

Sonderdruck aus

Glastechnische Berichte

59. Jahrgang (1986)

Zeitschrift für Glaskunde

Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft Frankfurt (Main)

(Printed in Germany)

Neue Wege zur Erhaltung historischer Glasfenster¹⁾

Von Gerhard Tünker²⁾, Helmut Patzelt, Helmut Schmidt und Horst Scholze, Würzburg

(Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 2. Mai 1986)

Es wurde ein Konzept zum Schutz korrosionsempfindlicher historischer Gläser durch direktes Beschichten entwickelt. Zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens wurden Modellgläser mit repräsentativen Zusammensetzungen verwendet und der Korrosionsverlauf naßchemisch und IR-spektroskopisch ermittelt. Als Beschichtungskomponenten wurden speziell entwickelte organisch modifizierte Silicate, sogenannte ORMOSILe, herangezogen, da sie im Gegensatz

zu herkömmlichen organischen Polymeren auch unter korrosiven Bedingungen eine ausgezeichnete Haftung zur Glasoberfläche zeigen. Zu einer für die Praxis ausreichenden Verminderung der Auslaug- bzw. Korrosionsgeschwindigkeit ist jedoch der zusätzliche Einbau von Wasserdampfdiffusionssperrschichten auf der Basis transparenter anorganischer Pigmente notwendig.

New ways of conserving historic glass windows

A method for protecting historic glasses sensitive to corrosion by coating them directly has been developed. Model glasses of representative compositions were used to estimate corrosion behaviour; the progress of corrosion being followed by wet chemical and infrared spectroscopic methods. Specially developed organically modified silicates, known as ORMOSILs, were used as coatings because these,

unlike the usual polymer coatings, show good adhesion to the glass surface under the conditions of corrosion. To achieve a sufficient decrease in the rates of leaching or corrosion to be useful in practice it is, however, necessary to add layers based on transparent inorganic pigments acting as barriers to water vapour diffusion.

Nouveaux moyens de conservation des vitraux historiques

On mis au point une méthode de revêtement direct pour protéger les vitraux historiques de la corrosion. Pour évaluer leur résistance à la corrosion, on emploie des verres modèles ayant des compositions représentatives et on détermine chimiquement par voie humide et par spectroscopie infrarouge comment se déroule la corrosion. On utilise comme composants pour recouvrir ces vitraux des silicates modifiés organiquement, spécialement mis au point, que l'on appelle les

«Ormosil» car ils témoignent lorsqu'ils subissent une attaque corrosive, contrairement aux polymères organiques traditionnels, une remarquable adhérence à la surface du verre. Pour diminuer suffisamment dans la pratique la vitesse de lixiviation ou de corrosion, il est pourtant nécessaire d'incorporer à ces composants des couches isolantes contre la diffusion de vapeur d'eau à base de pigments minéraux transparents.

1. Einleitung

Verwitterungsvorgänge an kulturhistorisch wertvollen Glasmalereien sind in den letzten Jahrzehnten verstärkt zu beobachten. Betroffen sind viele historische Fenster im gesamten europäischen Raum. Die Aktualität der Problematik zeigt sich auch an der Resonanz in der Presse und den vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die in der Bibliografie von Newton [1] kritisch zusammengestellt sind.

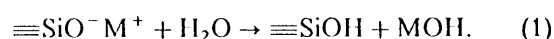
Bisher gibt es nur wenige praktikable Möglichkeiten, um die Verwitterung aufzuhalten. Eine wirksame, aber nur als Notlösung einzusetzende Maßnahme ist der Ausbau der Glasgemälde mit anschließender Aufbewahrung in einem Museum. Eine andere, heute nahezu überall praktizierte konservatorische Maßnahme besteht in der Anbringung von Außenschutzverglasungen, die den Regen und das Kondenswasser von den Scheiben fernhalten sollen. Schutzbeschichtungen,

basierend auf organischen Polymeren, werden bisher nur sehr vereinzelt eingesetzt, da bei solchen Systemen noch viele Fragen im Hinblick auf Langzeitschutzwirkungen offen sind.

2. Problemstellung

2.1. Ursachen der Glaskorrosion

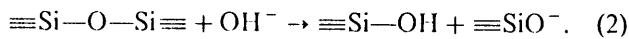
Aus Analysen der Glassubstanz vieler historischer Glasgemälde ist bekannt, daß besonders im Mittelalter Gläser mit hohen Kalium- und Calciumgehalten verwendet wurden, deren chemische Beständigkeit in der Regel deutlich schlechter ist als die heutiger Kalk-Natrongläser. Der Stoffmengengehalt typischer Gläser beträgt nur 60 % SiO₂ oder weniger, während die Kalium- und Calciumoxidanteile jeweils 15 bis 25 % betragen. Korrosionsauslösendes Agens ist nach heutigem Kenntnisstand das Wassermolekül, das gemäß Gleichung (1) einen Ionenaustausch des Protons gegen ein Alkaliion M⁺ bewirkt:



¹⁾ Vortrag auf der 59. Glastechnischen Tagung am 22. Mai 1985 in Bad Homburg.

²⁾ Jetzt: Flachglas AG, Gladbeck.

Dabei bildet sich als Funktion von \sqrt{t} eine ausgelagte Gelschicht, die zusätzlich molekulares Wasser aufnimmt. Werden die freigesetzten Alkaliionen nicht von der Oberfläche entfernt, kommt es durch Ausbildung eines alkalischen Milieus zu einer Folgereaktion gemäß Gleichung (2), die zu einer Aufspaltung der Silicium-Sauerstoff-Brückenbindungen und damit zur Auflösung der Glassubstanz führt. Die daraus resultierenden Korrosionsphänomene wie z. B. gesprungene oder abgeplatze Gelschichten und Lochfraß sind an vielen originalen Glasfenstern zu beobachten.



Bei zusätzlicher Anwesenheit saurer Schadgase wie Schwefeldioxid oder Kohlendioxid ist auch Salzbildung zu erwarten. Der sich abscheidende sogenannte Wetterstein besteht überwiegend aus Sulfaten wie Syngenit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Er beeinträchtigt die Transparenz der Scheiben in starkem Maße und wird daher oft als gravierendste Korrosionserscheinung empfunden. Es ist bisher noch nicht systematisch untersucht worden, wie sich diese Wettersteinbildung auf die weitere Glaskorrosion auswirkt. In der Literatur wird jedoch eine korrosionsfördernde Veränderung der Oberflächenverhältnisse durch die porösen Salzkrusten diskutiert [1].

2.2. Anforderungen an ein Schutzsystem

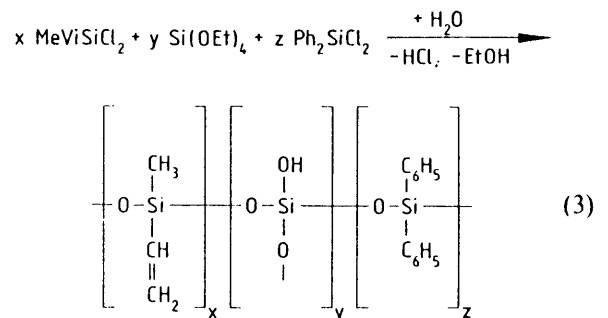
Aus technischen, restauratorischen und künstlerischen Gesichtspunkten resultiert eine Reihe von Anforderungen an ein wirksames Schutzsystem: Es sollte möglichst den Zutritt von Wasser, Schwefeldioxid und Kohlendioxid an die Glasoberfläche verhindern, den künstlerischen Gesamteindruck des Werkes nicht verändern, notfalls wieder vollständig entfernbar und auf Grund der hohen Anzahl der zu schützenden Gläser einfach anzuwenden sein.

Zusätzlich muß eine gute Haftung der Schicht auf der meist verwitterten Oberfläche, auch auf lange Sicht, gewährleistet sein. Letzteres ist ein wesentliches Problem herkömmlicher organischer Polymere, besonders in Verbindung mit einem u. U. auftretenden Korrosionsprozeß an der Grenzfläche Kunststoff/Glas. Eine, wenn auch nur bedingt ausreichende Haftung ist in der Regel nur durch Reinigung bis auf die Glassubstanz erreichbar. Derartige Vorbehandlungen werden aus kunsthistorischer Sicht jedoch als ein bedeutender Eingriff in das Kunstwerk erachtet, so daß Beschichtungen von Interesse sind, bei denen Patinaschichten und Wettersteinkrusten nicht unbedingt entfernt werden müssen. Organische Polymerwerkstoffe können bei niedrigen Temperaturen, z. B. aus Lösungen, leicht aufgetragen und in der Regel auch ohne Eingriff in die Glassubstanz wieder entfernt werden (Reversibilität). Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch die immer vorhandene mehr oder weniger starke H_2O -Permeabilität. Absolut H_2O -undurchlässige Schichten auf anorganischer Basis, die einen vollständigen Korrosionsschutz

darstellen würden, erfordern zur Herstellung Temperaturen weit oberhalb der zulässigen Behandlungstemperaturen für historische Gläser (etwa 40 bis 70 °C) und scheiden daher aus.

Die bisher untersuchten organischen Polymere basieren überwiegend auf Polymethylmethacrylaten (PMMA), die jedoch in vielen Fällen auf Grund mangelnder Feuchtigkeitsbeständigkeit der Haftung auf der Glasoberfläche nicht befriedigen. Ein deutlicher Fortschritt läßt sich durch die Verwendung von organisch modifizierten Silicaten, den ORMOSILen, erwarten [2], die in lackähnlicher Form verarbeitet werden können und zum Teil eine hervorragende Haftfestigkeit auf Glasoberflächen auch bei Feuchtigkeitseinwirkungen zeigen. Zur Verminderung der grundsätzlich auch bei ORMOSILen vorhandenen H_2O -Permeabilität sind Verbunde aus anorganischen Werkstoffen und ORMOSILen denkbar, wobei die anorganische Komponente als Diffusionsbarriere gegen Wasserdampf wirken soll.

Bei den ORMOSILen handelt es sich um ein silicatisches Mehrkomponentensystem, das auf Grund der zahlreichen chemischen Variationsmöglichkeiten eine gezielte Entwicklung von speziellen Eigenschaften wie Haftung auf Glas, Löslichkeit und Viskosität sowie optischen Eigenschaften ermöglicht. Ein silicatisches Polymer mit guten Haftungseigenschaften auf Glas im System Tetraethoxysilan ($\text{Si}(\text{OEt})_4$)/Diphenyldichlorsilan (Ph_2SiCl_2)/Methylvinyl-dichlorsilan (MeViSiCl_2) [3] kann über eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion synthetisiert werden, wie in Gleichung (3) schematisch dargestellt ist.



Durch die vorhandenen Rest-SiOH-Gruppen besteht die Möglichkeit einer reaktiven Anbindung an die Glasoberflächen-SiOH-Gruppen und damit zur Ausbildung einer guten Haftung. Außerdem können die ionischen SiOH-Gruppen mit weiteren polaren Gruppen, wie sie z. B. in Korrosionsprodukten vorliegen, wechselwirken und damit eine Haftung bewirken. Von den zusätzlich vorhandenen Methyl- und Phenylgruppen wird eine hydrophobierende Wirkung erwartet. Auf Grund des hohen Anteils an difunktionellen Silanen können sich relativ niedrig vernetzte Strukturen ausbilden, die zu löslichen Polymeren führen [3]. Damit läßt sich die geforderte Reversibilität erfüllen. Die Produkte sind in üblichen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Essigsäureethylester oder Toluol löslich.

2.3. Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen war, auf der Basis dieser ORMOSILe ein Korrosionsschutzsystem zu entwickeln, das möglichst allen Anforderungen nahekommt. Der Nachweis der Eignung sollte durch quantitative Analyse der korrosionsinhibierenden Wirkung an künstlich und im Freiland korrodierten Modellgläsern geführt werden. Dazu war es zunächst erforderlich, Analysetechniken zu entwickeln, die eine quantitative Bestimmung des Korrosionsfortschritts an den Gläsern unter diesen sehr speziellen Bedingungen ermöglichen. Nach der quantitativen Beschreibung des Korrosionsfortschritts der Modellgläser unter verschiedenen Bedingungen sollten vergleichende Versuche mit Schutzschichten aus ORMOSILen erfolgen. Letzte Stufe sollte gegebenenfalls die Optimierung der Schutzschichten bilden.

3. Experimentelles

Für die Versuche wurden Modellgläser mit mittelalterlichen Zusammensetzungen erschmolzen und in 0,5 mm dicke Scheiben zersägt und poliert, wobei auf möglichst wasserfreie Bearbeitung geachtet wurde. Die Gläser wurden künstlich im Klimaschrank bewittert, wobei erhöhte Temperaturen zwischen 40 und 80 °C und relative Feuchten (r. F.) um 80 % verwendet wurden. Zusätzlich wurde eine SO₂-Schadgasbeaufschlagung eingesetzt. Für Vergleichsmessungen wurden gleichartige Proben im Raum Würzburg im Freiland exponiert.

Die Bestimmung der Korrosionsrate erfolgte quantitativ durch IR-Spektroskopie und chemische Analyse der abgegebenen Alkalien [4]. Prinzip der IR-Bestimmung ist die Analyse des Wassergehaltes der Korrosionsschichten durch Auswertung der OH-Bande. Die Zunahme der Extinktion dieser OH-Bande bei 3350 cm⁻¹ kann als Maß für die Korrosion der Glasoberfläche dienen, da sie gemäß Gleichung (1) proportional zur Gelschichtbildung erfolgt. Mit diesem Verfahren lassen sich Gelschichten von weniger als 1 µm Dicke gut erfassen, wenn die Transparenz durch Wettersteinschichten nicht zu drastisch vermindert wird. Quantitative Untersuchungen lassen sich auch an korrodierten Glasscheiben mit transparenten, dünnen Polymerschuttschichten durchführen, wenn diese im interessierenden IR-Bereich keine Absorptionsbanden aufweisen.

Ein zweites unabhängiges Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Korrosionsrate bildet die chemi-

sche Analyse der mit Wasser von der Glasoberfläche abspülbaren und löslichen Korrosionsprodukte. Beschichtete Scheiben wurden nach den Korrosionsversuchen zunächst mit Wasser abgespült, anschließend wurde der Lack stufenweise mit Toluol abgelöst und die Spülung wiederholt. Die Analyse aller Abspüllösungen zur Feststellung der Korrosionsprodukte erfolgte mit einer ICP-AES-Anlage.

Neben der quantitativen Beschreibung des Korrosionsfortschritts wurden vergleichende Messungen zur H₂O-Permeabilität von Lackschichten durchgeführt. Prinzip der Meßmethode ist der Durchgang von Wasserdampf durch eine mit dem Schutzlack beschichtete, sehr wasserdampfdurchlässige Membran aus Cellophanfolie und die Bestimmung der Durchgangsrates mittels gravimetrischer Verfolgung der Wasseraufnahme von getrocknetem Kieselgel.

Die Synthese der ORMOSILe erfolgt durch Umsetzung der Ausgangskomponenten Methylvinylchlorosilan und Diphenyldichlorsilan in Ethanol am Rückfluß und anschließende Zugabe von Tetraethoxysilan, ebenfalls am Rückfluß. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen, und man erhält eine leicht viskose, klare Flüssigkeit. Nach dem Neutralwaschen mit Ethanol wird das Produkt mit wäßriger Salzsäure bei 70 °C 30 min behandelt, eingedampft und 2 h bei 150 °C im Vakuum gehärtet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur ist das Produkt hochviskos, aber noch gießbar und kann in dieser Form oder als 50 %ige (Massengehalt) Lösung in Essigsäureethylester unverändert aufbewahrt werden. Zur Herstellung von Polymerschuttschichten wurden Lacklösungen verwendet, aus denen mit einer maschinellen Ziehvorrichtung die Glasscheiben mit definierter Geschwindigkeit gezogen wurden. Damit war es möglich, relativ dünne (10 µm), aber sehr homogene und fehlerfreie Lackschichten zu erhalten.

Zur Herstellung pigmentierter Schutzlacke wurden die ORMOSIL-Grundmassen mit käuflichem Feinglimmer, Spezialqualität (Hersteller Fa. Merck, Darmstadt), sowie diversen Typen von Glasflittern (Hersteller Fa. Owens-Corning, Wiesbaden) als anorganische Pigmente kombiniert. Lack/Pigmentmischungen wurden mit einer Airless-Aufsprühmethode aufgetragen, oder es wurden in separaten Schritten abwechselnd Lackschichten direkt und Pigmentschichten nach einem elektrostatischen Verfahren auf die Glasscheiben aufgebracht.

Zur Verhinderung von Störungen durch nicht ausreichend beschichtete Kanten wurden die Glasscheiben in eine Maske aus Aluminiumfolie eingesiegelt, so daß nur die ebenen Oberflächen mit definierter Größe bewittert und ausgewertet wurden.

4. Ergebnisse

4.1. Verhalten der Modellgläser im Korrosionsversuch

Die Nullmessung wurde an ungeschützten Modellgläsern mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammen-

Tabelle 1. Zusammensetzungen (Massengehalt in %) der verwendeten Modellgläser M I und M II

Glas	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
M I	48,0	3,0	25,5	3,0	15,0	1,5	4,0
M II	60,0	—	15,0	—	25,0	—	—

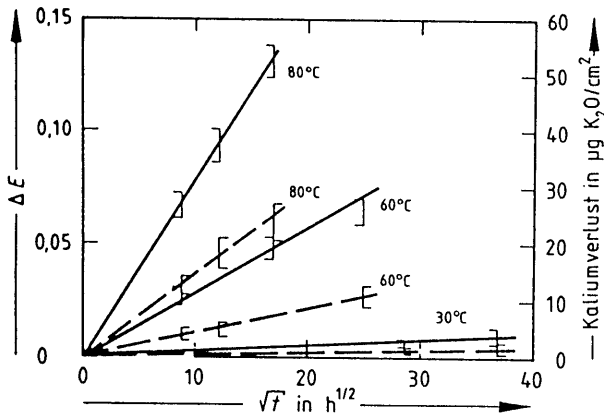


Bild 1. Verhalten von Modellglas MI bei 76 % r. F. und verschiedenen Temperaturen als Funktion von \sqrt{t} .
 —: Änderung der Extinktion ΔE der OH-Bande bei 3350 cm^{-1} ;
 - - - - -: analysierter Kaliumverlust der Oberfläche nach dem Abspülen.

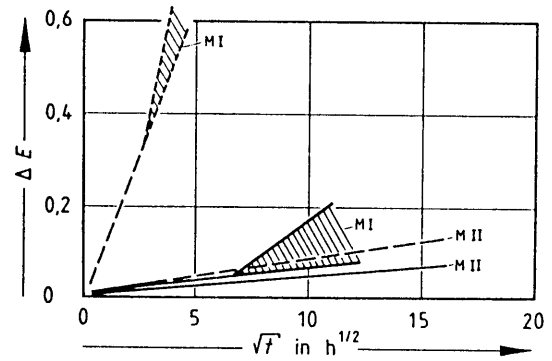


Bild 2. Änderungen der Extinktion ΔE der OH-Bande bei 3350 cm^{-1} der Gläser MI und MII als Funktion von \sqrt{t} bei 20°C und 76 % r. F. sowie SO_2 -Belastung.
 —: 20 ppm SO_2 ; - - - - -: 2000 ppm SO_2 . Die schraffierten Flächen geben die Streuung der Meßergebnisse auf Grund der Kristallabscheidung auf der Glasoberfläche an.

setzungen durchgeführt. Beide Gläser repräsentieren typische mittelalterliche Glaszusammensetzungen, wobei das Glas MI auf Grund des geringeren SiO_2 -Gehaltes eine wesentlich höhere Korrosionsempfindlichkeit besitzt als das Glas MII.

Das typische Korrosionsverhalten des Modellglases MI bei künstlicher Bewitterung mit definierten Temperaturen und relativen Feuchten ist in Bild 1 dargestellt. Als Funktion von \sqrt{t} sind die Extinktionsänderungen ΔE sowie die analysierten Kaliumverluste nach Abspülen der bewitterten Proben gegenübergestellt. Beide Meßgrößen zeigen unter Berücksichtigung des Meßfehlers eine lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Bewitterungszeit. Außerdem ist ΔE der abgegebenen Kaliummenge in guter Näherung linear proportional. Die festgestellten Gesetzmäßigkeiten stehen im Einklang mit den eingangs dargestellten Mechanismen der Glasauslaugung. Eine Messung der Korrosionsrate mit gleichartigen im Freiland bewitterten Proben zeigte überraschend, daß die Korrosionsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung liegt wie bei künstlicher Bewitterung mit 80°C und 76 % r. F. Das läßt darauf schließen, daß im Freiland noch zusätzliche Einflußgrößen wirksam werden.

Eine wesentliche Einflußgröße könnte, wie schon eingangs erwähnt, die zusätzliche Belastung mit SO_2 bilden. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Bewitterungsversuche in SO_2 - und wasserdampfhaltigen Bewitterungsatmosphären durchgeführt. Um zu schnelleren Ergebnissen zu kommen, wurde dabei die SO_2 -Konzentration auf Gehalte von 20 und 2000 ppm in der Bewitterungsatmosphäre erhöht, was deutlich oberhalb der im Freiland vorkommenden Konzentrationen ($< 1\text{ ppm}$) liegt. Gleichzeitig wurde die Bewitterungstemperatur auf 20°C gesenkt, um die Bedingungen an natürliche klimatische Verhältnisse anzugleichen. Bild 2 zeigt die Änderung der Extinktionen ΔE als Funktion von \sqrt{t} bei beiden verwendeten Modellgläsern. Als wesentlicher Effekt wird beobachtet, daß die Korro-



Bild 3. Oberfläche des Glases MI nach künstlicher Bewitterung (16 h, 20°C , 76 % r. F., 2000 ppm SO_2). 1: Syngenit, 2: Gelschicht.

sionsrate sich bei SO_2 -Zugabe erhöht. Darüber hinaus besteht eine deutliche Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung. Während Glas MII auf eine Erhöhung des SO_2 -Gehaltes von 20 auf 2000 ppm in der Bewitterungsatmosphäre nur eine leichte Erhöhung der Korrosionsrate zeigt, beobachtet man bei Glas MI eine drastische Zunahme. Chemische Analysen der freigesetzten, löslichen Korrosionsprodukte auf beiden Modellgläsern zeigen, daß nicht nur Kalium, sondern auch Calcium aus dem Glas herausgelöst wird. Beim Modellglas I wird eine deutlich sichtbare Sulfatbildung auf der Glasoberfläche beobachtet, die die IR-spektroskopische Auswertung erschwert. Die schraffierten Bereiche deuten die starke Streuung der Meßergebnisse auf Grund der Wettersteinbildung an.

Der typische Zustand einer Glasoberfläche (Modellglas MI) nach einer Korrosion in SO_2 -haltiger Atmosphäre ist in Bild 3 zu erkennen. Die Kristalle bestehen aus flächig gewachsenem Syngenit (1); vereinzelt ist die glatte Oberfläche der Gelschicht zu erkennen, die teilweise tiefe Risse (2) aufweist. Mikrosondenanalysen dieser Gelschicht bestätigten, daß sowohl Kalium als auch Calcium fast vollständig ausgelaugt sind. Dies ist

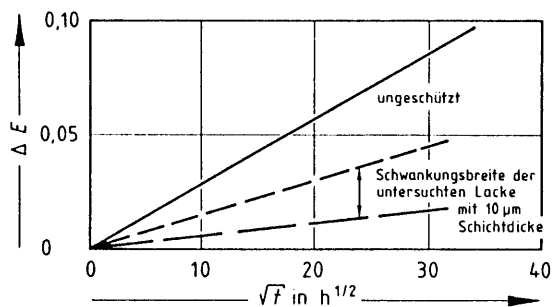


Bild 4. Änderungen der Extinktion ΔE der OH-Bande bei 3350 cm^{-1} des Glases M1 ohne und mit Schutzbeschichtungen von $10\text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke nach Bewitterung bei 76% r. F. und 60°C .

— : ungeschütztes Glas;
 - - - : Schwankungsbreite der untersuchten Lacke
 - · - : mit $10\text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke.

im Vergleich zu üblichen Kalk-Natrongläsern eine Besonderheit, da bekannt ist, daß bei letzteren Calcium im wesentlichen in der Gelschicht verbleibt. Eine befriedigende Erklärung für die hohe Mobilität von Calcium in Gläsern mittelalterlicher Zusammensetzungen bei gleichzeitiger Einwirkung von SO_2 und H_2O liegt bisher noch nicht vor.

Insgesamt haben diese Versuche aber gezeigt, daß die Korrosion der Modellgläser erwartungsgemäß in starkem Maße von der Zusammensetzung und den Bewitterungsbedingungen abhängt. Gelingt es nun, den Zutritt der korrosionsfördernden Gase wie H_2O und SO_2 zur Glasoberfläche zu vermindern, so sollte eine Schutzwirkung nachweisbar sein.

4.2. Korrosionsversuche an beschichteten Modellgläsern

Die Härte der erwähnten ORMOSILE läßt sich bei der Synthese durch Wärmebehandlung bei 150°C in weitem Rahmen einstellen. Die Produkte sind bei Raumtemperatur fest und in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Es wurden in der Regel 50% ige Lösungen in Toluol verwendet, deren Durchlaufzeiten im Ubbelohde-Rohr ($k = 0,5$) etwa 60 s betragen. Die Brechzahlen der lösungsmittelfreien Harze liegen je nach Zusammensetzung zwischen $1,55$ und $1,59$. Herausragende Eigenschaft aller ORMOSILE des verwendeten Typs ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}:\text{MeViSiO}:\text{SiO}_2 = 65:32,5:2,5$; molares Verhältnis) ist die hervorragende Haftfestigkeit auf Glasoberflächen auch bei Feuchtigkeitseinwirkung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Bestimmungen der H_2O -Permeabilität von ORMOSIL-Lackschichten mit Schichtdicken von 60 bis $90\text{ }\mu\text{m}$ auf Cellophanfolie ergaben bei 20°C und 70% r. F. Permeabilitätswerte von $0,20$ bis $0,15\text{ mg (cm}^{-2}\text{ h}^{-1})$. Mit derselben Meßmethode wurden auch Lackfilme des Polymethylmethacrylats Paraloid B72, das in der Restaurationspraxis Anwendung findet, überprüft. Dabei zeigten sich ähnliche Meßwerte.

In vergleichenden Bewitterungsversuchen wurden ORMOSIL- und Paraloid-Schutzschichten auf ihre

Wirkung auf Gläsern getestet. Um hier in angemessenen Bewitterungszeiten zu Ergebnissen zu kommen, wurden nur $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schutzschichten aufgetragen, die jedoch mikroskopisch auf Fehlerfreiheit geprüft waren. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Bewitterungsversuche sind in Bild 4 zusammengefaßt. Aufgetragen ist die Extinktionsänderung von Modellglas I als Funktion von \sqrt{t} nach Bewitterung bei 60°C und 76% r. F. in SO_2 -freier Atmosphäre. Die gestrichelten Linien geben den Bereich der gemessenen Extinktionen von geschützten Gläsern wieder. Dabei zeigt sich eine Verlangsamung der Extinktionszunahme um den Faktor 2 bis 5 , wobei sich auch die Schutzwirkung der Acrylatvergleichsproben innerhalb dieses Bereiches bewegt. Damit ist bewiesen, daß auch unter der Lack-schicht, wenn auch verlangsamt, eine Glaskorrosion stattfindet. Spült man die beschichteten Proben ab, so findet man im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Glaskomponenten in der Spüllösung.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß durch die Lackfilme Wasser eindiffundiert und zu einer Glasauslaugung führt. Die Auslaugprodukte werden jedoch an der Glasgrenzfläche zum Lack festgehalten und sind auch mikroskopisch in Form von Mikrokristalliten erkennbar. Entfernt man die Lackschicht mit organischen Lösungsmitteln und spült die Glasoberfläche erneut ab, so läßt sich in der Spüllösung eine deutliche Anreicherung von Kalium analytisch nachweisen. Bei stärkerem Korrosionsfortschritt ist im Polarisationsmikroskop auch ein deutliches Kristallwachstum zu beobachten. Sowohl ORMOSIL- als auch die Acrylatbeschichtungen verhalten sich hier ähnlich. Wird die Bewitterung derartig vorgeschädigter Proben fortgesetzt, so läßt sich bei den Acrylatbeschichtungen ein Ablösen des gesamten Lackfilms beobachten. Dabei geht dann die anfängliche Schutzwirkung vollständig verloren. Wesentlicher Vorteil der ORMOSIL-Beschichtungen hingegen ist es, daß diese auch bei nachweisbarer Anreicherung von Alkalien an der Glasoberfläche weiterhin fest haften. Damit wird die korrosionsinhibierende Wirkung, insbesondere im Langzeitversuch, wesentlich verbessert. Für einen praktischen Einsatz war jedoch die Erhöhung der Schutzwirkung noch nicht ausreichend. Orientierende Versuche mit weiteren ORMOSILEn verschiedener Zusammensetzung zeigten jedoch, daß mit chemischen Mitteln, z. B. Einbau weiterer hydrophober Gruppen, allein keine zufriedenstellende Lösung erreichbar war. Daher wurde nun der Weg beschritten, in eine hinsichtlich Auftragbarkeit, Viskosität und Haftung optimierte ORMOSIL-Matrix anorganische Sperrschichten einzubauen.

4.3. Einbau und Wirkung von anorganischen Sperrschichten

Ausgangspunkt weiterer Überlegungen war die Tatsache, daß die meisten anorganischen Materialien, wenn sie porenfrei sind, bei niedrigen Temperaturen

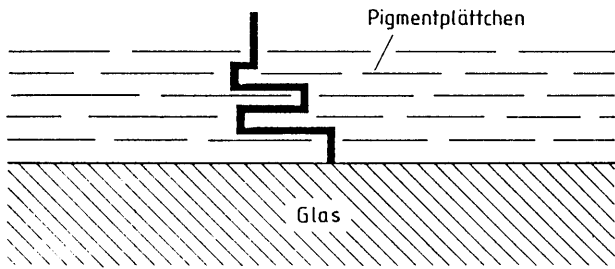


Bild 5. Verengung und Verlängerung der Transportwege in einer pigmentierten Lackschicht.

undurchlässig für Gase sind. Gelingt es, solche Materialien schuppenartig in einer Polymermatrix anzuordnen, so sollte durch Verengung und Verlängerung der Transportwege bei gleichzeitiger Reduzierung der effektiven Oberfläche eine deutliche Verlangsamung des Wasserzutritts erfolgen, so wie in Bild 5 angedeutet ist.

Zur Realisierung dieses Gedankens mußte eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt werden, um geeignete Pigmente zu ermitteln. So sollte die Form aus möglichst dünnen, aber flächigen Plättchen bestehen, um in einem Polymerfilm von maximal 100 µm Dicke in möglichst dichter Packung einsetzbar zu sein. Die Transparenz von Polymeren und Pigmenten muß hoch und die Brechzahlen müssen hinreichend ähnlich sein, um zu durchsichtigen, farblosen Schutzschichten zu kommen. Als geeignetes Material für die Untersuchungen erwies sich zum einen ein feinst gemahlener Glimmer mit einer Kristallitgröße von etwa 15 µm Durchmesser und 0,4 µm Dicke, der als Lackpigment erhältlich ist. Auch Glasflitter, die als Füllstoff kommerziell vertrieben werden, waren gut geeignet. Diese sind in den Dimensionen mit etwa 400 µm Durchmesser und 4 µm Dicke größer, besitzen dafür jedoch eine hervorragende optische Transparenz.

Als Grundlack wurden die schon genannten ORMOSILe eingesetzt. Dabei ist deren Fähigkeit zur Ausbildung einer guten Haftung auch zum Pigment (Reaktion mit SiOH, polare Wechselwirkung) für die Haltbarkeit des Verbundes wichtig. Darüber hinaus ist eine Abmischung mit niedrig lichtbrechenden Acrylaten, z. B. Paraloid, unter Beibehaltung dieser guten Hafteigenschaften möglich. Damit läßt sich die Brechzahl in einem Bereich von 1,52 bis 1,57 sehr einfach auf das jeweilige Pigment abstimmen. Auf diese Weise lassen sich glasflitterhaltige Schichten mit sehr hoher optischer Transparenz herstellen. Bei einer Glimmerpigmentierung müssen auf Grund der Anisotropie der Brechzahlen der Kristalle geringfügige Einschränkungen in der Transparenz in Kauf genommen werden. Die REM-Aufnahme in Bild 6 zeigt einen glimmerpigmentierten Lack auf einer Glasoberfläche im Querschnitt. Anzustreben ist eine möglichst dichte Anordnung der Plättchen, die sich durch eine geeignete Präparation erreichen läßt. Dazu wurden Sprühtechniken entwickelt, die sich auch großflächig einsetzen lassen.

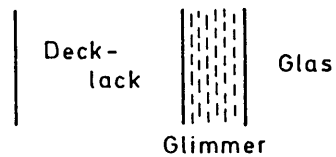
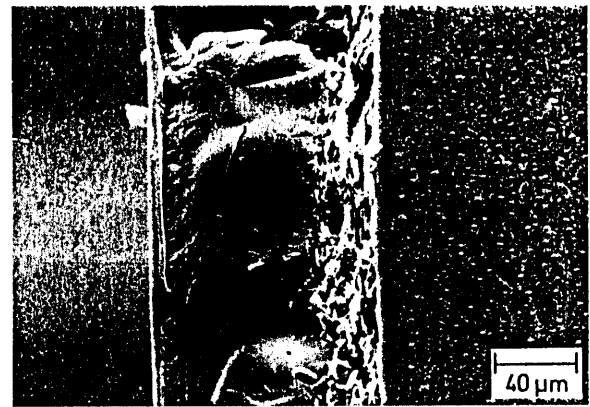


Bild 6. Querschnitt einer mit Glimmerlack beschichteten Glasscheibe.

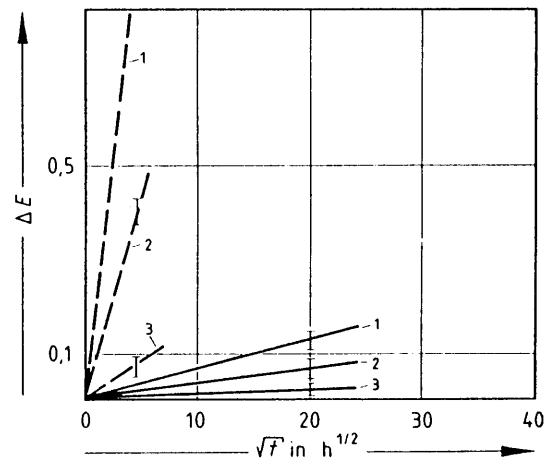


Bild 7. Änderungen der Extinktion ΔE der OH-Bande bei 3350 cm^{-1} des Glases MI nach Bewitterung bei 20°C und 76% r. F. sowie SO_2 -Belastung. —: 1 ppm SO_2 ; - - - -: 2000 ppm SO_2 . 1: ungeschützt; 2: mit ORMOSIL; 3: mit ORMOSIL und Feinglimmer.

Zur Vorauswahl verschiedener entwickelter Schichttypen wurde die einfache vergleichende Prüfung der H_2O -Permeabilität auf Cellophanfolie verwendet. Mit den besten Schichten waren hier Verminderungen der H_2O -Permeabilität gegenüber unpigmentierten ORMOSIL-Schichten um den Faktor 10 möglich. Dieses Ergebnis ließ auch eine wesentliche Steigerung der Korrosionsschutzwirkung auf beschichteten Gläsern erwarten. Die Meßergebnisse einer Bewitterungsreihe von entsprechend geschützten Modellglasscheiben sind in Bild 7 zusammengestellt. An Hand der Extinktionsänderungen als Funktion von \sqrt{t} ist zu erkennen, daß die Schutzwirkung der einfach lackierten Modellgläser durch einen glimmerpigmentierten Lack noch einmal deutlich verbessert wird. Diese Verbesserung der Schutzwirkung wird in allen wasserdampfhaltigen Atmosphären mit und ohne SO_2 beobachtet.

Insgesamt wird eine Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit gegenüber ungeschützten, empfindlichen Gläsern um den Faktor 25 bis 35 erreicht.

In Verbindung mit der guten Langzeithaftung der ORMOSILe, auch auf korrodierten Glasoberflächen, steht damit ein aussichtsreiches Schutzsystem für gefährdete historische Gläser zur Verfügung. Derzeit laufende ausführliche Freilandtests an Modell- und Originalgläsern bestätigen nach 1 1/2jähriger Beobachtungszeit die im Labor gewonnenen Ergebnisse in vollem Umfang.

5. Zusammenfassung

Versuche, die Korrosion von Gläsern mit historischen Zusammensetzungen durch Beschichtungen mit organischen Polymeren zu verhindern, zeigen, daß dies auf Grund der hohen H₂O-Permeabilität solcher Systeme nur bedingt möglich ist. Die quantitative Messung des Korrosionsfortschritts von empfindlichen Gläsern mittels IR-Spektroskopie und chemischer Analytik zeigt, daß durch Polymerschichten nur eine Verlangsamung der Korrosionsrate möglich ist, die innerhalb einer Größenordnung liegt. Zudem führt die an der Glasoberfläche fortschreitende Korrosion zu einer Zerstörung der Haftung zwischen Polymer und Glas. Eine deutliche Verbesserung der Schutzwirkung kann durch Verwendung von Schutzbeschichtungen auf der Basis von ORMOSILen erreicht werden, die durch eine

reaktive Anbindung an der Glasoberfläche haften und solche Ablösungserscheinungen nicht aufweisen. Durch Kombination mit farblosen, plättchenförmigen, anorganischen Pigmenten als zusätzliche Diffusionssperre kann eine wirksame Verbundbeschichtung hergestellt werden. Die Laborergebnisse und erste Freilandtests eröffnen gute Aussichten, in ihrer Substanz bedrohte, empfindliche historische Glasgemälde vor weiterer Zerstörung zu schützen.

Dem Minister des Inneren der Bundesrepublik Deutschland, Bonn, und dem Umweltbundesamt, Berlin, sei an dieser Stelle für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten gedankt. Frau Friedlein, H. Buck und dem analytischen Labor unter der Leitung von H. Sauer danken die Autoren für die gewissenhafte Durchführung der teilweise schwierigen Untersuchungen.

6. Literatur

- [1] Newton, R. G.: The deterioration and conservation of painted glass // A critical bibliography. London: Oxford University Press 1982. [Ref. Glastechn. Ber. 56 (1983) Nr. 4, 83R0653.]
- [2] Schmidt, H.: Organically modified silicates by the sol-gel process. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1984) S. 327-335.
- [3] Schmidt, H.; Scholze, H.; Tünker, G.: Hot melt adhesives for glass containers by the sol-gel process. J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) Nr. 1-3, S. 557-563.
- [4] Scholze, H.; Helmreich, D.; Bakardjiev, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. Glastechn. Ber. 48 (1975) Nr. 12, S. 237-247. 86R0717