch die Zugabe von Füllstoffen auf. Neben einer erhöhten Viskosität zur Spaltfüllung führte die Kombination zu einer verbesserten Elastizität mit Anstieg der Glasübergangstemperatur sowie zu verstärkter Biegefestigkeit. Zur Viskositätserhöhung eignen sich Micro- und Nano-Füllstoffe gleichermaßen, wobei Micro-Füllstoffe bei der Anfertigung ohne Vakuumbehandlung eine geringere Eintrübung als Nano-Füllstoffe verursachen. Für die nachfolgende Testserie wurde aus diesen Gründen sowie

um die Probenanzahl einzugrenzen, die drei Micro-Füllstoffe *Glasflakes 003*, Glaskugeln 0 - 50 µm und Glasmehl 63 - 80 µm mit Massenanteilen von 5 % ausgewählt.

### 4.3 Komposite mit unterschiedlichen Klebstoffen

Die vorangegangenen Untersuchungen zur Kombination von Klebstoffen mit Füllstoffen wurden ausschließlich mit dem Klebstoff *Araldite 2020*, stellvertretend für einen typischen Glasklebstoff aus der Restaurierung, durchgeführt. Bei Vorversuchen mit Füllstoffen zeigte sich, dass das Silikon *CAF 3* zur Kombination mit Füllstoffen nur bedingt geeignet war. Da der Klebstoff produktbedingt Kieselsäuren enthält, entstand durch die zusätzliche Beimischung von Füllstoffen ein pastöses Komposit. Bei Vorversuchen mit dem UV-Klebstoff *Delo 368* in Kombination mit Farbstoffen zeigten sich Probleme bei der Aushärtung im eingefärbten Zustand, auch dieser Klebstoff wurde nicht weiter genutzt. Daher wurden für weitere Versuche neben dem bereits eingesetzten *Araldite 2020*, das Epoxidharz *Hxtal NYL-1* sowie der Hybrid-Klebstoff *SLM 447503* in Kombination mit den ausgewählten Micro-Füllstoffen (Tabelle 4.9) verwendet. In dieser Testserie wurden nur Micro-Füllstoffe eingesetzt, die Gründe hierfür wurden in der vorangegangenen Auswertung erläutert. Die Untersuchungen erfolgten analog zu den Testverfahren in den vorangegangenen Kapiteln, eine Bewitterung erfolgte mit Bewitterungsprogramm B II.

Tabelle 4.9: Übersicht der Testserie mit verschiedenen Klebstoffe und Micro-Füllstoffen.

	<b>-0/ohne Füllstoff</b>	<b>-1/Glasflakes 003, 5 %</b>	<b>-2/Glaskugeln 0 - 50 µm, 5 %</b>	<b>-3/Glasmehl 63 - 80 µm, 5 %</b>
Araldite 2020/EA2	S1-0	S1-1	S1-2	S1-3
Hxtal NYL-1/EHx	S2-0	S2-1	S2-2	S2-3
SLM 447503/AS4	S3-0	S3-1	S3-2	S3-3

#### 4.3.1 Spektrale Untersuchungen

##### 4.3.1.1 Farbmétrische Bestimmung

Die Kombinationen der Klebstoffe und Füllstoffe wurden durch Farbmessung an Prüfkörpern (Dicke 3 mm) charakterisiert. Im ersten Schritt wurde untersucht, ob die Füllstoffe in der Kombination mit Klebstoffen ein spezifisches Spektrum emittieren bzw. welche Materialien spektral dargestellt werden können. Der Einfluss der Bewitterung (B II) wurde unter folgenden Gesichtspunkten untersucht:

- Einfluss der Füllstoffe auf spektrale Änderungen durch die Bewitterung.
- Einfluss der Klebstoffe auf den Grad der Vergilbung.

Nicht bewitterte Proben zeigten trotz der Kombination mit verschiedenen Klebstoffen ein ähnliches Spektrum, wie in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Spektren der Füllstoffe in einem Klebstoff stellten

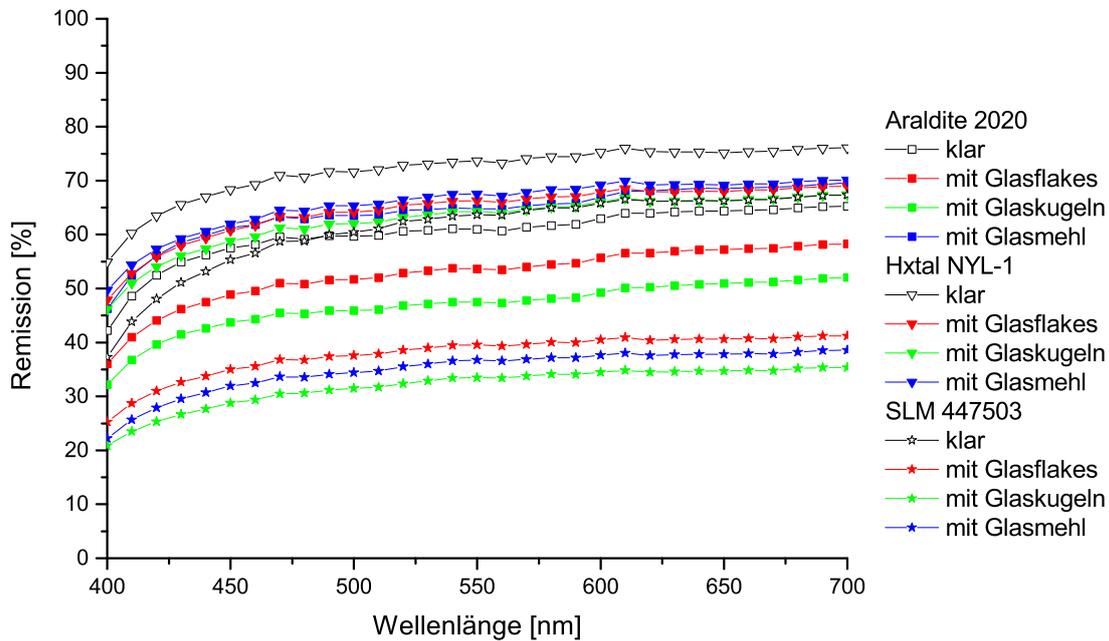


Abbildung 4.21: Farbspektren der Klebstoffe *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1* und *SLM 447503* mit und ohne Füllstoffe, ohne Bewitterung.

sich sehr ähnlich dar und ermöglichten keine Unterscheidung. Der Einfluss der Füllstoffe konnte vorwiegend in Form von Differenzen bei der Intensität der Remission festgestellt werden. Bei den drei getesteten Klebstoffen zeigte *Hxtal NYL-1* die beste Transparenz, unabhängig vom Füllstoff. Damit wurde deutlich, dass der Klebstoff die spektrale Durchlässigkeit bestimmt und dementsprechend die unterschiedlichen Remissionswerte der Komposite in Abhängigkeit vom Klebstoff zu sehen sind.

Die Spektren eines Füllstoffes (Glaskugeln) in Kombination mit den drei Klebstoffen zeigten ebenfalls keine Beeinflussung des Vergilbungsgrades durch den Füllstoff (Abbildung 4.22). Hier zeigte sich erneut, dass die spektrale Verschiebung von der Vergilbung des Klebstoffanteils dominiert wird. Auch hier zeigte *Hxtal NYL-1* die besten Ergebnisse und bestätigt das Ergebnis einer guten Beständigkeit gegen Vergilbung, die bereits in Abschnitt 3.2 festgestellt wurde. Zum Vergleich findet sich im Diagramm zusätzlich die Remissionskurve von *Hxtal NYL-1* ohne Zusätze. Diese zeigt deutlich, dass die durch die Bewitterung hervorgerufene Verschiebung der Kurven ohne und mit Füllstoff vergleichbar ist.

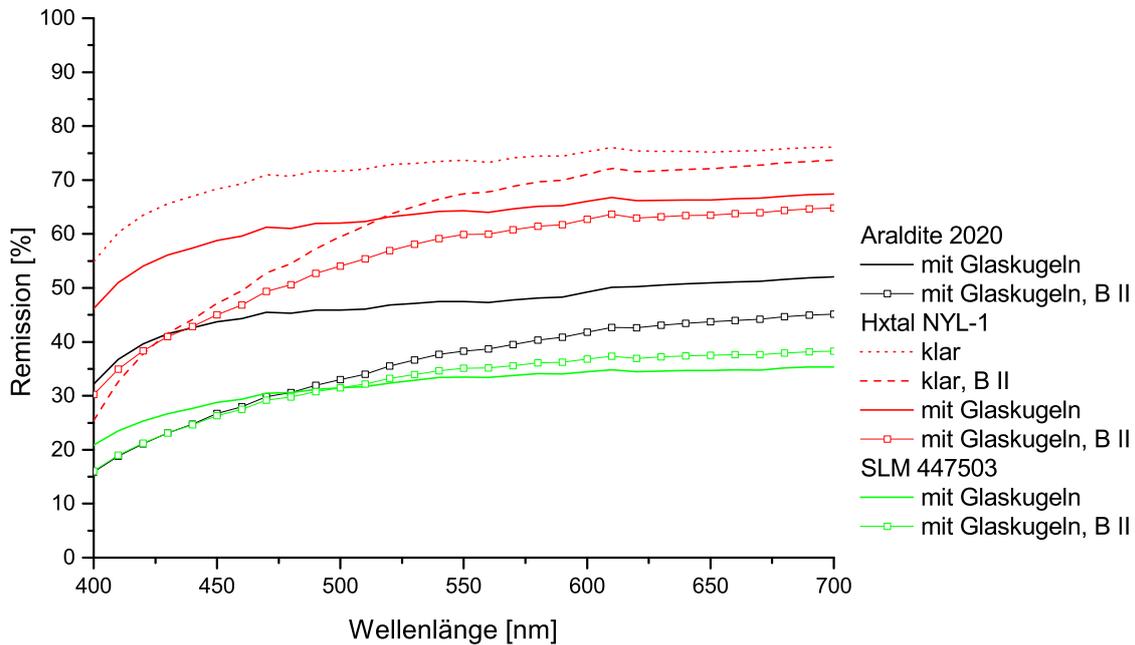


Abbildung 4.22: Farbspektren der Komposite mit Glaskugeln und den Epoxidharzen *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1* sowie dem Hybridklebstoff *SLM 447503*, vor und nach der Bewitterung.

#### 4.3.1.2 UV-VIS Messung

Wie noch in Abschnitt 4.5 genauer dargestellt wird, ist bei der UV-VIS Messung die Lage der Transmissionskurven vom genutzten Gerät abhängig. Um einen Vergleich der Messwerte vor und nach der Bewitterung zu ermöglichen, erfolgten daher weitere Messungen ausschließlich mit dem Spektrophotometer UV 3101 PC von Shimadzu. UV-VIS Messungen wurden an nicht bewitterten sowie bewitterten Proben (B II) mit Micro-Füllstoffen durchgeführt.

In Abbildung 4.23 sind die Messergebnisse für das Epoxidharz *Hxtal NYL-1* dargestellt. Die Messergebnisse zeigen bei der Kombination verschiedener Füllstoffe mit Klebstoffen keinen materialspezifischen Kurvenverlauf, der den Einfluss der einzelnen Füllstoffe erfasst. Grund ist vermutlich die bereits festgestellte Absorption der UV-Strahlung der Klebstoffe im Wellenlängenbereich von 180 - 300 nm, insbesondere Epoxidharze transmittieren in diesem Bereich keine Strahlung. Im Gegensatz zur UV-VIS Messung der reinen Füllstoffe (vgl. Abschnitt 3.2), konnte daher bei der Kombination mit Klebstoffen der UV-absorbierende Anteil der Füllstoffe nicht spektral erfasst werden (Abbildung 4.24). Dies entspricht auch den Ergebnissen der Farbmessung.

Die Kombination mit Füllstoffen erzeugte bereits ohne Bewitterung eine verringerte Transmission der Proben. Zum Vergleich einbezogene Spektren des Klebstoffs *Hxtal NYL-1* ohne Füllstoff zeigten demgegenüber vor als auch nach der Bewitterung höhere Transmissionswerte. Anhand der Transmissionswerte nach der Bewitterung kann weiterhin dargestellt werden, dass Komposite mit Füllstoff keine verbesserte UV-VIS Beständigkeit aufweisen.

Ein Vergleich von Kompositen mit dem Epoxidharz *Hxtal NYL-1* (Abbildung 4.23 und 4.24) und dem Hybridklebstoff *SLM 447503* (Abbildung 4.25) zeigt, dass sich die spektrale Transmission der

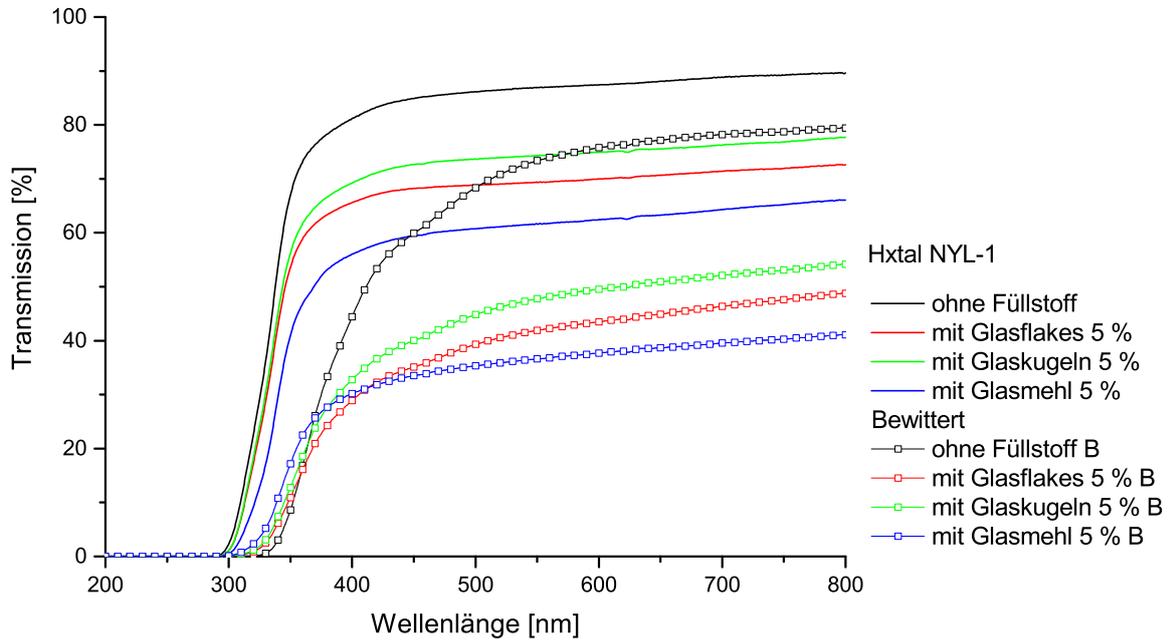


Abbildung 4.23: UV-VIS Spektren der Komposite *Hxtal NYL-1* mit je 5 % Micro-Füllstoff, vor und nach der Bewitterung (B II).

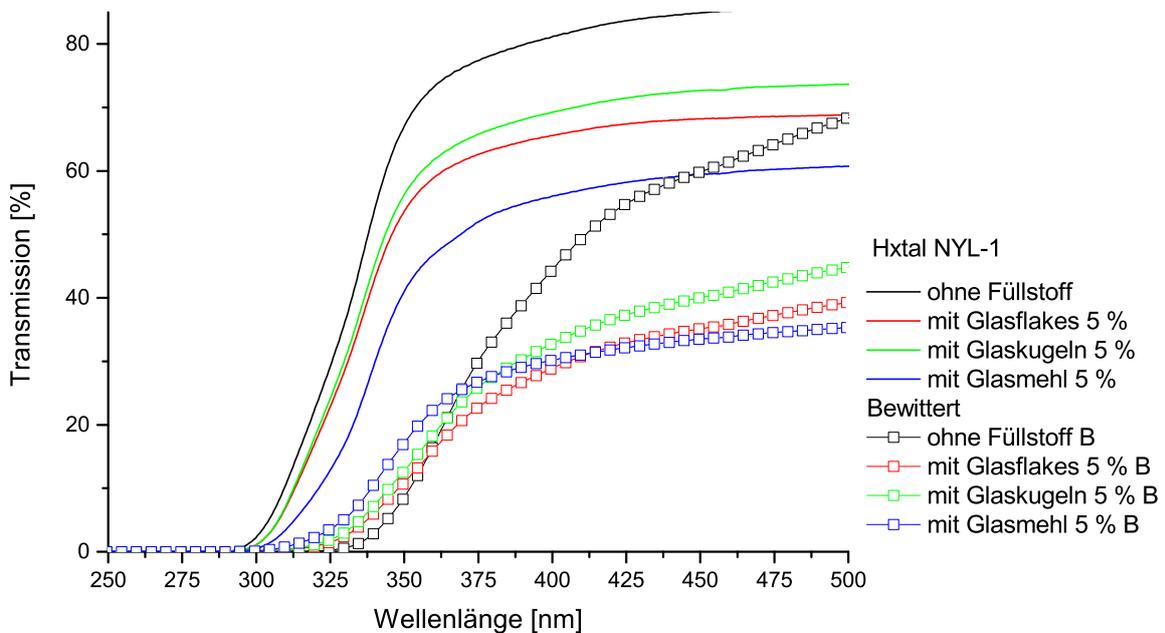


Abbildung 4.24: Ausschnitt des UV-Bereichs aus Abbildung 4.23, mit Darstellung der Spektrenverschiebung nach der Bewitterung, *Hxtal NYL-1*, mit je 5 % Micro-Füllstoffen, vor und nach der Bewitterung (B).

## 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

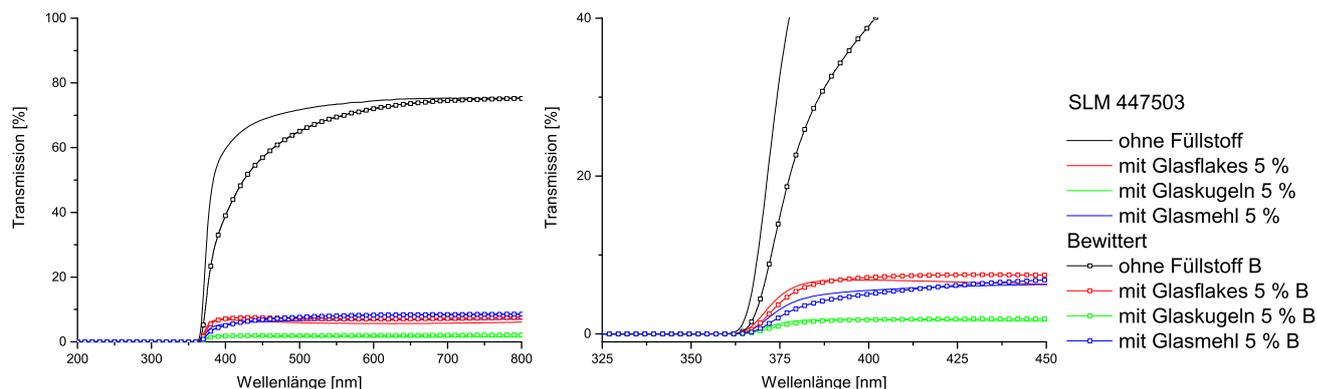


Abbildung 4.25: UV-VIS Spektren der Komposite *SLM 447503* mit je 5 % Micro-Füllstoff, vor und nach der Bewitterung (B II) mit deutlichen Unterschieden bei Proben mit und ohne Füllstoff, links: Ausschnitt mit UV-Bereich.

beiden Klebstofftypen deutlich unterscheidet. Während die Kurven der Epoxidharze unabhängig vom Füllstoff ähnlich verliefen, änderten sich die Spektren des Hybridklebstoffs durch die Kombination mit Füllstoffen und zeigten eine unterschiedliche Absorption. Alle Kombinationen mit dem Hybridklebstoff ließen bereits bei 360 nm keine UV-Strahlung mehr durch, bei Kompositen mit dem Epoxidharz konnte bis ca. 300 nm UV-Strahlung detektiert werden. Bei Epoxidharz-Kompositen betrug die Transmission bei 360 nm noch zwischen 20 - 25 %, der Transmissionswert der Probe ohne Füllstoff, nicht bewittert, betrug sogar bis zu 75 %. Die geringere Durchlässigkeit für UV-Strahlung könnte auch ein Grund für die verbesserte UV-Beständigkeit des Hybrid-Klebstoffes sein.

### 4.3.1.3 FTIR-Spektroskopie

Weitere FTIR-Messungen fanden an Klebstoffproben des Epoxidharzes *Hxtal NYL-1* sowie dem Hybridklebstoff *SLM 447503* statt. Beide Klebstoffe wurden mit *Glasflakes*, Glaskugeln und Glasmehl zu je 5 % kombiniert. Die Messungen erfolgten vor, zwischen und nach den Bewitterungen, entsprechend der vorangegangenen FTIR-Untersuchungen.

Die Spektren der Kombinationen mit dem Epoxidharz *Hxtal NYL-1*, das als HDGEBA-System identifiziert wurde, zeigten die bereits beim reinen Klebstoff festgestellten Banden (Abbildung 4.26). Dazu gehören die Deformationsschwingungen der  $-CH_2$  und  $-CH_3$  Banden der Alkane, die bei  $1448\text{ cm}^{-1}$  und  $1369\text{ cm}^{-1}$  vor als auch nach der Bewitterung feststellbar waren. Auch die bei den reinen Klebstoff-Proben nach der Bewitterung detektierten Banden um  $1725\text{ cm}^{-1}$ , die als Härtingsreaktionen gewertet werden sowie die Banden um  $1656\text{ cm}^{-1}$  konnten bei den mit Füllstoff kombinierten Proben nach der Bewitterung festgestellt werden. Im Vergleich mit Spektren des reinen Klebstoffes konnten auch bei *Hxtal NYL-1* keine zusätzlichen oder veränderten Peaks und Banden festgestellt werden. Das Ergebnis ist vergleichbar mit den FTIR-Untersuchungen der Kombinationen mit dem Epoxidharz *Araldite 2020* und zeigt damit, dass mit der FTIR-Spektroskopie Änderungen durch die Kombination mit Füllstoffen nicht erfasst werden konnten.

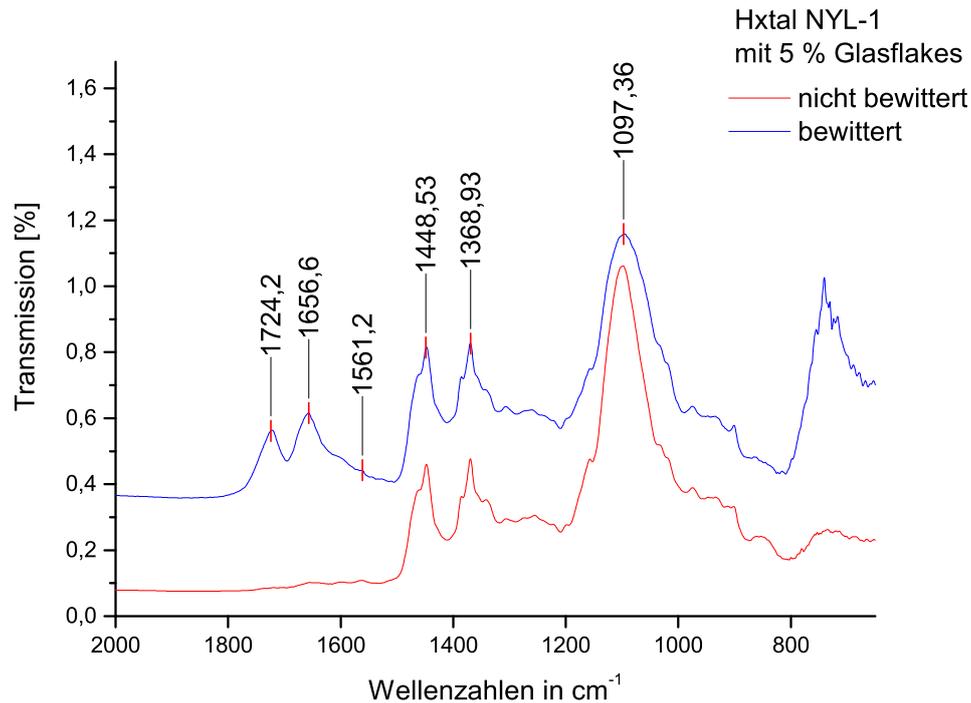


Abbildung 4.26: *Hxtal NYL-1* mit 5 % *Glasflakes* vor und nach Bewitterung, mit Ausbildung von zwei neuen Peaks und leichten Peakverschiebungen nach der Bewitterung (blau).

Auch die Spektren des silan-modifizierten Polymers *SLM 447503* zeigten eine vergleichbare Peak- und Bandenlage wie in den vorangegangenen Untersuchungen des reinen Klebstoffes (Abbildung 4.27). Erneut zeigten sich starke Peaks um  $1270 \text{ cm}^{-1}$  und im Bereich zwischen  $950 \text{ cm}^{-1}$  und  $1100 \text{ cm}^{-1}$  treten Schwingungen auf, die durch Absorptionen der silikon-organischen Anteile hervorgerufen werden (Launer 1987: 101). Auch bei den Kombinationen werden die funktionellen Gruppen im Bereich um  $2970 \text{ cm}^{-1}$  und  $1378 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Dabei kann bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$  der charakteristische Peak der Vinyl-Gruppe identifiziert werden (Zhao et al. 2014) und wie zuvor bei den reinen Klebstoff-Proben findet sich der zur Phenol-Gruppe gehörende Peak bei  $1429 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei dem silan-modifizierten Polymer *SLM 447503* waren alle Spektren nahezu identisch; ohne und mit Füllstoff sowie vor und nach der Bewitterung. Dies wird beim Vergleich einer Probe mit Klebstoff ohne Füllstoff und ohne Bewitterung (S3-0) mit einer Probe mit Füllstoff nach Bewitterung (S3-1) sichtbar. Es konnten keine Änderungen von Banden oder Peakverschiebungen festgestellt werden. Neben der damit festgestellten stabilen Polymerstruktur bedeutet dies zugleich, dass auch hier durch FTIR-Messungen kein Einfluss der Füllstoffe detektiert werden konnte.

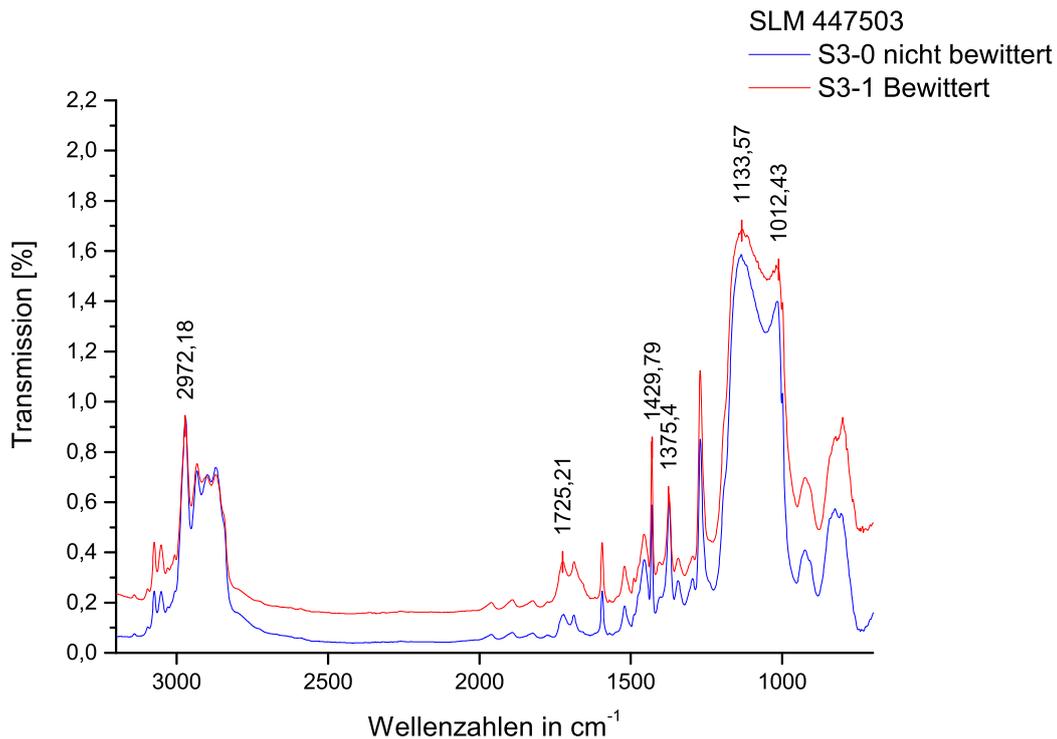


Abbildung 4.27: Nahezu paralleler Peakverlauf des silan-modifizierten Polymers *SLM 447503* vor und nach Bewitterung, mit signifikanten Peaks, Probe ohne Füllstoff (S3-0) ohne Bewitterung und Probe mit *Glasflakes* (S3-1) nach der Bewitterung.

### 4.3.2 Mechanische Charakterisierung

#### 4.3.2.1 Dynamisch mechanische Thermo-Analyse DMTA

Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch die Bewitterung (B II) wurden von Kombinationen der Klebstoffe *Araldite 2020/EA2*, *Hxtal NYL-1/EHx* und *SLM 447503/AS4* mit Micro-Füllstoffen (die Kombinationen werden in Tabelle 4.9 beschrieben) durch DMTA erfasst. Anhand der Daten aus dem Kurvenverlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  konnten die Glasübergangstemperatur  $T_g$  bei 1 Hz ermittelt werden. Diese werden in Tabelle 4.10 zusammen mit den Ergebnissen der Kombination von *Araldite 2020* mit Nano-Füllstoffen aufgelistet. Die Werte der Glasübergangstemperaturen wurden aus dem Maximum des Verlustfaktors bestimmt. Ebenso finden sich in der Tabelle die aus den Diagrammen ermittelten Werte der komplexen Elastizitätsmodule  $E^*$  bei 1 Hz. Die Daten ermöglichen einen Vergleich der Proben ohne und mit Füllstoff sowie vor und nach der Bewitterung. Es wird deutlich, dass die Bewitterung bei allen Proben eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zur Folge hatte.

Ein Teil der Messungen stoppte bei 75 °C, bevor die Glasübergangstemperatur der Probe erreicht wurde, in Folge dessen kann hier von einem  $T_g \geq 75$  °C ausgegangen werden. Ebenso verhält es sich bei Messungen des Klebstoffs *SLM 447503*, hier lag der Glasübergangsbereich weit unter 0 °C. Da einzelne Messungen statt bei - 30 °C erst bei - 20 °C starteten, wird für diese Proben der  $T_g$  mit < - 20 °C angegeben.

Tabelle 4.10: Dynamisch-Mechanische Kenndaten der Klebstoffproben mit Mischungsverhältnis der Micro- und Nano-Füllstoffe, nicht bewitterte und bewitterte Proben, ermittelt bei 1 Hz.

Klebstoff	Füllstoff	Abk.	nicht bewittert		bewittert	
			$T_g$	$E^*$ [GPa] bei 20 °C	$T_g$	$E^*$ [GPa] bei 20 °C
<b>Araldite 2020 - S1</b>	Ohne Füllstoff	-0	59 °C	2310	> 75 °C	1764
	5 % Glasflakes	-1	60 °C	946	> 75 °C	2154
	5 % Glaskugeln	-2	61 °C	2166	86 °C	2154
	5 % Glasmehl	-3	62 °C	1076	> 75 °C	2266
<b>Hxtal NYL-1 - S2</b>	Ohne Füllstoff	-0	54 °C	2499	65 °C	2245
	5 % Glasflakes	-1	56 °C	2715	72 °C	2659
	5 % Glaskugeln	-2	55 °C	2499	73 °C	2245
	5 % Glasmehl	-3	55 °C	2517	68 °C	2659
<b>SLM 447503 - /S3</b>	Ohne Füllstoff	-0	< -20 °C	104	-18 °C	164
	5 % Glasflakes	-1	< -20 °C	117	-18 °C	180
	5 % Glaskugeln	-2	-18 °C	106	< -20 °C	103
	5 % Glasmehl	-3	-28 °C	122	-17 °C	199
<b>Araldite 2020</b>	2 % Aerosil R 812S	K2a	66 °C	460	86 °C	384
	2 % Acematt HK125	K7	69 °C	502	79 °C	726

Der Vergleich von Prüfkörpern mit dem Klebstoff *Hxtal NYL-1* in Abbildung 4.28 mit und ohne Micro-Füllstoffe zeigte einen geringen Einfluss der Füllstoffe auf den Verlustfaktor  $\tan \delta$  und  $T_g$ . Der Kurvenverlauf mit Peakbreite und Intensität war vor der Bewitterung bei allen Proben sehr ähnlich, ebenso das Maximum des Verlustfaktors  $\tan \delta$ . Dies änderte sich durch die Bewitterung; der Bereich des Glasübergangs wurde breiter und weist damit auf eine Verkürzung der Ketten hin. Gleichzeitig fand eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen statt, wie in Abbildung 4.28 mit Darstellung des Temperaturbereichs von 20 - 90 °C deutlich wird. Dabei kann differenziert werden in Prüfkörper mit und ohne Füllstoff. Die Probe ohne Füllstoff wies den niedrigsten Verlustfaktor und Glasübergang auf ( $T_g$  bei ca. 64 °C). Bei Proben mit Füllstoff zeigte sich ein fast übereinstimmender Kurvenverlauf von Kompositen mit *Glasflakes* und Glaskugeln, sowohl in der Breite des Glasübergangsbereiches als auch beim Maximum des Verlustfaktors ( $T_g$  ca. 72 °C). Die Probe mit Glasmehl als Füllstoff liegt bei der Glasübergangstemperatur dazwischen ( $T_g$  ca. 68 °C), der Kurvenverlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  ähnelt dem der Probe ohne Füllstoff. Bei allen Prüfkörpern war die signifikante Abnahme des Verlustfaktors  $\tan \delta$  mit gleichzeitiger Verbreiterung der Peakfläche nach der Bewitterung auffällig. Dies drückt einen geringeren viskosen

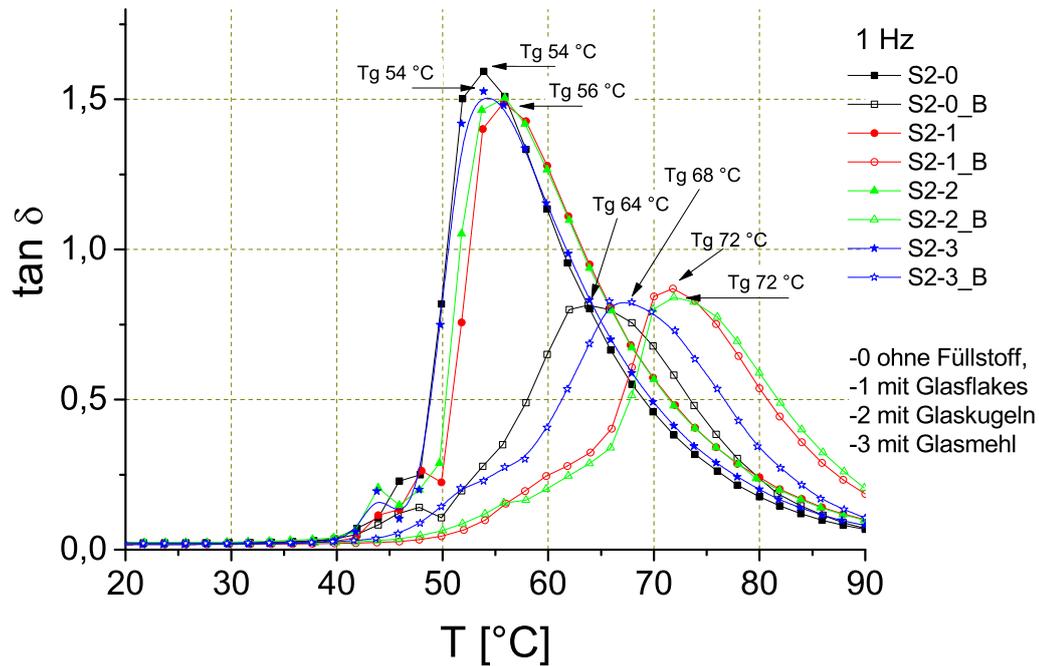


Abbildung 4.28: Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  mit Ermittlung des  $T_g$  bei 1 Hz, Klebstoff *Hxtal NYL-1* = S2, sowie Komposite von *Hxtal NYL-1* mit Micro-Füllstoffen, nicht bewitterte und bewitterte Proben.

Anteil aus, weniger Energie wird bei Belastung in Wärme umgewandelt, der elastische Anteil erhöht sich. Die Verbreiterung des Peaks drückt zugleich eine Verkürzung der Kettenlänge aus, die Ketten lassen sich leichter Verformen und die Versprödung steigt.

Bei den DMTA-Messungen der Klebstoff-Probe des Hybrid-Klebstoffes *SLM 447503* traten die Eigenschaften des Klebstoffs in den Vordergrund. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des halb-elastischen Klebstoffs liegt sowohl mit wie auch ohne Füllstoffe unter  $-30$  und  $-20$  °C, wie in Abbildung 4.29 für einen Temperaturbereich von  $-30$  bis  $90$  °C ersichtlich wird. Anhand des fast parallelen Kurvenverlaufs wird deutlich, dass die genutzten Füllstoffe bei diesem Klebstoff auf die elastischen Eigenschaften sowie auf den Glasübergangsbereich nur geringen Einfluss haben und keine Differenzierung der Füllstoffe erfolgen kann. Bei bewitterten Proben konnte eine Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu etwas höheren Temperaturen beobachtet werden, wie am Beispiel der Probe mit Glasmehl ohne und mit Bewitterung deutlich wird.

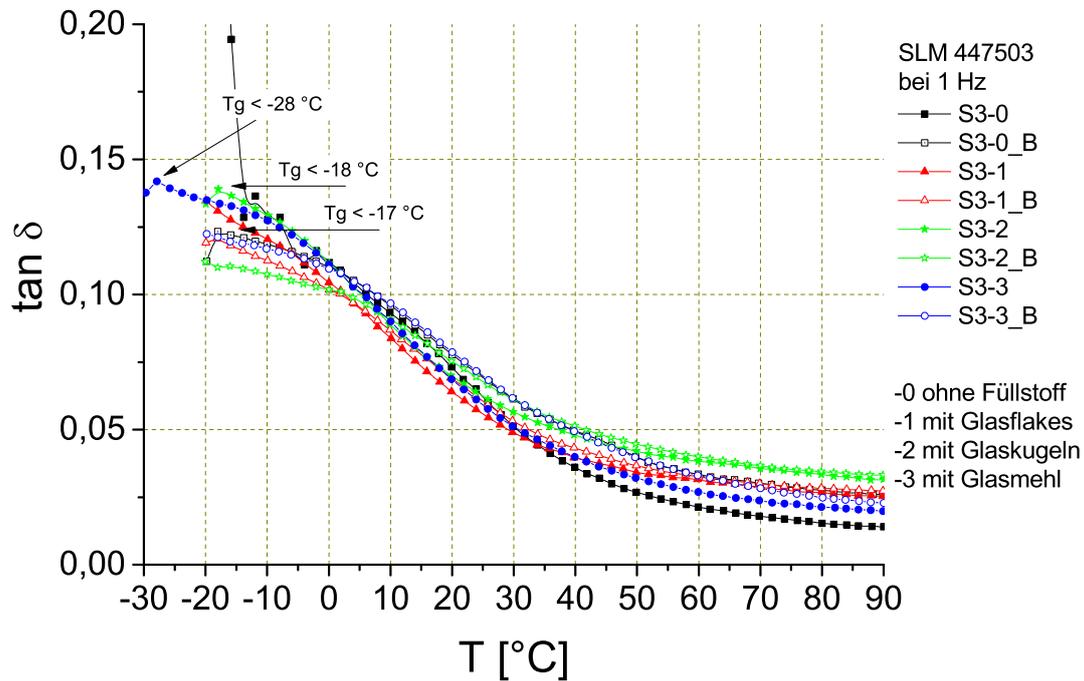


Abbildung 4.29: Darstellung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  mit Ermittlung des  $T_g$  bei 1 Hz, Hybrid-Klebstoff SLM 447503 = S3, nicht bewitterte und bewitterte Proben, ohne und mit Füllstoff.

#### 4.3.2.2 Vickers-Härte

Die Vickers Härteprüfung dient zur Erfassung der Oberflächenhärte von Materialien. Zur Messung wird eine Diamantpyramide unter Last in das Material eingedrückt. Die Materialhärte errechnet sich aus der aufgebrachten Last und der Eindruck-Fläche der Pyramide. Zur Ermittlung des optimalen Lastbereichs für das zu prüfende Material wurde vorab eine Kalibrierkurve erstellt, um sogenannte „size effects“ zu vermeiden. Diese beschreiben veränderte Werte aufgrund zu geringer Lasten. In den Versuchen wurde ein Lastbereich von 500 g genutzt. Die Härte der Proben wurde vor und nach der Bewitterung ermittelt. Komposite mit dem Klebstoff SLM 447503 konnten aufgrund der Elastizität der Klebstoffmatrix nicht gemessen werden. Bei Tests mit einer Lastaufbringung von bis zu 2000 g wurde ein minimaler, aber nicht auswertbarer Eindruck der Vickers-Pyramide festgestellt.

Die Auswertung im Diagramm in 4.30 zeigt, dass die Kombination mit Füllstoffen zu einer Erhöhung der Härte führte. Zugleich wiesen die Werte der Komposite eine erhöhte Streuung auf. Vor der Bewitterung konnte bei allen Kompositen eine höhere Härte festgestellt werden als bei Proben ohne Füllstoffe. Ein Einfluss der Füllstoffe auf die Härte kann damit festgestellt werden. Nach der Bewitterung verhielten sich die Komposite jedoch sehr unterschiedlich, wodurch nur tendenzielle Aussagen zur Härte möglich sind. Bei einem Teil der Komposite erhöhte sich die Härte weiter, dies konnte nach der Bewitterung bei Kompositen mit Glaskugeln als Füllstoff festgestellt werden, während sich bei Proben mit Glasmehl die Härte nach der Bewitterung reduzierte. Komposite mit Glasflakes zeigten in Abhängigkeit vom Klebstoff beide Tendenzen und bei reinen Klebstoffproben verringerte sich die Härte leicht. Damit kann zur Veränderung der Oberflächenhärte durch die

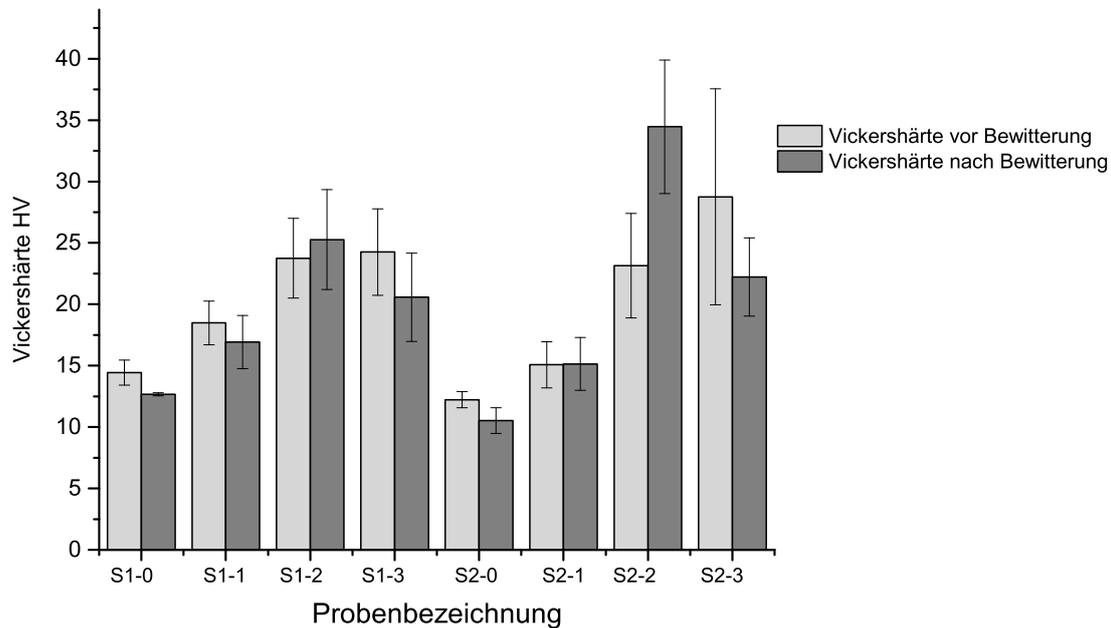


Abbildung 4.30: Darstellung der Vickers-Härte mit Fehlerbalken für Epoxidharzklebstoffe ohne und mit Füllstoff, mit S1 = *Araldite 2020*, S2 = *Hxtal NYL-1*, -0 = ohne Füllstoff, -1 = mit *Glasflakes*, -2 = mit Glaskugeln, -3 = mit Glasmehl.

Bewitterung keine klare Aussage getroffen werden, bei einzelnen Füllstoffen erhöhte sie sich, bei anderen reduzierte sie sich oder veränderte sich nicht.

Diese Ergebnisse stimmen mit Aussagen aus der Literatur überein, die in Abhängigkeit vom eingesetzten Füllstoff sowohl eine Erhöhung wie auch Reduzierung von Härte und Festigkeit nachweisen (Skeist 1990: 356). Die relativ hohe Streuung der Werte bei der Kombination mit Füllstoffen kann durch die Kornform erklärt werden. Proben mit runden oder körnigen Füllstoffen zeigten eine besonders hohe Streurrate, da die Kugel bei vergleichbarem Volumen die kleinste Oberfläche aller Körper hat. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass der Indenter, also der Eindringkörper, entweder auf dem Füllstoff oder im füllstofffreien Bereich eindringt und damit eine hohe Streuung der Messwerte erzeugt. *Glasflakes* verteilten sich demgegenüber schichtförmig mit einer größeren Oberfläche, wodurch die Kraftübertragung homogener war mit niedrigeren Streuwerten. Demzufolge zeigten auch Proben ohne Füllstoffe die geringste Streurrate.

#### 4.3.2.3 Tests zur Biegefestigkeit

Vorangegangene DMTA-Untersuchungen wiesen bereits auf Unterschiede bei reinen Klebstoffproben und Kompositen hin, ebenso zeigten sie nach der Bewitterung Veränderungen bei der Elastizität und Sprödigkeit auf. Zur Überprüfung der Ergebnisse erfolgten Tests zur Biegefestigkeit. Ziel war es, Auswirkungen durch die Kombination mit Füllstoffen zu charakterisieren sowie Alterungsprozesse durch die Bewitterung festzustellen.

Tabelle 4.11: Übersicht der getesteten Proben mit Probenanzahl vor und nach der Bewitterung (B II), mit S1 = *Araldite 2020*, S2 = *Hxtal NYL-1*, S3 = *SLM 44750*, -0 = ohne Füllstoff, -1 = mit *Glasflakes*, -2 = mit Glaskugeln, -3 = mit Glasmehl.

Probe	vor Bew.	nach Bew.	Probe	vor Bew.	nach Bew.	Probe	vor Bew.	nach Bew.
S1-0	11	6	S2-0	11	5	S3-0	11	7
S1-1	11	4	S2-1	11	-	S3-1	11	6
S1-2	11	9	S2-2	11	-	S3-2	11	10
S1-3	11	11	S2-3	11	-	S3-3	11	11

Die Messungen wurden an Spaltklebungen mit 4 mm Spaltbreite durchgeführt, soweit möglich wurden je 10 Proben geprüft<sup>48</sup>. Die Biegefestigkeit wurde von nicht bewitterten und bewitterten Proben ermittelt, die Bewitterung erfolgte mit Bewitterungsprogramm B III. Die Probenpräparation wurde in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Klebestelle wies eine Fläche von  $h = 2,8$  mm,  $b = 24$  mm auf, der Abstand der Auflager lag bei 25/50 mm und die Prüfgeschwindigkeit betrug 2 mm/min. Eine Auflistung der Probenzusammensetzungen und Probenanzahl findet sich in Tabelle 4.11. Die Berechnung der Biegefestigkeit erfolgte aus den Maximalbelastungen, die beim Bruch der Proben ermittelt wurden.

Die Tabelle gibt bereits einen Eindruck von den zu erwartenden Biegefestigkeiten. Es wird ersichtlich, dass beim Klebstoff *Hxtal NYL-1* bei allen Kompositen mit Füllstoff bereits während der Bewitterung ein Versagen der Klebung eintrat. Auch bei Kombinationen mit anderen Klebstoffen lösten sich teilweise die Fugen, hier versagten vorwiegend mit *Glasflakes* kombinierte Klebungen.

In Tabelle 4.12 finden sich die ermittelten Biegefestigkeitswerte mit Standardabweichung  $\sigma$ <sup>49</sup>. Bei den vorliegenden Daten kann eine hohe Standardabweichung verzeichnet werden, insbesondere bei Proben der Serie S3 mit dem Klebstoff *SLM 457703* liegt eine breite Streuung der Daten vor.

In Abbildung 4.31 wird die Biegespannung vor und nach der Bewitterung (BIII) dargestellt. Die oben beschriebenen hohen Verluste an Probenmaterial durch die Bewitterung ermöglichten keine durchgängig statistisch gesicherte Aussage bei den bewitterten Proben. Nur die Proben *Araldite 2020* und *SLM 447503* mit Glasmehl mit je 11 Proben und *Araldite 2020* und *SLM 447503* mit Glaskugeln mit 9 bzw. 10 Proben erlauben auch nach der Bewitterung eine statistisch gesicherte Bewertung. Die Ergebnisse zeigen zugleich eine bei allen Proben reduzierte Klebkraft nach der Bewitterung.

Die Zugabe von Füllstoffen beeinflusste bei allen Klebstoffen die Biegefestigkeit. Vor der Bewitterung zeigten mit Füllstoff kombinierte Proben höhere Werte als Proben ohne Füllstoff. Bei bewitterten Proben kehrte sich dies ins Gegenteil. Nach der Bewitterung reduzierte sich die Biegefestigkeit bei Proben mit Füllstoff stark, so dass Proben ohne Füllstoff vergleichbare oder leicht höhere Werte

<sup>48</sup>Da sich zahlreiche Klebefugen bereits während der Bewitterung lösten, stand von einzelnen Serien nur wenig oder kein Probenmaterial zur Verfügung.

<sup>49</sup>Die angegebene Standardabweichung ( $\sigma$ ) ist ein Maß für die Varianz der Daten und gibt an, wie weit die Daten vom errechneten Mittelwert abweichen. Er kennzeichnet den Bereich in dem 68,3 % der Daten liegen.

#### 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

Tabelle 4.12: Mittelwerte der Biegefestigkeit [N/mm<sup>2</sup>] sowie die Standardabweichung  $\sigma$  der getesteten Proben mit und ohne Füllstoffe, vor und nach der Bewitterung (B III).

Probe	MW	$\sigma$	Probe	MW	$\sigma$	Probe	MW	$\sigma$
<b>S1-0</b>	14,40	4,97	<b>S2-0</b>	22,23	4,39	<b>S3-0</b>	16,35	10,65
<b>S1-1</b>	16,46	4,65	<b>S2-1</b>	20,87	3,04	<b>S3-1</b>	23,48	12,03
<b>S1-2</b>	17,67	3,29	<b>S2-2</b>	16,68	4,54	<b>S3-2</b>	13,14	3,25
<b>S1-3</b>	18,57	5,39	<b>S2-3</b>	17,99	2,86	<b>S3-3</b>	12,29	2,42
<b>S1-0B 6 P</b>	8,47	2,02	<b>S2-0B 5 P</b>	7,53	2,59	<b>S3-0B 6 P</b>	3,48	1,77
<b>S1-1B 4 P</b>	6,93	1,14	<b>S2-1B 0 P</b>	-	-	<b>S3-1B 7 P</b>	1,59	1,35
<b>S1-2B 9 P</b>	9,19	1,32	<b>S2-2B 0 P</b>	-	-	<b>S3-2B 10 P</b>	2,82	1,18
<b>S1-3B 11 P</b>	7,71	2,01	<b>S2-3B 0 P</b>	-	-	<b>S3-3B 11 P</b>	2,18	0,69

aufwiesen. Dies korreliert mit den DMTA-Messungen, die bei allen Prüfkörpern nach der Bewitterung eine gleichermaßen erhöhte Sprödigkeit aufzeigten. Die Biegefestigkeitswerte der bewitterten Komposite mit *Glasflakes* (-1) waren dabei besonders niedrig, dies kann im Zusammenhang mit den in Tabelle 4.11 aufgelisteten Probenverlusten gesehen werden. Den geringsten Verlust an Biegefestigkeit durch die Bewitterung zeigten Komposite mit dem Klebstoff *Araldite 2020* (Serie S1) mit vergleichsweise ähnlichen Werten vor und nach der Bewitterung. Die schlechtesten Werte wurden bei Kompositen mit dem Klebstoff *Hxtal NYL-1* (Serie S2) gemessen, hier lösten sich alle Klebungen der Komposite mit Füllstoff während der Bewitterung sowie über die Hälfte der Klebstoffproben ohne Füllstoff. In Abbildung 4.32 wird beispielhaft an Spaltklebungen mit *Glasflakes* und dem Klebstoff *Hxtal NYL-1* die zunehmende Vergilbung nach je einwöchigem Bewitterungsabstand gezeigt. Bei dem Klebstoff *SLM 447503* (Serie S3) war der Unterschied vor und nach der Bewitterung ebenfalls deutlich, hier betrug die Biegefestigkeit nach der Bewitterung teilweise weniger als 10 % des Wertes vor der Bewitterung. Die Messergebnisse ließen keinen Zusammenhang zwischen den Festigkeiten und einzelnen Füllstoffen erkennen.

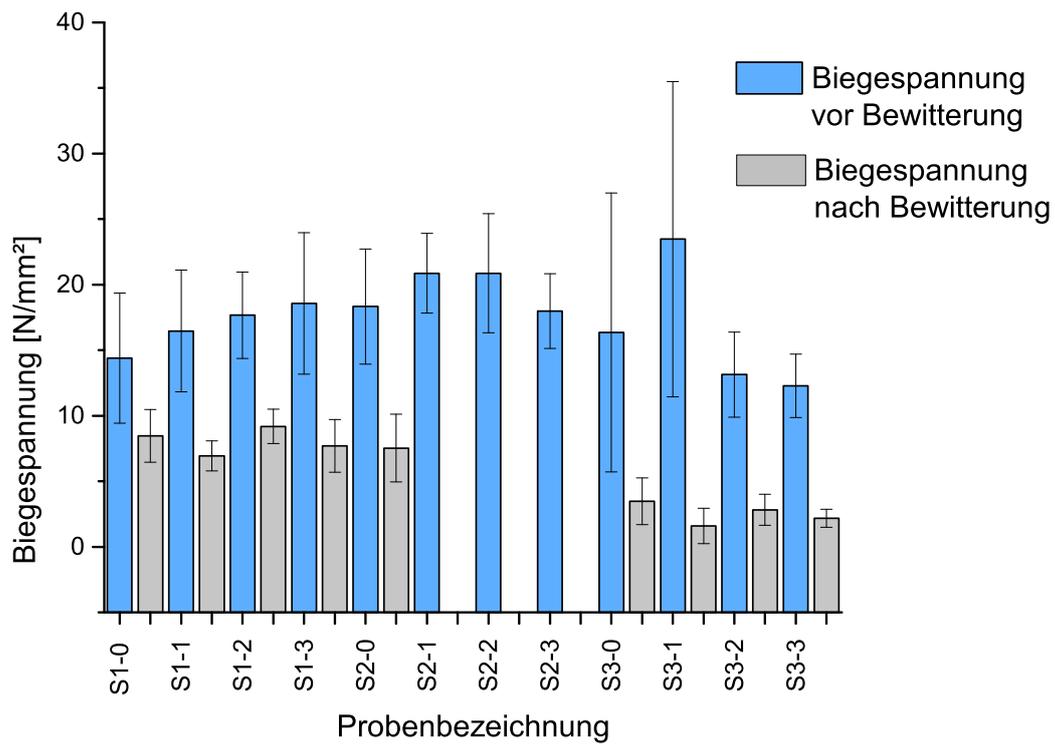


Abbildung 4.31: Mittelwerte der Biegespannung von Prüfkörpern ohne und mit Füllstoffen, vor (blau) und nach (grau) der Bewitterung (B III).

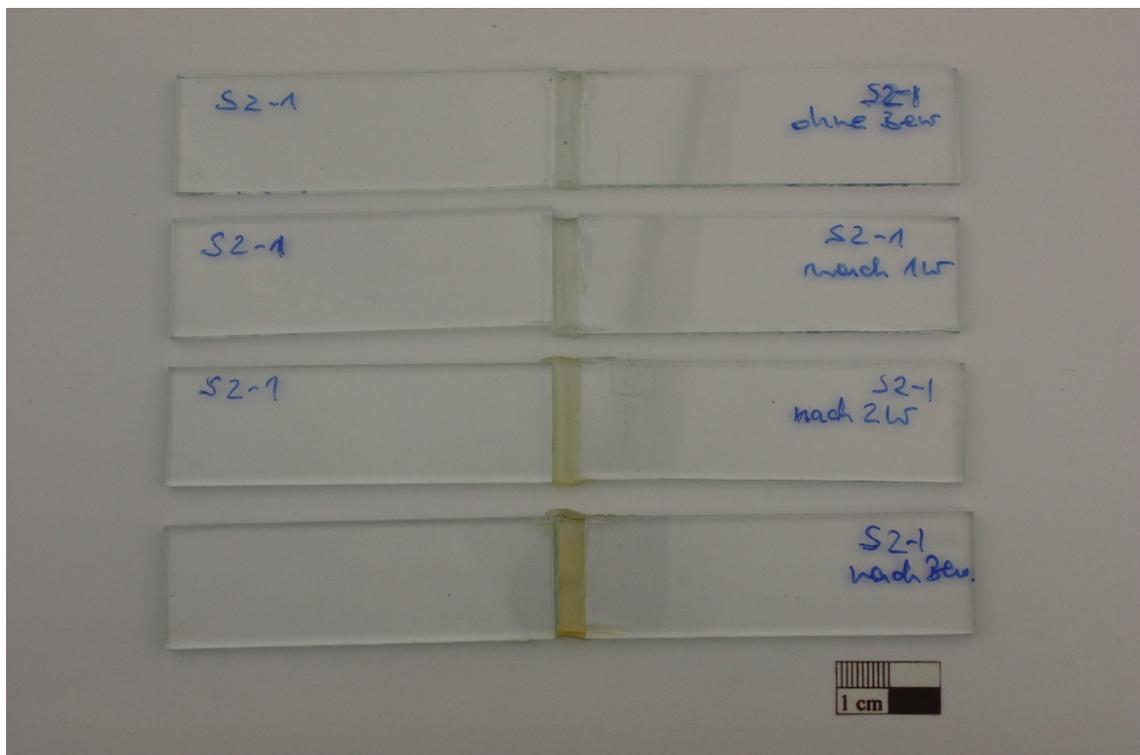


Abbildung 4.32: Prüfkörper zur Spaltklebung von *Hxtal NYL-1* mit 5 % *Glasflakes* kombiniert, alle Klebungen lösten sich während der Bewitterung (B III), zur fotografischen Dokumentation der Vergilbung wurden die einzelnen Proben-Stücke gruppiert.

### 4.3.3 Bestimmung der Objektverträglichkeit durch den Oddy Test

Der Oddy-Test wurde an den Serien S1 - S3 mit den Klebstoffen *Araldite 2020*/EA2, *Hxtal NYL-1*/EHx und *SLM 457703*/AS4 in Kombination mit *Glasflakes 003*/Fu 03, Glaskugeln 0 - 50  $\mu\text{m}$ /Fu 10a und Glasmehl 63 - 80  $\mu\text{m}$ /Fu 11b durchgeführt. Die Tests erfolgten an ganzen Prüfkörpern (20 x 40 x 2 mm) sowie an zerkleinertem Material. Es wurden jeweils 3 Exemplare als ganze Prüfkörper und ein Exemplar der zerkleinerten Form getestet. Beide Varianten wurden gewählt, da zur vereinfachten Handhabung in der Literatur eine Prüfung des zerkleinerten Materials<sup>50</sup> empfohlen wird (Thickett et al. 2004), in der Praxis allerdings die Klebmedien kompakt vorliegen. Bei kompakten Prüfkörpern ist auch die geprüfte Oberfläche durch die Probenform definiert, wodurch die getesteten Oberflächen untereinander vergleichbar sind.

Die Tests ergaben bei allen Proben der Klebstoffe *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1* (mit und ohne Füllstoff) keine Veränderung der als Indikatoren angebrachten Metallstreifen. Beim Klebstoff *SLM 457703* in Kombination mit oder ohne Füllstoff verfärbten sich teilweise die getesteten Kupfer-Coupons (4.34). Grund ist vermutlich der Silikon-Anteil des Hybridklebstoffs, wenngleich nach Aussage des Herstellers dieser keine Acetate enthält<sup>51</sup>. An den Blei-Coupons wurde keine Verfärbung festgestellt.

Nach den Tests konnte eine starke Opazität insbesondere bei Kompositen mit Glaskugeln als Füllstoff beobachtet werden, eine Veränderung, die bisher nicht festgestellt wurde (Abbildung 4.33). Hierbei handelte es sich nicht um einen aufliegenden Belag, sondern der gesamte Probenkörper war von der Trübung betroffen. Proben ohne Füllstoffe, also reine Klebstoffproben, zeigten durchgängig keine Kristallisation. Demgegenüber kristallisierten bei den drei eingesetzten Klebstoffen alle Kombinationen mit Glaskugeln sowie bei den Klebstoffproben mit *Hxtal NYL-1* und *SLM 447503* auch die Kombinationen mit *Glasflakes*. Kombinationen mit Glasmehl zeigten geringere Eintrübungen. Die Eintrübungen waren insofern überraschend, da sich die Tests auf eine Wärmealterung mit Temperaturen von 60 °C und Feuchtigkeit ohne UV-Strahlung beschränkten.

<sup>50</sup>Es wird eine Zerkleinerung auf eine Größe von 10 x 10 x 5 mm empfohlen, eine Pulverform ist nicht nötig.

<sup>51</sup>Telefonische Auskunft von Dr. Zander, Entwicklungsabteilung Wacker Chemie, vom 26.04.2016

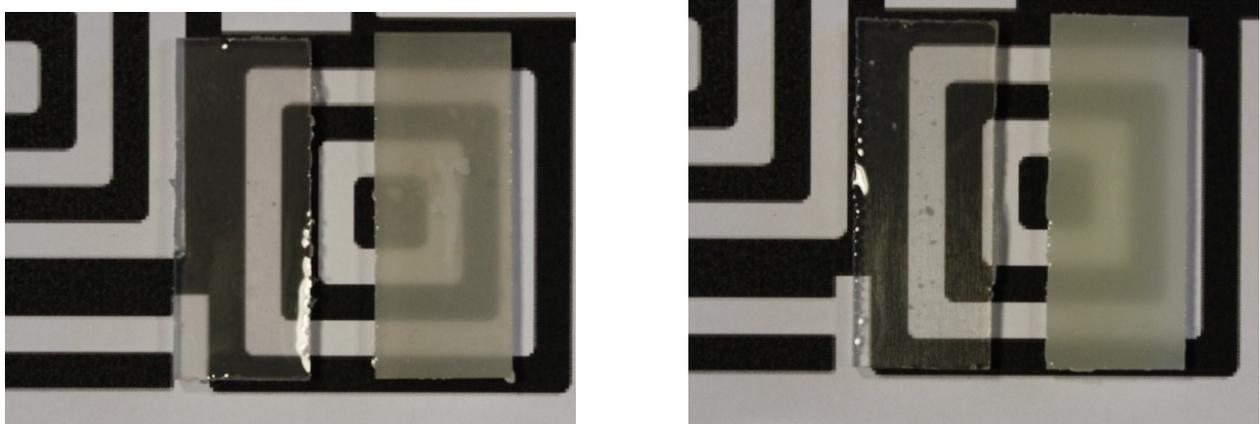


Abbildung 4.33: Proben mit Glaskugeln, *Araldite 2020*/S1-2 und *Hxtal NYL-1*/S2-2, transparente Proben vor der Bewitterung (jeweils links) und mit stark opakem Probekörper nach der Wärmealterung (jeweils rechts).

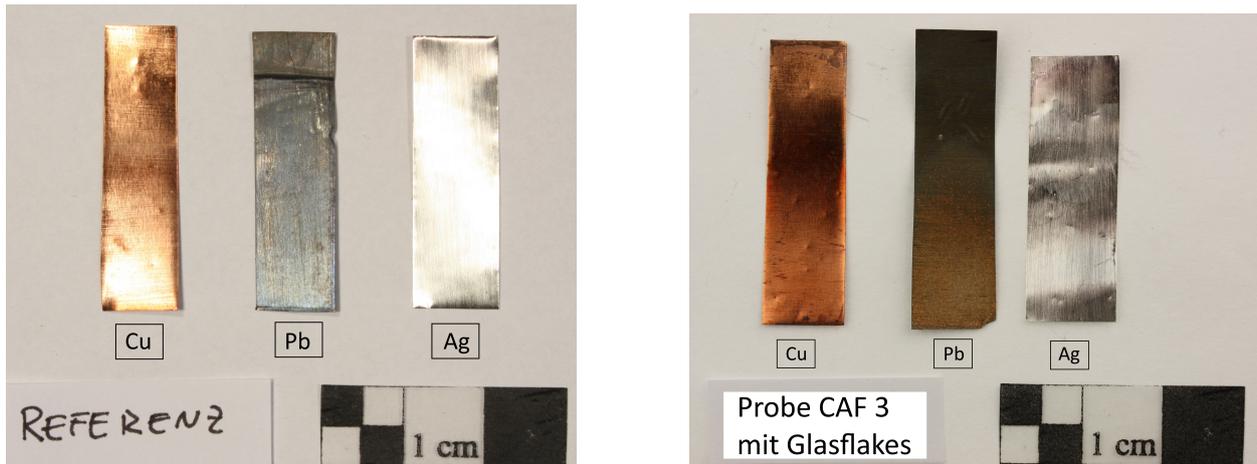


Abbildung 4.34: Vergleich der Referenz-Coupons (links) mit den korrodierten Coupons der Silikonproben *CAF 3* mit *Glasflakes* (rechts).

Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Polymerkorrosion handelt. DMTA-Untersuchungen hatten bereits aufgezeigt, dass durch photo-oxidative Prozesse ein Anstieg an Kettensegmentierungen initiiert wurde. Die im amorphen Zustand ursprünglich miteinander verschränkten Moleküle, können sich durch die Aufspaltung der Moleküle neu anordnen. Die Neu-Anordnung der aufgespaltenen Kettensegmente kann zur Verstärkung einer regelmäßigen Anordnung führen, wodurch sich der Grad der Kristallisation verstärkt (Leong et al. 2004). Ursache dieser Formation wird in Verunreinigungen gesehen, die aber bei einer bestimmten Größenordnung auch die weitere Ausbildung von Kristallgittern behindern können (Rabello et al. 1997). Damit ist der Kristallisationsvorgang nicht eindeutig vorhersehbar. Der Effekt wird erneut in Abschnitt 5.2 behandelt.

Eine weitere Testreihe wurde mit dem essigvernetzenden Silikonklebstoff *CAF 3* durchgeführt. Hier entsprachen die Testergebnisse den Erwartungen, bei allen Proben unabhängig von der Probenform zeigte sich an den Blei-Coupons eine deutliche Verfärbung, die auf die Bildung von Bleiactetat hinweist (Abbildung 4.34, mittlerer Coupon) sowie ein Farbumschlag bei den Kupfer-Coupons. Hier können die Verfärbung der Coupons auf die essigvernetzenden Anteile der *CAF 3*-Klebstoffes zurückgeführt werden, die Acetate abspalten und bei Blei und Kupfer zur Korrosion führen.

#### 4.3.4 Auswertung der Untersuchungen

Sowohl Farbmessungen wie auch UV-VIS-Messungen zeigten den Einfluss der Micro-Füllstoffe in Form reduzierter Transmission bzw. Remission auf, dabei zeigte *Hxtal NYL-1* die besten Ergebnisse. Die Spektren änderten sich durch die Bewitterung vergleichbar stark bei Klebstoffen ohne Füllstoff wie auch bei Kombinationen mit Füllstoff. Keiner der drei getesteten Klebstoffe zeigte durch die Kombination mit Füllstoff nach der Bewitterung eine geringere Änderung, auch nach den Bewitterungen zeigte *Hxtal NYL-1* die besten Resultate.

Die ATR-FTIR-Messungen der Kombinationen von Klebstoffen mit Füllstoffen zeigten keinen nachweisbaren Einfluss der Füllstoffe auf, mögliche Gründe wurden bereits in Abschnitt 4.2 er-

läutert. Wie zuvor in der Kombination mit dem Epoxidklebstoff *Araldite 2020*, ließ sich durch die Untersuchungen bei Kombinationen mit dem Klebstoff *Hxtal NYL-1* und Füllstoffen kein Unterschied zu reinen Klebstoffproben feststellen. Bei beiden Epoxidharzen konnte aber der Einfluss der Bewitterung mit veränderten Banden, Abbaureaktionen und nachfolgenden Quervernetzungen aufgezeigt werden. Demgegenüber zeigte der Hybrid-Klebstoff *SLM 447503* bei IR-Messungen keine Veränderungen durch die Bewitterung, aber auch hier konnte kein Einfluss der Füllstoffe aufgezeigt werden, Bandenlage und Intensitäten waren vor und nach der Bewitterung nahezu identisch. Das übereinstimmende Ergebnis der ATR-FTIR-Untersuchungen zeigte damit, dass die Methode mit der angewandten Probenpräparation nicht geeignet ist, um mögliche Veränderungen durch die Kombination mit Füllstoffen zu erfassen.

Im Gegensatz dazu gelang es, durch DMTA-Untersuchungen der Einfluss der Füllstoffe nachzuweisen. Hier konnten Informationen zum viskosen Anteil der Komposite über die Peakfläche des Verlustfaktors  $\tan \delta$  erhalten werden. Beim Vergleich mit Klebstoffen ohne Füllstoffanteile wurde bei Kompositen mit Micro-Füllstoffen eine leichte Verschiebung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  zu höheren Temperaturen verzeichnet, womit sich auch die Glasübergangstemperatur  $T_g$  durch die Kombination mit Füllstoffen etwas erhöhte. Je nach eingesetztem Klebstoff unterscheidet sich die Beeinflussung durch die Kombination mit Füllstoffen. Bei *Araldite 2020* (siehe Abschnitt 4.2) konnten deutliche Änderungen der Elastizitätswerte und des Glasübergangs durch die Füllstoffe festgestellt werden. Demgegenüber zeigten die DMTA-Messungen der Proben von *Hxtal NYL-1* in Kombination mit Micro-Füllstoffen eine wesentlich geringere Beeinflussung durch die Füllstoffe auf. Bei Prüfkörpern mit dem Hybridklebstoff *SLM 447503* konnte kein Einfluss der Füllstoffe anhand der DMTA-Messungen beobachtet werden. Nach der Bewitterung reduzierte sich bei allen Proben der Verlustfaktor zusammen mit einer verbreiterten Peakfläche unter der Kurve. Dies kann als Hinweis auf eine eingeschränkte Verformbarkeit mit Erhöhung der Sprödigkeit der Materialien durch die Bewitterung gewertet werden. Zwar war der Verlustfaktor nach der Bewitterung bei allen Proben unabhängig von Füllstoff reduziert, bei den beiden Epoxidharzen zeigten mit Füllstoff kombinierte Proben aber eine stärkere Verschiebung zu höheren Temperaturen als reine Klebstoffproben und damit eine erhöhte Glasübergangstemperatur  $T_g$ .

Tests zur Härte zeigten bei Kompositen eine erhöhte Härte im Vergleich mit Prüfkörpern ohne Füllstoffanteil. Nach der Bewitterung reduzierte sich die Härte der Klebstoffproben ohne Füllstoffe, während sich die Härte der Komposite in Abhängigkeit vom Füllstoff sowohl erhöhte als auch reduzierte.

Die Auswertung der Biegefestigkeit vor der Bewitterung ergab erhöhte Biegefestigkeiten durch die Kombination mit Füllstoffen. Dies stimmt mit Beobachtungen aus einem vorangegangenen Projekt zu eingefärbten Glasklebstoffen überein (Raedel et al. 2011: 4, 12), hier wurden jeweils 30 Proben mit und ohne Glasmehl als Füllstoff getestet, allerdings war der Massenanteil des als Füllstoff genutzten Glasmehls mit 60 % wesentlich höher. Dennoch ergibt sich beim Vergleich der Ergebnisse eine gute Übereinstimmung<sup>52</sup>.

---

<sup>52</sup>Bei den 2007 durchgeführten Untersuchungen betrug der Mittelwert der Biegefestigkeit von *Araldite 2020* ohne Bewitterung 14 N/mm<sup>2</sup> und nach der Bewitterung 7 N/mm<sup>2</sup>, die aktuellen Test ergaben ebenfalls Werte von 14 N/mm<sup>2</sup> ohne Bewitterung und 8 N/mm<sup>2</sup> nach der Bewitterung. Die mit 60 % Glasmehl kombinierten *Araldite 2020* Proben ergaben 2007 Mittelwerte von 24 N/mm<sup>2</sup> vor und 16 N/mm<sup>2</sup> nach der Bewitterung, bei den

Insbesondere die Ergebnisse bei *Araldite 2020* ohne Füllstoff stimmen sowohl vor wie auch nach der Bewitterung überein, wenngleich im vorangegangenen Projekt 2007 die Temperatur während der Bewitterung mit 40 °C deutlich geringer war. Dies weist zugleich darauf hin, dass sich bei *Araldite 2020* die erhöhte Bewitterungstemperatur nicht negativ auf die Biegefestigkeit auswirkte. *Hxtal NYL-1* wurde in der 2007 durchgeführten Untersuchung nicht getestet. Mit Füllstoffen kombiniert zeigte dieser Klebstoff nach der Bewitterung bei den Biegefestigkeiten die schlechtesten Ergebnisse. Die Klebungen lösten sich im Verlauf der Bewitterung, nach der Bewitterung lagen keine prüffähigen Exemplare der mit Füllstoff kombinierten Proben mehr vor. Dies weist bei *Hxtal NYL-1* auf die geringere thermische Belastbarkeit der mit Füllstoff kombinierten Proben hin. Die Temperaturen im Klimaschrank betragen bis zu 70 °C, ein Temperaturbereich, der den in der Anwendung zu erwartenden Temperaturen entspricht und auch in anderen Untersuchungen angewandt wurde, siehe (Bradley 1990: 670) oder (Sale 1995: 20). Diese stellten ebenfalls bei *Hxtal NYL-1* eine thermische Empfindlichkeit in Form von Vergilbung fest. Untersuchungen zur Biegefestigkeit aus anderen Studien liegen nicht vor. Damit übereinstimmend ergaben DMTA-Messungen bei *Hxtal NYL-1* eine um ca. 5 °C niedriger liegende Glasübergangstemperatur als bei *Araldite 2020*, unabhängig vom eingesetzten Füllstoff. Dies bedeutet in der Konsequenz, dass *Hxtal NYL-1* in Kombination mit Füllstoffen bei zu erwartenden Temperaturen um 70 °C keine Haftung gewährleistet. Auch bei Proben mit dem Hybrid-Klebstoff *SLM 447503* (Serie S3) zeigten sich nach der Bewitterung deutliche Unterschiede. Hier betrug die Biegespannung nach der Bewitterung teilweise weniger als 10 % des Wertes vor der Bewitterung. Dies bedeutet für den Einsatz in der Restaurierung, dass bei erhöhten Temperaturen ebenfalls von keiner zuverlässigen Haftung ausgegangen werden kann. Die bei der Bewitterung angewandte Kombination von UV-Strahlung und erhöhter Temperatur ermöglichten keine Unterscheidung, inwieweit die Ergebnisse vorwiegend durch die thermische oder die UV-Belastung beeinflusst wurden.

## 4.4 Untersuchung der Komposite Klebstoff und Farbmittel

### 4.4.1 Untersuchungsmethoden und Material

Für eine Anwendung der entwickelten Komposite zur Klebung und Spaltüberbrückung bei farbigen, bleiverglasten Kirchenfenstern ist auch die Untersuchung von Farbmitteln zur Einfärbung der Komposite erforderlich. Daher erfolgte nach der Füllstoffauswahl die Anfertigung eingefärbter Klebstoffproben mit Tests an Kombinationen der in Tabelle 4.13 aufgeführten Klebstoffe und Farbmittel. Untersuchungen durch Farbmessungen und Digital-Mikroskopie gaben Auskunft zur Farbwirkung der Farbmittel in den verschiedenen Klebstoffen. Erneute Farbmessungen erfolgten nach der Bewitterung im Klimaschrank, bei den Farbmessungen wurde keine Standardabweichung erfasst.

---

aktuellen Tests mit Massenanteilen von 5 % betrug der Mittelwert 18 N/mm<sup>2</sup> vor und 8 N/mm<sup>2</sup> nach der Bewitterung.

Tabelle 4.13: Übersicht der kombinierten Klebstoffe und Farbmittel.

Klebstoffe	Abkürzung	Farbmittel	Abkürzung
<b>Epoxide</b>		<b>Organische Farbmittel</b>	
Araldite 2020	E A2	Orasol Blue 825	Fa 01
Hxtal NYL-1	E Hx	Araldite Farbpaste blau	Fa 02
<b>Silikon</b>		Zapon Spritfarbe blau	Fa 03
CAF 3 (Essig)	S C3	Heliogen Blue L7080	Fa 06
<b>UV-Klebstoff</b>		<b>Anorganische Farbmittel</b>	
Delo UV GB 368	U D3	Kobaltpigment	Fa 08
<b>Andere</b>		Glasmehl dunkelblau 39374, Kremer	Fa 10b
SLM 447503, SMP	A S4		

#### 4.4.1.1 Probenpräparation und Bewitterung

Erste Tests zur Verträglichkeit zwischen Farbmittel und Klebstoff wurden durch Mischserien auf Objektträgern durchgeführt. Restaurierungsberichte zu chemischen Reaktionen wie Ausflockungen, Farbumschlägen oder verzögerten Abbindereaktionen bei der Kombination von Farbmitteln mit Klebstoffen waren Hintergrund der Testserie (Cope et al. 1995). Zur Ermittlung minimaler und maximaler Farbstärke wurden Aufstriche mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt und anhand Farbmessungen ausgewertet. Runde ( $\varnothing$  30 mm) und quaderförmige Probekörper mit verschiedenen Probendicken (3 - 7 mm) bei ermöglichten die Untersuchung der Verteilung der Farbmittel im Klebstoff sowie Aussagen zu Farbveränderungen nach der Bewitterung. Die Bewitterung erfolgte mit Bewitterungsprogramm B II und B III.

Eine Probenanfertigung des UV-Klebstoffs *Delo 368* war nicht möglich; flächige Aufstriche konnten aufgrund der Sauerstoffinhibition nicht hergestellt werden, eingefärbte, quaderförmige Proben (Dicke 7 mm) härteten nicht aus. Die zur Härtung nötige Aktivierung der Photoinitiatoren durch UV-Strahlung wurde durch die Einfärbung behindert. Publikationen zu Versuchsreihen mit dem UV-Klebstoff *NOA 61* beschreiben auch die Härtung dunklerer Farben (Bechoux 2013) ohne Angaben zur Probengeometrie. Ebenso erwies sich der bereits leicht milchig vorliegende Silikonklebstoff *CAF 3* als ungeeignet zur Einfärbung, da sich die Opazität durch die Einfärbung stark erhöhte.

#### 4.4.2 Farbmetrische und mikroskopische Charakterisierung

##### 4.4.2.1 Farbmetrische Erfassung

Die Farbmittel zeigten sehr unterschiedliche Farbspektren wie in Abbildung 4.35 am Beispiel von *Hxtal NYL-1* zu sehen ist. Die dazugehörigen  $L^*a^*b^*$ -Werte in Tabelle 4.14 zeigen dem entsprechend eine schwache Färbung für Glasmehl und *Kobaltpigment*, erkennbar an den hohen  $L^*$ -Werten

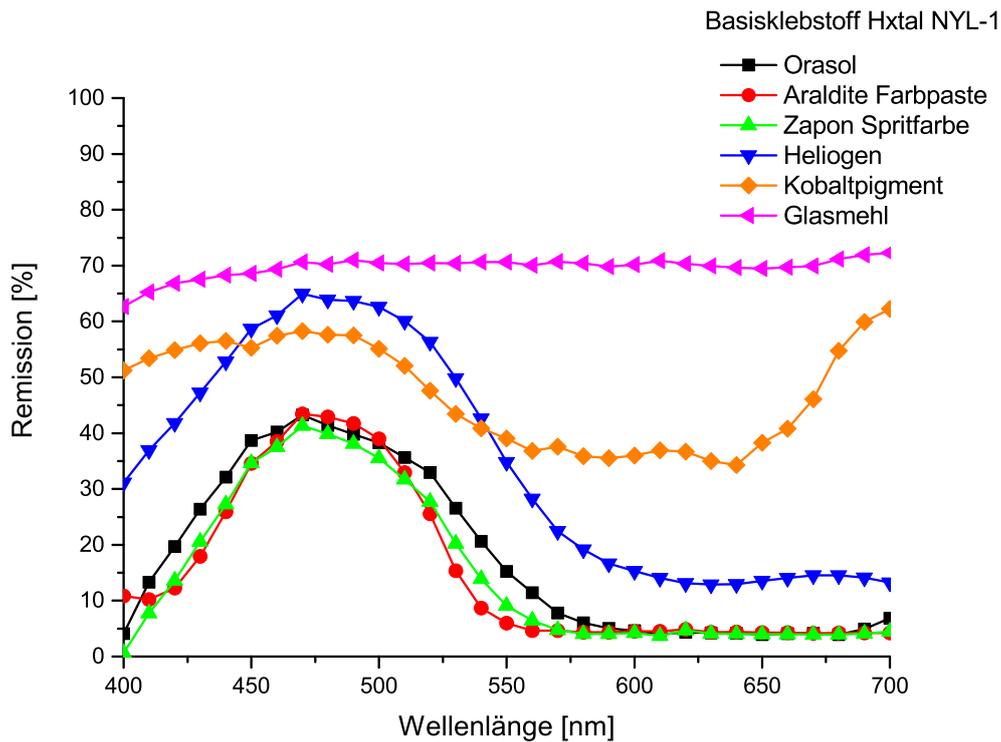


Abbildung 4.35: Farbspektren der sechs untersuchten Farbmittel mit Farbton „Blau“ mit dem Epoxidharz *Hxtal NYL-1* als Basisklebstoff, nicht bewitterte Proben.

und niedrigen  $a^*$ - und  $b^*$ -Werten. Die intensiven Grün-Blau-Farbwerte der vier farbstarken Farbmittel sind im Spektrum als Peak erkennbar und zeigen sich in der Tabelle entsprechend als negative  $a^*$ - und  $b^*$ -Werte.

Tabelle 4.14:  $L^*a^*b^*$ -Werte nicht bewitterter Aufstriche in Kombination mit *Hxtal NYL-1* und verschiedenen Farbmitteln, 300  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.

Klebstoff: Hxtal NYL-1	$L^*$	$a^*$	$b^*$
	Hell - Dunkel	Rot - Grün	Gelb - Blau
Orasol/Fa 01	50,17	-32,61	-26,65
Araldite Farbpaste/Fa 02	44,49	-28,11	-31,6
Zapon Spritfarbe/Fa 03	45,71	-30,28	-29,01
Heliogen/Fa 06	66,85	-31,94	-22,18
Kobaltpigment/Fa 08	71,15	-4,36	-14,90
Glasmehl/Fa 10	87,16	-0,81	1,29

Die benötigten Anteile zur intensiven Einfärbung der Klebstoffe waren darüber hinaus farbtonabhängig, bei Farbmitteln werden Massenanteile zwischen 0,2 bis 5 % empfohlen<sup>53</sup>. Beispielsweise

<sup>53</sup>Alle %-Angaben der Farbmittel oder Füllstoffe beziehen sich auf den Massenanteil  $w$  in %.

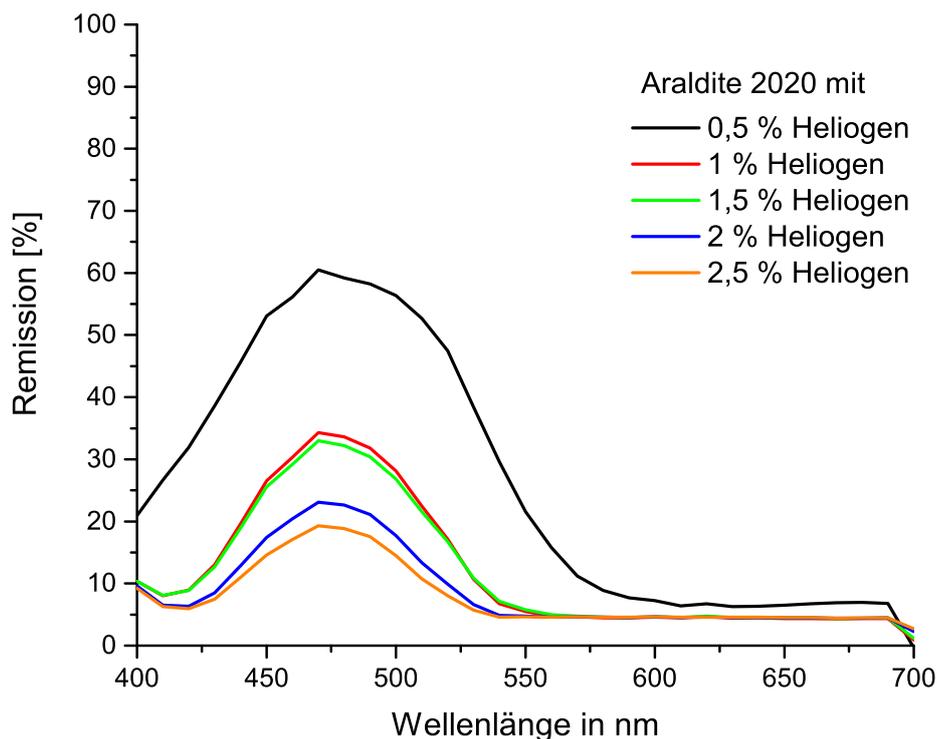


Abbildung 4.36: Farbspektren des Pigments *Heliogen* blau mit verschiedenen Konzentrationen mit *Araldite 2020* als Basisklebstoff, nicht bewittert.

Tabelle 4.15:  $L^*a^*b^*$ -Werte von *Zapon Spritfarbe*, Aufstriche 300  $\mu\text{m}$  in verschiedenen Klebstoffen, nicht bewittert.

	$L^*$ Hell - Dunkel	$a^*$ Rot - Grün	$b^*$ Gelb - Blau
<b>Araldite 2020</b>	66,89	-41,23	-26,97
<b>Hxtal NYL-1</b>	45,71	-30,28	-29,01
<b>SLM 447503</b>	86,04	-2,79	-0,22

wird im technischen Datenblatt von *Araldite* Farbpaste für den Farbton „Blau“ eine Zugabe zwischen 0,5 und 3 % empfohlen (Voss Chemie 2011). Aufstriche mit Farbmittel-Konzentrationen zwischen 0,5 - 2,5 % zeigten einen Bereich mit maximaler Farbtintensität, die sich auch bei erhöhten Farbmittelanteilen nicht proportional änderte. Die Farbtintensität für *Heliogen* blau in *Araldite 2020* mit verschiedenen Konzentrationen wird in Abbildung 4.36 gezeigt. Einzelne Farbmittel ergaben bereits bei einer Zugabe von 2 % eine intensive Färbung, höhere Konzentrationen erschwerten die homogene Verteilung des Farbmittels im Klebstoff, ohne den Farbton sichtbar zu intensivieren.

Bei den Farbmitteln *Orasol* und *Zapon Spritfarbe* tritt bei der Mischung mit den Epoxidharzen *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1* ein Farbumschlag zu Türkis auf. In Abbildung 4.37 und 4.38 wird die unterschiedliche Farbwirkung von *Zapon Spritfarbe* in Abhängigkeit zum eingesetzten Klebstoff

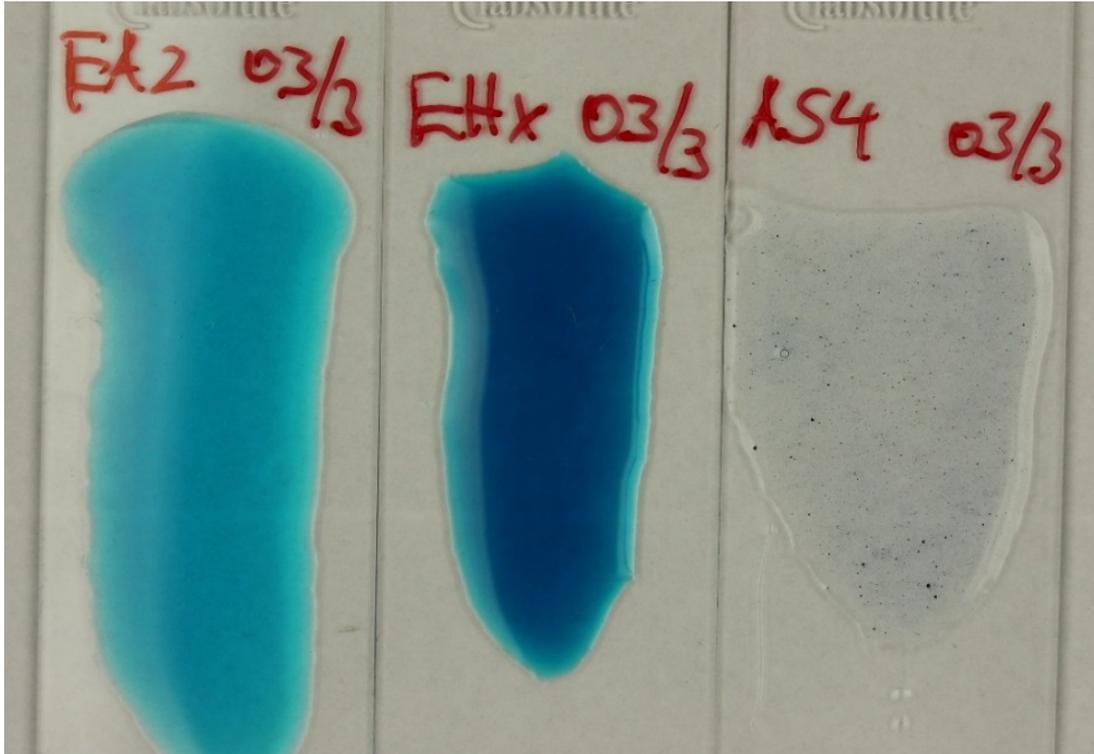


Abbildung 4.37: Unterschiede in der Farbwirkung von Zapon Spritfarbe; mit Araldite 2020/EA2, Hxtal NYL-1/EHx und SLM 447503/AS4, Aufstriche auf Objektträger, 300 µm Probendicke.

dargestellt. Dies wirkt sich auch in den  $L^*a^*b^*$ -Farbwerten aus (Tabelle 4.15), die für den Klebstoff SLM 447503 entsprechend hohe  $L^*$ - und niedrige  $a^*$ - und  $b^*$ -Werte zeigt.

##### 4.4.2.2 Untersuchungen mittels Digital-Mikroskopie

Untersuchungen mit dem Digital-Mikroskop zur Pigmentverteilung und Farbwirkung zeigten den Zusammenhang von Farbintensität, Korngröße und Kornform auf. Die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 4.39 a und b sowie 4.40 zeigen eine schwache Farbwirkung der körnig vorliegenden Pigmente Kobaltblau und Glasmehl dunkelblau. Hierbei war die Farbigkeit des Pigments Kobaltblau entsprechend der kleineren Korngröße intensiver ( $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ ) als bei Glasmehl (Korngröße  $d_{50} = 25 \mu\text{m}$ ). Die Farbwirkung der Araldite Farbpaste (Abbildung 4.40 a und b) war aufgrund der Feinstverteilung der Partikel im Vergleich mit den körnig vorliegenden Farbmitteln wesentlich ausgeprägter. Die Untersuchungen zeigten auch den bereits bei den Farbmessungen festgestellten Einfluss der Klebstoffe auf die Farbwirkung. Mischungen der Farbpaste mit dem Klebstoff Araldite 2020 (Abbildung 4.40 a) zeigten einen helleren Farbton als Mischungen mit Hxtal NYL-1 (Abbildung 4.40 b). Mit der Einmischung höherer Farbmittel-Konzentrationen traten auch zunehmend Agglomerationen der Farbmittel auf, wie in der Abbildung 4.40 b gleichfalls sichtbar wird.

##### 4.4.2.3 Farbmessungen nach der Bewitterung

Farbmessungen zeigen an Proben, die mit dem Farbmittel Heliogen blau eingefärbt sind (Dicke 3 mm), durch die Bewitterung (B III) hervorgerufene Farbänderungen auf (Abbildung 4.41). An-

#### 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

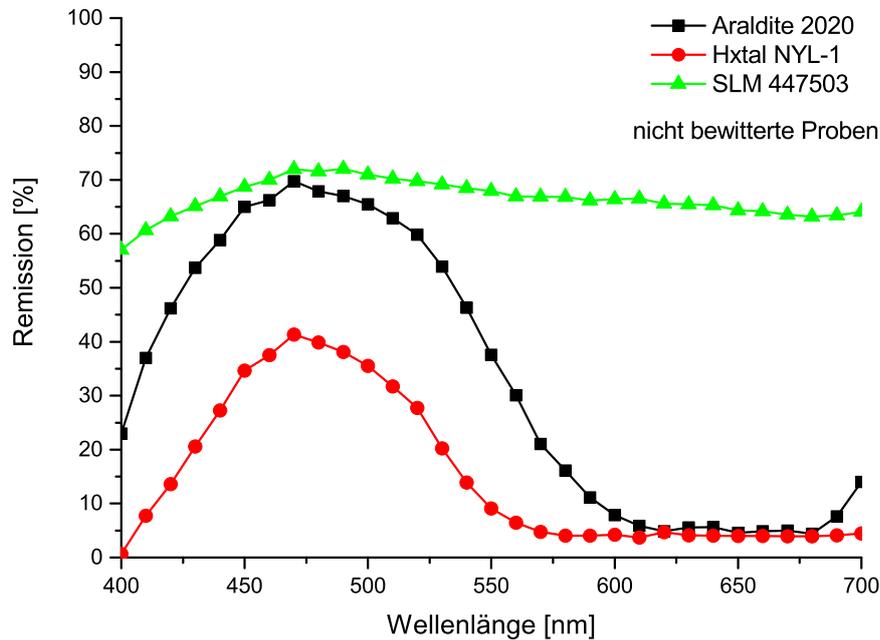


Abbildung 4.38: Farbspektren von *Zapon Spritfarbe* in Abhängigkeit vom genutzten Klebstoff; *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1* und *SLM 447503*.

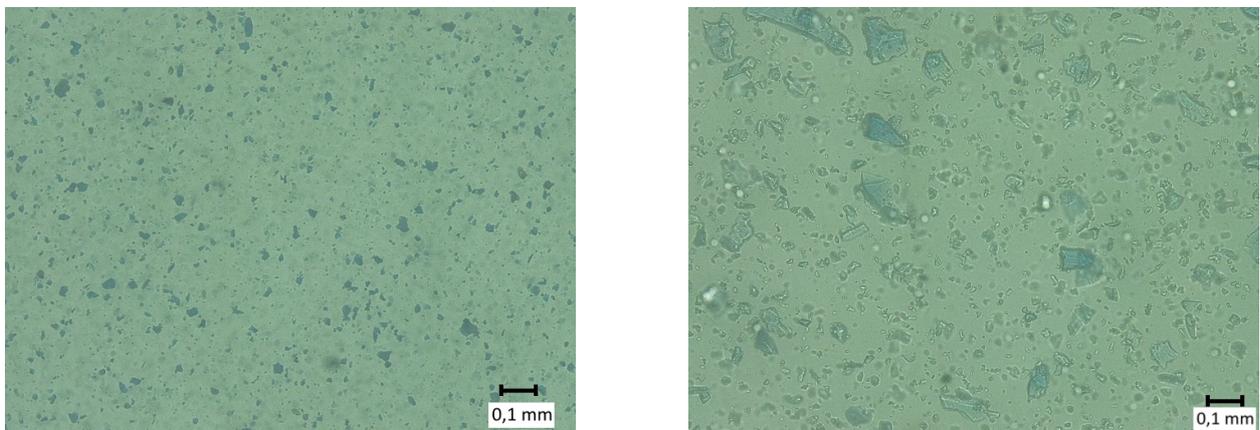


Abbildung 4.39: Vergleich der Korngrößen von links (a) *Kobaltblau* mit *Hxtal NYL-1* und rechts (b) *Glas-mehl dunkelblau* mit *SLM 447503*.

ders als bei der Vergilbung nicht eingefärbter Prüfkörper fand hier eine Spektrenverschiebung vorwiegend im farbtionspezifischen Bereich statt. Die Proben zeigten erwartungsgemäß die stärkste Veränderung im Wellenlängenbereich von Blau-Grün (450 - 550 nm), hier zeigte *Araldite 2020* die stärkste Farbänderung, aber auch die anderen Prüfkörper wiesen deutliche Farbänderungen auf. Die nach der Bewitterung festgestellten Änderungen werden in Tabelle 4.16 anhand der  $\Delta L^*$ -,  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte dargestellt, mit der stärksten Verschiebung bei den Gelb-Blau-Farbtönen und den Helligkeitswerten. Proben des Klebstoffs *SLM 447503* mit Glasmehl (Fa10) liegen nicht vor, durch die Zugabe des farbigen Glasmehls entstanden Probleme bei der

#### 4.4 Untersuchung der Komposite Klebstoff und Farbmittel

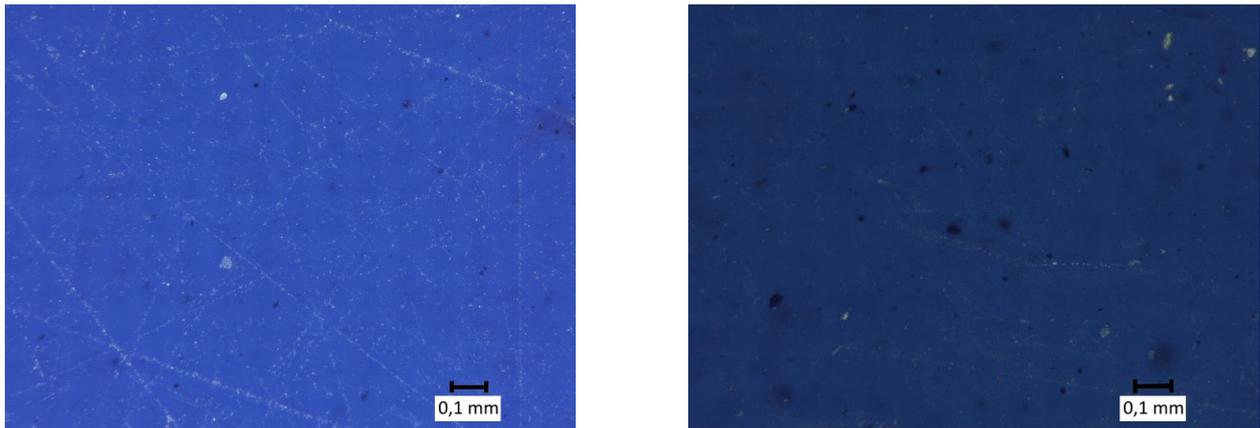


Abbildung 4.40: Unterschiedliche Farbwirkung von links (a) *Araldite* Farbpaste/Fa02 mit *Araldite 2020* und rechts (b) *Hxtal NYL-1*.

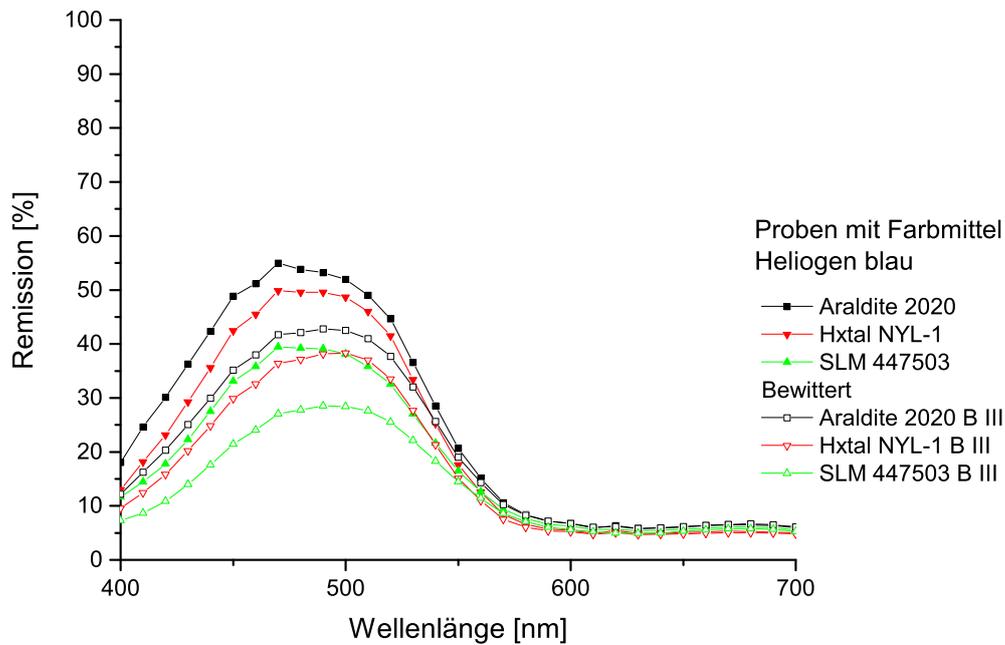


Abbildung 4.41: Klebstoffproben mit *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1*, *SLM 447503* kombiniert mit dem Farbmittel *Heliogen blau* (Fa06) vor und nach der Bewitterung, Probendicke 3 mm.

Aushärtung des Klebstoffs. Von den getesteten Farbmitteln zeigte *Heliogen blau* (Fa06) die geringste Farbänderung.

Tabelle 4.16: Vergleich der  $\Delta L^*a^*b^*$ - und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte bewitterter Proben (B III), Probendicke 3 mm

Probe	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*_{ab}$
	Hell + Dunkel -	Rot + Grün -	Gelb + Blau -	gesamt Farbabstand
Araldite 2020	-7,62	-0,09	12,15	14,34
Araldite 2020 mit Fa 02	-3,44	1,06	11,08	11,65
Araldite 2020 mit Fa 06	-3,57	-0,49	8,88	9,58
Araldite 2020 mit Fa 10	-4,37	-4,12	15,61	16,73
Nur Hxtal NYL-1	-3,75	-0,82	13,62	14,15
Hxtal NYL-1 mit Fa 02	-5,39	3,77	9,80	11,80
Hxtal NYL-1 mit Fa 06	-4,63	1,10	7,41	8,81
Hxtal NYL-1 mit Fa 10	-10,04	-0,26	9,66	13,94
Nur SLM 447503	-1,27	-0,59	8,73	8,84
SLM 447503 mit Fa 02	-10,07	8,04	9,52	16,02
SLM 447503 mit Fa 06	-4,71	0,85	8,98	10,18
SLM 447503 mit Fa 10				

Eine Ausbleichung der Farbmittel durch die Bewitterung konnte durch die Farbmessungen nicht nachgewiesen werden. Die Erfassung von Ausbleichungen ist auch auf Grund der reduzierten Helligkeitswerte problematisch, da Vergilbung einen gegenläufigen Effekt zur Ausbleichung darstellt und eine möglicherweise stattgefundenen Aufhellung überdecken würde.

#### 4.4.3 Auswertung der Anwendungsmöglichkeit

Anhand der Untersuchungen zur Kombination verschiedener Klebstoffe und Farbmittel wurde deutlich, dass keine eindeutige Farbbestimmung möglich ist. Bedingt durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Klebstoffe führten die einzelnen Farbmittel in jedem Klebstoff zu einer anderen Farbgebung. Dazu erzielten gleiche Volumen- oder Massenanteile auf Grund der unterschiedlichen Farbstärke der Farbmittel keine vergleichbare Farbtintensität.

Zur homogenen Verteilung wurde im ersten Schritt eine farbtintensive Mischung mit einer geringen Menge Klebstoff hergestellt, die anschließend mit weiterem Klebstoff vermischt und dadurch verdünnt wurde. Auch hier zeigte sich die Schwierigkeit, Muster mit identischer Farbstärke herzustellen. Bei Messungen wurde ein nicht linearer Zusammenhang zwischen den Anteilen des Farbmittels und der Farbtintensität festgestellt. Je intensiver die Färbung ist, desto geringer sind die messbaren Farbabstände. Für die Probenherstellung bedeutete dies, dass es unkomplizierter war intensive Farbtöne herzustellen, da hier Farbunterschiede weniger deutlich wahrgenommen wurden.

Durch Farbmessungen ließ sich der Einfluss der Klebstoffe auf die Farbwirkung erfassen. In Abhängigkeit vom eingesetzten Klebstoff veränderten sich die Farbspektren eines Farbmittels durch Unterschiede im Remissionsbereich des Farbtons. Untersuchungen mit dem Digital-Mikroskop zeigten den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Farbtintensität der Farbmittel auf.

Davon unberührt blieben durch die Bewitterung verursachte Farbänderungen bestehen, die sich durch eine reduzierte Remission im entsprechenden Farbton-Bereich darstellten. Der Grad der Farbänderung wurde dabei von der Vergilbung der Klebstoffe im Farbtonbereich bestimmt und war bei allen Farbmitteln ähnlich. Eine Ausbleichung der Farbmittel konnte nicht detektiert werden. Dies könnte auch mit der eingetretenen Vergilbung der Klebstoffe zusammen hängen, die möglicherweise vorhandene Ausbleichungen überlagerte.

## 4.5 Vergleichende UV-VIS Messreihe

Als Konsequenz der divergenten Ergebnisse aus Farb- und UV-VIS-Messung (siehe 4.2) wurden Messungen mit verschiedenen UV-VIS Geräten durchgeführt. Ziel war die Erfassung der veränderten Transparenz, die durch die Einmischung von Füllstoffe entstand. Vorangegangene Messungen erzielten hierzu keine aussagekräftigen Ergebnisse. Bei den vorliegenden Prüfkörpern waren einerseits die schwierig zu quantifizierenden Unterschiede in der Transparenz sowie andererseits die stark streuenden Füllstoffe problematisch.

Bei stark streuenden Proben wird das auftreffende Licht diffus reflektiert, die Reflektion wird durch Einfach- und Mehrfachstreuung an der Oberfläche sowie im Inneren des Festkörpers hervorgerufen (Perkampus 1986). Damit hängt das Remissionsvermögen der Prüfkörper auch vom Absorptionsvermögen ab, das u.a. von der Oberflächenstruktur der Probe und deren Positionierung bestimmt wird. Da die Prüfkörper eine planparallele und polierte Oberflächen aufwiesen, wurden die Messabweichungen vermutlich nicht durch die Oberflächenstruktur verursacht. Bekannt ist, dass sich der Aufbau der Geräte mit Abstand von Probe zum Detektor sowie die Messgenauigkeit je nach Gerät unterscheidet. Folglich wurde untersucht, ob mit anderen Geräten eine präzisere Erfassung möglich ist.

Die Untersuchung erfolgte in zwei Messreihen. Die ersten Messungen erfolgten an den UV-VIS Geräten Cary 5000, Shimadzu UV-3101 PC und Specord 210, mit vergleichbarer Messgeometrie (zu den Messeinstellungen vgl. Abschnitt 2.7). Am Beispiel eines Komposits mit *Araldite 2020* und 5 % Glaskugeln und dem Dispergiermittel *Tego D652* konnte gezeigt werden, dass die erfasste Transmission stark vom Gerät abhängt. Die in Abbildung 4.42 dargestellten Kurven zeigen zwar unterschiedliche Transmissionswerte, der prinzipielle Kurvenverlauf ist aber ähnlich.

Eine weitere Messreihe umfasste zusätzlich das Gerät Lambda 900 mit integrierender Kugel. In Abbildung 4.43 sind die Messergebnisse der unbewitterten Probe mit 5 % Glaskugeln ohne Dispergiermittel dargestellt. Insbesondere die mit dem Gerät Lambda 900 ermittelten Messdaten zeigten große Unterschiede zu den anderen Ergebnissen. Grund ist die besondere Messgeometrie und Beschichtung der Ulbricht-Kugel, die, wie in Abschnitt 2.7 beschrieben, besonders für stark streuende Materialien geeignet ist. Im Gegensatz zu vorherigen Messungen konnte auch im UV-Bereich unter 400 nm eine verbesserte spektrale Erfassung der Festkörperprobe erfolgen.

#### 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

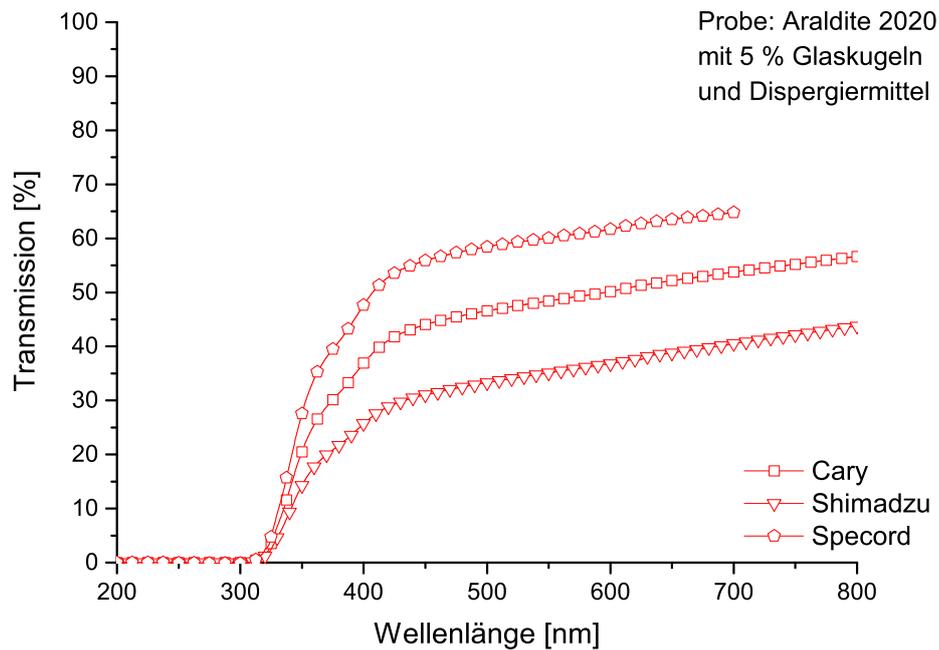


Abbildung 4.42: Ergebnisse der UV-VIS Messung einer stark streuenden Probe mit verschiedenen Geräten.

Die Differenzen in der Lage der Transmissionskurven lassen sich mit dem verschiedenen Aufbau der Geräte erklären. Auch wenn Messeinstellungen wie Spaltbreite und Messgeschwindigkeit angepasst wurden, bestehen dennoch Unterschiede beim Aufbau der Photometer mit unterschiedlichen Abständen im Probenraum, Anordnung der Spiegel oder dem Abstand zwischen Probe und Detektor. Damit wird besonders bei stark streuenden Proben eine unterschiedliche Intensität (Extinktion bzw. Absorption) detektiert, die sich in abweichenden Transmissionswerten widerspiegelt. Unabhängig von der Messgenauigkeit zeigte sich aber, dass die Beschaffenheit der Mischungen nicht aussagekräftig beschrieben werden konnte.

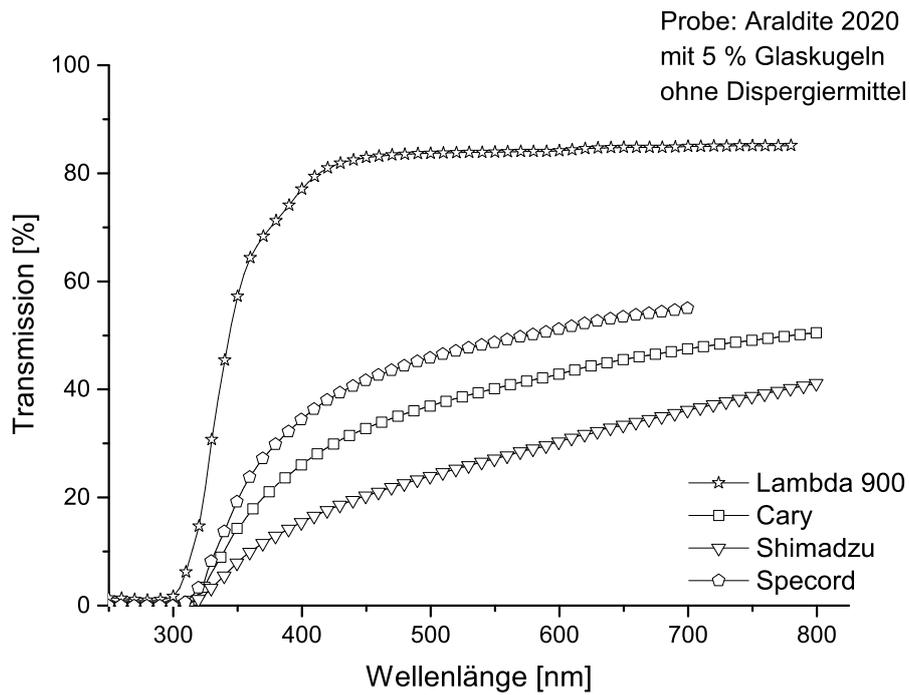


Abbildung 4.43: Vergleichsmessung der Probe *Araldite 2020* mit 5 % *Glasflakes 003* mit verschiedenen UV-VIS Messgeräten.

## 4.6 Vergleich der Alterungsprozesse

Gleichartige Proben wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten bewittert und zeigten anschließend deutliche Unterschiede im Zustand der Proben-Oberflächen (vgl. Abbildung 4.44). Eine Änderung des Bewitterungsprogramms fand nicht statt, einzig geänderter Parameter war die Wasserzufuhr

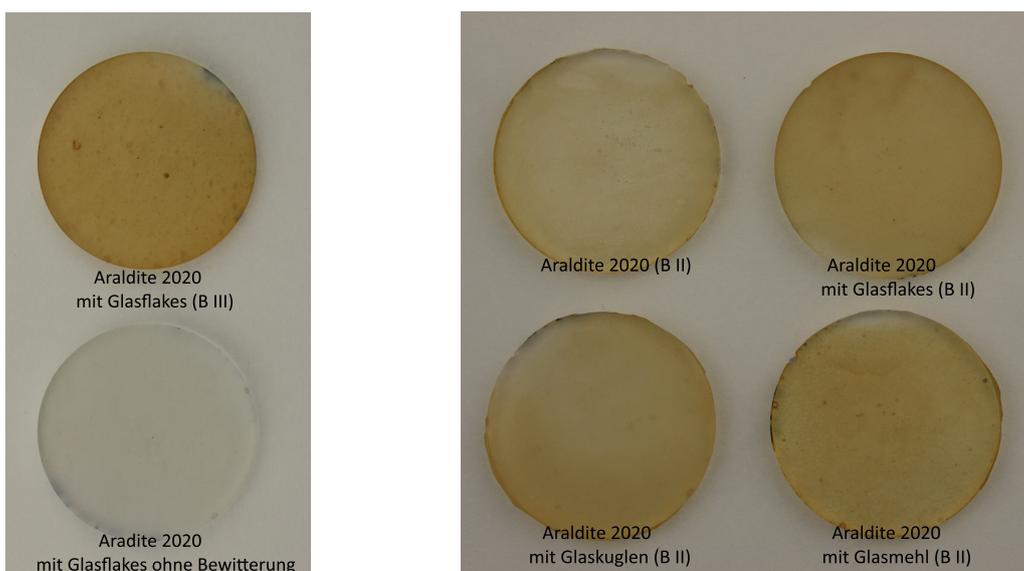


Abbildung 4.44: Unterschiedlich bewitterte Proben mit *Araldite 2020* in Kombination mit Micro-Füllstoffen.

der Feuchtigkeit<sup>54</sup>. Eine Beschreibung der genutzten Methoden zur Wasser-Entsälzung findet sich in Abschnitt 2.7. Im Folgenden erfolgt eine Einteilung anhand der Bewitterungsprogramme B II und B III und die Oberflächenzustände nach den Bewitterungen werden verglichen.

##### 4.6.1 Abweichende Alterung bei gleichen Bedingungen

Anhand von ESEM-Untersuchungen erfolgte eine Charakterisierung der mit den Bewitterungsprogrammen B II und B III bewitterten Proben. Ziel war die Erfassung von Veränderungen der Klebstoffmatrix durch die Bewitterung, wie beispielsweise die Bildung von Rissen an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Klebstoffmatrix, ein bei Klebstoff-Füllstoff-Kompositen bekanntes Problem (Kurrat 2005). So können materialspezifische Eigenschaften, wie eine unterschiedliche thermische Ausdehnung, zu Rissen an den Grenzflächen führen. In die Risse dringt bevorzugt Feuchtigkeit ein und es kann nachfolgend zu weiteren Schäden bis hin zum Herauslösen der Füllstoffe aus der Klebstoffmatrix kommen.

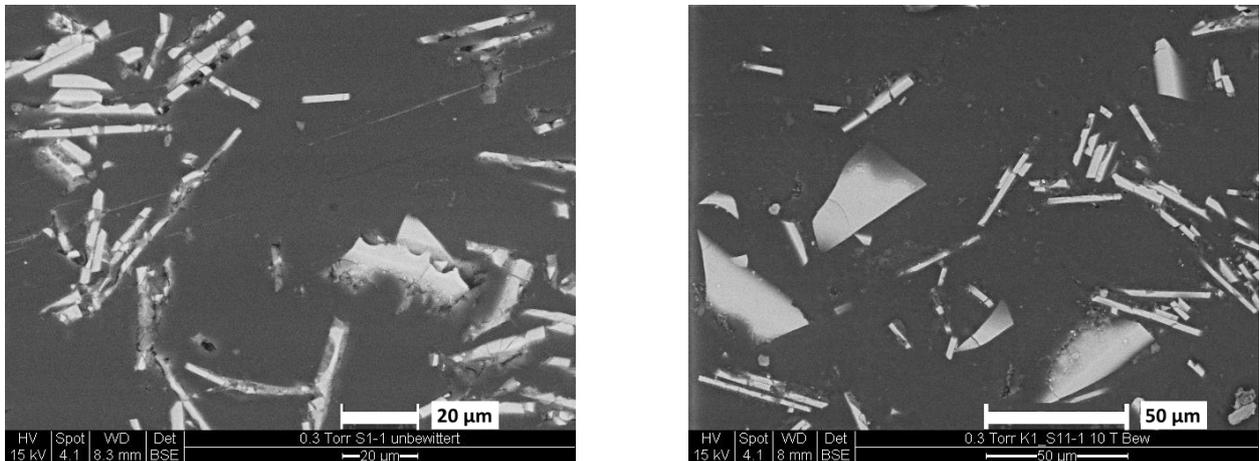


Abbildung 4.45: ESEM-Aufnahmen von *Glasflakes 003* links (a) ohne Bewitterung und rechts (b) nach 10 Tagen Bewitterung.

Proben, die mit dem Bewitterungsprogramm B II bewittert wurden, zeigten vor und nach der Bewitterung eine nahezu unveränderte Oberfläche. Dies wird anhand der Probe mit *Glasflakes 003* vor (Abbildung 4.45 a) und nach der Bewitterung deutlich (Abbildung 4.46 a). Proben der gleichen Zusammensetzung zeigten im Vergleich dazu nach der Bewitterung mit B III wesentlich stärkere Veränderungen (Abbildung 4.46 b). Die Enthftung von Klebstoffmatrix und Füllstoffen konnte insbesondere bei Proben mit Micro-Füllstoffen dokumentiert werden. Hier zeigten sich in der Oberflächenmatrix bereits Anzeichen des Herauslösen einzelner Füllstoff-Partikel nach der Bewitterung mit Bewitterungsprogramm B III (Abbildung 4.47 b). Bei den Nano-Füllstoffen führte die Bewitterung mit B III ebenfalls zu deutlicher Rissbildung (Abbildung 4.48 a und b). Bei den flächigen Agglomeraten von *Aerosil R 812S* verläuft die Rissbildung quasi durch das Agglomerat (Abbildung 4.48 a), demgegenüber entwickelten sich die Risse bei den kompakteren Anhäufungen von *Acematt HK125* entlang der Grenzfläche von Agglomerat und Klebstoffmatrix (Abbildung 4.48 b),

<sup>54</sup>Umstellung der Wasserzufuhr von der Entsälzung durch einen Ionenaustauscher auf VE-Wasser der Laboranlage.

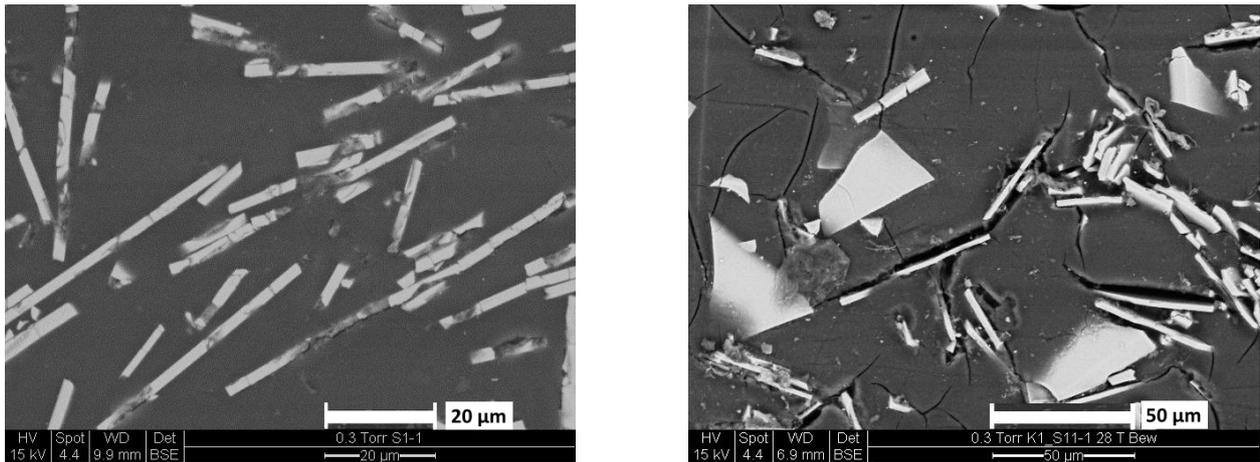


Abbildung 4.46: ESEM-Aufnahmen von *Glasflakes 003*, signifikante Unterschiede beim Vergleich der Oberflächen nach 4 Wochen Bewitterung, links (a) mit Programm B II und rechts (b) mit Programm B III bewittert.

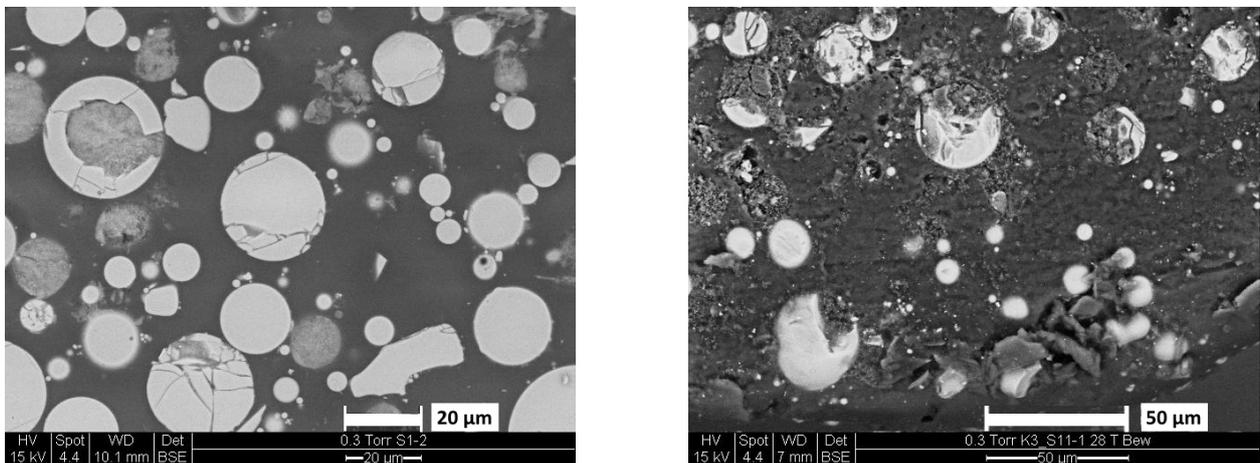


Abbildung 4.47: Vergleich der unterschiedlichen Oberflächen bei Glaskugeln 0 - 50 µm, links (a) nach der Bewitterung mit B II, rechts (b) nach der Bewitterung mit B III.

die Agglomerate wurden bei der Rissbildung quasi als Partikel umfasst. Ein Herauslösen von Agglomeraten konnte bei den Nano-Füllstoffen nicht beobachtet werden.

Auch anhand der Farbmessung konnten die Unterschiede der Bewitterungsprogramme B II und B III dargestellt werden (Abbildung 4.49). Die spektralen Abweichungen waren aber, ebenso wie die makroskopischen Unterschiede (vgl. Abbildung 4.44), weniger auffällig, als der durch ESEM-Untersuchungen erfasste Oberflächenzustand. Auf Grund der unterschiedlichen Resultate befindet sich bei bewitterten Proben ein Vermerk, welches Bewitterungsprogramm eingesetzt wurde.

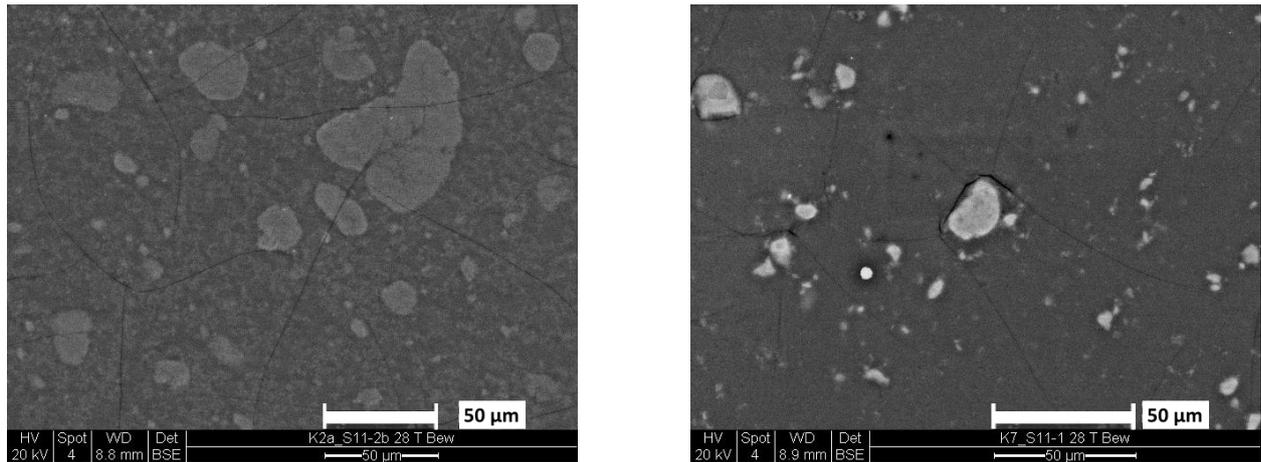


Abbildung 4.48: Risse in den Oberflächen links (a) von *Aerosil R 812S* mit 2 %, rechts (b) von *Acematt HK125* 2 %, beide Proben nach der Bewitterung mit B III.

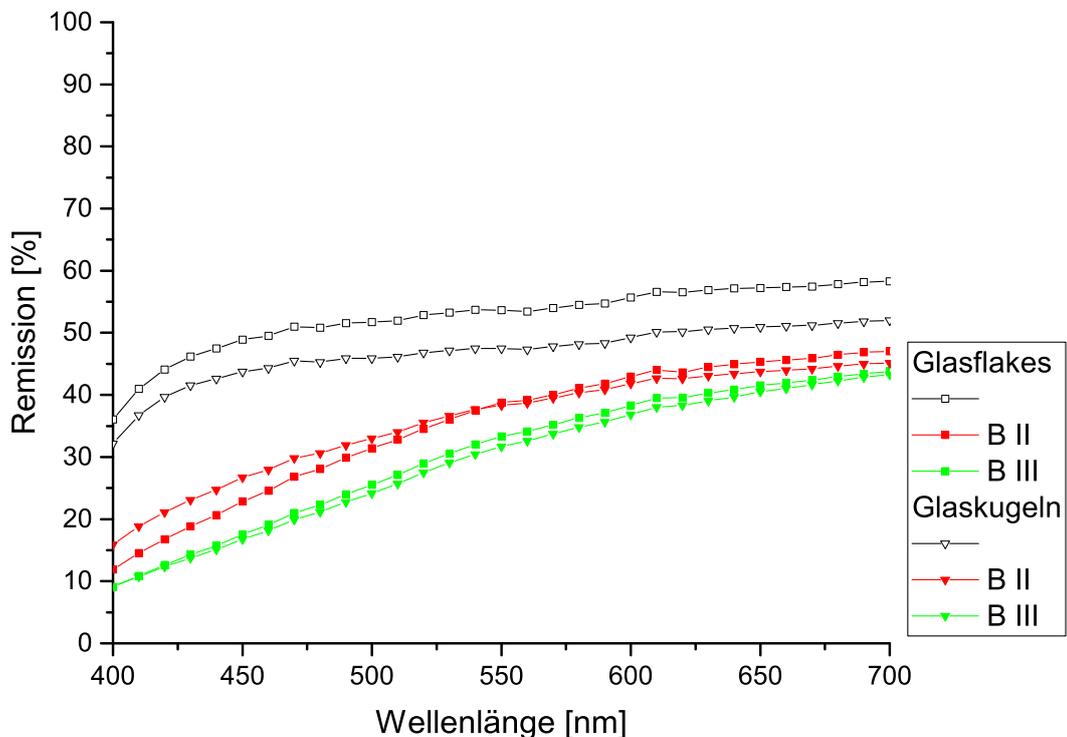


Abbildung 4.49: Vergleich der Ergebnisse der Farbmessung von *Glasflakes 003* und Glaskugeln 0 - 50 µm mit *Araldite 2020* vor und nach der 4-wöchigen Bewitterung mit den Bewitterungsprogramm B II und B III.

#### 4.6.2 Interpretation der Alterungsvorgänge

Die oben dargestellten unterschiedlichen Ergebnisse nach den Bewitterungen mit B II bzw. B III führten zur Suche nach Erklärungen für die abweichenden Alterungsvorgänge. Daher wurde untersucht, ob ein Zusammenhang mit der Aufbereitung des genutzten Wassers besteht. Dazu wurde die Leitfähigkeit des Wassers ermittelt, da für die Bewitterung im Klimaschrank das VE-Wasser unterschiedlich aufbereitet wurde (bei B II mittels Ionentauscher und bei B III durch die Laboranlage). Die Messungen zeigten eine im selben Bereich liegende Leitfähigkeit des Wassers. Das

Wasser aus dem Ionentauscher hatte eine Leitfähigkeit zwischen 1 und 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (je nach Nutzungsdauer der Kartusche), das VE-Wasser aus der Laboranlage hatte zu Beginn der Bewitterung im Klimaschrank eine Leitfähigkeit von 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und nach einer Woche Beregnung von 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ <sup>55</sup>. Eine abweichende Leitfähigkeit kann folglich als Ursache der unterschiedlichen Abbauvorgänge ausgeschlossen werden. Als weiterer Grund wird in der Literatur bei divergenten Alterungserscheinungen bei gleichbleibenden Prüfbedingungen Variationen bei der Wellenlänge der eingesetzten UV-Strahlung angeführt, z.B. durch veränderte Strahlungsintensität der UV-Lampen, die zu signifikanten Unterschieden führen und damit eine Vergleichbarkeit erschweren (Bauer 2000). Auch hierzu erfolgten Messungen, die eine gute Übereinstimmung zwischen der vom Hersteller angegebenen Bestrahlungsstärke der Lampenkombination und der tatsächlichen spektralen Bestrahlungsstärke im Klimaschrank aufzeigten sowie die in der Norm ISO 4892-3:2013 geforderte Bestrahlungsstärke der UV-Globalstrahlung von Typ 1 A Lampenkombination A 2 erfüllt.

Daher müssen andere Erklärungen in Betracht gezogen werden, wie klimatische Bedingungen bei der Probenherstellung mit Differenzen in der Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit. So wurde beispielsweise bei Epoxidklebstoffen der Einfluss der Umgebungsatmosphäre bei der Anfertigung und Verarbeitung auf die Eigenschaften des Klebstoffes nachgewiesen, die in einem veränderten Vernetzungsgrad bei der Anwesenheit erhöhter Luftfeuchtigkeit resultieren (Wu et al. 2004). Da die Herstellung der Prüfkörper sich über einen längeren Zeitraum erstreckte, könnte z.B. bei den Klebstoffen eine mögliche Materialänderung aufgrund der Bestellung einer neuen Charge die Ursache sein. Ebenso kann eine veränderte Zusammensetzung der Klebstoff-Komponenten durch Verdunstung während des Gebrauchs entstehen.

Letztlich konnte nicht geklärt werden, welche der oben genannten Faktoren die Ergebnisse beeinflusst haben und welche Alterungsvorgänge nach der Bewitterung wahrscheinlicher sind: eine nahezu unveränderte Oberfläche oder die Entstehung von Rissen in der Klebstoffmatrix. Dies zeigt aber auch, dass durch beschleunigte Alterung gewonnene Ergebnisse im Zusammenhang mit den Bewitterungsbedingungen interpretiert werden müssen und sich nicht pauschal übertragen lassen.

---

<sup>55</sup>Zum Vergleich: normales Leitungswasser hat eine Leitfähigkeit von ca. 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### 4 Charakterisierung der Komposite aus zwei Materialien

## 5 Komposite aus Klebstoff, Füllstoff und Farbmittel

## 5.1 Materialauswahl und Probenherstellung

### 5.1.1 Vorversuche zur Materialauswahl

Erste Kombinationen der drei Materialien wurden wie zuvor bei den Füllstoffen mit dem Klebstoff *Araldite 2020* als Testklebstoff durchgeführt. Dazu wurden je ein Micro- und Nano-Füllstoff sowie vier verschiedene Farbmittel ausgewählt und Proben mit 7 mm (Quader) und 3 mm Dicke (flächige Proben,  $\varnothing$  30 mm) hergestellt.

Farbmessungen an nicht bewitterten Proben zeigten, dass die Füllstoffe die Farbwirkung der Farbmittel primär durch Änderungen in der Transparenz beeinflussten (Abbildung 5.1). Dabei bewirkte der Nano-Füllstoff *Aerosil R 812S* eine stärkere Reduzierung der Transparenz als der Micro-Füllstoff *Glasflakes*. Die Farbmittel bestimmten die Remissionskurven und zeigten einen nahezu parallelen Verlauf wie Proben ohne Füllstoff. Wie anhand der  $L^*a^*b^*$ -Werte in Tabelle 5.1 deutlich wird, veränderte die zusätzliche Kombination mit Füllstoffen den Kurvenverlauf nicht. Bei dem Pigment *Heliogen* blau beispielsweise (Abbildung 5.1, grüne Linien) sind die  $L^*a^*b^*$ -Werte unabhängig vom genutzten Füllstoff jeweils ähnlich und werden vom Farbmittel bestimmt.

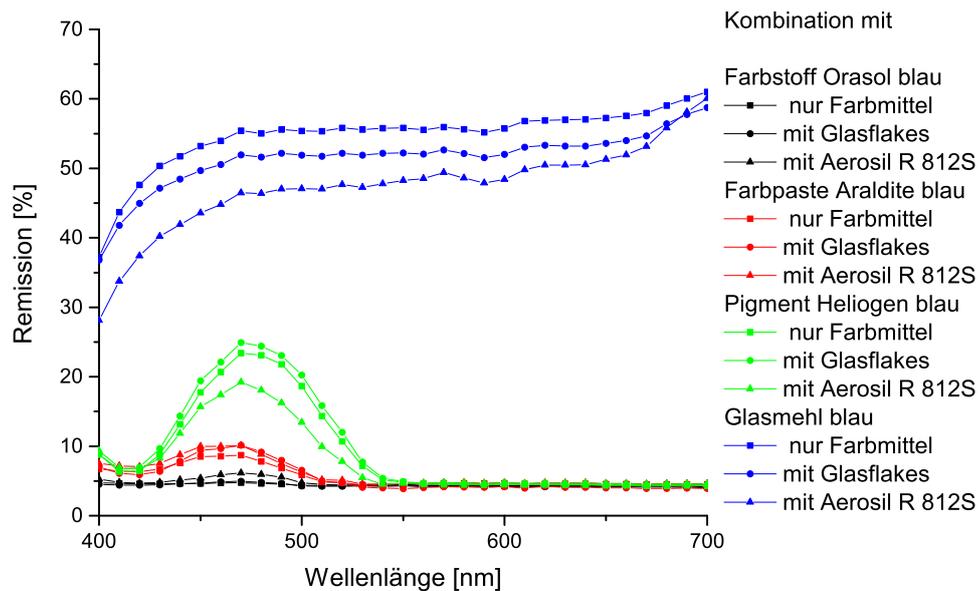


Abbildung 5.1: Farbspektren von Kombinationen mit *Araldite 2020* als Testklebstoff, kombiniert mit vier verschiedenen Farbmitteln und zwei Füllstoffen.

Tabelle 5.1: L\*a\*b\*-Farbwerte der in Abbildung 5.1 gezeigten Remissionskurven, Komposite mit *Araldite 2020* als Testklebstoff kombiniert mit vier Farbmitteln sowie zwei Füllstoffen, nicht bewitterte Prüfkörper, Probendicke 3 mm.

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
	<b>Hell - Dunkel</b>	<b>Rot - Grün</b>	<b>Gelb - Blau</b>
<b>Araldite 2020 ohne Füllstoff</b>			
mit Fa 01	24,87	0,14	-1,43
mit Fa 02	26,77	2,44	-11,49
mit Fa 06	34,31	-12,95	-22,75
mit Fa 10	79,43	-0,85	3,11
<b>Araldite mit 5% Glasflakes</b>			
mit Fa 01	24,58	0,10	-2,09
mit Fa 02	26,10	1,42	-14,85
mit Fa 06	35,34	-13,85	-23,71
mit Fa 10	77,35	-0,81	2,96
<b>Araldite mit 2 % Aerosil R 812S</b>			
mit Fa 01	24,48	0,02	-4,11
mit Fa 02	27,42	3,07	-14,36
mit Fa 06	31,61	-4,99	-21,77
mit Fa 10	74,87	-0,59	5,57

Da die Farbmessungen der Komposite aus Klebstoff, Füllstoff und Farbmittel neben den bereits bekannten Spektren der Farbmittel keine weiteren Veränderungen zeigten, wurde für weitere Versuche die Auswahl der Farbmittel reduziert. Mit *Araldite* Farbpaste/Fa 02 und *Heliogen* blau/Fa 06 wurden zwei Farbmittel, die unterschiedliche Spektren aufweisen, ausgewählt.

### 5.1.2 Probenherstellung

Versuche mit Kompositen aus Klebstoffen und Farbmitteln zeigten bereits, dass von den ausgewählten fünf Klebstoffen der UV-Klebstoff zur Einfärbung und das Silikon zur Kombination mit Füllstoffen ungeeignet waren.

Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Materialien erbrachten in den vorherigen Untersuchungen die besten Ergebnisse und wurden als Komposit getestet. Die unten aufgeführten Kombinationen wurden mit den bereits angewandten Testverfahren untersucht, die Bewitterung erfolgte mit Bewitterungsprogramm B II.

Tabelle 5.2: Übersicht der angefertigten Komposite der drei Materialien Klebstoff, Füllstoff und Farbmittel mit verwendeten Probenbezeichnungen.

	<b>-0/ohne Füllstoff</b>	<b>-1/Glasflakes 003, 5 %</b>	<b>-2/Glaskugeln 0 - 50 µm, 5 %</b>	<b>-3/Glasmehl 63 - 80 µm, 5 %</b>
<b>Kombination S1 - Araldite 2020/EA2</b>				
<b>ohne Fa</b>	S1-0	S1-1	S1-2	S1-3
<b>Fa 02</b>	S1-0 Fa 02	S1-1 Fa 02	S1-2 Fa 02	S1-3 Fa 02
<b>Fa 06</b>	S1-0 Fa 06	S1-1 Fa 06	S1-2 Fa 06	S1-3 Fa 06
<b>Kombination S2 - Hxtal NYL-1/ EHx</b>				
<b>ohne Fa</b>	S2-0	S2-1	S2-2	S2-3
<b>Fa 02</b>	S2-0 Fa 02	S2-1 Fa 02	S2-2 Fa 02	S2-3 Fa 02
<b>Fa 06</b>	S2-0 Fa 06	S2-1 Fa 06	S2-2 Fa 06	S2-3 Fa 06
<b>Kombination S3- SLM 447503/ AS4</b>				
<b>ohne Fa</b>	S3-0	S3-1	S3-2	S3-3
<b>Fa 02</b>	S3-0 Fa 02	S3-1 Fa 02	S3-2 Fa 02	S3-3 Fa 02
<b>Fa 06</b>	S3-0 Fa 06	S3-1 Fa 06	S3-2 Fa 06	S3-3 Fa 06

### 5.1.3 „In situ“ Bewitterung Kölner Dom

Die in Abschnitt 3.2 bereits vorgestellte Klebung der Musterfenster mit verschiedenen Sprungbildern wurden auch mit Kompositen der drei Materialien Klebstoff, Füllstoff und Farbmittel angefertigt.

Als Klebstoff wurden die Epoxidharze *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1*, der Hybridklebstoff *SLM 447503*, der Silikonklebstoff *CAF 3* und der UV-Klebstoff *Delo 368*, ausgewählt. Die fünf Klebstoffe wurden mit zwei weiteren Klebstoffen<sup>56</sup> bereits als Einzelmaterialien an Musterfenstern eingesetzt. Die erstgenannten drei Klebstoffe zeigten in vorangegangenen Untersuchungen die vielversprechendsten Ergebnisse, der Silikonklebstoff sowie der UV-Klebstoff wurden ausgewählt, da beide Klebstofftypen neben Epoxidharzen häufiger in der Restaurierung von Glasmalereien eingesetzt werden. Die fünf Klebstoffe wurden mit den vier Füllstoffen *Glasflakes 003*, Glaskugeln 0 - 50 µm, *Aerosil R 812S* und *Acematt HK125* aus dem Micro- und Nano-Bereich sowie mit den beiden Farbmitteln *Araldite* Farbpaste und *Heliogen* blau kombiniert (Abbildung 5.2). Bei problematischen Kombinationen wie bei der Mischung des Silikons mit Füllstoffen oder bei der Einfärbung des UV-Klebstoffs wurden die Anteile entsprechend angepasst. Details der Klebungen und Mischungsverhältnisse wurden in einem Arbeitsprotokoll festgehalten.

Die Positionierung erfolgte mit südlicher Ausrichtung hinter Schutzverglasung in einem Seitenbereich des Kölner Doms, entsprechend der Hängung der vorherigen Musterfenster mit reinen

<sup>56</sup>Hierbei handelt es sich um den Silikonklebstoff *ACC AS1740* sowie um das Acrylat *Paraloid B72*.

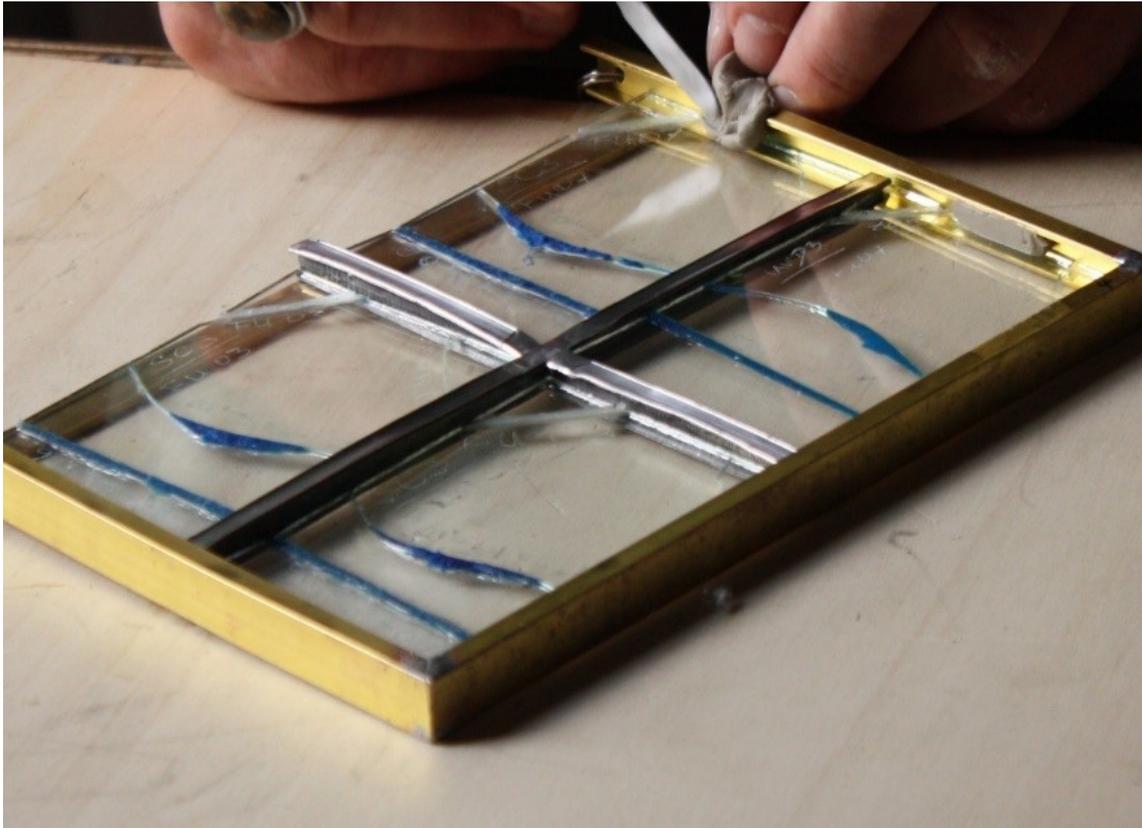


Abbildung 5.2: Angefertigtes Musterfenster, während der Verkittung im Messingrahmen.

Klebstoffen (Abbildung 5.3). Da die Anfertigung der Musterfenster mit der Kombination der drei Materialien erst zum Ende der vorliegenden Untersuchung erfolgen konnte, liegen noch keine Ergebnisse zum Alterungsverhalten vor. Eine Kontrolle zu Farbveränderungen und zur Haftung der Klebungen soll jährlich erfolgen, als Gesamtdauer des Versuchs sind ca. 5 Jahre geplant.

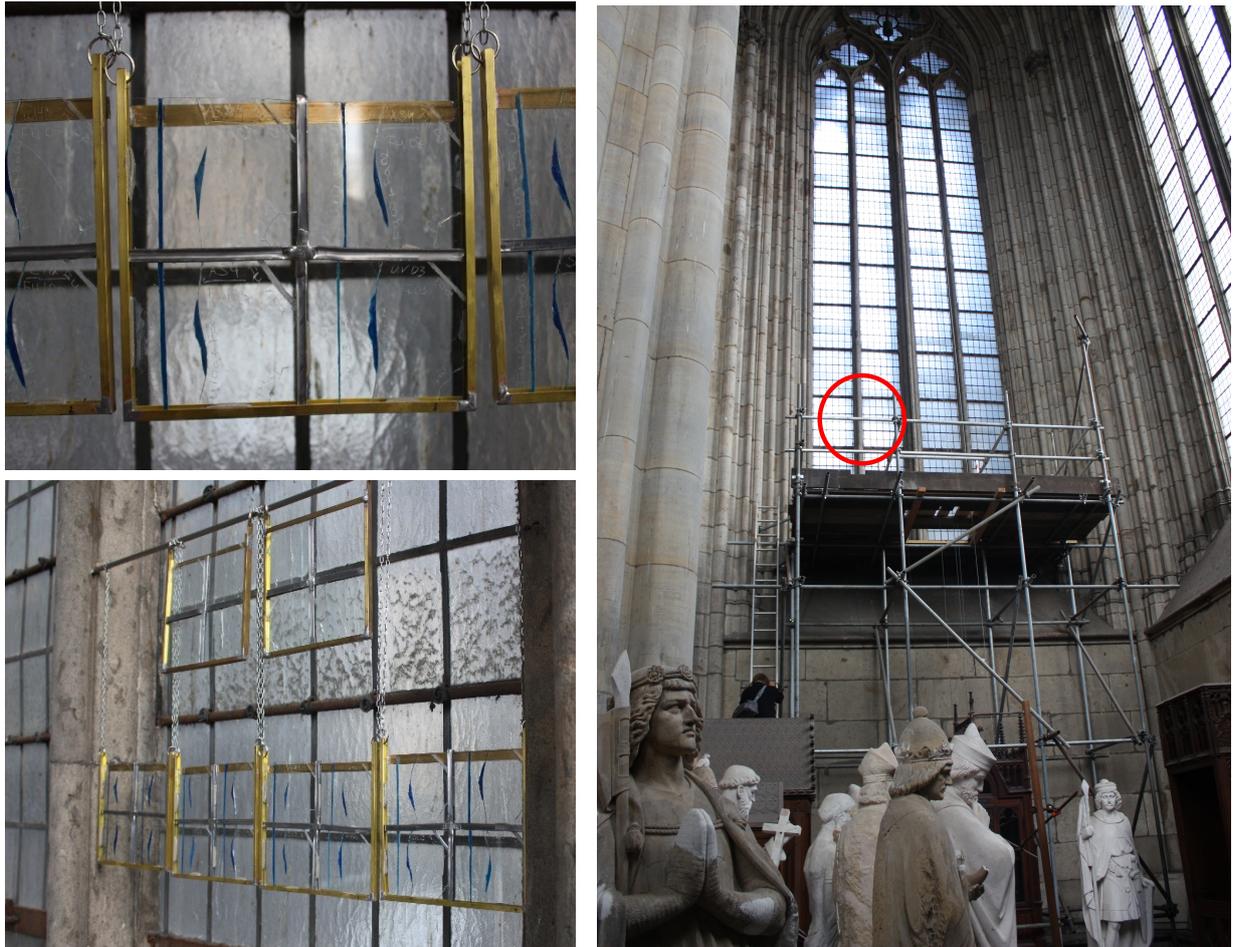


Abbildung 5.3: Musterfenster (oben links), Hängung und Position vor dem Fenster mit farbloser Verglasung (unten links), Gesamtsituation im Seitenbereich des Kölner Doms mit Markierung der Probenposition (rechts).

## 5.2 Prüfung der Komposite mit drei Materialien

### 5.2.1 Farbmétrische Bestimmung

Zur Beurteilung der Farbwirkung der Kombinationen von Füllstoff und Farbmittel in den Klebstoffen wurden die hergestellten Komposite farbmétrisch erfasst, Farbdifferenzen wurden durch Messungen nach der Bewitterung ermittelt.

Am Beispiel von Kompositen mit dem Klebstoff *Araldite 2020* wurde bereits aufgezeigt, dass der spektrale Kurvenverlauf der angefertigten Komposite vom Farbstoff dominiert wird und der Klebstoff- und Füllstoffanteil durch eine erhöhte bzw. reduzierte Intensität der Remissionskurven abgebildet wurde (Abbildung 5.4).

Wie in Abbildung 5.5 am Beispiel von Kombinationen mit *Hxtal NYL-1* vor und nach der Bewitterung dargestellt wird, beschränkten sich spektrale Änderungen auf den spezifischen Wellenlängenbereich des Farbtons. Der Klebstoff- und Füllstoffanteil zeigte sich bei den eingefärbten Proben als reduzierender Faktor, der sich allerdings auf den Farbtonbereich beschränkt. Änderungen in Form reduzierter Transmission begrenzten sich ebenfalls auf den spezifischen Farbtonbereich. Zum Vergleich werden in Abbildung 5.5 die Spektren der Kombination von Klebstoff und

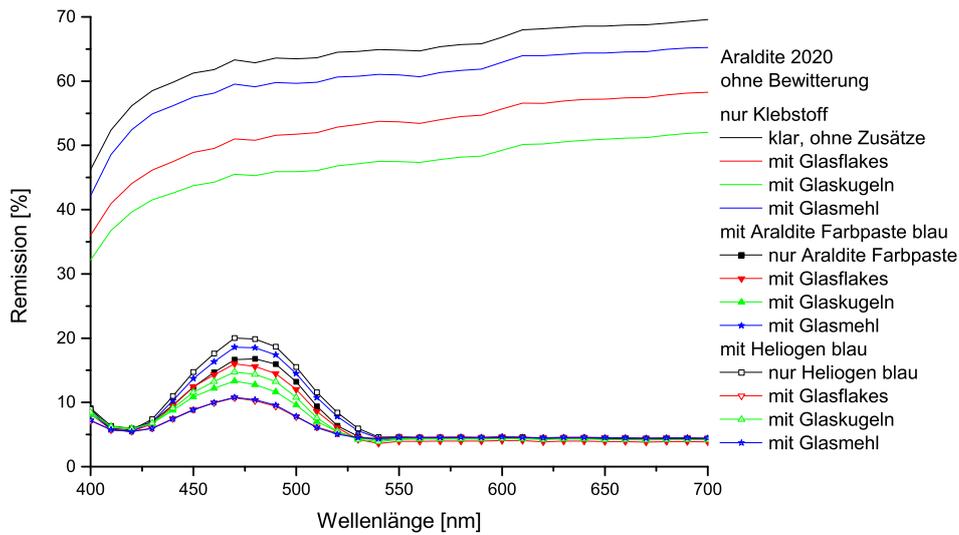


Abbildung 5.4: Farbmessung der Komposite angefertigt mit dem Klebstoff *Araldite 2020*, in Kombinationen mit und ohne Füllstoffe und Farbmittel.

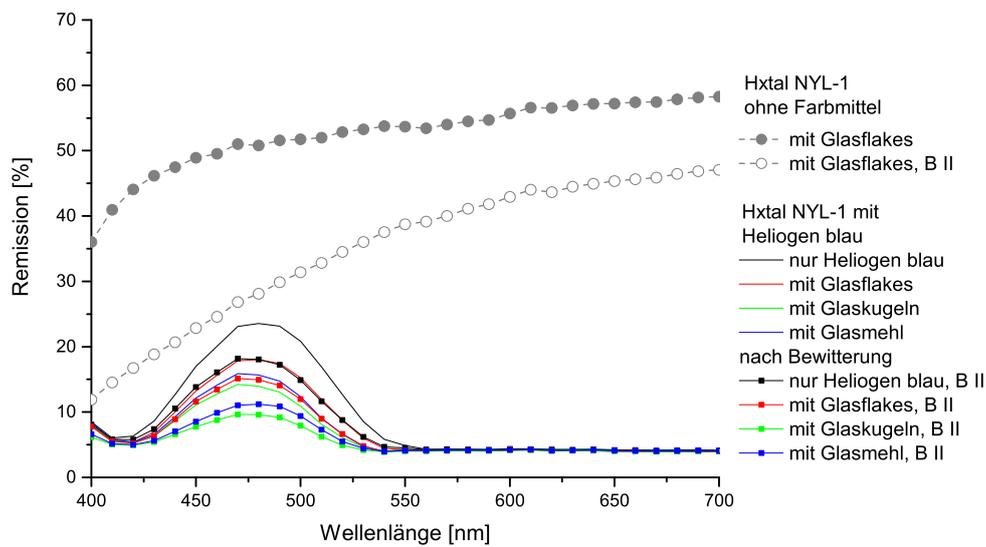


Abbildung 5.5: Farbmessung der Komposite mit *Hxtal NYL-1* und dem Farbmittel *Heliogen blau* mit verschiedenen Füllstoffen, vor und nach der Bewitterung (B II) sowie zum Vergleich Farbmessungen von *Hxtal NYL-1* mit *Glasflakes* ohne Farbmittel, vor und nach der Bewitterung.

Füllstoff (*Glasflakes*) ohne Farbmittel einbezogen, hier wird eine wesentlich breitere Änderung des Spektrums nach der Bewitterung sichtbar.

In Tabelle 5.3 finden sich die Farbdifferenzen der angefertigten Komposite nach der Bewitterung. Zum Vergleich der Farbänderungen werden ebenfalls Werte von reinen Klebstoffproben (Sx-0) sowie von Klebstoffproben ohne Farbmittel (Sx-1, -2, -3) aufgeführt. Die farbige Markierung dient der Unterteilung der Farbdifferenzen, dabei werden  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte  $\leq 5$  mit grün,  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte  $\leq 10$  mit gelb und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte  $\geq 10$  mit rot markiert. Die Markierung zeigt, dass Kombinationen aus eingefärbten und gefüllten Kompositen eine geringere Vergilbung aufwiesen.

Kombinationen mit den beiden Epoxiden zeigten prinzipiell eine ähnlich starke Farbänderung, jedoch variierten die Prüfkörper mit geringerer Vergilbung. Komposite mit dem Epoxidharz *Araldite*

Tabelle 5.3:  $\Delta L^*a^*b^*$ - mit  $\Delta E^*_{ab}$ -Werten der Farbmessung vor und nach der Bewitterung,  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte  $\leq 5$  sind grün,  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte zwischen 5 - 10 sind gelb und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte  $> 10$  sind rot markiert, zur Erläuterung der Probenbezeichnungen siehe Tabelle 5.2.

Probe	$\Delta L^*$ Hell + Dunkel -	$\Delta a^*$ Rot + Grün -	$\Delta b^*$ Gelb + Blau -	$\Delta E^*_{ab}$ gesamt Farbabstand
S1-0 B	-6,45	-017	12,14	13,75
S1-1 B	-7,97	0,97	15,97	17,87
S1-2 B	-5,66	0,45	10,83	12,23
S1-3 B	-13,10	1,08	19,27	23,33
S1-0 Fa 02 B	-2,12	1,88	5,85	6,50
S1-1 Fa 02 B	-2,18	2,83	7,80	8,58
S1-2 Fa 02 B	-2,82	0,89	6,57	7,20
S1-3 Fa 02 B	-4,99	6,23	7,88	11,22
S1-0 Fa 06 B	-4,41	3,45	7,5	9,36
S1-1 Fa 06 B	-1,10	0,12	2,14	2,41
S1-2 Fa 06 B	0,83	-4,33	4,37	6,21
S1-3 Fa 06 B	-1,79	-0,54	2,84	3,40
S2-0 B	0,79	-0,91	13,86	13,91
S2-1 B	-3,33	-0,53	9,48	10,06
S2-2 B	-2,99	-0,79	9,06	9,57
S2-3 B	-1,15	-0,77	11,55	11,63
S2-0 Fa 02 B	-3,09	2,25	5,12	6,39
S2-1 Fa 02 B	-1,34	0,46	0,86	1,66
S2-2 Fa 02 B	-1,20	0,07	2,62	2,88
S2-3 Fa 02 B	-1,62	1,01	3,81	4,26
S2-0 Fa 06 B	-3,40	8,25	1,78	9,10
S2-1 Fa 06 B	-2,12	5,16	1,07	5,68
S2-2 Fa 06 B	-2,46	2,01	5,30	6,18
S2-3 Fa 06 B	-2,18	1,53	5,73	6,32
S3-0 B	-3,38	-0,54	8,56	9,22
S3-1 B	-3,76	-0,28	6,28	7,32
S3-2 B	-0,65	0,00	4,58	4,63
S3-3 B	-0,49	0,08	8,09	8,11
S3-0 Fa 02 B	0,26	-4,24	0,36	4,26
S3-1 Fa 02 B	-1,06	-1,75	1,13	2,34
S3-2 Fa 02 B	-1,82	4,91	0,88	5,31
S3-3 Fa 02 B	-3,97	0,54	5,84	7,08
S3-0 Fa 06 B	-1,99	-1,35	4,70	5,28
S3-1 Fa 06 B	-1,53	-1,13	1,85	2,65
S3-2 Fa 06 B	-4,87	6,54	4,51	9,32
S3-3 Fa 06 B	-4,19	13,15	1,71	13,91

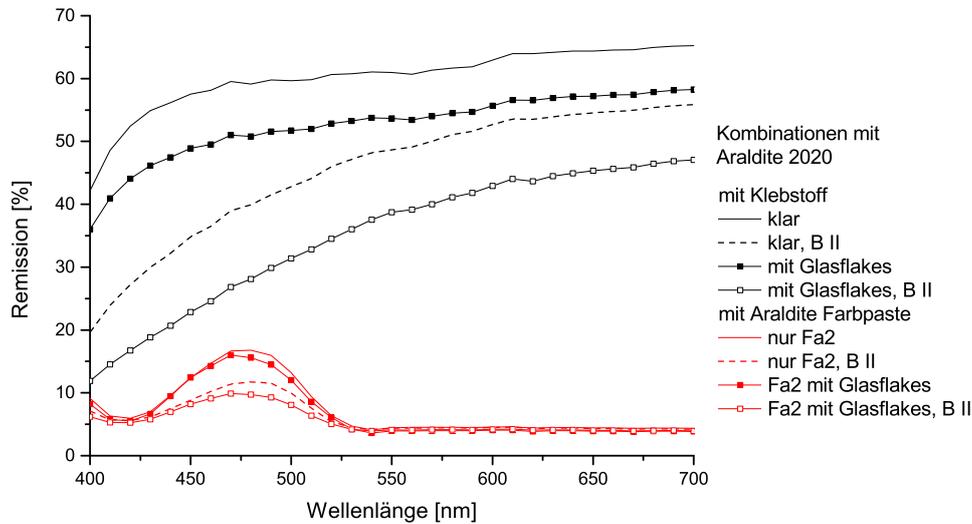


Abbildung 5.6: Farbmessung von Kompositen mit *Araldite 2020*, ohne/ mit Farbmittel und Füllstoff, vor und nach der Bewitterung (B II).

*2020* zeigten bei *Heliogen* blau und *Glasflakes* bzw. Glasmehl die geringste Vergilbung, während bei dem Epoxidharz *Hxtal NYL-1* Kombinationen mit *Araldite* Farbpaste zusammen mit den drei Füllstoffen die besten Ergebnisse ergaben. Komposite mit dem Hybridklebstoff *SLM 447503* zeigten insgesamt geringere Farbänderungen, worin sich die verbesserte Alterungsbeständigkeit des Hybridklebstoffs ausdrückt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass durch zahlreiche Lufteinschlüsse in der Klebstoffmatrix, alle Kombinationen bereits vor der Bewitterung reduzierte Transmissionswerte aufwiesen.

Am Beispiel von *Araldite 2020* ohne und mit Farbmittel und Füllstoff (Abbildung 5.6) kann die bereits in Tabelle 5.3 beschriebene Veränderung der Helligkeitswerte gezeigt werden. Die stärkste Differenz nach der Bewitterung findet sich bei Proben ohne Farbmittel, sowohl ohne wie auch mit Füllstoffen. Bei Proben mit Füllstoff und ohne Farbmittel zeigte sich nach der Bewitterung im Bereich der Wellenlängen zwischen 400 und 550 nm (blau-grün Anteile) die stärkste Farbabweichung, ein Einfluss des Füllstoffs hinsichtlich verbesserter Transmissionswerte konnte nicht festgestellt werden. Spektren der Komposite aus drei Materialien (rote Kurven) zeigten im Vergleich dazu geringere Farbabweichungen nach der Bewitterung.

An Prüfkörpern mit *Araldite 2020* in Kombination mit und ohne Füllstoff konnte durch Farbmessungen nach der Bewitterung der Einfluss der Füllstoffe demonstriert werden. Mit Füllstoff und Farbmittel kombinierte Proben zeigten eine geringere Änderung der Remissionswerte, unabhängig vom genutzten Füllstoff. Dieses Ergebnis konnte auch bei den anderen beiden Klebstoffen beobachtet werden. Weiterhin wurde deutlich, dass die Unterschiede geringer waren, im Vergleich zu nicht eingefärbten Proben, wie auch in Tabelle 5.3 anhand der  $L^*a^*b^*$ -Werte zu sehen ist (z.B. S2-X Fa 02). Die Remissionswerte ermöglichen den Rückschluss, dass auch die Kombination der Klebstoffe mit Farbmittel und Füllstoff die Vergilbung durch die Bewitterung reduziert, zusätzlich reduziert ein Einfärben des Klebstoffes mit dem Farbton Blau die visuell wahrnehmbare Vergilbung.

Über eine Reduzierung der Vergilbung durch Einfärben der Prüfkörper berichten auch andere Untersuchungen (Einfärbung von Polyesterharzen mit Kobaltblau). Hier wird von einer Absorption der UV-Strahlung in einem für die Vergilbung relevanten UV-Bereich durch den Kobaltkomplex ausgegangen (Sampers et al. 2015). Diese Erklärung lässt sich zwar nicht direkt übertragen, da *Heliofen* blau zu den Kupferphthalocyanin-Pigmenten gehört und die Zusammensetzung der *Araldite* Farbpaste nicht bekannt ist, es kann aber auch in der vorliegenden Testreihe von ähnlichen Absorptionsmechanismen ausgegangen werden.

### 5.2.2 Digital-Mikroskopie

Durch digital-mikroskopische Untersuchungen konnten die Probenoberflächen mit silikatischen Micro-Füllstoffen vor und nach der Bewitterung (B II) verglichen werden (Abbildung 5.7, 5.8 und 5.9). Die Aufnahmen zeigen eine von den Füllstoffen ausgehende Veränderung der Oberfläche nach der Bewitterung, die durch die blaue Einfärbung der Proben kontrastreich dargestellt werden kann<sup>57</sup>. Die mikroskopische Darstellung zeigt den Grenzbereich von Füllstoff und Klebstoff als Ausgangspunkt der Degradationsvorgänge, mit den Füllstoffen als mögliche Keimbildner der Trübungsvorgänge. Verschiedene Komposite aus Klebstoff und Füllstoff zeigten nach dem Oddy-Test ein ähnliches Bild, sie wurden bei einer Temperatur von 60 °C ohne UV-Strahlung gealtert (4.3). Vermutlich handelt es sich um beginnende Kristallisationsvorgänge aufgrund der „Verunreinigung“ durch die Füllstoffe. Eine detailliertere Untersuchung beispielsweise zu möglichen veränderten mechanischen Eigenschaften konnte im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit nicht durchgeführt werden.

Polymerkristallisation durch den Einbau von Fremdmolekülen, sogenannte Co-Einheiten, die den regelmäßigen chemischen Aufbau stören, ist ein bekanntes Phänomen (Strobl et al. 1982). Durch Umformungen und den Einbau weiterer Bausteine wird die Anordnung der Moleküle verändert. Dies kann die Entstehung von stabilen lamellaren Strukturen aus kristallinen und amorphen Schichten bewirken, die typisch für die Kristallisation sind. Kristallisationseffekte können u.a. durch (photo-)oxidative Abbauvorgänge hervorgerufen werden, die insbesondere im oberflächennahen Bereich auftreten. Dies lässt sich auch bei den vorliegenden Prüfkörpern beobachten, hier wurde die beginnende Kristallisation vorwiegend an Oberflächen detektiert, die von photo-oxidativen Abbauprozessen betroffen waren. Ursache könnte die durch Degradationsvorgänge während der Bewitterung entstandene Fragmentierung, d.h. Verkürzung der Molekülketten sein. Untersuchungen zeigen den naheliegenden Zusammenhang gesteigerter Kristallisation und einer Reduzierung des Molekulargewichts (Rabello et al. 1997). Verkürzte Ketten erlauben eine einfachere Kettenbeweglichkeit und ermöglichen durch Umgruppierung die Bildung von Kristalliten (Yang et al. 2005: 336).

Zur Kristallbildung muss allerdings die Kettenbeweglichkeit durch erhöhte Temperaturen möglich sein, für die Keimbildung am günstigsten sind Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und dem Schmelzbereich (Ehrenstein et al. 2003: 19 - 22). Dies passt zu den angewandten Temperaturbereichen sowohl beim Oddy Test wie bei den Bewitterungsprogrammen, die bei 60 - 70 °C lagen<sup>58</sup>. Zugleich ist dies aber ein Temperaturbereich, der in der praktischen Anwendung

<sup>57</sup>Nicht aufgelöste und agglomerierte Farb-Partikel sind als dunkle Flecken sichtbar.

<sup>58</sup>Sowohl beim Oddy Test wie auch in diversen Untersuchungen erfolgt eine thermische Prüfung der Materialien bei Temperaturen zwischen 60 und 70 °C.

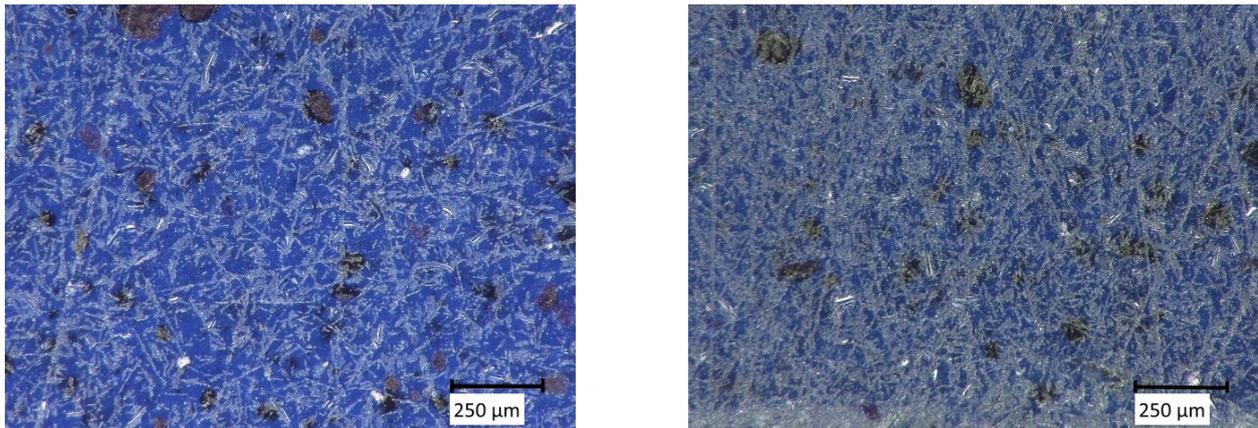


Abbildung 5.7: Oberfläche des Komposits links (a) mit *Araldite 2020*, 5 % *Glasflakes* und *Heliogen* blau (S1-1 Fa 06), vor und rechts (b) nach der Bewitterung (B II).

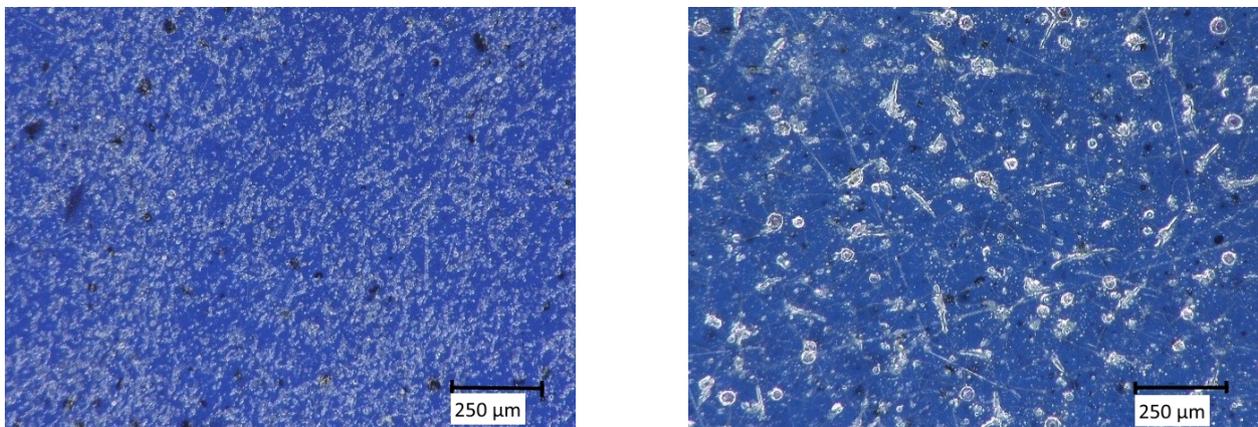


Abbildung 5.8: Oberfläche des Komposits mit links (a) *Araldite 2020*, 5 % Glaskugeln und *Heliogen* blau (S1-2 Fa 06), vor und rechts (b) nach der Bewitterung (B II).

an Kirchenfenstern zu erwarten ist. Damit weist die beobachtete Kristallisation auf möglicherweise eintretende Vorgänge nach der Restaurierung hin. Die Kristallisationsvorgänge lassen sich unter anderem durch die Wahl der Micro-Füllstoffe beeinflussen (Kocic 2014). Sie können die Vorgänge sowohl positiv durch Reduzierung der Kristallisation wie auch negativ durch Verstärkung der Kristallisation beeinflussen, als eine mögliche Ursache wird die Größe der Keimbildner vermutet.

Glaskorrosion als Erklärung der Eintrübungen und Oberflächenveränderungen ist hingegen unwahrscheinlich, da z.B. die verwendeten *Glasflakes* aus C-Glas bestehen<sup>59</sup>. Auslaugungsprozesse bei Glasfüllstoffen sind zwar bekannt, die Ursachen werden aber vorwiegend im Herstellungsprozess gesehen (Ehrenstein 2006).

<sup>59</sup>C-Glas weist eine verbesserte Chemikalien- und Korrosionsbeständigkeit auf.

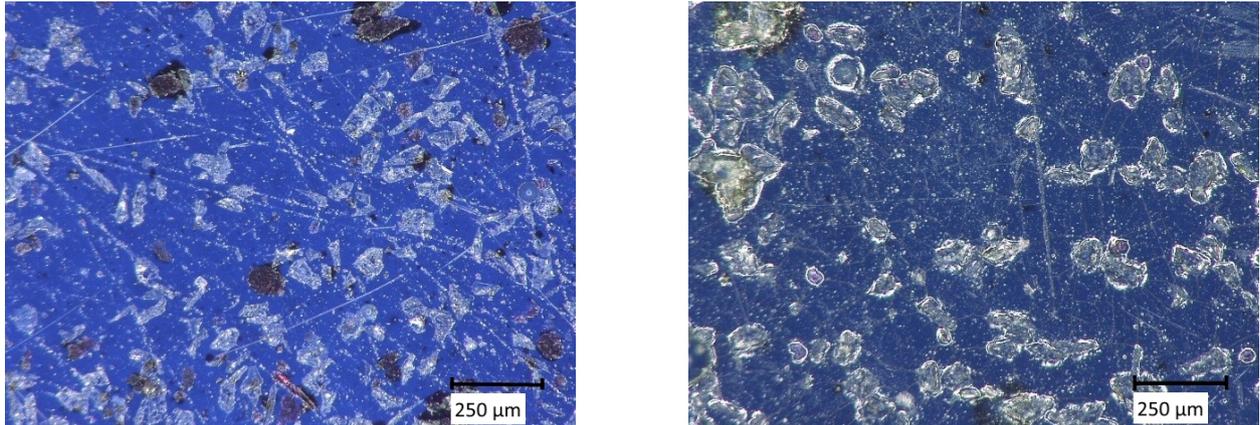


Abbildung 5.9: Oberfläche des Komposits mit *Araldite 2020*, 5 % Glasmehl und *Heliogen* blau (S1-3 Fa 06), links vor und rechts nach der Bewitterung (B II).

### 5.3 Auswertung

Die Kombination der drei Materialien erbrachte neue Ergebnisse, die sich von den bisherigen Beobachtungen unterschieden. Während sich bei der Kombination der Klebstoffe mit den einzelnen Materialien Füllstoff und Farbmittel eine farbliche Veränderung durch die Bewitterung zeigte, konnte bei Kompositen der drei Materialien die Vergilbung reduziert werden. Die geringere Vergilbungsneigung wurde durch Farbmessungen erfasst, nach der Bewitterung erfolgte eine Spektrenänderung, die sich vorwiegend auf den Wellenlängenbereich zwischen 450 - 500 nm begrenzte. Demgegenüber erstreckte sich bei Messungen an Prüfkörpern mit Füllstoff und ohne Farbmittel die Farbänderung auf einen Bereich von 400 - 550 nm. Dies wird auch bei den  $\Delta L^*a^*b^*$ - und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werten deutlich, die für Proben ohne Farbmittel die stärkste Veränderung zeigten. Die Messergebnisse ermöglichen den Rückschluss, dass sich die Kombination von Klebstoffen mit Füllstoffen und Farbstoffen vorteilhaft auf das Vergilbungsverhalten auswirkt. Mögliche Erklärung ist die Absorption der UV-Strahlung in einem für die Vergilbung relevanten Strahlungsbereich durch die Farbmittel. Inwieweit dies am getesteten Farbton blau liegt und sich auf andere Farbtöne übertragen lässt, konnte nicht getestet werden.

Begünstigt durch die Färbung der Komposite wurde bei mikroskopischen Untersuchungen eine beginnende Degradation der Oberflächen nach der Bewitterung erfasst. Dabei wirken die Füllstoffe bzw. ihnen anhaftende Partikel als Keimbildner und führen unter dem Einfluss erhöhter Temperaturen und begünstigt durch Abbauvorgänge zu einer (teilweisen) Neuordnung der Polymerstruktur mit kristalliner Ausrichtung.

## 6 Zusammenfassung

## 6.1 Resümee

Die vorliegende Arbeit untersucht Materialveränderungen und das Alterungsverhalten bei der Kombination von Glasklebstoffen mit Füllstoffen und Farbmitteln. Ziel war die Entwicklung und Prüfung verschiedener Materialkombinationen für den Einsatz als Restaurierungsmaterial mit den vielfältigen und besonderen Anforderungen, die mit der Anwendung in der Industrie nicht vergleichbar sind. Dabei konnten veränderte Materialeigenschaften durch die Kombinationen unterschiedlicher Komponenten erreicht werden. Es erfolgte eine umfangreiche Charakterisierung durch Mess- und Prüfverfahren, mit denen die Einzelmaterialien sowie die Kompositmaterialien spektroskopisch und mechanisch erfasst wurden. Es war möglich, eine verbesserte thermische Beständigkeit sowie eine reduzierte Vergilbung bei Kompositen nachzuweisen.

Bei der Entwicklung einer an die Situation in den Restaurierungswerkstätten angepassten Herstellung der Komposite bestand ein Teil der Aufgabe darin, hohe Anforderungen an die Transparenz und eine homogene Mischung der Komponenten mit den gegebenen Möglichkeiten in den Werkstätten umzusetzen. Schwerpunkt der Entwicklung wie auch der Untersuchungen lag auf Eigenschaften, die für den Einsatz als Restaurierungsmaterial relevant sind. Dazu zählen die thermische und UV-Beständigkeit, Transparenz und angepasste Haftung. Ein wichtiger Aspekt war folglich das Alterungsverhalten. Eine Veränderung der Werte der Elastizität, Glasübergangstemperatur  $T_g$  und Biegefestigkeit durch die Bewitterung konnte differenziert dokumentiert werden. Damit zusammenhängend gelang es, eine verbesserte thermische Beständigkeit der Kompositmaterialien nachzuweisen. Diese kann auf den Einfluss der Füllstoffe auf die Polymerstruktur der Klebstoffe zurückgeführt werden. Ebenso konnte bei der Kombination von Klebstoff, Füllstoff und Farbmittel eine verbesserte UV-Beständigkeit aufgezeigt werden. Gleichzeitig birgt aber die Kombination mit Füllstoffen die Gefahr der Polymerkristallisation, wie beobachtet wurde.

## 6.2 Einzelmaterialien

Die Prüfung der Einzelmaterialien ergab insbesondere folgende Ergebnisse:

1. Die eingesetzten Methoden ermöglichten eine ausführliche Charakterisierung der Materialien. Dabei stimmten die Ergebnisse der Untersuchungen der Klebstoffe ohne Bewitterung mit Angaben aus der Literatur insofern überein, dass die seit langem in der Restaurierung von Gläsern eingesetzten Epoxidharze *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1* die besten Ergebnisse zeigten. Auch der ebenfalls in der Restaurierung erprobte Silikonklebstoff *CAF 3* sowie der UV-Klebstoff *Delo 368* und ein neu entwickelter Hybridklebstoff *SLM 447503* wiesen gute Ergebnisse auf.
2. Mit Hilfe von Farbmessungen, FTIR-Spektroskopie und mechanischen Tests durch DMTA konnten die Eigenschaften der nicht bewitterten Materialien ausführlich beschrieben werden. So gelang es beispielsweise anhand von FTIR-Analysen, die besondere Epoxidharzzusammensetzung von *Hxtal NYL-1* als Grund für die verbesserte Beständigkeit gegen Vergilbung aufzuzeigen. DMTA-Messungen ermöglichten Aussagen zur Elastizität und Glasübergangstemperatur der Epoxidharze *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1*.

3. Die Untersuchung der Feststoffe zeigte den Zusammenhang zwischen Partikelstruktur, optischem Eindruck und Transparenz auf. Insbesondere bei den Farbmitteln wurde durch die Kombination von Farbmessung, Korngrößenanalyse und ESEM-Analyse der Zusammenhang zwischen der Korngröße und -struktur und der daraus resultierenden Farbgebung und -intensität deutlich.
4. Durch die ausführliche Untersuchung der in der Restaurierung einsetzbaren Füllstoffe aus dem Micro- und Nano-Bereich gelang es, die jeweiligen Vor- und Nachteile bei der Verwendung der Füllstoffe darzulegen. Neben dem Zusammenhang von Kornstruktur und Sedimentationsverhalten konnte beispielsweise auch die Verknüpfung von Partikelform und Luftporenschlüssen aufgezeigt werden.
5. Mit der Bewertung des Alterungsverhaltens der einzelnen Klebstoffe wurde eine aktuelle Studie quasi als „Update“ vorangegangener Untersuchungen erarbeitet. Durch die Testverfahren konnten die Ursachen und Auswirkungen der bekannten Neigung der Epoxidharze durch UV-Strahlung und erhöhte Temperaturen zu verspröden, mit den Konsequenzen für die Elastizität und Haftung dargestellt werden.

### 6.3 Materialkombinationen

Den Schwerpunkt bildete die Kombination von zwei Materialien mit der Entwicklung eines an die Restaurierung angepassten Mischverfahrens und der Untersuchung der Komposite aus Klebstoffen mit Füllstoffen und Farbmitteln. Für die Untersuchungen wurden auf Grund der guten Ergebnisse die beiden Epoxidharze *Araldite 2020* und *Hxtal NYL-1* sowie der Hybridklebstoff *SLM 447503* als Klebstoff ausgewählt.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es konnte ein an die Bedingungen in Restaurierungswerkstätten angepasstes Verfahren zur Herstellung von Kompositen mit Micro- und Nanopartikeln entwickelt werden. Dabei zeigte insbesondere der Einsatz einer Vakuumkammer gute Ergebnisse bei der Verbesserung der Transparenz. Durch den Mischvorgang mit Vakuumbehandlung ließ sich die Transparenz dahingehend verbessern, dass die Komposite mit Remissionswerten um 70 % für die Klebung leicht trüber Gläser hervorragend geeignet sind.
2. Mit Gewichtsanteilen von 2 % Nano-Füllstoff und 5 % Micro-Füllstoff wurde eine gute Viskosität zur Spaltfüllung erzielt. Die Komposite wiesen die oben genannten Remissionswerte von 70 % mit akzeptabler Transparenz auf.
3. Beim Vergleich von Micro- mit Nano-Füllstoffen zeigten spektroskopische Untersuchungen bei der Kombinationen mit Micro-Füllstoffen eine leicht verbesserte Transparenz. Dabei wurden Korngröße und Brechungsindices berücksichtigt, um eine weitgehend glasähnliche Transparenz zu erreichen. Allerdings konnte weder die Sedimentation der Micro-Füllstoffe noch die Agglomeration der Nano-Füllstoffe vollständig unterdrückt werden.

4. Komposite mit Klebstoffen und Füllstoffen, insbesondere mit Epoxidharzen als Klebstoff, zeigten bei DMTA-Untersuchungen deutlich veränderte Eigenschaften, wie eine Erhöhung der Elastizität und der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die verbesserten mechanischen Eigenschaften weisen auf einen Einbau der Partikel in die Polymerstruktur hin.
5. Grundsätzlich eignen sich Füllstoffe zur Beeinflussung der Klebstoffeigenschaften, dabei verbesserten sich die Werte der Elastizität und der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bei Kompositen mit Micro-Füllstoffen geringer, als bei Kompositen mit Nano-Füllstoffen. Insbesondere bei der Überbrückung größerer Spaltbreiten sind elastische Klebungen vorteilhaft zur Verhinderung von Spannungen zwischen Glas und Klebefuge und helfen Sekundärbrüche im Glas zu vermeiden. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bewirkt bei erhöhten Temperaturen, wie sie beispielsweise an südseitig gelegenen Fenstern durch intensive Sonneneinstrahlung auftreten, stabilere Klebungen, da ebenfalls die Erweichungstemperatur der Komposite erhöht wird.
6. Auch die Härte- und Biegefestigkeitswerte konnten durch die Kombination mit Füllstoffen verbessert werden. Verschiedene Testreihen von Kombinationen, die vorwiegend mit Micro-Füllstoffen durchgeführt wurden, zeigten bei allen Kompositen einen Anstieg der Härte sowie erhöhte Biegefestigkeiten, die aber nicht zum Bruch im Substrat führten.
7. Veränderungen durch die Bewitterung wurden bei Kombinationen mit Füllstoffen in vergleichbarer Intensität registriert wie bei Proben ohne Füllstoffe. Dies zeigt, dass nach der Bewitterung die Compositeigenschaften vom Polymeranteil bestimmt werden. Mit Füllstoffen kombinierte Proben von *Araldite 2020*, *Hxtal NYL-1* und dem Hybridklebstoff *SLM 447503* vergilbten bei erhöhten Temperaturen und UV-Strahlung vergleichbar stark wie Proben ohne Füllstoff. Hier zeigten mit *Hxtal NYL-1* kombinierte Proben die geringste Vergilbung. Der Verlust an Elastizität und die Zunahme der Sprödigkeit war bei den Kompositen nach der Bewitterung vergleichbar wie bei Proben ohne Füllstoff. Dies wurde auch bei den Untersuchungen zu Härte und Biegefestigkeit beobachtet, die Ergebnisse nach der Bewitterung waren ähnlich wie bei Proben ohne Füllstoffe. Insbesondere der Testklebstoff *Hxtal NYL-1*, aber auch der Hybridklebstoff *SLM 447503* mit Füllstoffen wiesen nach der Bewitterung deutliche Haftungsverluste auf. Die Komposite sind damit ungeeignet für Klebungen, die erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.
8. Anhand der Kombination von Klebstoff mit Farbmittel konnte aufgezeigt werden, dass sich spektrale Veränderungen durch die Bewitterung bei Kompositen aus Klebstoff und Farbmittel überwiegend auf den Wellenlängenbereich des Farbtons begrenzten. Im Gegensatz dazu umfassten bei ungefärbten Kompositen Farbänderungen nach der Bewitterung den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich.
9. Kombinationen mit den drei Komponenten zeigten nach der Bewitterung eine deutlich verbesserte Vergilbungsbeständigkeit im Vergleich mit Kombinationen, die nur aus Klebstoff und Füllstoff angefertigt wurden. Damit konnte ein positiver Einfluss der Farbmittel auf die Vergilbungsbeständigkeit der Komposite gezeigt werden.

Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten und Grenzen der untersuchten Komposite für die Klebung breiterer Fugen sowie als Füllstoff bei Fehlstellen. Die Auswahl der konkreten Bestandteile der Komposite, Klebstoff, Füllstoff und Farbstoff, muss in Abhängigkeit von der zu erwartenden thermischen und spektralen Belastung erfolgen. In Kombination mit Füllstoffen erwies sich nur der Klebstoff *Araldite 2020* als geeignet für die Verwendung bei Temperaturen über 50 °C, wie die Tests zur Biegefestigkeit zeigten. Ebenso ist die Wahl des Füllstoffes von Anforderungen an Eigenschaften wie Transparenz oder Viskosität abhängig; Micro-Füllstoffe eignen sich besser für transparente Klebungen, eine erhöhte Viskosität kann effektiver mit Nano-Füllstoffen erreicht werden. Komposite mit Nanopartikeln sind auch bei erhöhten Temperaturen oder bei verstärkten Anforderungen an die Elastizität bevorzugt zu verwenden.

## 6.4 Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurden weitere Vorgänge aufgezeigt, die nicht umfassend untersucht werden konnten.

Dazu zählt insbesondere die beobachtete Kristallisation der Komposite, die nach der Wärmealterung während des Oddy Tests bei fast allen Kompositen festgestellt wurde und den gesamten Prüfkörper umfasste, Proben ohne Füllstoff waren davon nicht betroffen. Bei der Alterung im Klimaschrank zeigte sich bei vereinzelt Kompositen eine geringe Kristallisation. Diese Vorgänge bedürfen weiterer Untersuchungen, zu den Ursachen und zu den Möglichkeiten, sie zu beeinflussen, auch um eine dauerhaft transparente Kombination von Klebstoffen mit Füllstoffen zu erreichen.

Die Eigenschaftsänderungen bei Kombinationen mit Micro- oder mit Nano-Füllstoffen konnten differenziert erfasst werden. Dennoch konnten die aus der verschiedenartigen Struktur der Füllstoffe resultierenden Eigenschaften nicht bis ins Detail dargestellt werden. Insbesondere im Bereich der Nanopartikel besteht weiterer Forschungsbedarf. Wie die Arbeit aufzeigen konnte, lassen sich mit Nano-Partikeln wichtige in der Restaurierung geforderte Eigenschaften, wie Elastizität und thermische Beständigkeit, hervorragend beeinflussen.



# Literaturverzeichnis

- Abbey, K. Advances in epoxy adhesives. In: Dillard, D. A., (Hrsg.), *Advances in Structural Adhesive Bonding*, S. 20–32. Woodhead Publishing, 2010.
- Allen, N. S., Binkley, J. P., Parsons, B. J., Phillips, G. O., und Tennent, N. H. Spectroscopic properties and photosensitivity of epoxy resins. *Polymer Photochemistry*, 2(2):97–107, 1982.
- Anton, A., Bockmeyer, M., Römer-Scheurmann, G., und Schmitt, H.-J. Dekorative Beschichtung von Glas- oder Glaskeramik-Artikeln. Patent: DE102008031428 A1, erteilt 07.01.2010.
- Appelbaum, B. Criteria for treatment: Reversibility. *Journal of the American Institute for Conservation*, 26(2):65–73, 1987.
- Arslanoglu, J. Aquazol as used in conservation practice. *WAAC Newsletter*, Volume 26(Number 1):10–15, 2004.
- Augerson, C. C. und Messinger, J. M. Controlling the refractive index of epoxy adhesives with acceptable yellowing after aging. *Journal of the American Institute for Conservation*, 32(1993): 311–314, 1993.
- Babick, F., Trinh, T. H. H., Stintz, M., und Ripperger, S. Charakterisierung submikroner Emulsionen mit der Ultraschallspektroskopie. *Chemie Ingenieur Technik*, 74(5):650–651, 2002.
- Banik, G. *Der Oddy-Test - Möglichkeiten und Grenzen*. URL <http://www.klug-conservation.de/Aktuell/2013/Der-Oddy-Test-Moeglichkeiten-und-Grenzen>. (Stand 07.04.2016), 2013.
- Barber, D. J. und Freestone, I. C. An Investigation of the Origin of the Colour of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron Microscopy. *Archaeometry*, 32(1):33–46, 1990.
- Bauer, D. R. Interpreting weathering acceleration factors for automotive coatings using exposure models. *Polymer Degradation and Stability*, 69(3):307–316, 2000.
- Bechoux, V. Infilling lost areas in transparent or translucent vitreous material with coloured UV curing adhesives: The use of coloured glass powder as a colouring agent. In: Corpus Vitrearum - ICOMOS, (Hrsg.), *ICOM-CC Glass and Ceramics Working Group Interim Meeting, Poster*, 2013.
- Berger, G. A. und Zeliger, H. I. The procedure of developing an adhesive for paintings. *Studies in Conservation*, 29(1984):13–17, 1984.
- Berger-Schunn, A. *Praktische Farbmessung*. Muster-Schmidt Verlag, Göttingen, Zürich, 1994.

- Bischof, C. und Possart, W. *Adhäsion: theoretische und experimentelle Grundlagen; mit 5 Tabellen*. Akademie Verlag, 1983.
- Bittmann, B., Hauptert, F., Schlarb, A. K., und Wenzel, M. Nanoverbundwerkstoffe aus Epoxidharz und keramischen Füllstoffen. *Tagungsband 8. Internationale AVK-TV Tagung*, B 5-1:9, 2005.
- Borchers, O. *Netz- und Dispergieradditive von OMG Borchers Borch Gen.* OMG Borchers, Langenfeld Germany, 2014.
- Bradley, S. Evaluation of Hxtal NYL-1 and Loctite 350 adhesives for glass conservation. In: Grimstad, K., (Hrsg.), *9th Triennial Meeting*, volume 2 of *Preprints of the 9th Triennial Meeting Los Angeles, CA*, S. 669–674. ICOM International Council of Museums, Committee for Conservation, 1990.
- Brinkmann, U., Bornschein, F., und Fitz, E. Restaurierungsgeschichte - drei Fallbeispiele. In: Wolff, A. H., (Hrsg.), *Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien*, Kap. 2, S. 7–46. Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 2000.
- Brock, T., Groteklaes, M., und Mischke, P. *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Coatings Compendium. Vincentz, Hannover, 1998.
- Brockmann, W. *Klebtechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- Brückner, S. *Farbdifferenz-Skalierung zur Farbqualitätsbeurteilung von Halbleiter-Lichtquellen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- Bruker Optik. UV-Aushärtung. *Application Note*, AN115:3, 2014. URL [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/VERTEX/AN/AN115\\_UV\\_curing\\_DE.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/VERTEX/AN/AN115_UV_curing_DE.pdf). (Stand 15.01.2015).
- Buchenrieder, F. *Gefasste Bildwerke: Untersuchung und Beschreibung von Skulpturenfassungen mit Beispielen aus der praktischen Arbeit der Restaurierungswerkstätten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege 1958 - 1986*. Arbeitsheft Nr. 40, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. Lipp, München, 1990.
- Bundesverband Glas. *Kalknatrongläser*. URL <http://www.bvglas.de/der-werkstoff/glasarten/kalknatronglaeser/>. (Stand 25.10.2015), 2015.
- Burck, J., Germain-Bonne, D., und Geronazzo, D. Les matériaux de complément de lacunes: Étude de la coloration et de la durabilité. *Corpus Vitrearum Newsletter*, 48(Bulletin ICOMOS France): 105 – 113, 2001.
- Buys, S. und Oakley, V. *The conservation and restoration of ceramics*. Series in Conservation and Museology. Butterworth-Heinemann, 2002.
- Byrne, G. S. Adhesive formulations manipulated by the addition of fumed colloidal silica. In: N.S., B., Pye, E. M., Smith, P., und Thomson, G., (Hrsg.), *Adesives and Consolidants*, S. 78–80. International Institute for Conservation for Historic and Artistic Works, London, 1984.

- Callister, W. D. und Rethwisch, D. G. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- Chiu, T. T., Thill, B. P., und Fairchock, W. F. Poly(2-ethyl-2-oxazoline): A new water- and organic-soluble adhesive. *Advances in Chemistry*, No. 213(1986):425–432, 1986.
- Coman, V., Grecu, R., Wegmann, J., Bachmann, S., und Albert, K. Solid State NMR and FTIR Charakterisation of 3-Mercaptopropyl Silica Gel R. *Studia Universitates Babes-Bolyai, Physica, Special Issue*, 2001.
- Constâncio, C., Franco, L., Russo, A., Anjinho, C., Pires, J., Vaz, M. F., und Carvalho, A. P. Studies on polymeric conservation treatments of ceramic tiles with Paraloid B-72 and two alkoxysilanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5):2833–2839, 2010.
- Cope, B., Matthews, A., und Garrington, N. The effects of pigments and other additives on the curing and service performance of filling and retouching media. In: Townsend, J. H. und Wright, M. M., (Hrsg.), *SSCR Resins Conference*, S. 13–17. Scottish Society for Conservation & Restoration, 1995.
- Coutinho, I., Ramos, A. M., Lima, A. M., und Fernandes, F. B. Studies of the degradation of epoxy resins used for the conservation of glass. In: Ambers, J., Higgitt, C., Harrison, L., und Saunders, D., (Hrsg.), *Holding It All Together: Ancient and Modern Approaches to Joining, Repair and Consolidation*, S. 127–133. Archetype Publications, London, 2009.
- Dallner, C. und Ehrenstein, G. W. Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen. Teil II: Dynamisch-mechanische Analyse unter Last. *Zeitschrift Kunststofftechnik Journal of Plastics Technology*, 2(2006):34.
- Davison, S. Reversible fills for transparent and translucent materials. *Journal of the American Institute for Conservation*, 37(1):35–47, 1998.
- Davison, S. *Conservation and Restoration of Glass*. Series in Conservation and Museology. Butterworth-Heinemann, London, second edition, 2003.
- de Silva, N. Investigation of Fynebond and Hxtal NYL-1. *Conservation News*, 65(March 1998): 26–28, 1998.
- Dean, J. W. Silikone adhesive sealants and adhesives. In: Skeist, I., (Hrsg.), *Handbook of adhesives*, S. 522–535. Chapman and Hall, New York, NY, 1990.
- Derrick, M. R., Stulik, D., und Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Scientific Tools for Conservation. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 1999.
- Dillard, D. A. *Advances in Structural Adhesive Bonding*. Woodhead Publishing, Boca Raton, Fla, 2010.
- DIN 5033-1. *Grundbegriffe der Farbmeterik*. Beuth Verlag. DIN 5033-1:1979-03, 05 - 2009.

- DIN 55943. *Farbmittel, Begriffe*. Beuth Verlag. DIN 55943:1993-11, 10 - 2001.
- DIN 55944. *Farbmittel - Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten*. Beuth Verlag. DIN 55944:2003-11, 12 - 2011.
- DIN EN ISO 178. *Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften*. Beuth Verlag. DIN EN ISO 178:1997-02, 06 - 2003.
- DIN EN ISO 18265. *Metallische und andere anorganische Überzüge - Mikrohärteprüfungen nach Vickers und Knoop*. Beuth Verlag. DIN ISO 4516:1988-07, 10 - 2014.
- DIN EN ISO 2810. *Beschichtungsstoffe - Freibewitterung von Beschichtungen - Bewitterung und Bewertung*. Beuth Verlag. DIN 53166:1980-07, 10 - 2004.
- DIN EN ISO 4892-3. *Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 3: UV-Leuchtstofflampen*. DIN EN ISO 4892-3:2006-02, 03 - 2013.
- DIN EN ISO 527-1. *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Beuth Verlag. DIN EN ISO 527-1:1996-04, 06 - 2012.
- DIN ISO 4516. *Metallische und andere anorganische Überzüge - Mikrohärteprüfungen nach Vickers und Knoop*. Beuth Verlag. DIN ISO 4516:1988-07, 10 - 2002.
- Doerner, M. und Hoppe, T. *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde*. Christophorus Verlag. 25. Auflage, 2010.
- Domke, W. *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. Cornelsen Verlag, 6. Aufl., 1975.
- Down, J. *Adhesive Compendium for Conservation*. Canadian Conservation Institute, Ottawa, Canada, 2015.
- Down, J. L. The yellowing of epoxy resin adhesives: Report on high-intensity light aging. *Studies in Conservation*, 31(4):159–170, 1986.
- Eggert, G. Peculiar Pictures - Wilhelm Geilmann and the Weathering of Glass. In: Römich, H. und van Lookeren Campagne, K., (Hrsg.), *Recent Advances in Glass, Stained-Glass and Ceramic Conservation 2013*, S. 13–20. SPA Uitgevers, Netherlands, 2013.
- Ehrenstein, G. W. *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften*. München [u.a.]: Hanser, 2., völlig überarb. Aufl., 2006.
- Ehrenstein, G. W. und Pongratz, S. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Edition Kunststoffe. Hanser, München, 2007.
- Ehrenstein, G. W., Riedel, G., und Trawiel, P. *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, München, 2003.
- Eichler, A. Farbabstände in der industriellen Farbmessung, 2015. URL <http://www.coates.de/snd/farbabstaende.pdf>. (Stand 25.10.2015).

- Elston, M. Technical and Aesthetic Considerations in the Conservation of Ancient Ceramic and Terracotta Objects in the J. Paul Getty Museum: Five Case Studies. *Studies in Conservation*, 35(1990):69–80, 1990.
- Endriß, H. *Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente (Die Technologie des Beschichtens)*. Vincentz, Hannover, 1997.
- Englert, M. *Einfluss mechanischer Dispergiervverfahren auf Struktur und Eigenschaften duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe*. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2009.
- Etzrodt, G. *Die Farbenwelt der Kunststoffe - Farbmittel und Präparationen: Eigenschaften, Verarbeitung, Qualitätssicherung*. Die Bibliothek der Technik Band 245. verlag moderne industrie, Landsberg/ Lech, 2003.
- Evonik. *Aerosil - Pryrogene Kieselsäure Technical Overview*. Evonik Industries. URL <https://www.aerosil.com/sites/lists/IM/Documents/AEROSIL-technical-overview-DE.pdf>. (Stand 09.10.2015), 2015.
- Favresse, P., Kleinsteiberg, F., Roland, K., und Glöckner, P. Tailored to endure - new dispersing additives help to protect aqueous coatings against corrosion, 2013. URL <http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/de/Veroeffentlichungen>. (Stand 30.10.2014).
- Feller, R. L. *Accelerated ageing: photochemical and thermal aspects*. Research in Conservation 4. The Getty Conservation Institute, Ann Arbor, Michigan, USA, 1994.
- Fischer, A., Wollmann, A., Selb, L., und Eska, M. Glasklebstoffe in der Restaurierung. *VDR Beiträge*, 2(2009):99–103, 2009.
- Fischer, E. W. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, Band 160(Heft 2):120–141, 1958.
- Fitz, E. Glasmalerei in Deutschland. In: Arbeitsstelle für Glasmalereiforschung des Corpus Vitrearum Medii Aevi / CVMA Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften, P., (Hrsg.), *Glasmalereien aus acht Jahrhunderten, Meisterwerke in Deutschland, Österreich und der Schweiz, ihre Gefährdung und Erhaltung*. Leipzig, 1999.
- FyneConservationServices. *Fynebond epoxy resin*. URL [http://www.fyne-conservation.com/component/page,shop.product\\_details/flypage,shop.flypage/product\\_id,17/category\\_id,7/manufacturer\\_id,0/option,com\\_virtuemart/Itemid,32/](http://www.fyne-conservation.com/component/page,shop.product_details/flypage,shop.flypage/product_id,17/category_id,7/manufacturer_id,0/option,com_virtuemart/Itemid,32/). (Stand 19.08.2015), 2015.
- Gehman, D. R. Acrylic adhesives. In: Skeist, I., (Hrsg.), *Handbook of adhesives*, Kap. 26, S. 437–450. Chapman and Hall, New York, NY, 1990.
- Gleich, H. *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2004.

- González, M., Cabanelas, J. C., und Baselga, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Materials Science, Engineering and Technology*, S. 261–284, 2012.
- González-Guzmán, J., Santana, J. J., González, S., und Souto, R. M. Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes. *Progress in Organic Coatings*, 68(3):240–243, 2010.
- Gysau, D. *Füllstoffe: Grundlagen und Anwendungen*. Farbe und Lack Bibliothek. Vincentz, Hannover, 2014.
- Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technolgien, Anwendungen*. Berlin [u.a.]: Springer, 6., aktualisierte Aufl., 2009.
- Halter, M. Wappenscheibe Steiger-Kapelle. *Berner Münster Stiftung Tätigkeitsbericht*, 56(7 Glas), 2005.
- Hammer, A. Thermische Analyse von Polymeren - TGA, TMA und DMA an Duromeren, 2014. URL [https://de.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge6/TA\\_UserCom\\_Poly.pdf](https://de.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge6/TA_UserCom_Poly.pdf). (Stand 21.02.2014).
- Herbst, W. und Hunger, K. *Industrielle Organische Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*. Weinheim [u.a.]: VCH, 2. Aufl., 1995.
- Herrmann, M., Jung, R., und Platthaus, M. Leichte Homogenisierung mit Ultraschall, 2005. URL <http://www.laborpraxis.vogel.de/labortechnik/basic-equipment/ultraschallgeraete/articles/106233/>. (Stand 28.03.2016).
- Hesse, M., Meier, H., und Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme Wissenschaft. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
- Hielscher, T. Ultraschall-gestützte Produktion nanoskaliger Dispersionen und Emulsionen. *News Analytik*, S. 1–12, 2011. URL <http://www.analytik-news.de/Fachartikel/2011/17.html>. (Stand 14.04.2016).
- Holst, M. *Reaktionsschwindigkeit von Epoxidharz-Systemen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001.
- Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline): eine Polymerklasse mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. *Angewandte Chemie*, 121(43):8122–8138, 2009.
- Hör, M. und Seele, J. Bauphysikalische Untersuchungen zur Gefährdung des Glasmalereibestandes in der Nürnberger Sebalduskirche. In: Exner, M. und Jakobs, D., (Hrsg.), *Klimastabilisierung und bauphysikalische Konzepte*. ICOMOS, Hefte des deutschen Nationalkomitees, 2006.
- Horie, C. V. *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Butterworth, Heinemann, Oxford, second edition, 2010.

- Huang, Y., Zhang, F., Hwang, K., Nix, W., Pharr, G., Feng, G., und Cacciafesta, V. A model of size effects in nano-indentation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54:1668–1686, 2006.
- ISO 13320. *Partikelmessung durch Laserlichtbeugung*. Beuth Verlag. ISO 13320-1:1999-11, 10 - 2009.
- Jägers, E., Römich, H., und Mueller-Weinitschke, C. Konservierungsmaterialien und Methoden. In: Wolff, A., (Hrsg.), *Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien*, S. 129–166. Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 2000.
- Johansson, M. und Seeger, O. Brillanter Vorreiter. *Farbe und Lack*, 2(2004):30, 2004.
- Karayannidou, E. G., Achilias, D. S., und Sideridou, I. D. Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic. *European Polymer Journal*, 42(12): 3311–3323, 2006.
- Kim, G.-M. *Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band II*. Verlag W.A. Colomb, Berlin, 1974.
- Kocic, N. *Bestimmung der Keimbildungskomponenten für die Kristallisation von Polymeren durch nicht-isotherme DSC-Analysen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 2014.
- Koehler, H. W. Meter, Mix and Dispensing Equipment: Basic Designs. In: Skeist, I., (Hrsg.), *Handbook of adhesives*, S. 736–742. Chapman and Hall, New York, NY, 1990.
- Koob, S. P. The Use of Paraloid B-72 as an Adhesive: Its Application for Archaeological Ceramics and Other Materials. *Studies in Conservation*, 31(1986):7–14, 1986.
- Koob, S. P. *Conservation and care of glass objects*. Archetype Publications, London, 2006.
- Koob, S. P. Ceramics and glass. In: Down, J., (Hrsg.), *Adhesive Compendium for Conservation*, S. 188–194. Candian Conservation Institute, Ottawa, Canada, 2015.
- Krause, M. *Untersuchung der Wechselwirkung von Polymer/Silica-Mischungen mit Festkörper-NMR*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, 2002.
- Kraushaar, A. Die Anwendung moderner Farbabstandsformeln in der grafischen Industrie. AiF Forschungsbericht, TU Darmstadt, 2012.
- Kremer, G. Acematt HK 125, 2015. URL [http://www.kremer-pigmente.com/media/files\\_public/97250-97251.pdf](http://www.kremer-pigmente.com/media/files_public/97250-97251.pdf). (Stand 23.01.2015).
- Kummer. *Tech Tipp 4: Aushärtung von Epoxidharzen und Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>)*. John P. Kummer GmbH. URL <http://www.jpkkummer.com/de/downloads>. (Stand 21.11.2015), 2015.

- Kurrat, M. Einfluß der inneren Grenzflächen auf die Lebensdauer gefüllter glasfaserverstärkter Isolierstoffe unter Freiluftbedingungen. In: Energietechnische Gesellschaft im VDE, (Hrsg.), *Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen (ETG-Fachbericht 99)*, S. 27–36, Hanau, 2005.
- Lampe, K. und Hansen, C. M. Mechanismen der Blasenbildung in Anstrichfilmen auf Metall. *Farbe und Lack*, 90(6):464–468, 1984.
- Launer, P. J. *Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations*. Silicone Compounds Register and Review. Arkles Petrarche Systems, New York, 1987.
- Lechner, M. D., Gehrke, K., und Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Birkhäuser Verlag, 1996.
- Leong, Y. W., Bakar, M. B. A., Ishak, Z. A. M., und Ariffin, A. Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment. *Polymer Degradation and Stability*, 83(3):411–422, 2004.
- Letz, M. Calciumfluorid für die UV-Lithographie. *Physik Journal*, 3(Nr. 2):43–47, 2004.
- Luo, M. R., Cui, G., und Rigg, B. The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000. *Color Research & Application*, 26(5):340–350, 2001.
- Lutterbeck, K. und Winkel, H. Infrarot-Spektroskopie, Labor für Werkstoffkunde, Skript, 2009. FH Köln.
- Lutzenberger, K. *Künstlerfarben im Wandel: synthetische organische Pigmente des 20. Jahrhunderts und Möglichkeiten ihrer zerstörungsarmen, analytischen Identifizierung*. Analytische Chemie. München : Utz, 2009.
- Mailhot, B. und Gardette, J.-L. Study of the degradation of an epoxy/amine resin. part 1: Photo- and thermo-chemical mechanisms. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005(206):575–584, 2005.
- Marschner, H., Bertelmann, R., Tilenschi, C., Koci, T., und Schanz-Zepeck, B. *Untersuchungen zu Restaurierungs- und Konservierungsmaterialien für historische Glasfenster*. Bayrisches Landesamt für Denkmalpflege, Zentrallabor, München. Band 1 + 2, 1996.
- Martin, F. *Glasmalereien in den Kirchen St. Jacobi, Greifswald, St. Marien und St. Nikolai, Rostock*. Ed. Leipzig, Leipzig, 2005.
- Materialarchiv. Spritfarben, 2013. (Stand 29.01.2015).
- Meath, A. R. Epoxy resin adhesives. In: Skeist, I., (Hrsg.), *Handbook of Adhesives*, S. 347–358. Chapman and Hall, 1990.
- Mecklenburg, M., Schulte, K., und Mizushima, D. Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähige Nanopartikel enthaltenden Polymerkompositen sowie mit dem Verfahren hergestellte Polymerkomposite, 2013. Patent: DE102011051871 A1, erteilt 17.01.2013.

- Mehnert, R. Wässrige Dispersionen für kratz feste Beschichtungen auf der Basis von Acrylat-Nanokompositen. Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., 2008.
- Meinung, S., Möhrle, G., und Sterzing, N. Modellhafte Schadensanalyse und Entwicklung eines Restaurierungskonzeptes zur Beseitigung der Umweltschäden an den mittelalterlichen Glasfenstern der St. Marienkirche in Frankfurt (Oder). Deutsche Bundesstiftung Umwelt, DBU, 2003.
- Meiser, A. *Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen*. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- Mende, D. und Simon, G. *Physik, Gleichungen und Tabellen*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, Leipzig. 14. Auflage, 2005.
- Mintrop, B. *Elastische Kitten in der Holzrestaurierung; Grundlagen, Füllstoff-Bindemittel-Systeme für die Praxis*. Bd. 9, Kölner Beiträge zur Restaurierung von Kunst- und Kulturgut. Anton Siegl, München, 1997.
- Moon, J. H., Shul, Y. G., Han, H. S., Hong, S. Y., Choi, Y. S., und Kim, H. T. A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: I. Photo-initiator effects. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(4):301–312, 2005.
- Morita, Y. Cationic polymerization of hydrogenated bisphenol-a glycidyl ether with cycloaliphatic epoxy resin and its thermal discoloration. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3):6, 2005.
- Müller, B. und Rath, W. *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen: das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*. Vincentz, Hannover, 2004.
- Müller, M. *Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe*. Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- Müller, W. Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien. Forschungsbericht 215, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Verlag für Neue Wissenschaft, Bremerhaven, 1997.
- Müller, W. *Verbleiung bei Glasmalereien*. Edition Leipzig, Leipzig, 2001.
- Münzing. Dispergiertechnologie, 2012. URL <http://www.munzing.com/uploads/media/EDAPLAN-METOLAT-Dispergiertechnologie.pdf>. (Stand 18.04.2013).
- Nanetti, P. *Lack von A bis Z*. Coatings Compendium. Vincentz, Hannover, 2004.
- Nanetti, P. *Lack für Einsteiger*. Farbe und Lack Edition. Vincentz, Hannover, 2009.
- Newport. Spektographische Instrumente: Ulbrichtkugeln von Oriel, 2007. URL <http://assets.newport.com/pdfs/g5496.pdf>. (Stand 10.09.2015).
- Niedballa, S. *Dispergierung von feinen Partikelfractionen in Gasströmungen - Einfluss von Dispergierbeanspruchung und oberflächenmodifizierenden Zusätzen*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 1999.

- Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., und Rajic, Z. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 10(1):684–696, 2010.
- Noll, A., Hauptert, F., und Schlarb, A. K. Verbesserung der Abrasionsbeständigkeit von Epoxidharz durch die Kombination von Mikro- und Nanopartikeln zu einem Hybridverbundwerkstoff. *Zeitschrift Kunststofftechnik Journal of Plastics Technology*, 4(2008):1–16, 2008.
- Nordt, S. *Analytik von Novolak-Epoxidharzen für die Resistentwicklung in der Mikrosystemtechnik*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- Orsini, S., Nasa, J. L., Modugno, F., und Colombini, M. P. Characterization of Aquazol polymers using techniques based on pyrolysis and mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:218–225, 2013.
- Packham, D. E. *Handbook of Adhesion*. Chichester [u.a.]: Wiley, 2. Aufl., 2005.
- Pang, K. P. und Gillham, J. K. Competition between cure and thermal degradation in a high T<sub>g</sub> epoxy system: Effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(4):909–933, 1990.
- Parfitt, G. D. *Dispersion of powders in liquids*. Elsevier, 1969.
- Perkampus, H.-H. *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis 21. Springer, 1986.
- Perret, B. *Neuartige halogenfreie Flammenschutzmittel für schnell härtende Epoxidharzsysteme und deren kohlefaserverstärkte Komposite in Automobilbau und Luftfahrt*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2012.
- Petrie, E. M. *Handbook of adhesives and sealants*. McGraw-Hill, 2007.
- Poth, U. und Müller, B. *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*. Vincentz, Hannover, 2014.
- Raatz, G. Statische und Dynamische Laserstreulichtanalyse im Vergleich - Partikelanalytik im Nanometerbereich, 2014. URL <http://www.analytik-news.de/Fachartikel/2014/23.html>. (Stand 18.06.2015).
- Rabello, M. S. und White, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene I. Chemi-crystallization. *Polymer*, 38(26):6379–6387, 1997.
- Raedel, M. und Bücken, M. Long Term Corrosion Protection - A Contradiction in Terms? A Comparative Study of Modern and Traditional Anitcorrosion Systems. In: Historic Scotland, (Hrsg.), *Conference Proceedings of Metal 2013, Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG*. Edinburgh, 2014.

- Raedel, M., Torge, M., und Bücken, M. Restaurierung von Glasmalereien des 19. Jahrhunderts mit modifizierten Glasklebstoffen. In: Pelz, U. und Zorn, O., (Hrsg.), *Kulturgut erhalten - Standards in der Restaurierungswissenschaft und Denkmalpflege*, S. 235–241. Verlag Philipp von Zabern, Staatliche Museen zu Berlin, 2009.
- Raedel, M., Torge, M., und Bücken, M. Development of Colored-Glass Adhesives for the Conservation of Stained Glass Windows. In: Shepard, M. M., Pilosi, L., und Strobl, S., (Hrsg.), *The Art of Collaboration - Stained Glass Conservation in the Twenty-first Century*, S. 223. Harvey Miller Publishers, London, 2010.
- Raedel, M., Torge, M., und Bücken, M. Adhesives for stained glass windows - development of a new system for wide cracks. In: Down, J., (Hrsg.), *Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Application*. CCI Canadian Conservation Institute, 2011.
- Rainer, T., Berg, K.-J., Mogalle, D., Müller, A., und Körbitz, S. *Verfahren und Vorrichtung zur Identifizierung von Zinn- und Feuerseite bei Floatgläsern*. Bora Glas GmbH, Halle. Patent: DE102004027411A1 erteilt 29.12.2005, 2004.
- Ramakers, H. Paraloid B-44: Studio Tests for the Reconstruction of a Tang Dynasty Model of a Horse. In: Römich, H. und van Lookeren Campagne, K., (Hrsg.), *Recent Advances in Glass, Stained-Glass and Ceramic Conservation 2013*, S. 61–68. SPA Uitgevers, Netherlands, 2013.
- Rasche, M. *Handbuch Klebtechnik*. Hanser, München, 2012.
- Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin [u.a]: Springer, 2. Ed., 1998.
- Reingruber, H. und Zankel, A. Rasterelektronenmikroskopie, Unterlagen zur Praktikumsprüfung, Skript, 2011. Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie der TU Graz.
- Reubner, L. *Klebstoffe für die Rissverklebung an Leinengeweben*. Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung. CICS, Köln, 2010.
- Riesen, R. und Schawe, J. Die Glasübergangstemperatur gemessen mit verschiedenen TA-Techniken, Teil 2: Ermittlung der Glasübergangstemperaturen. *UserCom Informationen für Anwender von Mettler Toledo Thermoanalysen-Systemen*, 18(2/2003):1–20, 2003.
- Robinet, L. und Thickett, D. A new methodology for accelerated corrosion testing. *Studies in Conservation*, 48(2003):263–268, 2003.
- Römich, H. Reinigung historischer Glasfenster: Ausgewählte Laborversuche zur Reversibilität von Konservierungsmaterialien und deren Umsetzung in die Praxis. In: CVMA, (Hrsg.), *Das 19. und 20. Friedrichsfelder Kolloquium*, S. 26–30. Wirtschaftsverlag NW, 1997.
- Römich, H. und van Lookeren Campagne, K. *Recent Advances in Glass, Stained-Glass and Ceramic Conservation 2013*. SPA Uitgevers, Netherlands, 2013.

- Rosa, R. Adhering to the point, the use of adhesives in stained glass restoration, 2004. URL <http://www.buildingconservation.com/articles/stainglass/stainglass.htm>. (Stand 16.12.2015).
- Rumpf, H. C. H. Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(8):538–540, 1970.
- Sale, D. Evaluating adhesives for repairing poly(methylmethacrylate) objects and sculpture: changes in tensile strength and colour after accelerated ageing. In: Townsend, J. H. und Wright, M. M., (Hrsg.), *SSCR Resins Conference*, S. 17–32. Scottish Society for Conservation & Restoration, 1995.
- Sampers, J., Hutten, E., und Gijsman, P. Accelerated weathering of unsaturated polyester resins. aspects of appearance change. *Polymer Testing*, 44(0):208–223, 2015.
- Sander-Cornwell, E. und Schmidt-Ott, K. Vergleichende Untersuchungen zu UV-härtbaren Glas-klebstoffen. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 11, Gruppe 5, Glas:67 – 68, 1993.
- Schilling, M. R. The glass transition of materials used in conservation. *Studies in Conservation*, 34(3):110–110, 1988.
- Schmidt-Ott, K. Einfärbung von Glasergänzungsmaterialien - ein Vergleich. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Gruppe 5 - Glas(1):77 – 80, 1996.
- Scholze, H. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Berlin [u.a.]: Springer, 1977, 2., neubearb. Aufl., 1977.
- Schönstedt, B. *Dispergierung pyrogener Nanopartikel und deren Anwendung in dünnen Sol-Gel Schichten*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2012.
- Schultze, W. *Farbenlehre und Farbenmessung*. Springer, 1975.
- Schulz, U. *Kurzzeitwitterung: Natürliche und künstliche Bewitterung in der Lackchemie*. Farbe und Lack Edition. Farbe und Lack, Hannover, 2007.
- Schweizer, H. R. *Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*. Springer, 1964.
- Seewald, B. Museum of the Terracotta Army. Report, BMBF Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2010.
- Seilnacht, T. Pigmente, 2015. URL <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Pigmente.htm>. (Stand 16.05.2015).
- Seliger, L. CONSTGLASS, Final Activity Report, 2010. URL [http://www.constglass.fraunhofer.de/uploads/media/FOR\\_Canterbury\\_Cathedral.pdf](http://www.constglass.fraunhofer.de/uploads/media/FOR_Canterbury_Cathedral.pdf). (Stand 06.05.2015).
- Selwitz, C. M. *Epoxy Resins in Stone Conservation*. Research in Conservation, Volume 7. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA, USA, 1992.
- Sepeur, S. *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Farbe und Lack Edition. Vincentz, Hannover, 2008.

- Sfondrini, M. F., Cacciafesta, V., Pistorio, A., und Sfondrini, G. Effects of conventional and high-intensity light-curing on enamel shear bond strength of composite resin and resin-modified glass-ionomer. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 119(1):30–35, 2001.
- Shashoua, Y. und Ling, D. A Comparison of Fynebond, Hxtal NYL-1 and Araldite 2020 Epoxy Adhesives for Use in the Conservation of Glass. *Conservation News*, Ceramics and Glass Section (66):33–36, 1998.
- Simke, R. Die Entwicklung eines reaktiven Acrylatklebstoffes zur Klebung archäologischer Gläser. *VDR-Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, Heft 1 + 2, Doppelheft, 2007.
- Skeist, I. *Handbook of adhesives*. Chapman and Hall, New York, NY, 1990.
- Somborn, R. und Gänzle, M. Dispergieren. In: Thieme Verlag, (Hrsg.), *Römpp Online*. 2006. (Stand 19.09.2014).
- Steinfeldt, M. Mit Nanotechnologie zur Nachhaltigkeit? Prospektive Technologiebewertung einer zukünftigen Schlüsseltechnologie. Schriftenreihe des IÖW, Institut für Ökologische Wirtschaftsprüfung 166/03. Berlin, 2003.
- Strehmel, V. Untersuchung thermischer Eigenschaften von Poly(ethylenterephthalat) mittels DSC, Universität Potsdam, Skript, 2015. URL <http://www.chem.uni-potsdam.de/groups/apc/pdf/dsc.pdf>. (Stand 11.02.2015).
- Strobl, G. R., Engelke, T., Meier, H., Urban, G., Zachmann, H. G., Hosemann, R., und Mathot, V. Zum Mechanismus der Polymerkristallisation. *Colloid and Polymer Science*, 260(4):394–403, 1982.
- Strobl, S. *Glastechnik des Mittelalters*. Gentner, Stuttgart, 1990.
- Stuart, B. H. *Analytical techniques in materials conservation*. Chichester: Wiley, 2007.
- TEGO. Netz- und Dispergieradditive, 2014. URL <http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/de/Veroeffentlichungen/Technischer-Background/netz--und-dispergieradditive.pdf>. (Stand 16.04.2014).
- Tennent, N. H. Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: Light ageing studies. *Studies in Conservation*, 24(4):153–164, 1979.
- Tennent, N. H. und Townsend, J. H. The significance of the refractive index of adhesives for glass repair. *Studies in Conservation*, 29(1):205–212, 1984.
- Thickett, D. und Lee, L. Selection of materials for the storage or display of museum objects. *British Museum Occasional Papers*, No. 111(2. Ausgabe):31, 2004.
- Tirtha, R., Fan, P., Dennison, J., und Powers, J. In vitro depth of cure of photo-activated composites. *J Dent*, Res 61(10):(October 1982):1184–1187, 1982.

- Totelin, C., Calonne, S., und Bechoux, V. Colour changes of epoxy resin adhesives used in glass restoration by exposure to nox fumes. In: Down, J., (Hrsg.), *Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Application*. CCI Canadian Conservation Institute, 2012.
- UBA Umwelt Bundesamt. REACH Informationsportal Sicherheitsdatenblatt, 2014. URL <http://www.reach-info.de/sicherheitsdatenblatt.htm>. (Stand 24.04.2014).
- Universität Bayreuth. Festigkeit und Härte, Metallische Werkstoffe, Skript. 2013. URL [http://www.metalle.uni-bayreuth.de/de/download/teaching\\_downloads/Prakt\\_Werkstoff\\_Halbz/Prakt\\_Zug\\_Haerte.pdf](http://www.metalle.uni-bayreuth.de/de/download/teaching_downloads/Prakt_Werkstoff_Halbz/Prakt_Zug_Haerte.pdf). (Stand 08.07.2014).
- Universität Bielefeld. Funktionsprinzip eines Absorptionsspektrometers, FB Chemie, Skript, 2012. URL <http://www.uni-bielefeld.de/chemie/lehre/basispc/media/Spektrometer/>. (Stand 17.03.2015).
- Valadez-González, A. und Veleva, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. part ii: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 83(1):139–148, 2004.
- van Beemen, R., Joosten, I., Megens, L., und van Lookeren Campagne, K. Suitable Bonding Methods for the Conservation of Large Broken Plaster Casts of Ancient Sculptures. In: Römich, H. und van Lookeren Campagne, K., (Hrsg.), *Recent Advances in Glass, Stained-Glass and Ceramic Conservation 2013*, S. 77–85. SPA Uitgevers, Amsterdam, Netherlands, 2013.
- van Giffen, A., Koob, S., und O’Hern, R. New Developments for Casting Paraloid B-72 for Filling Losses in Glass. In: Römich, H. und van Lookeren Campagne, K., (Hrsg.), *Recent Advances in Glass, Stained-Glass and Ceramic Conservation 2013*, S. 53–60. SPA Uitgevers, Netherlands, 2013.
- Vollath, D. *Nanowerkstoffe für Einsteiger*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- Voss Chemie. Ep-farbpasten, 2011. URL [https://www.vosschemie.de/uploads/tx\\_voss/EP-Farbpasten\\_01.pdf](https://www.vosschemie.de/uploads/tx_voss/EP-Farbpasten_01.pdf). (Stand 18.02.2013).
- Wachtendorf, V., Geburtig, A., und Trubiroha, P. Grundsätzliches zur Verfahrensauswahl bei der künstlichen Bestrahlung und Bewitterung. In: DWS Werbeagentur und Verlag, (Hrsg.), *Umwelteinflüsse erfassen, simulieren, bewerten, 37. Jahrestagung der GUS, Pfinztal*, 2008.
- Wacker Chemie AG. High strength starts here: N1-hybrid for strong bonding adhesives, 2012. URL [http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6931\\_EN.pdf](http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6931_EN.pdf). (Stand 22.05.2014).
- Wang, G. und Yang, J. Influences of glass flakes on fire protection and water resistance of waterborne intumescent fire resistive coating for steel structure. *Progress in Organic Coatings*, 70(2-3):150–156, 2011.
- Wanner, A. Glasklebstoffe und -ergänzungsmassen für die Hinterglasmalerei. *Restauro*, 115(6): 382–393, 2009.

- Wapner, K. *Grenzflächenchemische und elektrochemische Untersuchungen zur Haftung und Enthaftung an modifizierten Klebstoff/Metall-Grenzflächen*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2006.
- Wedepohl, K. H. *Glas in Antike und Mittelalter*. Schweizerbart, Stuttgart, 2003.
- Wenzel, M. *Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- Wetzel, B. *Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln*. Institut für Verbundwerkstoffe, 2006.
- Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F., und Friedrich, K. Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16):2375–2398, 2006.
- Wiegner, K., Farke, M., Horn, W., Jann, O., und Hahn, O. Den Schadstoffen auf der Spur. *Restauro*, 3:7, 2012.
- Wiggers, H., Haep, S., Gutmann, J. S., Barcikowski, S., Wagener, P., Hartmann, N., und Ulbricht, M. Integrierte Nanopartikel-Synthese und -Verarbeitung im NanoEnergieTechnikZentrum. *UNI-KATE*, 43(2013):16, 2013.
- Williams, D. C. Some experiences with flexible gap-filling adhesives for the conservation of wood objects. In: Phenix, A. und Chui, S. A., (Hrsg.), *Facing the Challenges of Panel Paintings Conservation: Trends, Treatments, and Training*, S. 113–124. The Getty Conservation Institute Los Angeles, 2009.
- Williston, S. S. Epoxy Hxtal NYL-1. *AIC Newsletter*, 8(2):1, 1984.
- Winkler, J. *Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen*. Farbe und Lack Edition. Vincentz, Hannover, 2010.
- Wolff, A. *Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien*. Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 2000.
- Wu, L., Hoa, S. V., und Ton-That, M.-T. Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding FRP composite sheet to concrete. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(4):2261–2268, 2004.
- Yang, R., Yu, J., Liu, Y., und Wang, K. Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2):333–340, 2005.
- Young, C., Ackroyd, P., Hibberd, R., und Gritt, S. The mechanical behaviour of adhesives and gap fillers for re-joining panel paintings. *National Gallery Technical Bulletin*, 23(2002):83–96, 2002.
- Zhao, M., Feng, Y., Li, G., Li, Y., Wang, Y., Han, Y., Sun, X., und Tan, X. Synthesis of an adhesion-enhancing polysiloxane containing epoxy groups for addition-cure silicone light emitting diodes encapsulant. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(9):927–933, 2014.