

ABSCHLUSSBERICHT

Evaluierung und Modifizierung neuartiger Schutzkonzepte für durch anthropogene Umwelteinflüsse geschädigte Goldemailpretiosen, Elfenbein- und Bergkristallkunstobjekte

Modellhafte Anwendung am national bedeutenden Sammlungsbestand des Grünen Gewölbes, Dresden (AZ 33205)

PROJEKTLAUFZEIT: NOVEMBER 2015 BIS APRIL 2019
VERFASSER: K. WITTSTADT, J. CLADE, G. SCHOTTNER - FRAUNHOFER ISC
R. RICHTER - STAATLICHE KUNSTSAMMLUNGEN DRESDEN
ORT UND DATUM: WÜRZBURG, SEPTEMBER 2019

gefördert durch



www.dbu.de



Staatliche
Kunstsammlungen
Dresden



Main-Tauber-Kreis.de

ANTRAGSTELLER

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC)
Prof. Dr. G. Sextl
Neunerplatz 2
97082 Würzburg

Ansprechpartner:
IZKK Internationales Zentrum für Kulturgüterschutz & Konservierungsforschung
z. Hd. Frau Katrin Wittstadt
Bronnbach 28
97877 Wertheim-Bronnbach

KOOPERATIONSPARTNER

Staatliche Kunstsammlungen Dresden (SKD)
Grünes Gewölbe
z. Hd. Herr Rainer Richter
Taschenberg 2
01067 Dresden

AUTOREN

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
Dr. Katrin Wittstadt, Dr. Jürgen Clade, Dr. Gerhard Schottner

Staatliche Kunstsammlungen Dresden
Dipl.-Ing. Rainer Richter

INHALT

1	Anlass und Zielsetzung des Projektes	3
1.1	Materialklasse der ORMOCER®e	5
2	Arbeitsschritte und angewandte Methoden	7
3	Ergebnisse	9
4	Diskussion der Ergebnisse	12
4.1	Charakterisierung der früheren Konsolidierungsmaßnahmen sowie Überprüfung der Ausstellungsbedingungen	12
4.1.1	Analytische Untersuchung an natürlich gealtertem Email-ORMOCER®	12
4.1.2	Bewertung der Umgebungsbedingungen mittels Glasdosimetern	16
4.2	Neue Materialsynthese des Email-ORMOCER®s	20
4.2.1	Reproduktion der ursprünglichen Materialsynthese (Stufe 1).....	20
4.2.1.1	Charakterisierung der Edukte	20
4.2.1.2	Synthesen von Bronze-, Glas- und Email-ORMOCER®	22
4.2.2	Einfluss und Wahl des Lösungsmittels	30
4.2.3	Modifikation der ursprünglichen Materialsynthese (Stufe 2).....	34
4.2.3.1	Bronze-ORMOCER®	35
4.2.3.2	Glas-ORMOCER®	37
4.3	Prüfung der Materialeigenschaften an Modellproben	40
4.3.1	Vorgehensweise.....	40
4.3.2	Testserie 2017	41
4.3.3	Testserie 2019	42
5	Öffentlichkeitsarbeit	45
5.1	Internationaler Anwenderworkshop	45
5.2	Umfrage zum Einsatz von Email-ORMOCER®	48
6	Fazit - Ausblick	50
7	Literaturangaben	52
8	Abbildungsnachweis	53
ANHANG		53

1 Anlass und Zielsetzung des Projektes

Das Grüne Gewölbe in Dresden, eine der bedeutendsten Schatzkammern Europas, beherbergt im Wesentlichen den Bestand an Schatzkunst der Wettiner Kurfürsten und Könige aus der Zeit der Renaissance bis zum beginnenden Klassizismus. Die Sammlung umfasst u.a. herausragende Goldschmiedearbeiten, insbesondere die Goldemailpretiosen von Johann Melchior Dinglinger (1664-1731), siehe Abbildung 01, der als Hofgoldschmied vom sächsisch-polnischen Kurfürst-König August II, genannt August der Starke, berufen wurde.

Die verwendeten Emails sind niedrig schmelzende, oft korrosionsempfindliche Gläser, die auf Gold- oder Silberträgern aufgeschmolzen wurden. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften des metallischen Untergrunds und der gefärbten Glasemails sowie deren ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Schadstoffeinflüssen führten in der früheren Dauerausstellung unter den gegebenen (mikro-)klimatischen Verhältnissen der Vitrinen und der Räume, einerseits zu spannungsbedingten mechanischen Belastungen und andererseits zu chemischen Korrosionsreaktionen. Dadurch entstanden feine Rissmuster, sogenannte Craquelés, Delaminationen und Abplatzungen. Die fortschreitenden Korrosionsprozesse drohten an besonders betroffenen Stellen einen Totalverlust der Emaillierung der wertvollen Kulturgüter herbeizuführen. Darüber hinaus besteht aufgrund der Vielzahl der Besucher (mehrere Hunderttausend pro Jahr) ein erheblicher Einfluss anthropogener Faktoren auf die Oberflächen der Ausstellungsstücke (eingetragener Staub, Atemluft, Feuchtigkeit, Schweiß, Parfüm, Imprägniermittel aus Kleidungsstücken, Geruchsstoffe aus Nahrungsmitteln, Reinigungsmittel usw.). Hinzu kommen luftgetragene Schadstoffe, wie beispielsweise NO_x und Ozon. Diese vielfältigen Schadstoffeinflüsse haben vermutlich erheblich zu den früher beobachteten Schadensphänomenen beigetragen und müssen auch zukünftig durch geeignete präventive und aktive konservatorische Maßnahmen kompensiert werden.

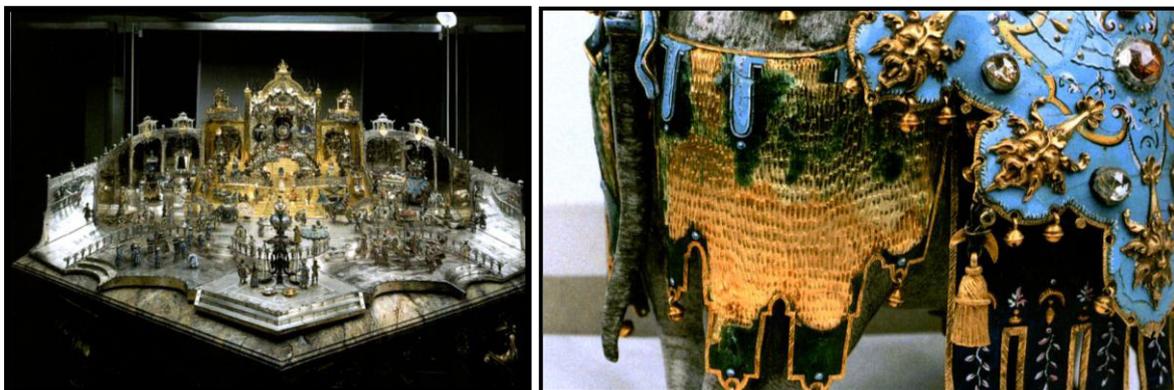


Abb. 01 LINKS - Kabinettstück „Hofstaat des Großmoguls“ von Johann Melchior Dinglinger und seinen Gebrüdern, Dresden 1701 bis 1708, RECHTS - Detail einer stark geschädigten Emailpretiose, großflächiger Verlust transluziden, grünen Emails vom Goldgrund (Quelle: Restauro 6, 2000, S. 402 bzw. 406).

Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) förderte zwischen 1994 und 1999 zwei Projekte¹ zum Vergleich vorhandener und zur Entwicklung neuartiger Festigungsmittel für Email u. a. auf der Basis von hybriden Polymeren (ORMOCER®en) und zur Ermittlung der spezifischen Standortbedingungen der Objekte in den Ausstellungsräumen und Vitrinen mittels Glassensoren. Die vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung entwickelte Materialklasse der ORMOCER®e hat aufgrund ihres anorganisch-organischen Charakters besonders vorteilhafte

¹ AZ 00162: Modellhafte Untersuchungen zu Umweltschädigungen in Innenräumen anhand des Grünen Gewölbes in Dresden und AZ 09715: Modellhaftes Konservierungskonzept für umweltgeschädigte Email-Preiosen im Grünen Gewölbe/Dresden.

Eigenschaften, um sie für die Restaurierung der Emailpretiosen einsetzen zu können. Durch gezielte Material- und Syntheseentwicklung konnten die Materialeigenschaften so variiert werden, dass eine ausgezeichnete Haftung und Elastizität sowie eine sehr gute Verbindungs- und Konsolidierungswirkung des Festigungsmittels erreicht werden konnte.

Damit wurden hinsichtlich der Brillanz, des Farbeindrucks und der Stabilität der gefestigten Emailpretiosen hervorragende Ergebnisse erzielt. Inzwischen liegen mit diesem Material ausgezeichnete Langzeiterfahrungen vor; auch nach über 14 Jahren Exposition zeigen die damit behandelten Goldemailpretiosen im Grünen Gewölbe keine sichtbaren Veränderungen. An den behandelten Objekten sind unter der Gewährleistung optimierter Aufbewahrungsbedingungen bisher keine signifikanten Degradationserscheinungen (s. o.) aufgetreten, d.h. der maßgeschneiderte Konsolidierungswerkstoff auf Basis der ORMOCER®e funktioniert immer noch hervorragend.

Darüber hinaus konnte das Anwendungsspektrum noch erweitert werden, denn es stellte sich heraus, dass die hybriden Werkstoffe auch für Infiltrationsklebungen von Elfenbein und Bergkristall bestens geeignet zu sein scheinen und mittlerweile sogar europaweit nachgefragt werden.

Der Bezug des Konsolidierungswerkstoffes erfolgt bislang ausschließlich über das Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung, Würzburg. In der Regel wird jede Kundenanfrage separat bearbeitet und quasi auf Bestellung produziert. Leider stellte sich heraus, dass die Synthese des farblosen ORMOCER®-Harzes nicht mehr erfolgreich durchgeführt werden konnte, möglicherweise auch deshalb, weil die Ausgangskomponenten aus der chemischen Industrie nicht mehr in der gleichen Qualität geliefert wurden. Die Synthese ist überdies aufwändig, geht von Chlorhaltigen Verbindungen aus und musste daher zwingend vereinfacht und umgestellt werden, um aktuelle Anforderungen (z. B. REACH-Konformität) zu erfüllen.

Dabei galt es, die heute industriell verfügbaren Ausgangsprodukte mit all ihren Bestandteilen, auch hinsichtlich verunreinigender Spuren, die katalytisch wirksam sein können, vollständig zu charakterisieren, um die Synthese der Hybridmaterialien auch auf der Nanoskala erfolgreich zu kontrollieren und ein qualitätsgesichertes, neues Konsolidierungsmittel anbieten zu können.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, zunächst durch analytische Untersuchungen an einigen ausgewählten Objekten die makroskopisch erkennbare Stabilität des hybriden Materials nach mehr als zehn Jahren Exposition im Grünen Gewölbe wissenschaftlich fundiert auch auf der Mikroskala nachzuweisen. Weiterhin musste eine qualitativ weiterentwickelte, reproduzierbare Hochskalierung der Materialsynthese nach dem neuesten Stand der Technik erfolgen, um ein qualitätsgesichertes neues Produkt zu entwickeln.

Die Modifikation der Synthese stand auch unter der Maßgabe, die Umweltverträglichkeit der Materialsynthese zu optimieren. Die Forschungsaktivitäten des Fraunhofer ISC erfolgten in enger Zusammenarbeit und Abstimmung mit der Restaurierungswerkstatt des Grünen Gewölbes. Die intensive Anwendung der ORMOCER®-Materialien als Emailersatz sowie als innovative Konservierungsmaßnahme für Elfenbein und Bergkristallkunstobjekte dient der modellhaften Bewahrung der national wertvollen Kulturgüter des Grünen Gewölbes.

Für die Glas- und Emailrestaurierungsbranche sollten Applikationsworkshops und Trainingskurse angeboten werden, die in Kooperation mit dem Internationalen Zentrum für Kulturgüterschutz und Konservierungsforschung (IZKK) des Fraunhofer ISC erfolgten.

1.1 Materialklasse der ORMOCER®e

Die Materialklasse der hybriden, d. h. anorganisch-organischen Polymere (ORMOCER®e, Marke der Fraunhofer-Gesellschaft, München) entsteht durch Hydrolyse und Kondensation aus Silicium- und Metallalkoxiden sowie Organo(alkoxy)silanen, die in großer Zahl und mit unterschiedlichen Substituenten kommerziell verfügbar sind. Durch das nasschemische Syntheseverfahren (Sol-Gel-Prozess) werden kolloidale Lösungen mit zunächst niedermolekularen Oligomeren erhalten, die anschließend zu hochmolekularen Produkten (Elastomere, Harze, glasartige Feststoffe) weiterverarbeitet werden können (Polysiloxane, zu denen die Silicone und auch die ORMOCER®e (organically modified ceramics) gehören, siehe Abbildung 02).

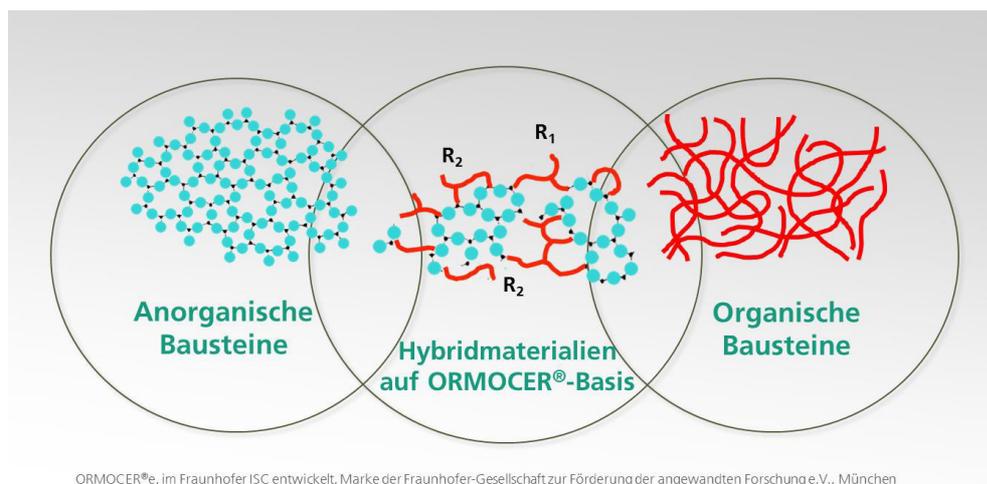


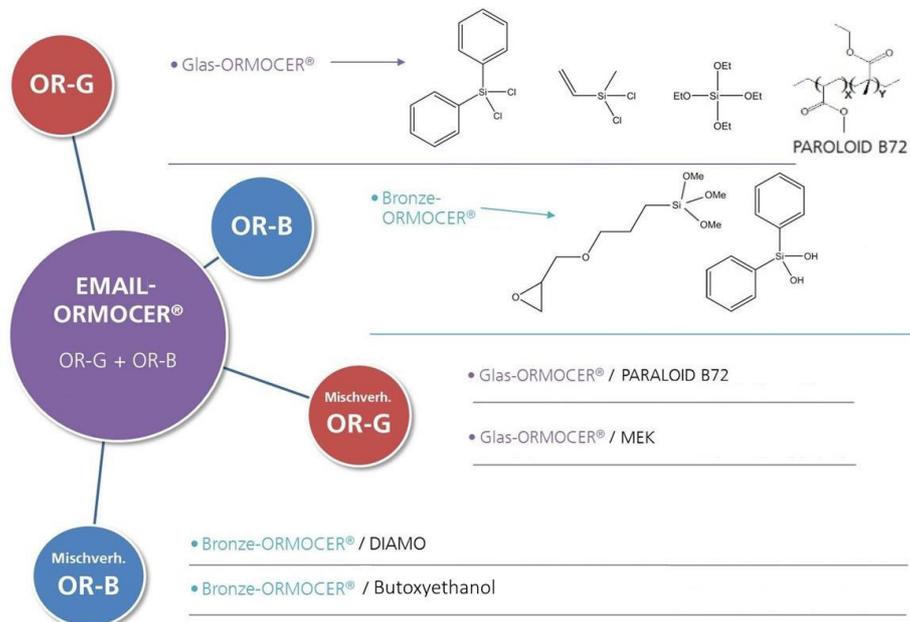
Abb. 02 Kreative Nutzung variabel einstellbarer Materialeigenschaften zur Generierung neuer Funktionen.

Durch geschickte Kombination der Ausgangsverbindungen können vielfältige Eigenschaftsprofile realisiert werden, die ganz gezielt auch auf die Anforderungen der Restaurierung zugeschnitten werden. Das für historische Gläser angewandte ORMOCER®-G wurde als Schutzbeschichtung für geschädigte Glasmalereien und historische Kirchenfenster im Außenraum entwickelt. Das hochviskose Polysiloxanharz wird aus (Organo)chloresilanen hergestellt, mit dem in der Restaurierung gut bekannten Copolymer Paraloid® B72 abgemischt und mit Lösungsmitteln anwendungsbezogen eingestellt. Wesentliche Entwicklungsaufgabe war die von den Restauratoren immer geforderte Reversibilität des Schichtmaterials. Die sehr gute Reversibilität hat sich nicht zuletzt im EU-Projekt CONSTGLASS (Contract No. 044339, Laufzeit: Juni 2007 - Mai 2010) bestätigt (siehe auch: <http://www.constglass.eu>).

Das für Bronzeoberflächen entwickelte ORMOCER®-B stellt eine Korrosionsschutzbeschichtung für Metalloberflächen dar. Es handelt sich um ein Zweikomponentensystem, das nach Zugabe eines Härters polymerisiert. Es wird ebenfalls in einem Lösemittelgemisch verwendet.

Gemische aus beiden Rezepturen (vgl. Abbildung 03) wurden im Rahmen des früheren DBU-Forschungsvorhabens AZ 09715 als Festigungsmittel für Emailpretiosen im Grünen Gewölbe in Dresden getestet und hinsichtlich des geforderten Anforderungsprofils optimiert. Das hybride Material weist optimale Haftungseigenschaften sowohl gegenüber dem Metallrezipienten als auch gegenüber dem Glasemail der Pretiosen auf und sichert den Fortbestand der zum Teil durch Umwelteinflüsse stark geschädigten Objekte nunmehr seit mehr als 14 Jahren auf herausragende Weise.

Damit sind die Grundvoraussetzungen dafür gegeben, das Material als Standardmaterial für die Restaurierung von geschädigten Emailpretiosen sowohl national als auch international fest zu etablieren.



Stand: 07.04.2016

Abb. 03 Komponenten und Nomenklatur der ORMOCER®e, die für die ursprüngliche Formulierung des Email-ORMOCER®s Verwendung fanden.

2 Arbeitsschritte und angewandte Methoden

Das Projektvorhaben gliederte sich in verschiedene Teilaufgaben, die sich gegenseitig ergänzen und aufeinander aufbauen.

Charakterisierung des Zustandes historischer Emailpretiosen und der früheren Konsolidierungsmaßnahmen sowie Überprüfung der Ausstellungsbedingungen

- Restauratorische Begutachtung von Objekten an den Staatlichen Kunstsammlungen Dresden: visuell, lichtmikroskopisch
- Materialwissenschaftliche Untersuchungen am Fraunhofer ISC: Spektroskopische Untersuchung (Raman, FTIR) von ORMOCER®-Proben gesicherter Emailpretiosen, von gealterten Labor-Modellproben bzw. Rückstellproben
- Glasdosimeterstudie zur Bewertung der aktuellen Aufbewahrungsbedingungen für ausgewählte Emailpretiosen im Grünen Gewölbe Dresden

Neue Materialsynthese des Email-ORMOCER®s

Reproduktion der ursprünglichen Materialsynthese (Synthesestufe 1)

- Spektroskopische Charakterisierung früherer Ausgangskomponenten, soweit noch möglich
- Umfassende spektroskopische Charakterisierung der Ausgangskomponenten heutiger Zulieferer
- Qualitätssicherung und Überwachung aller Syntheseschritte

Modifikation der ursprünglichen Materialsynthese (Synthesestufe 2)

- Modifikation bezüglich des Einsatzes umweltfreundlicherer Ausgangsstoffe und des Syntheseverfahrens, Anpassung der Syntheseparameter, Qualitätssicherung und Überwachung aller Syntheseschritte
- Hochskalierung über den Labormaßstab hinaus

Prüfung der Materialeigenschaften

- Prüfung (Spektroskopie, Haftungseigenschaften, künstliche Alterung) im Labor des Fraunhofer ISC und an Modellen durch die Restauratoren der Staatlichen Kunstsammlungen Dresden

Qualitätskontrolle bei der Durchführung der ORMOCER®-Synthesen

Bei den Synthesen aller ORMOCER®e wurden die üblichen Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentrationen, Reaktionszeiten) kontrolliert und strikt eingehalten. Zur detaillierten Charakterisierung dienten spektroskopische Messverfahren wie FTIR- und Raman-Spektroskopie ergänzt durch ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie. Hiermit ließen sich Aussagen zum Hydrolyse- und Kondensationsgrad des anorganischen Netzwerks sowie zur chemischen Zusammensetzung des resultierenden Hybridpolymers treffen. Darüber hinaus sind temperaturabhängige Viskositätsmessungen sowie Gelpermeationschromatographie durchgeführt worden. Die Charakterisierung der Beschaffenheit und Farbe des ausgehärteten Email-ORMOCER®s erfolgte optisch mittels Lichtmikroskop und durch UV-/Vis-Spektroskopie.

Zielsetzung war dabei die qualitätsgesicherte Synthese und Charakterisierung des Konsolidierungsmaterials sowie die Reproduzierbarkeit sicherzustellen.

Sobald der aktuelle Stand der Forschungs- und Entwicklungsarbeit im Labor es zuließ, wurden die Qualität des erhaltenen Materials und die Handhabung in der praktischen Anwendung in Zusammenarbeit mit der Restaurierungswerkstatt des Grünen Gewölbes bewertet.

Präsentation und Verbreitung der Projektergebnisse

- Schulung/Workshop zur Vermittlung von theoretischem Hintergrundwissen sowie Erprobung des praktischen Arbeitens mit dem hybriden Material

Der zeitliche Ablauf der einzelnen Arbeitsschwerpunkte ist in der folgenden Abbildung 04 veranschaulicht.

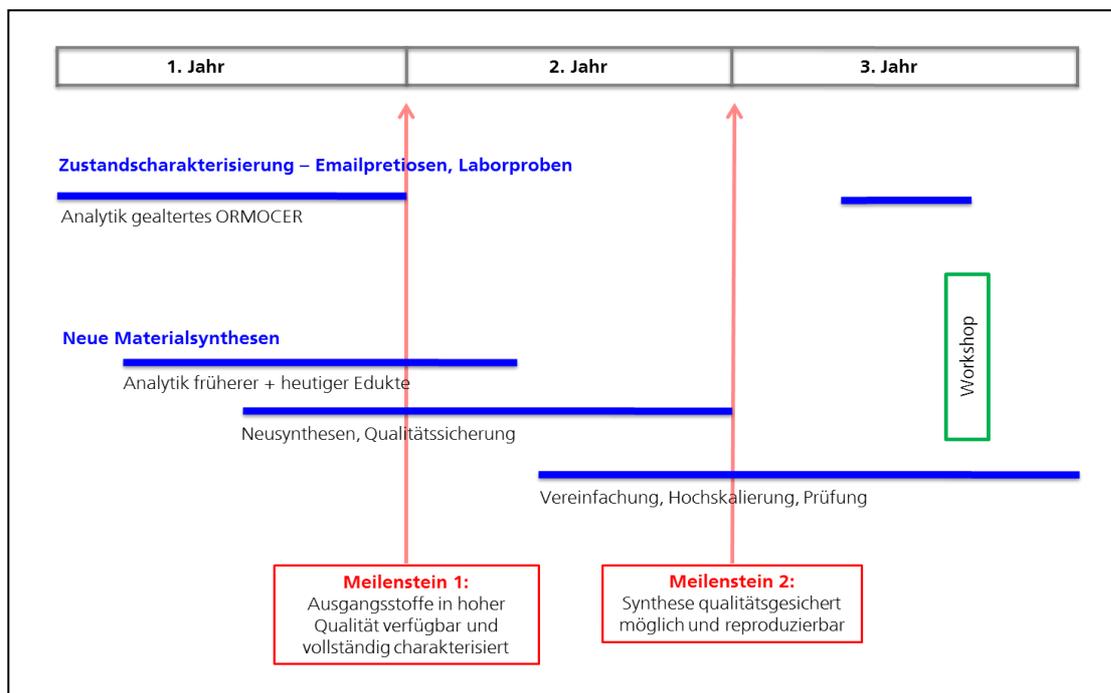


Abb. 04 Ablaufplan und Staffelung des zeitlichen Ablaufs der Arbeitspakete bzw. Themen des Projektes.

3 Ergebnisse

Charakterisierung des Zustandes historischer Emailpretiosen und der früheren Konsolidierungsmaßnahmen sowie Überprüfung der Ausstellungsbedingungen

Historische Emails sowie konservierte und damals künstlich bewitterte Modellproben aus dem letzten Zeitraum der Materialentwicklung (1998-1999) sind vom Kooperationspartner mikroskopisch auf ihren Zustand hin bewertet worden.² Für die **überwiegende Mehrheit der Proben zeigte sich mikroskopisch ein vergleichbares Erscheinungsbild wie auf fotografischen Referenzaufnahmen**, die zum Zeitpunkt der früheren ORMOCER®-Applikation gemacht wurden. Abgesehen von einem Originalemail (Kleinpretiose „Josua und Kaleb“) wurden nur an einigen Modellemails, die unter weniger günstigen Bedingungen aufbewahrt wurden (d.h. 20 °C, 50% r.F., keine Luftfilterung und -zirkulation), eine erneute Korrosion festgestellt, die sich in Form von kristallinen Ausblühungen entlang von Rissen im Email äußert. Die Haftfestigkeit des Email-ORMOCER®s war im allgemeinen dadurch nicht beeinträchtigt. Im Extremfall, beim Zusammentreffen einer Vielzahl von abträglichen Umständen (ungünstiges Mikroklima, hohe chemische Unbeständigkeit und hohe Spannungen im Email), konnten sogar Ablösungen, unabhängig von der Art des verwendeten Festigungsmittels beobachtet werden.³

An ausgewählten Objekten und Referenzproben wie Splintern, Aufstrichen und Arbeitsproben aus den Jahren 1999-2002 ließ sich die **makroskopisch erkennbare Stabilität** des hybriden Materials nach ca. 15 Jahren Exposition im Grünen Gewölbe **auch auf der Mikroskala belegen** (Mikro-Raman-Spektroskopie bzw. Mikro-IR-Spektroskopie).

Die Aufbewahrungsbedingungen für hochempfindliche Emailpretiosen im Grünen Gewölbe wurden in zwei Vitrinen und der Raumluft mittels Glasdosimetern bewertet. Das aktuelle Vitrinen- und Ausstellungskonzept sichert im Gegensatz zu früheren Bedingungen eine unbedenkliche Situation hinsichtlich möglicher korrosiver Prozesse. Die Glasdosimeter zeigten kein Risiko für korrosionsbedingte Schädigungen an und lassen auf **sehr gute Umgebungsbedingungen in der Ausstellung** schließen.

Neue Materialsynthese des Email-ORMOCER®s

REPRODUKTION DER URSPRÜNGLICHEN MATERIALSYNTHESE (SYNTHESTUFE 1)

Die in den letzten Jahren beobachteten Schwierigkeiten bei der Herstellung des Restaurierungswerkstoffs sind vermutlich auch auf Qualitätsschwankungen der Ausgangsstoffe zurück zu führen. Die Synthesen mit kommerziell verfügbaren Edukten und solche mit sehr reinen bzw. extra aufgereinigten Ausgangsstoffen zeigten, dass **Verunreinigungen der Edukte tatsächlich einen großen Anteil an der Verfärbung des Email-ORMOCER®s** hatten. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die beiden kritischsten Punkte bei der Herstellung des Email-ORMOCER®s einerseits die chemische Zusammensetzung des Glas-ORMOCER®s und andererseits die Umsetzung mit dem Aminhärter sind.

Das Glas-ORMOCER® als komplexeste chemische Komponente des Konsolidierungsmaterials wurde daher prioritär charakterisiert, neu synthetisiert und wird auch zukünftig zur

² Als Grundlage dienten die verfügbaren zusammengeführten Informationen des Fraunhofer ISC, des Grünen Gewölbes, Dresden, sowie der Bundesanstalt für Materialprüfung, BAM, Berlin.

³ Detaillierte Angaben hierzu in: RICHTER (2019), sowie KLEIN (2018) S.28 und Anhang S.35-48.

Qualitätskontrolle des gesamten Systems herangezogen. Neben der Qualität der Ausgangsmaterialien wurden auch die Reaktionsparameter (Temperatur und Reaktionsdauer) optimiert. Letztlich ließ sich ein farblos-transparentes Glas-ORMOCER®-Harz herstellen, dessen Schwingungsbanden im IR-Spektrum denen gealterter Proben von 1992 entsprechen. **Die Synthesen sowohl des Bronze-ORMOCER®s als auch des Glas-ORMOCER®s erfolgten dabei qualitätsgesichert und waren eindeutig reproduzierbar.**

Bei der Herstellung des Email-ORMOCER®s spielt nicht nur die Zusammensetzung von Bronze- und Glas-ORMOCER® eine wichtige Rolle, sondern auch weitere Einflussfaktoren, wie beispielsweise die Qualität des Paraloid™ B72, die Reaktion mit dem Härter DIAMO und die Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel. Es zeigte sich, dass die Verwendung des von den Restauratoren bevorzugten Lösungsmittels Methylethylketon (MEK) erheblich zur Trübung bzw. Gelbfärbung des Email-ORMOCER®s beiträgt, indem es mit dem Härter DIAMO unter Bildung einer Imin-Gruppe reagiert. Alternative Lösungsmittel müssen die beiden Hauptkomponenten (Glas-ORMOCER® und Bronze-ORMOCER®) sehr gut lösen und andererseits relativ rasch verdunsten, um die Verarbeitbarkeit des Materials nicht zu beeinträchtigen. Bei Verdünnungsversuchen und bestimmten Trocknungsexperimenten traten häufig Trübungen auf, die sich durch die **Trocknung bei relativen Luftfeuchten unter 50 %** weitestgehend vermeiden ließen. Weiterhin war die toxikologische Unbedenklichkeit ein wichtiges Auswahlkriterium. Lösungsmittel-kombinationen von Essigsäureethylester und Alkoholen scheinen am besten geeignet, um das Zielprofil zu erreichen, z. B. Essigsäureethylester/1-Methoxy-2-Propanol (10:3,9).

Mittels Applikationen auf reproduzierten Emailproben konnte die einwandfreie Haftung des Email-ORMOCER®-Materials nachgewiesen werden. Damit war der Beweis erbracht, dass die Herstellung entsprechend der ursprünglichen Synthesevorschriften und mit den damals eingesetzten Ausgangsstoffen (aufgereinigt) reproduzierbar möglich war.

Die Anpassung der Reaktionsführung bei Hochskalierung des Glas-ORMOCER®s erfolgte problemlos. Gleiches galt ohnehin bereits für das Bronze-ORMOCER®. Demnach ist es wieder möglich, größere Mengen der einzelnen Email-ORMOCER®-Bestandteile (Labormaßstab von 100 g bis 200 g pro Ansatz) und somit auch des Konsolidierungsmaterials bereitzustellen.

MODIFIKATION UND VEREINFACHUNG DER URSPRÜNGLICHEN MATERIALSYNTHESE (SYNTHESTUFE 2)

Zur Vereinfachung der Synthese wurde die Möglichkeit geprüft, die Zahl der Syntheseschritte der einzelnen Komponenten zu reduzieren.

Für das Bronze-ORMOCER® war durch die Verwendung von Diphenyldimethoxysilan anstelle des nicht in gleichbleibender Qualität verfügbaren, aber ursprünglich eingesetzten Diphenylsilandiols eine Vereinfachung der Bronze-ORMOCER®-Synthese gelungen. Unterschiede gradueller Natur im Hydrolyse-/Kondensationsgrad ließen sich durch Optimierung der Reaktionsführung vermeiden.

Bei der Synthese des Glas-ORMOCER®s wurde auf die Verwendung von Chlorsilanen (Diphenyldichlorsilan und Methylvinyl-dichlorsilan) verzichtet und diese durch entsprechende Methoxysilane ersetzt. Darüber hinaus wurde, um die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten bei den ablaufenden Reaktionen durch Austausch zwischen verschiedenartigen Alkoxy-Gruppen zu vermeiden, Tetraethoxysilan (TEOS) durch Tetramethoxysilan (TMOS) ersetzt und als Lösemittel Methanol anstelle von Ethanol verwendet. Da sich das Reaktionsverhalten der Silane beim Übergang von stark elektronegativen Chlorsubstituenten zu Alkoxy-Gruppen jedoch drastisch verändert, war eine einfache Übertragung der Reaktionsführung nicht möglich. Hierfür

benötigte es eine ganzheitliche Umstellung der Synthesebedingungen, die spektroskopisch exakt verfolgt werden musste.

Schließlich wurde die auf Methoxysilanen basierende Synthese unter optimierten Bedingungen mehrfach im Labormaßstab reproduziert und mittels spektroskopischer Methoden qualitätsgesichert hochskaliert (2-5 l).

Alle zur Synthese verwendeten Ausgangsverbindungen sind handelsüblich und damit **REACH-konform**. Im Zuge der Optimierung der Syntheseverfahren werden Arbeits- und Umweltschutz nach modernen Standards bereits berücksichtigt und verbessert, z. B. durch Austausch der Chlor- gegen die weit weniger kritischen Methoxysilane. Der Feststellung der REACH-Konformität des Endproduktes durch die Europäische Chemikalienagentur ECHA steht damit aus heutiger Sicht nichts im Wege.

PRÜFUNG DER MATERIALEIGENSCHAFTEN

Die Qualität des neu synthetisierten Konsolidierungsmaterials wurde bezüglich der Applikationseigenschaften sowie Beständigkeit an Modellproben (Goldemails) geprüft. Die experimentelle Vorgehensweise orientierte sich an den Untersuchungen während der Materialentwicklung in den früheren DBU-Projekten (1994-1999), wobei die Herstellung der Modell-Emails und die Applikation des Email-ORMOCER®s von den gleichen Personen wie damals durchgeführt wurden.

Die Vorgehensweise sah dabei wie folgt aus: Herstellung von Modell-Emails – Beschichtung – Lagerung – Klimaschrankbewitterung der Hälfte der Proben; die andere Hälfte der Proben wurde bei Raumbedingungen gelagert – Gitterschnittprüfung an allen Proben in Anlehnung an DIN EN ISO 2409 – lichtmikroskopische Bewertung

Serie 2017: Paraloid™ B72 und Email-ORMOCER® (Neusynthese Stufe 1)

Serie 2019: Paraloid™ B72 und Email-ORMOCER® (Neusynthese Stufe 1 und 2)

Auf die beiden korrosionsempfindlichen Modellemails (blau, grün) und blankes Gold ohne Emailierung wurden Beschichtungen mit den genannten Konservierungsmaterialien aufgebracht. Die praxisrelevante Anwendung für die Sicherung von korrosions- und rissgeschädigten Emailobjekten erfolgt allerdings nicht flächig, sondern hauptsächlich als Infiltrationsfestigung. **Die anschließende Prüfung ergab deutlich bessere Ergebnisse für die Email-ORMOCER® Varianten gegenüber Paraloid™ B72.** Zwischen dem Email-ORMOCER® (Neusynthese Stufe 1) und dem Email-ORMOCER® (Neusynthese Stufe 2) waren geringfügige Unterschiede erkennbar, die aufgrund der geringen Probenzahl jedoch keine Systematik erkennen ließen.

Präsentation und Verbreitung der Projektergebnisse

Im Vorfeld der „7th Biennial Conference of the Enamel on Metals Conservation Network ENAMEL 2018“ in Stuttgart fand eine Schulung mit praktischem Trainingskurs statt. Die maximale Platzkapazität war sehr stark nachgefragt und die Kurse wurden daraufhin erweitert. Am 06.06.2018 konnten an den drei Workshops an der Akademie Stuttgart letztlich 43 Restauratoren teilnehmen.

4 Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die oben in Kurzform dargestellten Ergebnisse detaillierter ausgeführt und genauer besprochen. Die oben gewählte Gliederung wird wiederum beibehalten.

4.1 Charakterisierung der früheren Konsolidierungsmaßnahmen sowie Überprüfung der Ausstellungsbedingungen

4.1.1 Analytische Untersuchung an natürlich gealtertem Email-ORMOCER®

Ein Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch analytische Untersuchungen an einigen ausgewählten Objekten und Referenzproben die makroskopisch erkennbare Stabilität⁴ des hybriden Materials nach mehr als zehn Jahren Exposition im Grünen Gewölbe wissenschaftlich fundiert auch auf der Mikroskala nachzuweisen. Hierfür wurden dem Fraunhofer ISC vom Grünen Gewölbe Modellaufstriche bzw. Splitter ausgehärteter Restmengen kleiner Ansätze überlassen, die früher von den Restauratoren in Dresden hergestellt und aufbewahrt worden waren. Es handelte sich unter anderem um eine Zusammenstellung der ältesten noch verfügbaren Arbeitsproben aus den Jahren 1999-2002. Die Aufstriche umfassen sowohl die ORMOCER®-Mischung zur Konservierung von Emails als auch Aufstriche der Einzelkomponenten (Abbildung 05). Die Proben lagen zum Teil nur in geringen Mengen bzw. als Beschichtung auf Objektträgern vor, sodass zunächst nur Mikro-Raman- und Mikro-IR-Spektrometrie als Messmethoden in Frage kamen. Die Qualität der gemessenen Spektren war daher nicht sehr hoch, für den beabsichtigten Zweck aber völlig ausreichend.

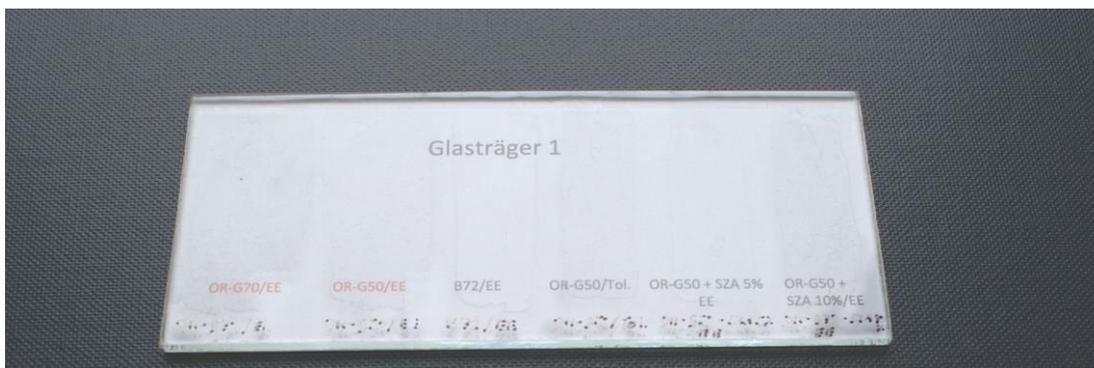


Abb. 05 Rückstellproben eines experimentellen Vergleichs, Pinselapplikation in Form von breiten Linien auf Glasträgern im Jahr 1999. Die Proben lagen bis 2006 offen in der Werkstatt und anschließend in Seidenpapier verpackt in einer Kunststoffbox.

⁴ Die Dokumentation des Zustandes an historischen Emailpretiosen erfolgte durch die Restauratoren des Grünen Gewölbes in Dresden, siehe Fußnote 3.

Abbildung 06 zeigt das Mikro-Raman-Spektrum eines abgelösten Splitters der Beschichtung aus dem Jahr 1999.

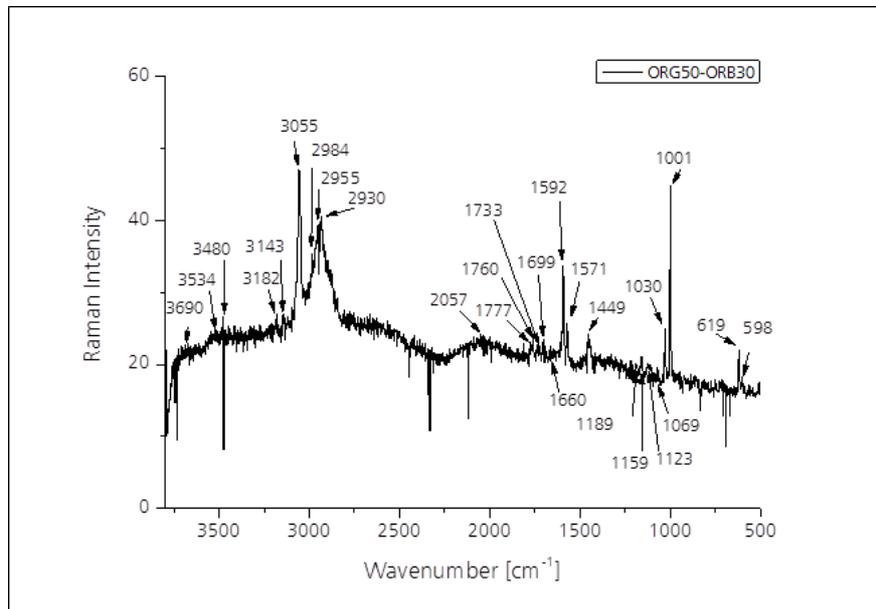


Abb. 06 Mikro-Raman-Spektrum vom abgelösten Splitter des Email-ORMOCER[®]s nach Auftrag auf einen Glasobjektträger (vgl. Abb 05) und Lagerung seit 1999.

Die typischen Raman-Emissionsbanden des Glas-ORMOCER[®]s sind eindeutig identifizierbar (z. B. die C-H-Valenzschwingungen der aromatischen Ringe der Diphenylsilylgruppen bei 3055 cm⁻¹, die Deformationsschwingungen der Phenylringe bei 1592, 1571, und 1001 cm⁻¹). Weiterhin erkennt man die auf die Carbonylgruppen des Paraloid[®] B72 zurückgehenden Emissionen um 1730 cm⁻¹. Die Methylvinylsilylgruppen und die Glycidylxypropylgruppen sind im Spektrum nicht erkennbar, da sie einerseits Minoritätsbestandteile sind und andererseits ihre charakteristischen Schwingungsfrequenzen von den Majoritätskomponenten überlagert werden. Die Epoxygruppen reagieren zudem mit dem Aminhärter und sind daher im ausgehärteten Material weitgehend verschwunden. Da die abgelösten Probensplitter schwierig zu handhaben waren, wurden die spektroskopischen Messungen auch an der dünnen Beschichtung wiederholt (siehe Abbildung 07).

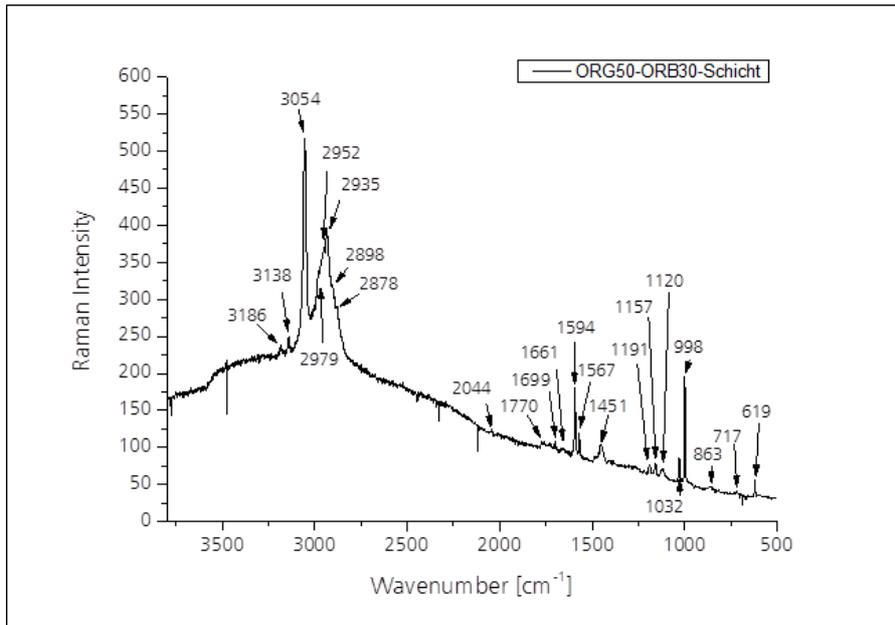


Abb. 07 Mikro-Raman-Spektrum von einer Beschichtung des Email-ORMOCER[®]s auf einem Glasobjektträger (vgl. Abb. 05) und Lagerung seit 1999.

Es ergaben sich bei verbesserter Spektrenqualität die gleichen Ergebnisse und der Vergleich mit neu hergestelltem Material (Neusynthese Stufe 1, siehe folgende Kapitel) zeigt, dass die Reproduktion des damals entwickelten Siliconharzes im Rahmen der spektroskopischen Messgenauigkeit gelungen ist (vgl. Abbildung 08).

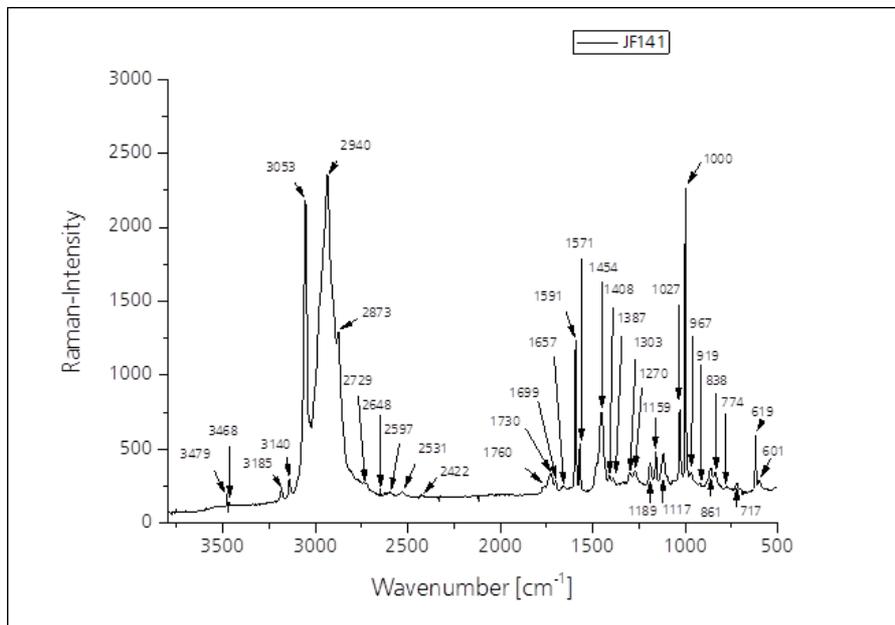


Abb. 08 Mikro-Raman-Spektrum von einem mit neuen Edukten synthetisiertem Email-ORMOCER[®] (JF141 ist eine Bezeichnung für ein bestimmtes Syntheseprotokoll).

Die Mikro-ATR-IR-Spektren aller Proben sind sehr gut aufgelöst (vgl. Abbildung 09) und bestätigen die sehr gute Übereinstimmung der früheren Email-ORMOCER[®]e mit den heutigen Ansätzen (vgl. Abbildung 10).

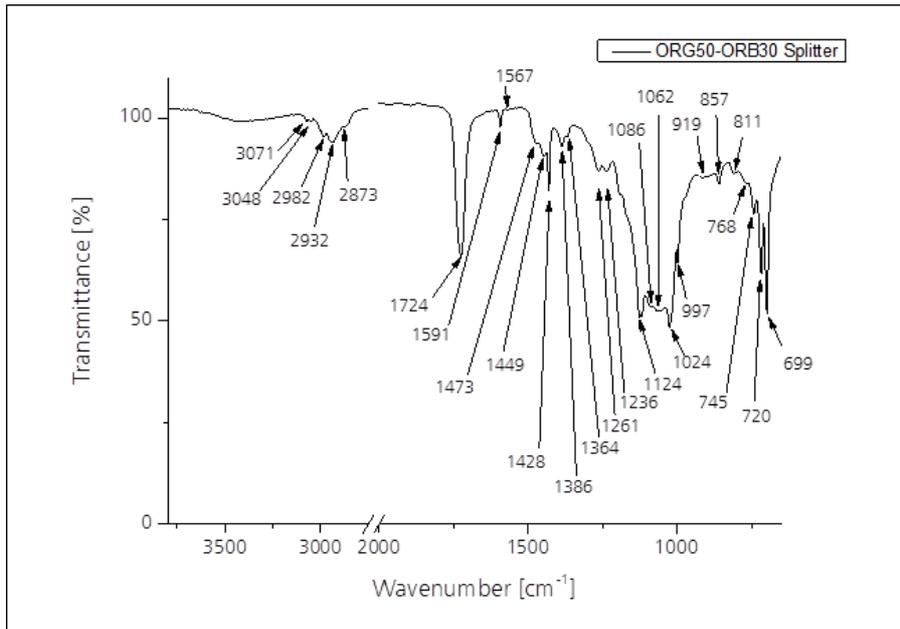


Abb. 09 Mikro-ATR-IR-Spektrum vom abgelösten Splitter des Email-ORMOCER®s nach Auftrag auf einen Glasobjektträger (vgl. Abb. 05) und Lagerung seit 1999.

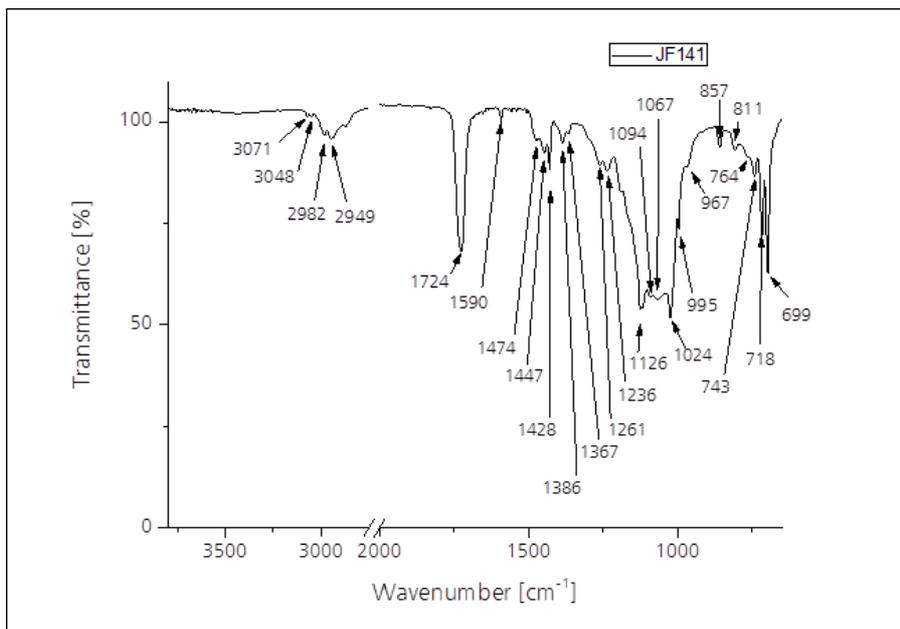


Abb. 10 Zum Vergleich ein Mikro-ATR-Spektrum von einem mit neuen Edukten synthetisierten Email-ORMOCER® (JF141 ist eine Bezeichnung für ein bestimmtes Syntheseprotokoll).

4.1.2 Bewertung der Umgebungsbedingungen mittels Glasdosimetern

Wie viele Untersuchungen gezeigt haben (z. B. EU-Projekt „Assessment and Monitoring of the Environment of Cultural Property“), können in musealen Innenräumen Schäden durch stark schwankende Temperaturen und relative Luftfechtigkeiten hervorgerufen werden. Häufig liegt die Ursache jedoch in einer Kombination aus aggressiven Luftinhaltsstoffen mit erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Mit Hilfe von Glasdosimetern konnten bereits in den 1990er Jahren in den Räumen und Vitrinen des Grünen Gewölbes zum Teil sehr hohe korrosive Belastungen der Umweltbedingungen gemessen werden, die auch die Ursache für die Schäden an den Goldemailpretiosen darstellten.⁵ In der Folge sind verschiedene Maßnahmen ergriffen worden, um das Klima insbesondere in der Vitrine mit dem „Hofstaat des Großmoguls“ zu verbessern. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden nun erneut die Umweltbedingungen an ausgewählten Standorten überprüft, um die heutigen Ausstellungsbedingungen zu bewerten.

Die Glasdosimeter stellen ein Messsystem zur Bewertung von Umgebungsbedingungen dar und erfassen hierbei nicht Einzelwerte, sondern die Synergieeffekte aller Umgebungsparameter. Als eine Art Frühwarnsystem dienen sensitive Gläser. Sie reagieren in Form von Glaskorrosionserscheinungen auf das komplexe Zusammenwirken unterschiedlicher Umwelteinflüsse.⁶ Die strukturellen Änderungen, die mit der Korrosion des sensitiven Modellglases einhergehen, lassen sich im Labor exakt anhand einer geeigneten O-H-Bande (des Wassers bei 3300 cm^{-1}) im IR-Spektrum quantifizieren. Je höher die Korrosionsrate, ausgedrückt in ΔE -Werten (E = Extinktion), desto höher ist das korrosive Risiko der Umgebungsbedingungen (Abbildung 11). In der Regel werden im Innenraum (Museum, Vitrinen etc.) 3-Monats-Messungen durchgeführt, wie auch hier im neuen Grünen Gewölbe in Dresden.

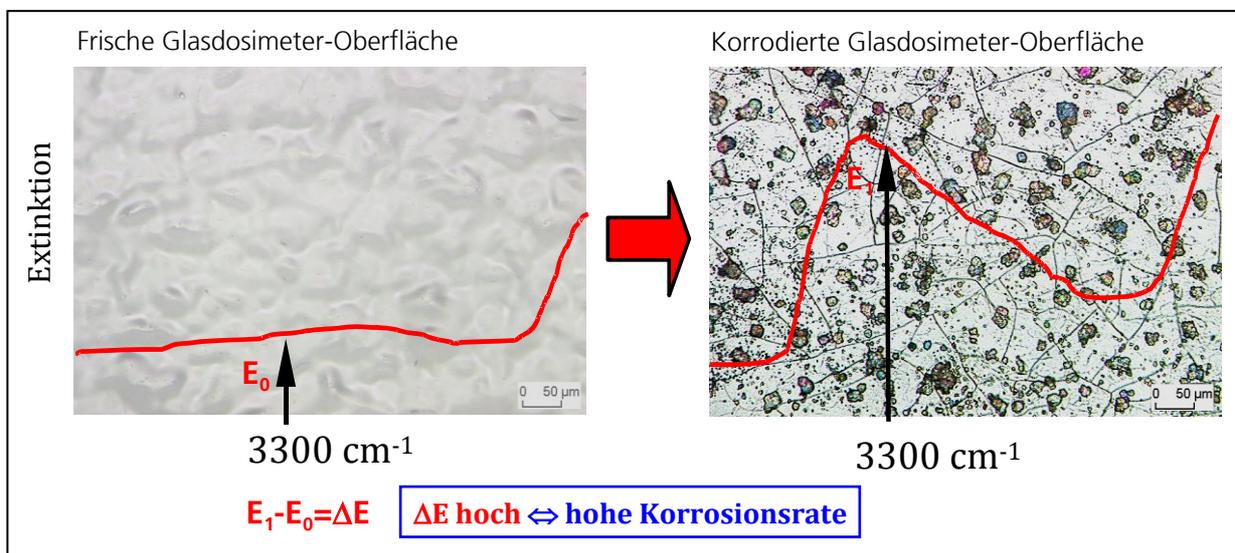


Abb. 11 Auswertemethode der Glasdosimeter mittels Infrarotspektroskopie und Lichtmikroskopie. Die ΔE -Werte werden berechnet aus dem Nullspektrum (E_0) des Dosimeters vor Exposition und dem Extinktionswert E_1 nach Exposition ($\Delta E = E_1 - E_0$).

⁵ Glasdosimeter wurden auch im früheren DBU-Projekt (Az 00162) zur Bewertung von Umgebungsbedingungen im Grünen Gewölbe erfolgreich eingesetzt und lieferten zusätzlich zu konventionellen Messungen von Temperatur und relativer Feuchte wichtige Erkenntnisse. Ergebnisse finden sich in: *Restaura* 6, 2000.

⁶ Die Einsatzmöglichkeiten der Glasdosimeter als Risikodosimeter überprüften Fachgremien, die das Verfahren als VDI-Richtlinie standardisierten.

In den Ausstellungsräumen des Grünen Gewölbes wurde sowohl die Vitrine „Großmogul“ mit Glasdosimetern bestückt als auch die Vitrine „Josua und Kaleb“ mit vormals durch Email-ORMOCER®-gefestigten Emailpretiosen (Abbildung 12). In den Vitrinen befinden sich neben den emaillierten Gold- und Silberschmiedearbeiten auch andere Materialien wie z. B. der historische Holztisch. Die Raumluftmessung erfolgte unmittelbar im Durchgangsbereich zwischen den beiden benachbarten Räumen der zu untersuchenden Vitrinen. Für die Dauer von drei Monaten (Mai bis Juli 2018) sind zehn Glasdosimeter in zwei unterschiedlichen Empfindlichkeitsstufen exponiert worden.



Abb. 12 Positionierung der Glasdosimeter innerhalb der Vitrine des „Großmoguls“ in einer Nische (linke Abbildung) sowie in der Vitrine mit der Emailpretiose „Josua und Kaleb“ hinter dem ebenfalls emaillierten Sockel (rechte Abbildung).

Die Expositionsstandorte der Glasdosimeter mit den entsprechenden Messergebnissen sind in der folgenden Tabelle 01 aufgelistet.

Tabelle 01: Standorte für die Exposition der unterschiedlich empfindlichen Glasdosimeter mit den Messergebnissen der IR-Spektroskopie. Die Glasdosimeter mit der Bezeichnung „N“ weisen eine noch höhere Empfindlichkeit auf als die mit der Bezeichnung „S“.

Standortbeschreibung	Glasdosimeter-Nr.:	ΔE -Wert
Großmogul, hinter Figuren in Nische	S180601	0,011
	N180651	0,121
Großmogul, Abluft am Boden, zentral mittig	S180611	0,013
	N180661	0,145
Großmogul, Zuluft am Boden, rechts hinten	S180621	0,009
	N180671	0,094
Raummessung: Schattenfuge, Durchgang Großmogul, rechter Pfosten	S180631	0,013
	N180681	0,096
Vitrine: Josua und Kaleb, hinter emailliertem Sockel, Halbebene	S180641	0,005
	N180691	0,042

Der unempfindlichere Dosimetertyp („S“, feuerpoliert mit Rückseitenversiegelung) ist auch bei den Messungen in den 1990er Jahren eingesetzt worden und kann daher gut für Vergleiche herangezogen werden. Im Rahmen der aktuellen Exposition zeigte dieser Typ von Glasdosimetern für alle Messpositionen gänzlich unkritische Werte an (ΔE von 0,005 bis 0,013). Für die Vitrine des „Großmoguls“ sind die verfügbaren Messergebnisse verschiedener Studien in Abbildung 13 veranschaulicht. Frühere Optimierungsvarianten zur Verbesserung des Vitrirenklimas konnten mit den Glasdosimetern sehr genau nachgewiesen werden. Das heutige Ausstellungskonzept bietet nochmals deutlich bessere Aufbewahrungsbedingungen, was sich in besonders niedrigen ΔE -Werten der Glasdosimeter widerspiegelt. Dies gilt gleichermaßen auch für die Vitrine „Josua und Kaleb“ sowie die Raumluftmessung (Abbildung 14).

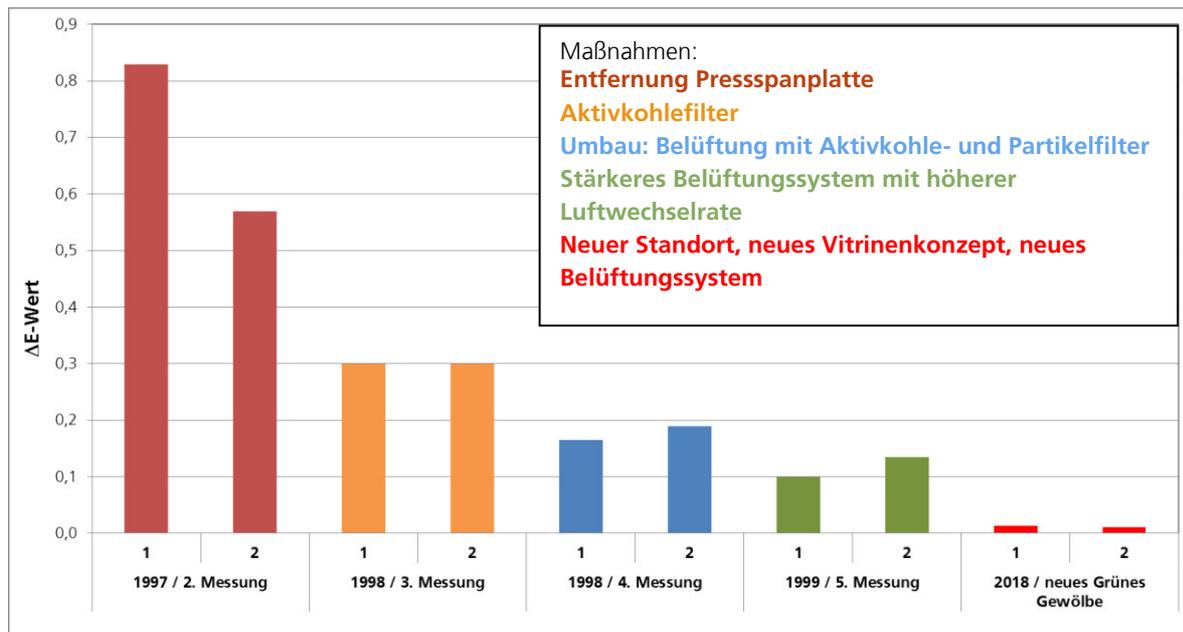


Abb. 13 Ergebnisse der Glasdosimeterstudien zur Bewertung der Optimierungsvarianten innerhalb der Vitrine „Großmogul“, Sensortyp: „S“, M1,0, feuerpoliert mit Rückseitenversiegelung.

Die Glasdosimeter mit der höchsten Empfindlichkeitsstufe (Typ „N“, sägerau) zeigen aufgrund ihrer höheren Reaktivität im Vergleich dazu auch höhere ΔE -Absolutwerte (Abbildung 14). Die Ergebnisse lassen aber ebenfalls auf unkritische Bedingungen schließen. Eine leichte Staffelung ist jedoch ableitbar. Das Risiko für korrosive Prozesse ist in der Vitrine „Josua und Kaleb“ am geringsten. Vergleichbare, minimal höhere Werte zeigen die Raumluftmessung sowie die Zuluft in der Vitrine des „Großmoguls“. Innerhalb der Vitrine „Großmogul“ steigen die Werte leicht an und erreichen den höchsten Wert im Bereich der Abluft. Dies belegt die gute Luftführung der Ventilation innerhalb der Vitrine.

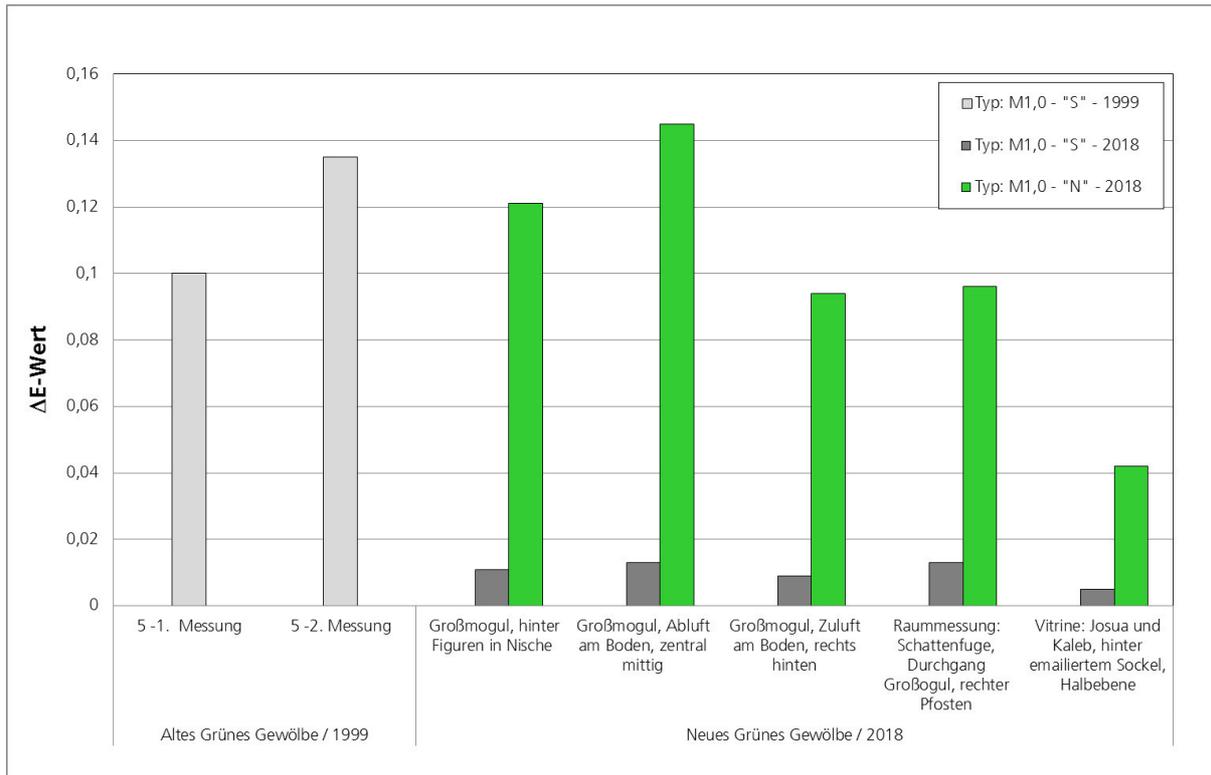


Abb. 14 Ergebnisse der spektroskopischen Auswertung für die Exposition der Glasdosimeter über 3 Monate im Grünen Gewölbe 1999 sowie 2018; Messungen mit empfindlichen Glasdosimetern (graue Darstellung, Sensortyp: „S“, M1,0 feuerpoliert mit Rückseitenversiegelung) und hochempfindlichen Dosimetern (grüne Darstellung Sensortyp: „N“, M1,0 sägerau) an verschiedenen Messpositionen.

Die Mikroskopie der Glasdosimeteroberflächen ergab ebenfalls keine Auffälligkeiten. Es kann zusammenfassend heute von sehr guten Ausstellungsbedingungen ausgegangen werden, die korrosive Prozesse an den wertvollen Emailpreiosen auf ein Minimum reduzieren.

4.2 Neue Materialsynthese des Email-ORMOCER®s

4.2.1 Reproduktion der ursprünglichen Materialsynthese (Stufe 1)

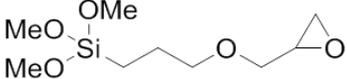
4.2.1.1 Charakterisierung der Edukte

Die in den letzten Jahren beobachteten Schwierigkeiten bei der Herstellung des Restaurierungsmaterials waren vermutlich auch auf Qualitätsschwankungen der Ausgangsstoffe zurück zu führen. Dabei könnte es sich gleichermaßen um eine Verschlechterung der Edukt-Qualität (Verunreinigungen, Nebenprodukte) als auch um eine Verbesserung des Produktionsprozesses (z. B. höhere Reinheit, Verwendung neuer Katalysatoren) handeln. Daher wurden im ersten Schritt alle Edukte sowie Lösungsmittel mit einem höchstmöglichen Reinheitsgrad (98-99,9 %) beschafft, mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie eingehend charakterisiert und entsprechende Lagerbedingungen geschaffen. Edukte, die kommerziell in keinem hohen Reinheitsgrad erhältlich waren (95-97 %), wurden vor Ort durch Destillation aufgereinigt. Diese Maßnahmen schafften eine Basis, von der ausgehend die ersten Synthesen gestartet werden konnten.

Der Reinheitsgrad der Edukte und Lösungsmittel ist in Tabelle 02 aufgelistet und wurde so gewählt, dass ausschließlich der höchstmögliche Reinheitsgrad zur Synthese verwendet wurde. Im Falle der Chlorsilane (Methylvinyl-dichlorsilan und Diphenyl-dichlorsilan), die kommerziell nur in 97 %iger Reinheit erhältlich sind, wurde ein zusätzlicher Destillationsschritt vorgenommen. Die zuvor gelb gefärbten Flüssigkeiten waren nach der Destillation klar und farblos. Der Aminhärter N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyl-trimethoxysilan (DIAMO) ist per se eine klare, farblose Flüssigkeit und wurde daher nicht weiter aufgereinigt und in 97 %iger Reinheit verwendet.

Diphenylsilandiol wird am Fraunhofer ISC aus Diphenyldimethoxysilan hergestellt, da es von früheren Lieferanten nicht mehr in zufriedenstellender Qualität geliefert werden konnte. Die Angabe der Reinheit resultiert aus der Auswertung der quantitativen NMR-Spektroskopie. Alle Edukte und Lösungsmittel wurden unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Tabelle 02: Reinheitsgrad der verwendeten Edukte und Lösungsmittel.

Edukte	Reinheitsgrad
Tetraethoxysilan (TEOS) $\begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{EtO}-\text{Si}-\text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	99,9 %
Methylvinylchlorosilan $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	97 %
Dichlordiphenylsilan $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	97 %
GLYMO $\begin{array}{c} \text{MeO} \quad \text{OMe} \\ \quad \\ \text{Si} \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array}$ 	98 %
Diphenylsilandiol $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	95-97 %
DIAMO $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	97 %
Lösungsmittel	Reinheitsgrad
Ethanol	99,8 %
Aceton	99,9 %
Butoxyethanol	99 %
Butylacetat	99 %
Essigsäureethylester	99,9 %
Methylethylketon	99,7 %
1-Methoxy-2-Propanol	99,5 %

4.2.1.2 Synthesen von Bronze-, Glas- und Email-ORMOCER®

Zunächst wurde die Synthese des Glas-ORMOCER®s, Bronze-ORMOCER®s und Email-ORMOCER®s nach Stand des Wissens und bekannter Vorschrift, mit den in den letzten Jahren verwendeten Chemikalien, durchgeführt. Danach wurde die Synthese überarbeitet und mit den sehr reinen Edukten wiederholt. Der Vergleich der beiden Email-ORMOCER®e (zur besseren Unterscheidung hier mit *alt* und *neu* gekennzeichnet) in Abbildung 15 zeigt, dass nach etwa 5 Tagen Standzeit eine deutliche Gelbfärbung des Email-ORMOCER®s nach alter Formulierung und eine sehr geringe Gelbfärbung des neuen Email-ORMOCER®s auftritt.

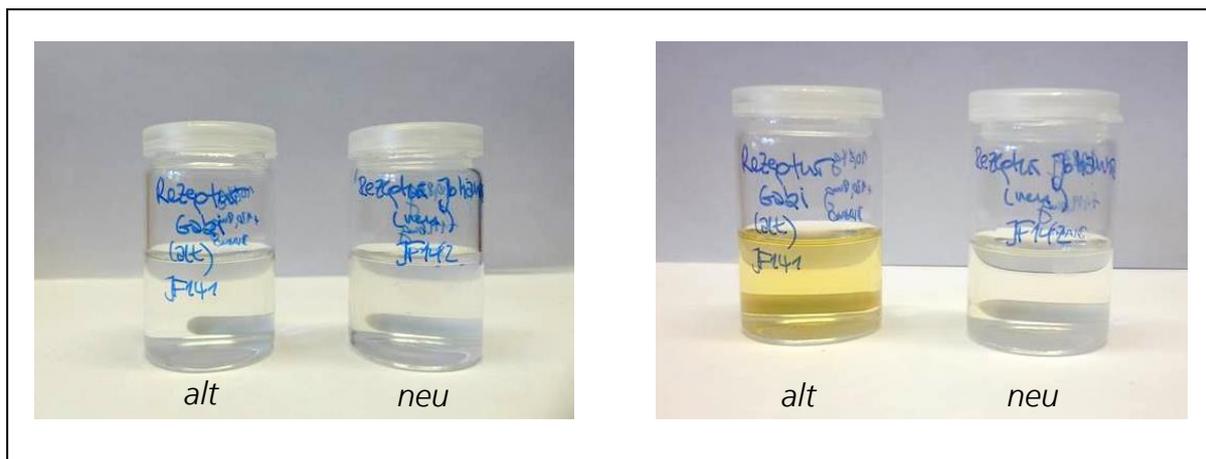


Abb. 15 Email-ORMOCER®e nach alter (bekannte Vorschrift nach Stand des Wissens) und neuer (überarbeitete Synthese) Formulierung; Bild links: kurz nach der Synthese, Bild rechts: nach fünf Tagen Standzeit.

Um einen besseren Eindruck zu bekommen, wurden beide Formulierungen direkt nach der jeweiligen Synthese an der Luft getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man eine gelb gefärbte Schicht im Falle der alten Formulierung und eine leicht gelbliche Schicht der neuen Formulierung (Abbildung 16).

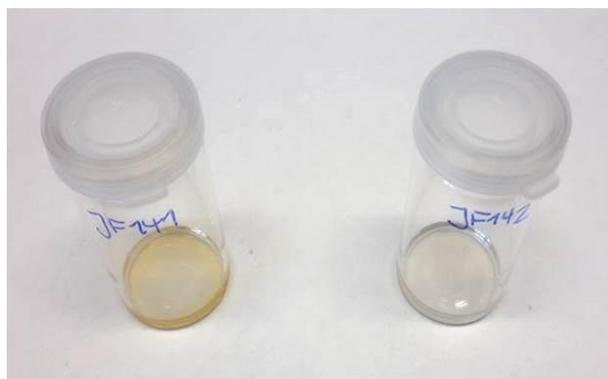


Abb. 16 Getrocknete Schichten der Email-ORMOCER®e nach alter (links) und neuer (rechts) Formulierung.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigten, dass Verunreinigungen der Edukte einen großen Anteil an der Verfärbung des Produktes hatten. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die beiden kritischsten Punkte in der Herstellung des Email-ORMOCER[®]s zum einen die chemische Zusammensetzung des Glas-ORMOCER[®]s und zum anderen die Umsetzung mit dem Aminhärter darstellen. Das Glas-ORMOCER[®] als komplexeste chemische Komponente des Konsolidierungsmaterials wurde daher prioritär charakterisiert, neu synthetisiert und wird auch zukünftig zur Qualitätskontrolle des gesamten Systems herangezogen. In Abbildung 17 werden hierfür die IR-Spektren dreier verschieden hergestellter Glas-ORMOCER[®]e verglichen. Es handelt sich dabei um ein Glas-ORMOCER[®] nach alter Formulierung (FK468-E), eines nach neuer Formulierung (FK476-E) und das dritte (Glas-ORMOCER[®] JF149A) ist eine verbesserte Formulierung, die sich aus den Erkenntnissen der ersten Synthesen ableiten ließ. Letztere, verbesserte Synthese resultiert in einem IR-Spektrum mit leicht verschobenen Banden im Bereich der Si-OH-Schwingungen (3600-3400 cm⁻¹), deckt sich aber sonst sehr gut mit den beiden anderen Spektren. Optisch ergibt sich ein klares, farbloses Harz (siehe Abbildung 18).

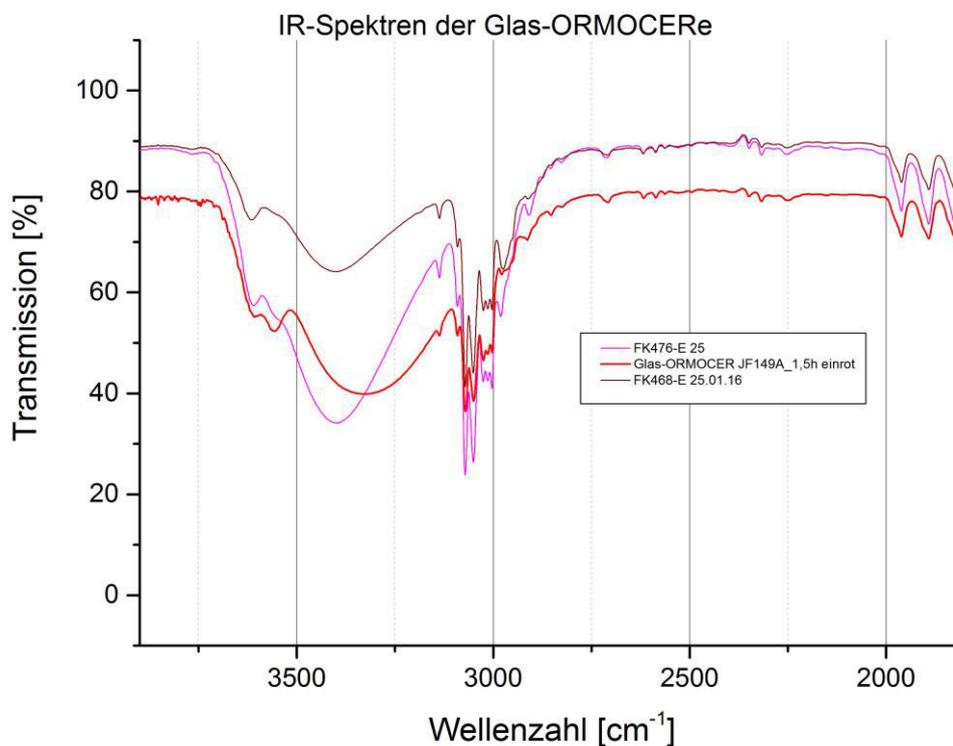


Abb. 17 Glas-ORMOCER[®]e im Vergleich; IR-Spektren der alten, neuen und verbesserten Formulierung.



Abb. 18 Klares, farbloses Harz; Glas-ORMOCER® JF149 mit verbesserter Formulierung.

Nachdem die chemische Zusammensetzung optimiert worden war (verbesserte Formulierung), folgte die Optimierung in der Reaktionsführung. Typische Faktoren, die die Qualität des Endprodukts stark beeinflussen können, sind neben der Qualität der Ausgangsmaterialien die Temperaturführung und Reaktionsdauer. Die heute mögliche genaue optische und spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei Variation der Reaktionsbedingungen ermöglicht es, ein tiefergehendes Verständnis für die chemischen Reaktionen zu entwickeln. Auftretende Schwierigkeiten können auf diese Weise schneller erkannt und ggf. noch vor Beendigung des Reaktionsschrittes gelöst werden.

Der Vergleich der IR-Spektren der Glas-ORMOCER®e von 1992 und der Spektren der neu synthetisierten Glas-ORMOCER®e (2016) in Abbildung 19 zeigt, dass die Lage der Schwingungsbanden identisch ist. Hierbei werden die in Tabelle 03 aufgeführten Valenzschwingungsbanden prioritär betrachtet.

Tabelle 03: Funktionelle Gruppen und ihre Lage im IR-Spektrum (Glas-ORMOCER®).

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Funktionelle Gruppe
3650-3600	v (SiO-H frei)
3400-3300	v (SiO-H verbrückt)
3050	v (C-H Phenyl)
3010	v (C-H Vinyl)
2960	v (C-H Ethoxy)

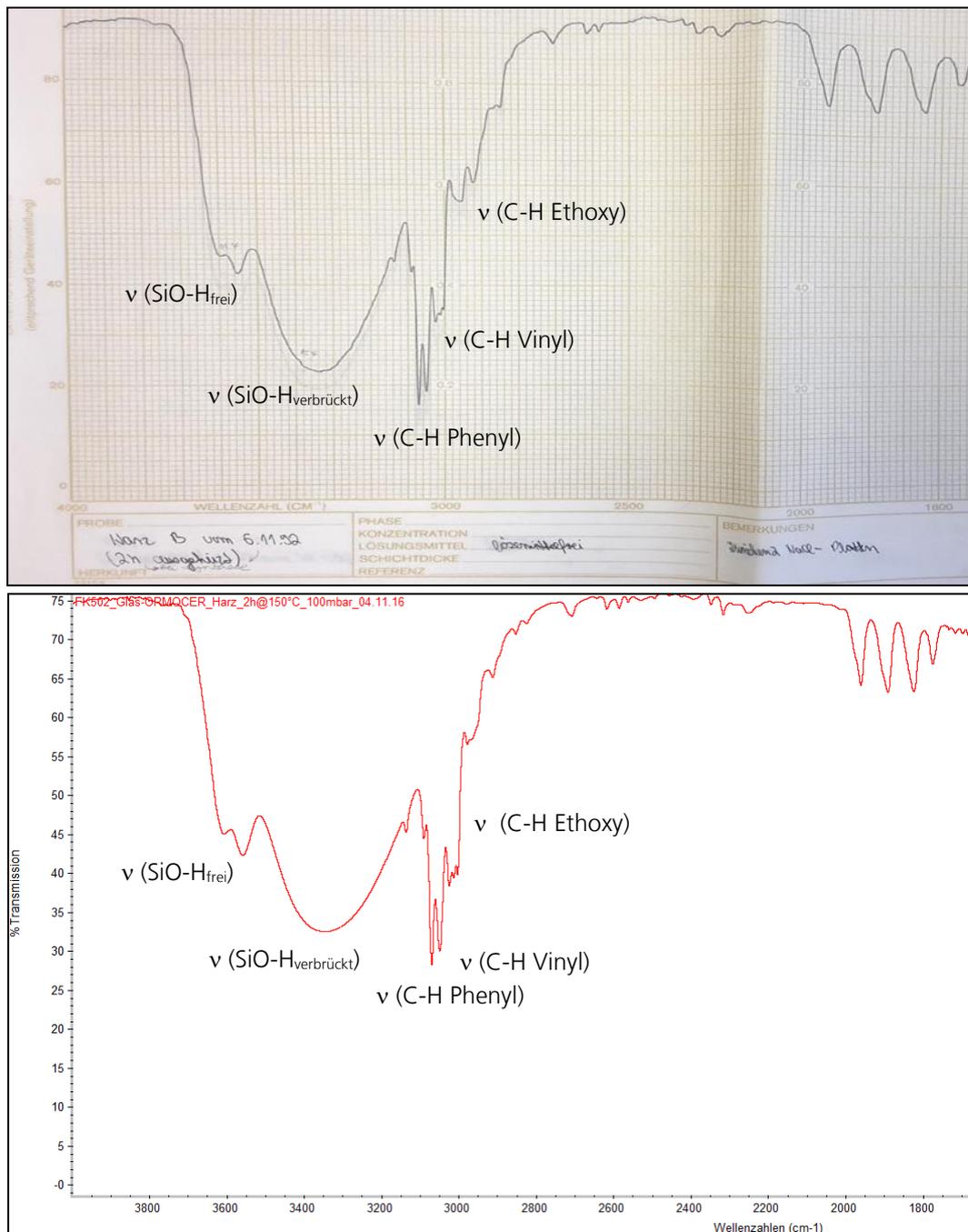


Abb. 19 Vergleich der IR-Spektren der Glas-ORMOCER®-Synthesen von 1992 (oben) und 2016 (unten).

Qualitätskontrolle

Jeder Schritt der Bronze- und Glas-ORMOCER®-Synthesen wird spektroskopisch verfolgt. Da die Umstellung der Synthese des Bronze-ORMOCER®s vergleichsweise problemlos war, wird sich im Folgenden in erster Linie auf die wesentlich diffizilere Synthese des Glas-ORMOCER®s konzentriert.

IR-Spektroskopie

Wichtig für die Qualitätskontrolle ist die Verfolgung des Reaktionsfortschritts durch Beobachtung der Schwingungsbanden im Bereich zwischen 3600 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} während der Alkoholyse, Hydrolyse und Kondensationsreaktion. In den nachfolgenden Abbildungen sind Beispiele für die Reaktionskontrolle des Glas-ORMOCER®s dargestellt. Abbildung 20 zeigt die Verfolgung der kompletten Synthese des Glas-ORMOCER®s. Ein Vergleich der IR-Spektren dreier verschiedener Glas-ORMOCER®-Harze ist in Abbildung 21 zu sehen. Die wichtigsten funktionellen Gruppen und ihre relevanten Schwingungsbanden sind in der vorherstehenden Tabelle 03 zu finden.

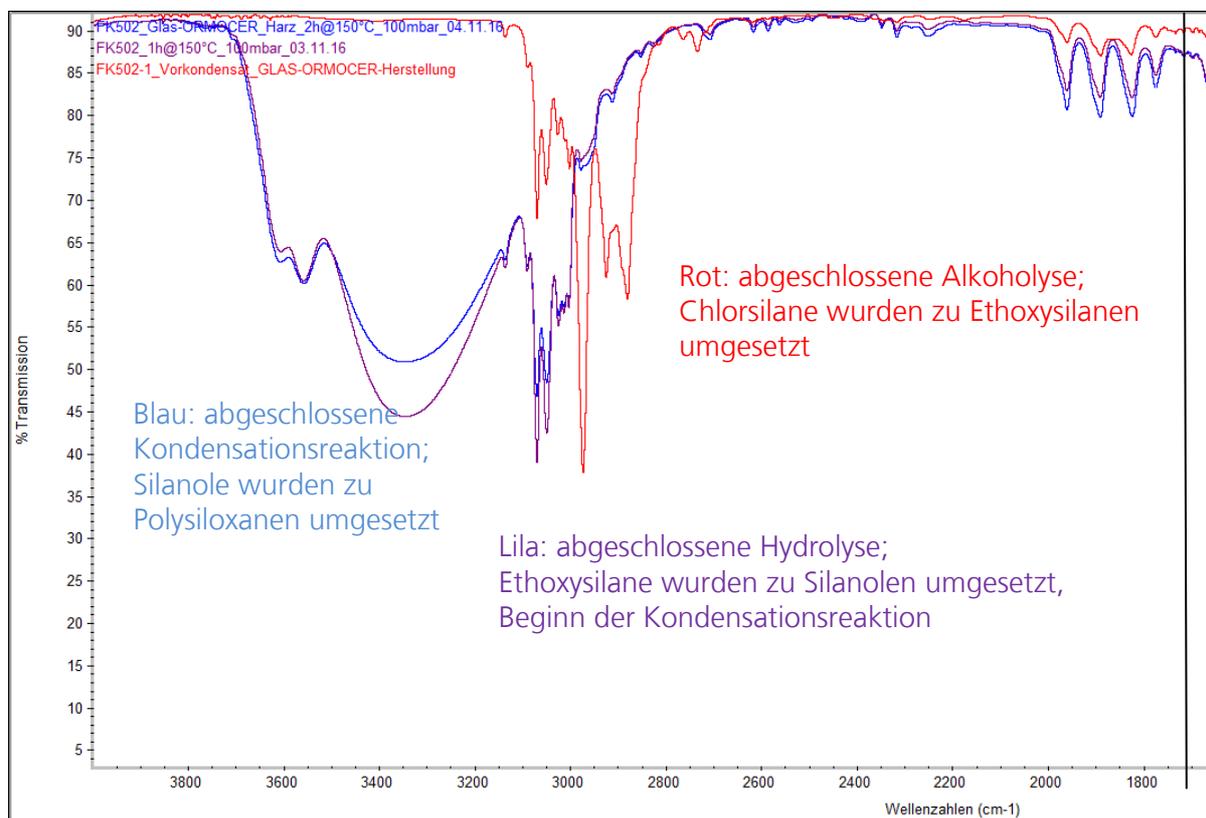


Abb. 20 Typische IR-Reaktionskontrolle am Beispiel der Synthese des Glas-ORMOCER®s FK502.

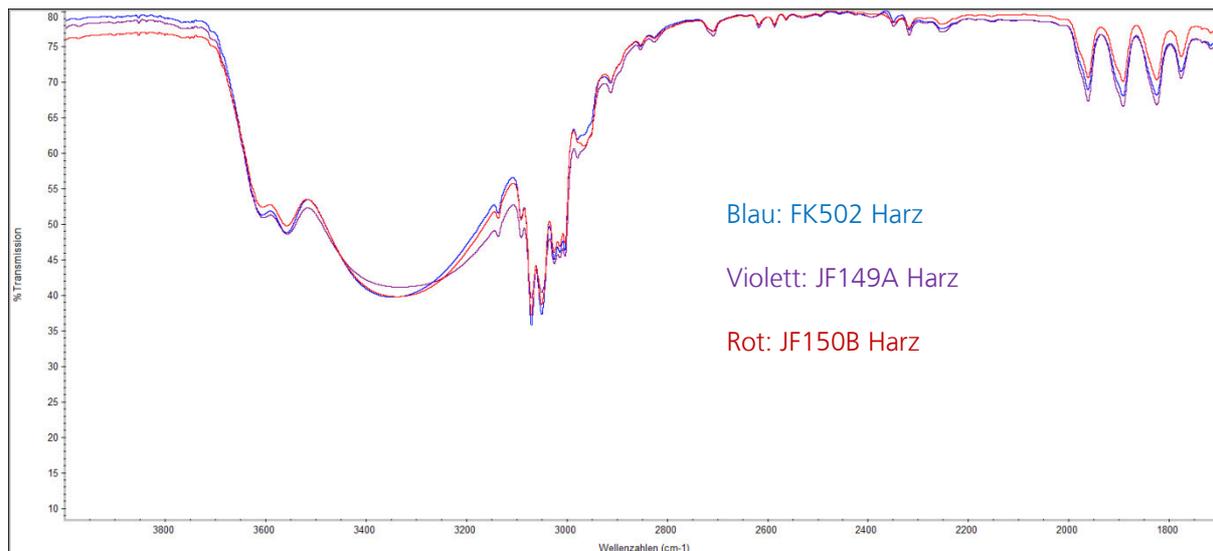


Abb. 21 Vergleich der Glas-ORMOCER® Harze FK502, JF149A und JF150B nach abgeschlossener Synthese; Hergestellt mit unterschiedlicher Reaktionsführung.

Der Vergleich zeigt, dass trotz leicht variiertes Reaktionsführung die Spektren, bis auf eine leichte Verschiebung der Bande der verbrückten SiO-H Gruppen (3400 cm^{-1}) bei JF149A, sehr gut übereinstimmen.

NMR-Spektroskopie

Die Verfolgung der Reaktionen mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR dient der Strukturaufklärung sowie der Detektion von Unreinheiten oder Lösungsmittelresten. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die elektronischen Umgebungen der jeweiligen Atome und somit der Fortschritt der Polymerisationsreaktion detektieren. Im ^{29}Si -Spektrum geben die M-, D-, T-, und Q-Bausteine⁷ Aufschluss über den Vernetzungsgrad des ORMOCER®-Harzes, der maßgeblich die Eigenschaften des Polysiloxans beeinflusst. Abbildung 22 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum eines Glas-ORMOCER®s vor und nach der Kondensationsreaktion bei 160 °C . Die zuvor scharfen Signale der Monomere verbreitern sich bei der Ausbildung von oligomeren und polymeren Ketten zu breiten Banden. Dies ist am besten zu erkennen im Bereich der aromatischen C-Atome zwischen 7 ppm und 8 ppm .

⁷ M bezeichnet mono- (R_3SiO), D di- (R_2SiO_2), T tri- (RSiO_3) und Q tetrafunktionelle (SiO_4) Bausteine.

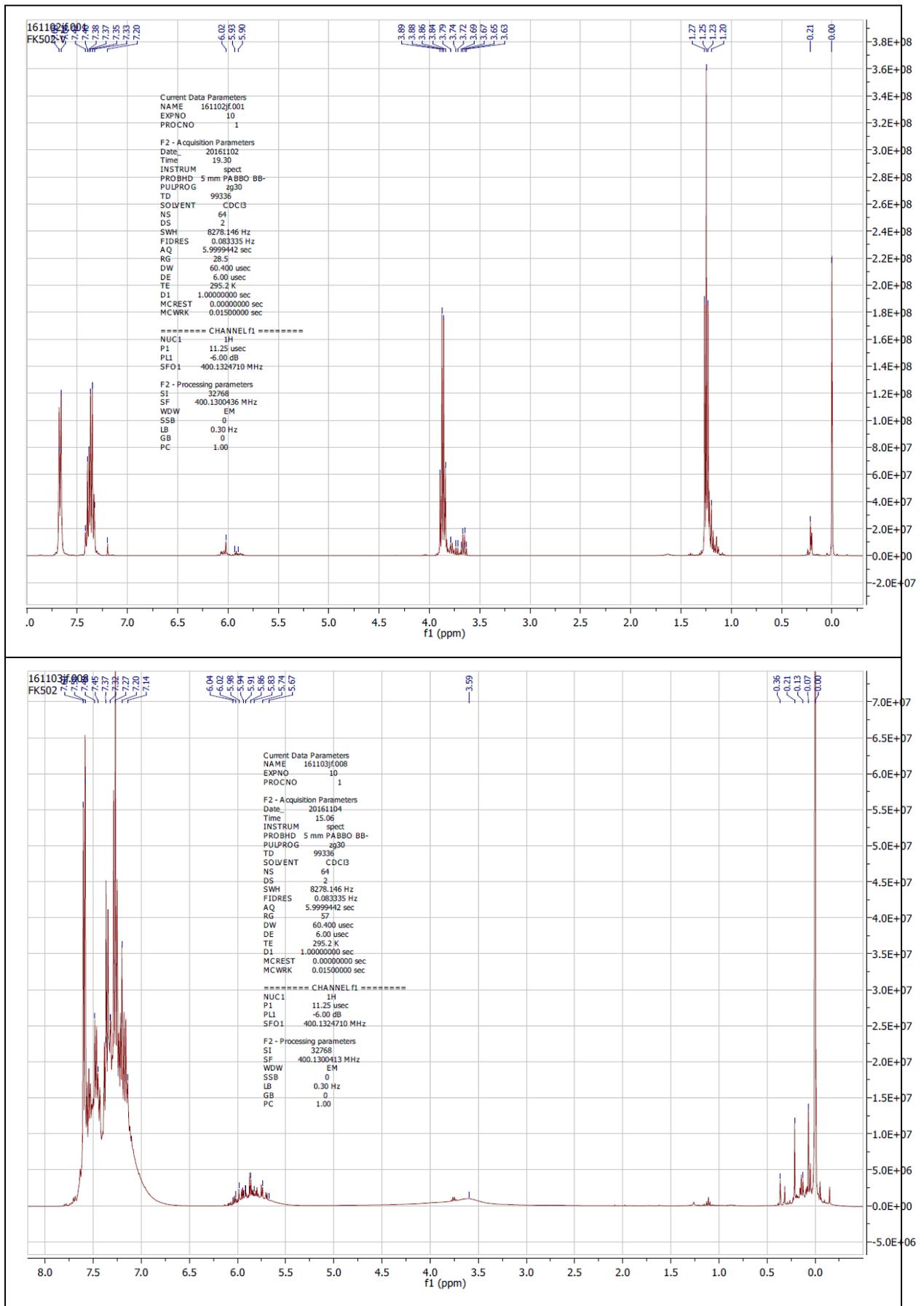


Abb. 22 ¹³C-NMR-Spektrum des Glas-ORMOCER[®]s FK502 vor (oben) und nach (unten) abgeschlossener Kondensationsreaktion.

Das letztendliche Konsolidierungsmaterial, das sogenannte Email-ORMOCER®, setzt sich zusammen aus einer Mischung des Bronze-ORMOCER®s mit dem Härter DIAMO (OR-B) und einer Lösung des Glas-ORMOCER®s mit Paraloid™ B72 in einem entsprechenden Lösungsmittel (OR-G) wie in Abbildung 03 dargestellt.

Fazit:

Die Synthesen sowohl des Bronze-ORMOCER®s als auch des Glas-ORMOCER®s erfolgten qualitätsgesichert und sind eindeutig reproduzierbar. Die Anpassung der Reaktionsführung bei Hochskalierung des Glas-ORMOCER®s erfolgte ebenfalls. So ist es jetzt möglich, größere Mengen (Labormaßstab) der einzelnen Email-ORMOCER®-Bestandteile und somit auch des Konsolidierungsmaterials bereitzustellen.

4.2.2 Einfluss und Wahl des Lösungsmittels

Bei der Herstellung des Email-ORMOCER®s spielen nicht nur die chemischen Zusammensetzungen von Bronze- und Glas-ORMOCER® eine wichtige Rolle, sondern auch weitere Einflussfaktoren, wie beispielsweise die Reaktion mit dem Härter DIAMO und die Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel. Um den Einfluss des Lösungsmittels und des Härters auf das Konsolidierungsmaterial zu prüfen, wurden fünf verschiedene Lösungsmittel getestet. Es wurde jeweils ein Ansatz des Email-ORMOCER®s ohne Härter und mit Härter gemischt und im Rollrandglas, bei 60 °C, über mehrere Tage getrocknet. Die optische Auswertung zeigte eine starke Abhängigkeit der Neigung zur Gelbfärbung und Trübung von dem verwendeten Lösungsmittel (Tabelle 04).

Tabelle 04: Einfluss von Lösungsmittel und Härter auf das Email-ORMOCER®.

Lösungsmittel	Optische Bewertung ohne Härter	Optische Bewertung mit Härter	Bild (links: ohne Härter rechts: mit Härter)
Butylacetat	Gelbfärbung: nein Trübung: leicht	Gelbfärbung: leicht Trübung: nein	
Essigsäure-ethylester	Gelbfärbung: nein Trübung: leicht	Gelbfärbung: nein Trübung: stark	
Methylethylketon	Gelbfärbung: nein Trübung: leicht	Gelbfärbung: stark Trübung: stark	
1-Methoxy-2-propanol	Gelbfärbung: nein Trübung: leicht	Gelbfärbung: nein Trübung: nein	

<p>2- Butoxyethanol</p>	<p>Gelbfärbung: nein Trübung: nein</p>	<p>Gelbfärbung: leicht Trübung: nein</p>	
-----------------------------	--	--	---

Es stellte sich heraus, dass das jahrelang von den Restauratoren bevorzugte Lösungsmittel Methylethylketon (MEK) erheblich zur Trübung und Gelbfärbung des Email-ORMOCER®s beitragen kann, während die alternative Verwendung des Lösungsmittels 1-Methoxy-2-propanol ein farbloses, klares Konsolidierungsmaterial ergab.

Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass das MEK als Lösungsmittel definitiv ungeeignet ist, da es reaktiv ist und mit dem Email-ORMOCER®, bzw. dessen Bestandteilen, reagieren kann. Es ist weiterhin bekannt, dass MEK Kondensationsreaktionen eingeht und sich im basischen Medium gelb gefärbte Ketone bilden können⁸. Das entsprechende Reaktionsschema ist in Abbildung 23 dargestellt.

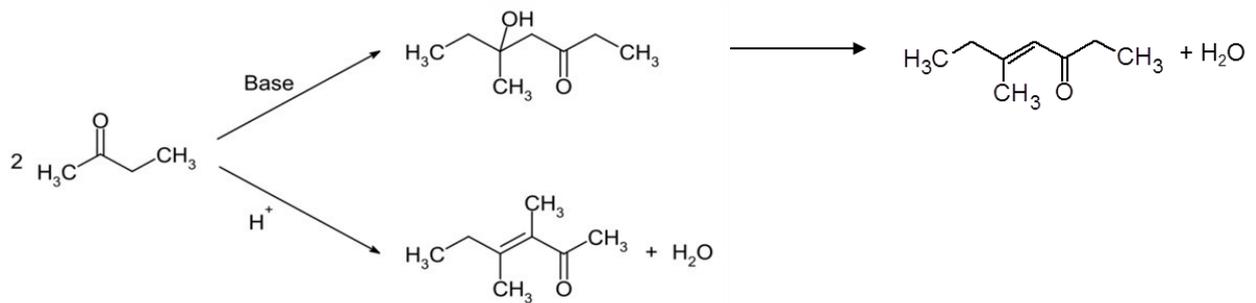
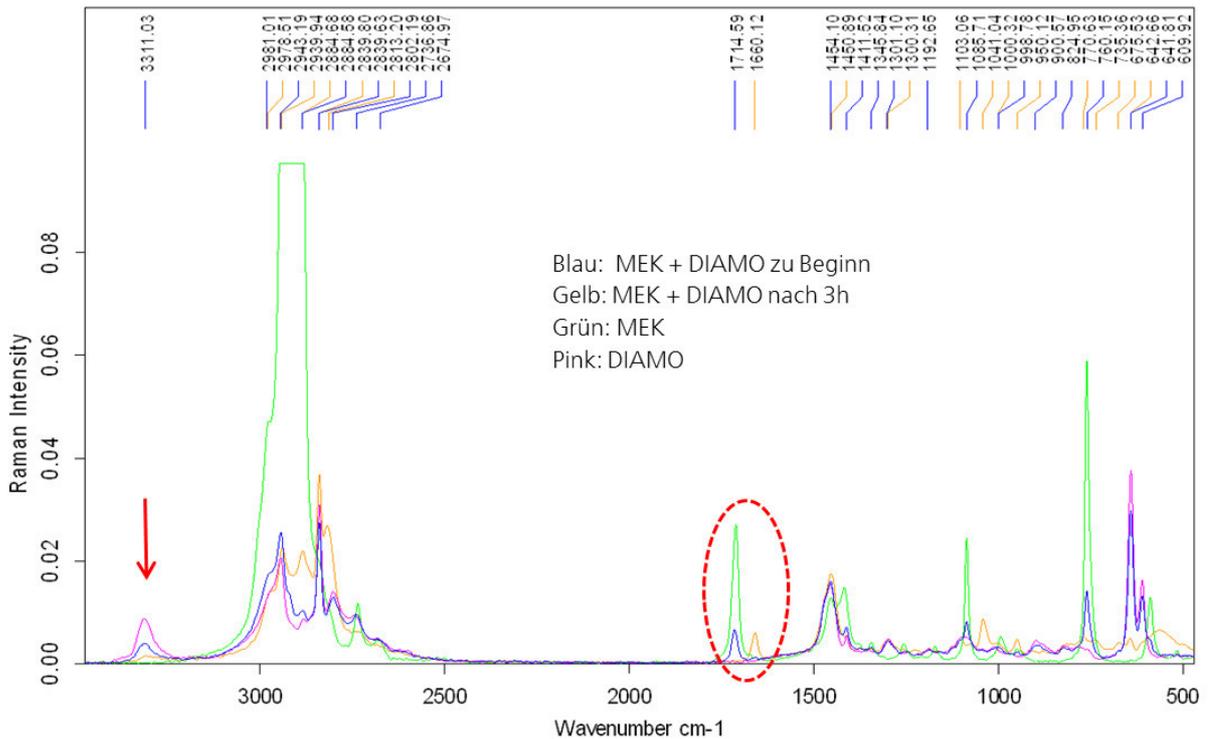


Abb. 23 Säuren- und Basen-katalysierte Kondensationsreaktionen von Methylethylketon.

Bei einem äquimolaren Reaktionsgemisch aus MEK und dem Härter DIAMO konnte spektroskopisch eindeutig die Bildung einer Imin-Gruppe nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass der zur vollständigen Vernetzung benötigte Härter mit dem Lösungsmittel zu einem Nebenprodukt reagiert. Im Raman-Spektrum in Abbildung 24 erkennt man eine Abnahme der N-H-Valenzschwingung der primären Aminogruppe bei 3311 cm^{-1} und der C=O-Valenzschwingung des Ketons bei 1714 cm^{-1} , bei gleichzeitiger Ausbildung einer neuen Bande bei 1660 cm^{-1} , die eindeutig der C=N-Valenzschwingung eines Imins zuzuordnen ist.

⁸ ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Vol.6, 2012.



C:\User\Raman\ritz\Kulturerbe\FK519\FK519-0_DIAMO+MEK (1zu1Mol)_08.03.17	FK519-0_DIAMO+MEK (1zu1Mol)_08.03.17	Klar, flüssig,	08.03.2017
C:\User\Raman\ritz\Kulturerbe\Edukte\N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane_97%_ABCR)_07.03.17	N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltri	07.03.2017	
C:\User\Raman\ritz\Kulturerbe\Edukte\MEK=2-Butanone.0	MEK=2-Butanone	flüssig, farblos, klar	17.02.2016
C:\User\Raman\ritz\Kulturerbe\FK519\FK519-2_DIAMO+MEK_(1zu1Mol)_nach ca.3h_08.03.17	FK519-2_DIAMO+MEK_(1zu1Mol)_nach ca.3h_08		08.03.2017

Abb. 24 Ramanspektrum zur Reaktion von MEK mit dem Härter DIAMO.

Die nachfolgende Reaktionsgleichung in Abbildung 25 zeigt die Reaktion des primären Amins mit der Keto-Gruppe des Lösungsmittels.

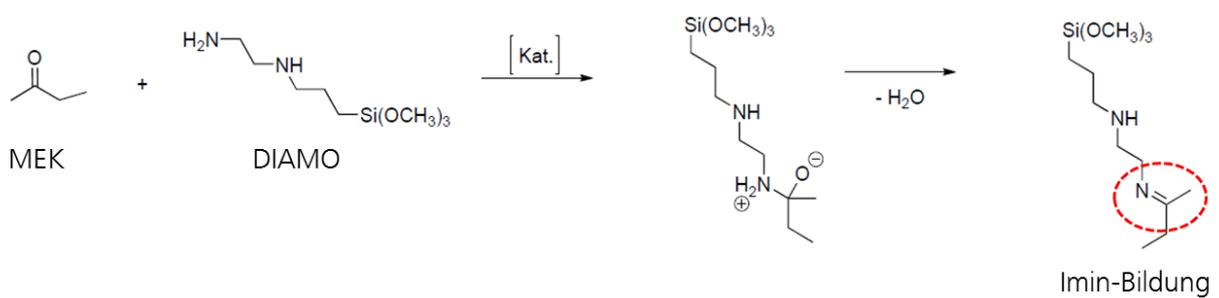
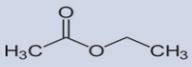
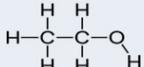
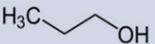
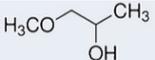


Abb. 25 Imin-Bildung bei der Reaktion von Methylethylketon mit dem Härter DIAMO.

In Zusammenarbeit mit der Restaurierungswerkstatt des Grünen Gewölbes wurde festgestellt, dass ein Verzicht auf das Lösemittel Methylethylketon zwar die beobachteten Gelbfärbungen vermeiden hilft, dass aber bei Verdünnungsversuchen und bestimmten Trocknungsexperimenten häufiger Trübungen auftraten. Daher wurde nach Lösemittelkombinationen gesucht, die einerseits die beiden Hauptkomponenten (ORMOCER® G und ORMOCER® B) sehr gut lösen, andererseits aber auch relativ niederviskos sind und rasch verdunsten, um die Verarbeitbarkeit des Materials nicht zu beeinträchtigen. Weiterhin war die toxikologische Unbedenklichkeit ein wichtiges Auswahlkriterium (Tabelle 05).

Tabelle 05: Eigenschaften der ausgewählten und bevorzugt einzusetzenden Lösemittel.

Lösemittel	Sdp. [°C]	Visk. [mPas]	Verd. Zahl (Diethylether = 1)	MAK (AGW) [mg /m ³]	Formel
Essigsäureethylester	77	0,45	2,9	750 200 [ml/m ³]	
Ethanol	78	1,2	8,3	500 960 [ml/m ³]	
n-Propanol	97	2,2	16	500 200 [ml/m ³]	
1-Methoxy-2-propanol	120	1,93	25	370 100 [ml/m ³]	

Es stellte sich heraus, dass Kombinationen von Essigester und Alkoholen (Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, 1-Methoxy-2-propanol, Butoxyethanol) am besten geeignet waren, das Zielprofil zu erreichen. Die gewählte Lösemittelzusammensetzung von ca. 10 Teilen Essigester und ca. 4 Teilen Alkohol wurde zunächst konstant gehalten.⁹ Anfänglich wurden häufig Trübungen der aus den Email-ORMOCER®-Ansätzen hergestellten Formkörper beobachtet. Als Ursache wurde ein Eintrag von Feuchtigkeit identifiziert, der durch die Verdunstungskälte bei allzu rascher Verdunstung der Leichtsiederkomponente (Essigester) verursacht wurde. Bei der Verarbeitung unter trockenen Bedingungen (Exsikkator) traten keine Trübungen mehr auf; die Proben waren durchweg farblos und vollkommen transparent. Voraussetzung für die Verarbeitung des Konsolidierungsmaterials ist also eine sorgfältige Kontrolle der relativen Luftfeuchte; diese darf 50 % nicht übersteigen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Simualtionstests an korrosionsempfindlichen Glas- und Emailproben ergeben haben, dass eine Senkung der relativen Luftfeuchtigkeit von 50% auf 45% einen deutlichen Beitrag zum langfristigen Erhalt gefährdeter Emailkunstwerke liefern sollte.¹⁰ Diese Empfehlung konnte anhand der Evaluierung des Erhaltungszustands der seit 2004 im Neuen Grünen Gewölbe unter optimierten Ausstellungsbedingungen ausgestellten Emailkunstwerke eindeutig verifiziert werden.¹¹

Lediglich die Verdunstungsrate der neuen Lösemittelkombination weicht naturgemäß vom früheren Gemisch mit Methylethylketon ab. Durch weitere Variationen und entsprechende Wahl der Alkohole konnten jedoch die früher erzielten Verarbeitungszeiten weitgehend reproduziert und an die jeweilige Restaurierungsaufgabe angepasst werden.

⁹ Zur Infiltrationsgfestigung und Beschichtung von Modell-Emails sind verschiedene Lösungsmittelvarianten zum Einsatz gekommen, siehe in diesem Bericht Kapitel 4.3 Prüfung der Materialeigenschaften.

¹⁰ Dieses Ergebnis zeichnete sich bereits während der Laufzeit der o.g. DBU-Projekte eindeutig ab: zum Beispiel TORGE (2000).

¹¹ Vgl. hierzu KLEIN (2017) und KLEIN (2018).

Für den Fall, dass zukünftig bei bestimmten Anwendungen keine Kontrolle der Luftfeuchtigkeit möglich sein sollte, werden nach dem Ablauf des Projektes auch noch Experimente mit variiertem Mengenverhältnis der beiden Komponenten durchgeführt bzw. die aktuell noch zur Untersuchung im Grünen Gewölbe anstehenden Lösemittelgemische auf ihre Feuchteempfindlichkeit hin getestet. Abweichend von der Infiltrationsklebung feiner Spaltsysteme in geschädigte Emails erfordert der Einsatz des Email-ORMOCER®s als Ergänzungsmaterial für zum Beispiel Bergkristallobjekte¹² andere, angepasste Lösemittelkombinationen.

4.2.3 Modifikation der ursprünglichen Materialsynthese (Stufe 2)

Nachdem die Synthesen sowohl des Bronze-ORMOCER®s als auch des Glas-ORMOCER®s qualitätsgesichert und eindeutig reproduzierbar wieder erfolgen konnten, wurde die Modifikation der Synthese durchgeführt, mit dem Ziel der Reduzierung der Zahl der Syntheseschritte. Eine weitere wichtige Modifikation bestand im Ersatz der bislang eingesetzten Chlorsilane durch Methoxysilane als Edukte für die Herstellung des Glas-ORMOCER®s. Die unten stehende Abbildung 26 fasst die bisher zur ORMOCER®-Synthese verwendeten Ausgangsstoffe zusammen.

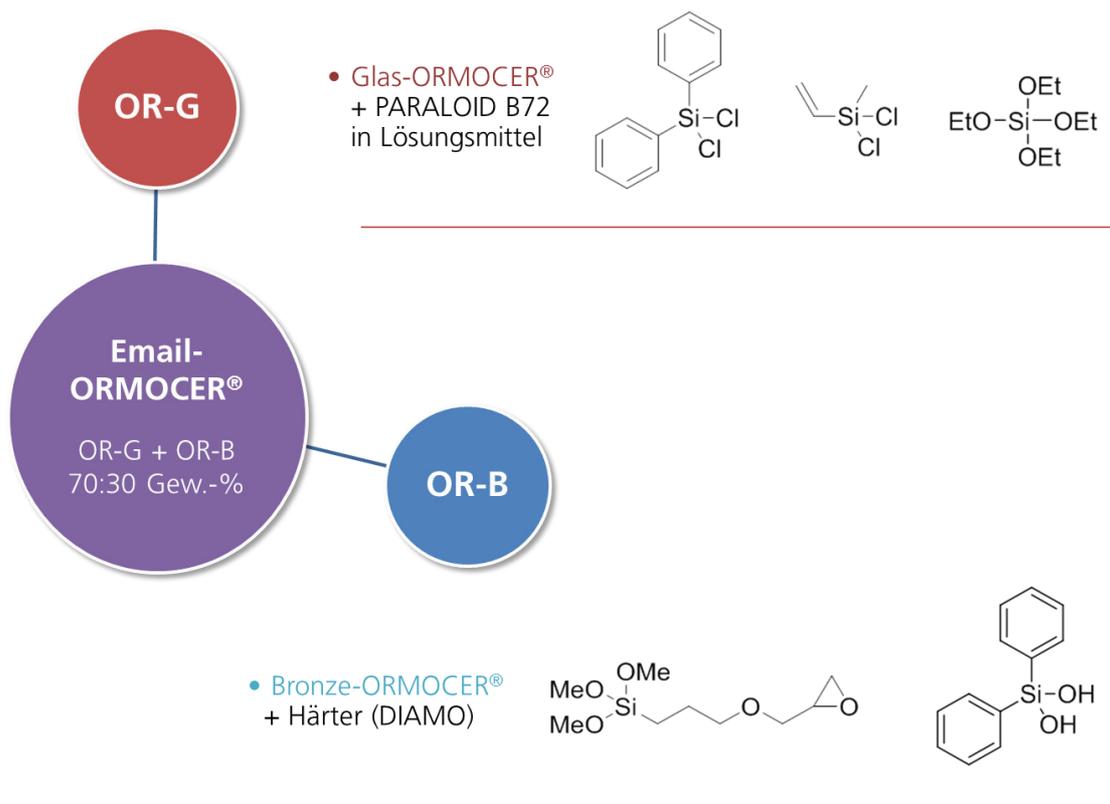


Abb. 26 Übersicht über die bisher verwendeten Ausgangsstoffe zur Synthese des Email-ORMOCER®s.

¹² Ein frei schwebendes Fragment der Bekrönungsfigur aus Bergkristall des Pratschpokals (Inv.-Nr. V 10, Grünes Gewölbe Dresden) wurde mit der ORMOCER®-Variante FK 608 (Cl) eingesetzt, wobei gleichzeitig die Fehlstellen verfüllt bzw. ergänzt werden mussten. Die Trocknungszeit des vergleichsweise körperhaften Auftrages dauerte mehrere Wochen. Erstmals ist versuchshalber dispergiertes Aerosil HK 125 zugefügt worden.

4.2.3.1 Bronze-ORMOCER®

Als Edukte für die Synthese des Bronze-ORMOCER®s dienten Diphenylsilandiol und 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GPTMS). Ersteres war in der Vergangenheit nicht immer in ausreichender Qualität im Handel verfügbar und musste daher in einem vorgeschalteten Syntheseschritt durch Hydrolyse von Diphenyldimethoxysilan hergestellt werden. Da im Zuge der ORMOCER®-Synthese ebenfalls eine Hydrolyse durchgeführt wird, lag es nahe, hier gleich zu Beginn von einem Gemisch aus Diphenyldimethoxysilan und GPTMS auszugehen.

Tatsächlich wird bei dieser Verfahrensweise intermediär Diphenylsilandiol gebildet, welches anschließend weiter reagiert. Das Endprodukt ähnelt gemäß FTIR-, Raman- und NMR-Spektren sehr den nach der bisherigen Syntheseroute hergestellten Bronze-ORMOCER®en; Unterschiede sind lediglich gradueller Natur (Hydrolyse-/Kondensationsgrad). Durch weitere Optimierung der Reaktionsführung (Menge des eingesetzten Wassers, Reaktionszeit etc.) ist eine vollständige Übereinstimmung des nach der neuen Verfahrensweise hergestellten mit dem bisherigen Produkt zu erwarten.

Ein nach dieser neuen Methode hergestelltes Bronze-ORMOCER® wurde unter Verwendung eines nach der bisherigen Methode mit Chlorsilanen hergestellten Glas-ORMOCER®s, mit DIAMO als Härter und Essigester/1-Methoxy-2-propanol (2:1) als Lösemittel zu einem Email-ORMOCER® verarbeitet. Der durch einfaches Eintrocknen im Rollrandglas bei 60 °C erhaltene Formkörper zeigt weder Gelbfärbung noch Trübung (Abbildung 27) und beweist damit, dass mit der neuen Synthesevorschrift und veränderter Lösemittelkombination ein farbloses Konsolidierungsmaterial erhältlich ist.



Abb. 27 Email-ORMOCER®-Formkörper, hergestellt unter Verwendung eines nach neuer Methode hergestellten Bronze-ORMOCER®s.

Qualitätskontrolle

Die NMR-Spektroskopie hat sich als sehr empfindliche Methode erwiesen, den Reaktionsfortschritt bei der Synthese sowie die Zusammensetzung der Produkte zu bestimmen. Der besondere Wert liegt hier in einer gegenüber der Schwingungsspektroskopie erweiterten Vergleichbarkeit der nach der neuen bzw. bisherigen Methode dargestellten ORMOCER®e. In Tabelle 06 sind die bisherigen Reaktionsbedingungen den derzeit aktuellen (Stand November 2017) gegenübergestellt; Abbildung 28 zeigt beispielhaft ein ¹H-NMR-Spektrum:

Tabelle 06: Bisherige und derzeit aktuelle Reaktionsbedingungen für das Bronze-ORMOCER®.

bisherige Reaktionsbedingungen (FK534)	aktuelle Reaktionsbedingungen (JC-B04)
Diphenylsilandiol vorher hergestellt, mit GPTMS gemischt & hydrolysiert	Diphenyldimethoxysilan mit GPTMS co-hydrolysiert
$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,83 (= \frac{3}{3} - \frac{1}{6})$ bez. auf hydrolysierbare/kondensierbare Gruppen	$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 (= \frac{1}{2})$ bez. auf hydrolysierbare Gruppen
kein Katalysator	kein Katalysator

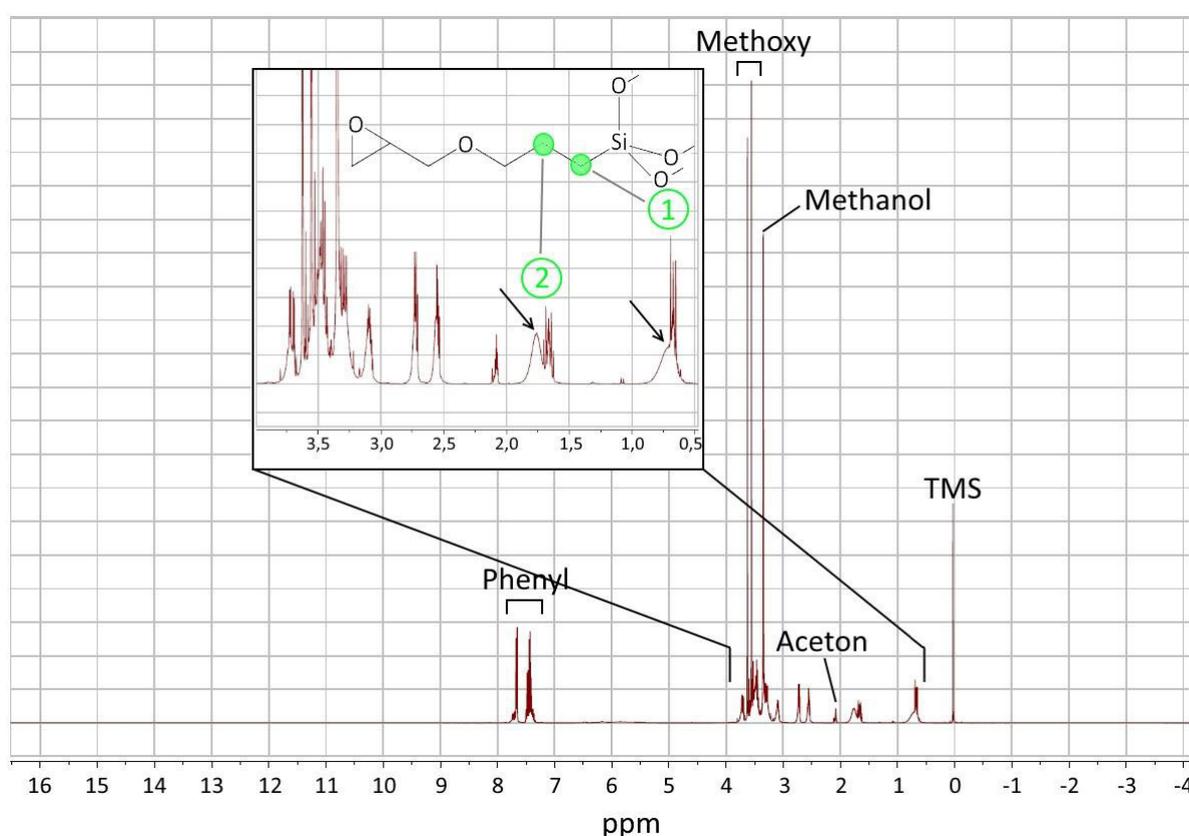


Abb. 28 ¹H-NMR-Spektrum eines nach der aktuellen Methode hergestellten Bronze-ORMOCER®.

Der Fortschritt der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen lässt sich anhand der Intensität der Signale der noch an Si gebundenen Methoxygruppen (um 3,5 ppm) sowie vor allem an der Breite der Signale der in 1. und 2. Koordinationssphäre an das Si-Atom von GPTMS gebundenen CH₂-Protonen verfolgen (mit „1“ bzw. „2“ beschriftet). Scharfe, gut aufgelöste Multipletts stammen hierbei von noch nicht abreagierten GPTMS-Molekülen, während die Signale für kondensierte GPTMS-Moleküle breit und nicht weiter aufgelöst erscheinen (Pfeile).

Eine Quantifizierung ist über eine Bestimmung der jeweiligen Peakflächen im Prinzip möglich, jedoch wegen der Überlappung der Signale schwierig. Aufgrund der erkennbar deutlich größeren Fläche (die Signalhöhe ist nicht entscheidend!) der breiten gegenüber denen der scharfen Signale dürfte die Kondensation jedoch weitgehend vollständig abgelaufen sein.

4.2.3.2 Glas-ORMOCER®

Zur Synthese des Glas-ORMOCER®s sind bisher Chlorsilane (Diphenyldichlorsilan und Methylvinyl-dichlorsilan) eingesetzt worden. Diese lassen sich aufgrund ihrer großen Hydrolyseempfindlichkeit sowie der Freisetzung von HCl-Gas bei der Hydrolyse oder Alkoholyse nicht leicht handhaben. Sie wurden daher durch die entsprechenden Methoxysilane ersetzt. Da sich das Reaktionsverhalten der Silane beim Übergang von stark elektronegativen Chlorsubstituenten zu Alkoxy-Gruppen jedoch drastisch verändert, war eine einfache Übertragung der Reaktionsführung nicht möglich. Hierfür benötigte es eine ganzheitliche Umstellung der Synthesebedingungen, die spektroskopisch exakt verfolgt werden musste. Darüber hinaus wurde zur Vermeidung einer zusätzlichen Komplexität der ablaufenden Reaktionen durch Austausch zwischen verschiedenartigen Alkoxy-Gruppen, Tetraethoxysilan (TEOS) durch Tetramethoxysilan (TMOS) ersetzt und als Lösemittel Methanol anstelle von Ethanol verwendet.

Ebenso wie beim Bronze-ORMOCER® erwies sich das Endprodukt als den nach der bisherigen Syntheseroute hergestellten Glas-ORMOCER®en sehr ähnlich, bis auf kleinere Unterschiede im Hydrolyse-/Kondensationsgrad (vgl. Abbildung 29).

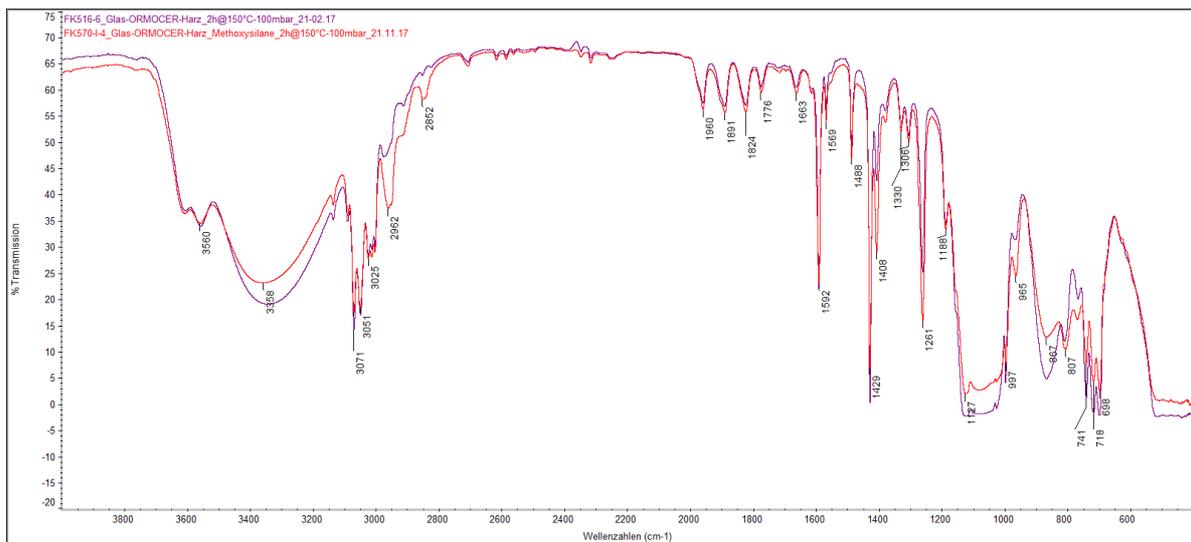


Abb. 29 Vergleich der FTIR-Spektren des aus Methoxysilanen (rote Kurve) und Chlorsilanen (blaue Kurve) hergestellten Glas-ORMOCER®s.

Die weitere Optimierung gelang durch die Anpassung der zur Hydrolyse eingesetzten Wassermenge; die Erfolgskontrolle erfolgte mit Hilfe von FTIR-Spektren. Wie die Abbildung 30 zeigt, ist der Hydrolysegrad bei vollstöchiometrischem Einsatz von Wasser praktisch identisch mit demjenigen, der nach der bisherigen Syntheseroute erzielt wurde. Zu beachten ist darüber hinaus, dass auch die assoziierten und nicht assoziierten OH-Gruppen in genau dem Maße ausgebildet werden, wie es nach der bisherigen Syntheseroute der Fall war.

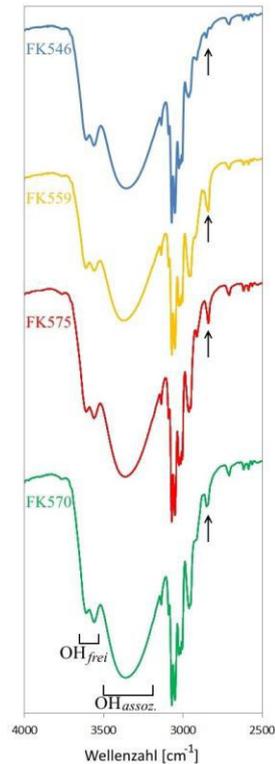


Abb. 30 Vergleich der FTIR-Spektren des nach der bisherigen Syntheseroute hergestellten Glas-ORMOCER[®]s (blaue Kurve) mit aus Methoxysilanen hergestellten Glas-ORMOCER[®]en mit halbstöchiometrischem (gelbe Kurve), ³/₄-stöchiometrischem (rote Kurve) bzw. vollstöchiometrischem Einsatz von Wasser zur Hydrolyse (grüne Kurve). Die für Methoxygruppen charakteristische Bande (C-H-Valenzschwingung in Si-O-CH₃) ist mit einem Pfeil markiert.

Trotz Austausch der Chlor- gegen Methoxysilane ist die Synthese des Glas-ORMOCER[®]s noch nicht vollkommen chlorfrei, da als Katalysator für die Hydrolyse und Kondensation – wenn auch in hoher Verdünnung – Salzsäure eingesetzt wird. Als Alternative wurde daher eine basische Katalyse mit Bariumhydroxid versucht. Abbildung 31 zeigt das FTIR-Spektrum des Produktes im Vergleich zu demjenigen eines nach der bisherigen Syntheseroute hergestellten Glas-ORMOCER[®]s.

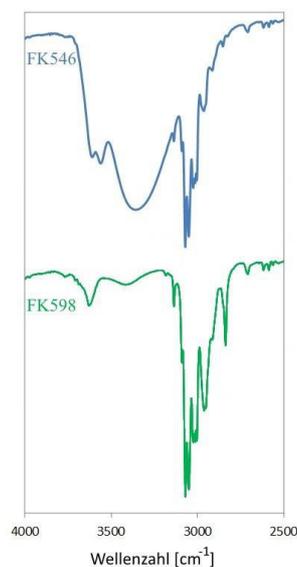


Abb. 31 Vergleich der FTIR-Spektren des nach der bisherigen Syntheseroute und eines mit basischer Katalyse (Bariumhydroxid) hergestellten Glas-ORMOCER[®]s.

Die Spektren zeigen, dass sich durch basische Hydrolyse eine völlig andere Struktur im Bereich der assoziierten/nicht assoziierten OH-Gruppen ausgebildet hat; zudem ist der Hydrolysegrad wesentlich geringer als erhofft. Diese Syntheseroute wurde daher nicht weiter verfolgt. Sie zeigt jedoch deutlich, wie sehr die Struktur des ORMOCER®s von den gewählten Syntheseparametern abhängt.

Damit wurde gezeigt, dass die Synthese- und Reaktionsprozesse in ausgezeichneter Weise mittels spektroskopischer Methoden aufgeklärt und verstanden werden können, sodass auf diesem Weg eine qualitätsgesicherte und reproduzierbare Synthese möglich ist. Hierfür wurde die FTIR-Spektroskopie mit Raman- und NMR-Spektroskopie ergänzt.

Abschließend wurden noch weitere Ansätze zur Hochskalierung der neuen Materialsynthese im Litermaßstab durchgeführt (0,5-5 l), die ebenfalls spektroskopisch untersucht und mit kleineren Laboransätzen verglichen wurden. Wie Abbildung 32 zeigt, können auch hier praktisch identische FTIR- und Raman-Spektren erhalten werden.

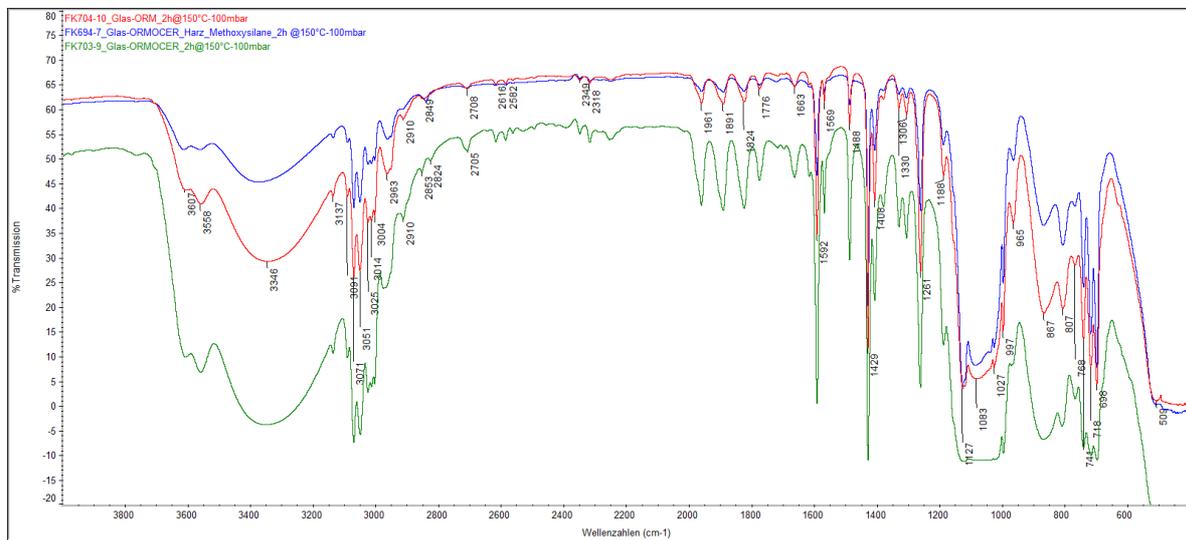


Abb. 32 Vergleich der FTIR-Spektren unterschiedlich großer Laboransätze des Glas-ORMOCER@s aus Methoxysilanen (blaue und rote Kurve) mit Glas-ORMOCER@s aus Chlorsilanen (0,5 l).

4.3 Prüfung der Materialeigenschaften an Modellproben

Die Qualität des neu synthetisierten Email-ORMOCER®s wurde bezüglich der Applikationseigenschaften und seiner Beständigkeit an Modell-Emails geprüft. Für eine optimale Vergleichbarkeit orientierte sich die experimentelle Vorgehensweise an den Untersuchungen während der Materialentwicklung in früheren DBU-Projekten (1994-1999), für die zwei unterschiedliche Emailtypen verwendet wurden.¹³

Am Fraunhofer ISC wurden die beiden Modell-Emails (GM2 und DS8) erschmolzen, entsprechend den Anforderungen flach ausgegossen und dem Kooperationspartner des Grünen Gewölbes übergeben. Als Metallträger diente, wiederum repräsentativ für die Originale, eine Goldlegierung mit der Zusammensetzung Au750/Ag200/Cu50. Für die Herstellung der Goldemails konnte die Goldschmiedin gewonnen werden, die diese Aufgabe bereits in den früheren Projekten übernommen hatte.

4.3.1 Vorgehensweise

Modell-Emailherstellung (Emailfraktion 150-250 µm, Brand bei ca. 920 °C, 2-3 Min.) → Beschichtung → Klimaschrankbewitterung der Hälfte der Proben (4 Wochen, 23 °C, 55 % relative Luftfeuchte, 5 mg/m³ Essigsäure) → Gitterschnittprüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 2409 → lichtmikroskopische Auswertung (vor und nach der Bewitterung/Gitterschnitt; Probe gesamt und Details 16-fach bis 25-fach) und schriftliche Dokumentation der zu beobachtenden Applikationseigenschaften

Die neu hergestellten Goldemails sind als plane Probekörper sowie als Faltenwurf ausgeführt und jeweils transparent blau (Bezeichnung DS8) bzw. grün (Bezeichnung GM2) emailliert worden. Beide Emailtypen sind sehr korrosionsempfindlich. Während das blaue Email vergleichsweise eine noch unbeständigere Zusammensetzung aufweist, zeichnet sich das grüne Email durch eine höhere Sprödigkeit und Rissanfälligkeit aus.¹⁴ Plane Goldproben ohne Emaillierung dienten zusätzlich der Bewertung, inwieweit die Materialien Paraloid™ B72 sowie Email-ORMOCER® (Neusynthese Stufe 1 und Stufe 2) zur Beschichtung des Metallträgers geeignet sind. Die Applikation erfolgte durch Mitarbeiter des Grünen Gewölbes und orientierte sich am Vorgehen von 1999, wobei jeweils 0,033 g der entsprechenden 14 %igen Lösung auf alle Planproben aufgetropft und in Vorbereitung des Gitterschnitts möglichst ebenmäßig verteilt wurden. Um das Fließverhalten bei der Beschichtung positiv zu beeinflussen, mussten die verwendeten Lösungsmittel zum Teil extra für diese spezielle Anwendung variiert werden. Die praxisrelevante Anwendung für die Sicherung von korrosions- und rissgeschädigten Emailobjekten erfolgt allerdings nicht flächig, sondern hauptsächlich als Infiltrationsfestigung. Für den Eignungstest wurden hier die Faltenwürfe eingesetzt, bei denen unmittelbar nach dem Brand durch Temperaturschock Risse in der Emaillierung erzeugt wurden. Das Festigungsmittel wurde dann per Pinselapplikation in die Risse infiltriert. Eine Bewertung des Festigungserfolgs konnte in diesen Fällen nur lichtmikroskopisch vorgenommen werden.

Die mechanischen Eigenschaften (Haftfestigkeiten) der applizierten Konservierungsmaterialien wurden auf den künstlich bewitterten sowie den bei Raumbedingungen gelagerten Modell-Emails mittels Gitterschnittprüfung und anschließendem Tapetest bewertet. Hierfür sind nur die

¹³ Die Zusammensetzungen der Modell-Emails orientieren sich an den historischen Emaillierungen im Grünen Gewölbe. Details finden sich unter anderem in PILZ (1997).

¹⁴ Die unterschiedlichen Emailleigenschaften sind detailliert beschrieben von WAGNER (2005).

planen Probekörper verwendet worden. Die Bewertung erfolgte durch die Klassifizierung der Schnittkanten in der Beschichtung und einem möglichen Materialverlust der Beschichtung nach dem Tapetest. Dies liefert Informationen zur Sprödigkeit und dem Haftungsverhalten der Beschichtungsmaterialien auf den unterschiedlichen Materialoberflächen (grünes und blaues Email, Gold, bewittert, unbewittert).

4.3.2 Testserie 2017

Eingesetzte Konservierungsmaterialien

- Paraloid™ B72
- Email-ORMOCER® (Synthesestufe 1, Chlorsilanbasis) "FK540":
beide 14 % in Essigsäureethylester/1-Methoxy-2-propanol 10:3,9

Bei der Gitterschnittprüfung wie auch beim Tapetest zeigte das Email-ORMOCER® in allen Fällen deutlich bessere Ergebnisse als der Auftrag mit Paraloid® B72 (Tabelle 07). Diese Ergebnisse gelten für alle Proben, unabhängig von einem Bewitterungsschritt und vom Untergrund (Gold, Emaillierung).

Auf den beiden Modell-Emails (blau, grün) zeigten die Beschichtungen ein leicht unterschiedliches Verhalten. Die Beschichtungseigenschaften waren auf dem blauen Email grundsätzlich etwas schlechter als auf dem grünen. Als Ursache hierfür wird die korrosionsempfindlichere Zusammensetzung des blauen Emails gegenüber dem grünen Email gesehen. Nach der Emaillierung sind die Proben bis zur Beschichtung etwa 1 Monat unter Raumbedingungen (50 % r.F., 20 °C) gelagert worden. In diesem Zeitraum bildete das blaue Email bereits erste Korrosionserscheinungen aus (feine Tröpfchen), wie sie auch an historischen Objekten vorzufinden sind. Es ist davon auszugehen, dass dies zu einer verminderten Anbindung zwischen Beschichtung und Oberfläche geführt hat.

Die Resultate der Gitterschnitte an den verschiedenen Proben wurde zudem am Grünen Gewölbe fotodokumentiert.

Tabelle 07: Ergebnisse der Gitterschnittprüfungen an beschichteten Probekörpern mit und ohne künstliche Bewitterung der ersten Testserie in 2017.¹⁵

Ifd. Nr.	Email	Probenform	Beschichtung	Bewitterung ⁴ Wo. 23°C, 55% r.F., 5mg/m ³ Essigsäure	Probennummer	Gitterschnitt	Tape-Test
Probenreihe XII:							
1	ohne	plan	Paraloid™ B72	keine	XII 1 (Au)	1	5
2	ohne	plan	Paraloid™ B72	keine	XII 2 (Au)	0	4
3	ohne	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	keine	XII 3 (Au)	0	0
4	ohne	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	keine	XII 4 (Au)	0	1
Probenreihe XIII:							
1	grün	plan	Paraloid™ B72	keine	XIII GM2-1	2	5
2	grün	plan	Paraloid™ B72	keine	XIII GM2-2	2	5
3	grün	plan	Paraloid™ B72	ja	XIII GM2-3	5	5
4	grün	plan	Paraloid™ B72	ja	XIII GM2-4	3	4
5	grün	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	keine	XIII GM2-5	0	0
6	grün	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	keine	XIII GM2-6	0	0
7	grün	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	ja	XIII GM2-7	0	1
8	grün	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	ja	XIII GM2-8	0	0
1	blau	plan	Paraloid™ B72	keine	XIII DS8-1	4	5
2	blau	plan	Paraloid™ B72	keine	XIII DS8-2	4	5
3	blau	plan	Paraloid™ B72	ja	XIII DS8-3	5	5
4	blau	plan	Paraloid™ B72	ja	XIII DS8-4	3	5
5	blau	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	keine	XIII DS8-5	0	0
6	blau	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	keine	XIII DS8-6	1	2
7	blau	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	ja	XIII DS8-7	1	1
8	blau	plan	Email-ORMOCER® (Cl.)	ja	XIII DS8-8	0	1

4.3.3 Testserie 2019

Die Modell-Emails der vorangegangenen Probenserie aus 2017 wurden erhalten. Aus restlichen Beständen der erschmolzenen Emailgläser und aus neu legiertem Gold wurde eine weitere Serie gefertigt. Die Proben der ersten Serie stehen demzufolge auch künftig für Vergleichszwecke und Nachuntersuchungen zur Verfügung.

Wie bereits unter Kapitel 4.2.2 erläutert, stellte sich die Ermittlung eines Lösemittelsystems, das zugleich den Anforderungen des Anwenders gerecht wird, als nicht triviale Aufgabe heraus. In einer Serie von Vorauswahltests erwies sich die Kombination von Essigsäureethylester und Isopropanol (1:1) als besonders aussichtsreich. Einerseits ließ sich damit der Anteil des Niedrigsieders etwas reduzieren und andererseits die Verdunstungsgeschwindigkeit der etwas schwerer flüchtigen Lösemittelkomponente (Alkohol) erhöhen. Mit diesen veränderten Parametern sollte den Anforderungen einer Infiltrationsklebung (u.a. gutes Eindringvermögen, schnelle Durchtrocknung), im Gegensatz zu einer Oberflächenbeschichtung, in besonderem Maße Rechnung getragen werden.

Während sich bei den Modellproben die Rissfestigung an den Faltenwürfen (Infiltration per Pinselapplikation) als problemlos erwies, ergaben sich bei der Beschichtung der Planproben mit dem wesentlich schneller ablüftenden Lösemittelsystem deutliche Schwierigkeiten (Kantenflucht,

¹⁵ Nomenklatur: Gitterschnitt und Tape-Test => „0“ aufsteigend bis „5“ bedeutet zunehmende Schädigung an den Schnittträgern analog der Definition nach EN ISO 2409, Bewertung der Proben bei maximal 6-facher Vergrößerung.

leicht matte Oberfläche, Bläschenbildung). Um für den Gitterschnitttest die erforderlichen beschichteten Planproben erhalten zu können, wurden folgende Anpassungen vorgenommen:

Eingesetzte Konservierungsmaterialien:

- Paraloid™ B72 (EMA/MA – Acrylharzcopolymer)
14 % in Essigsäureethylester/Isopropanol, 1:2
- Email-ORMOCER® (Synthesestufe 1, Chlorsilanbasis) "FK683":
ca. 14 % in Essigsäureethylester/Isopropanol/Essigsäurebutylester, 7:7:1
- Email-ORMOCER® (Synthesestufe 2, Methoxysilanbasis) "FK685":
ca. 14 % in Essigsäureethylester/Isopropanol/Essigsäurebutylester, 7:7:1

Bei visueller Betrachtung erschienen die Probekörper mit Email-ORMOCER® der Synthesestufe 2 (Methoxysilanbasis) etwas matter als die übrigen Proben mit Paraloid™ B72 sowie dem Email-ORMOCER® der Synthesestufe 1 (Chlorsilanbasis). Die Lösemittelkombination weicht vom oben getesteten Glas-ORMOCER® auf Chlorsilanbasis ab. Vergleichende Betrachtungen sollten hier jedoch zurückhaltend ausfallen, da der Einfluss der aus beschichtungstechnischen Gründen vorgenommenen Anpassungen bei den Lösemitteln nur schwer zu beurteilen ist. Hier sind weitere Untersuchungen und Optimierungen erforderlich.

Tabelle 08: Ergebnisse der Gitterschnittprüfungen an beschichteten Probekörpern mit und ohne künstliche Bewitterung der zweiten Testserie in 2019.¹⁶

lfd. Nr.	Email	Probenform	Beschichtung	Bewitterung ⁴ Wo. 23°C, 55% r.F., 5mg/m ³ Essigsäure	Probennummer	Gitterschnitt	Tesafilm-Test
Probenreihe XV:							
1	ohne	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	keine	XV 1 (Au)	0	0
2	ohne	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	keine	XV 2 (Au)	0	0
3	ohne	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	keine	XV 3 (Au)	0	0
4	ohne	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	keine	XV 4 (Au)	1	1
Probenreihe XVI:							
1	grün	plan	Paraloid™ B72	keine	XVI GM2-1	2	2
2	grün	plan	Paraloid™ B72	ja	XVI GM2-2	0	1
3	grün	plan	Paraloid™ B72	ja	XVI GM2-3	2	2
4	grün	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	keine	XVI GM2-4	0	0
5	grün	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	ja	XVI GM2-5	1	1
6	grün	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	ja	XVI GM2-6	0	0
7	grün	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	keine	XVI GM2-7	0	0
8	grün	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	ja	XVI GM2-8	0	0
9	grün	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	ja	XVI GM2-9	0	0
1	blau	plan	Paraloid™ B72	keine	XVI DS8-1	1	1
2	blau	plan	Paraloid™ B72	ja	XVI DS8-2	2	5
3	blau	plan	Paraloid™ B72	ja	XVI DS8-3	2	5
4	blau	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	keine	XVI DS8-4	0	0
5	blau	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	ja	XVI DS8-5	0	1
6	blau	plan	Email-ORMOCER® FK683 (Cl.)	ja	XVI DS8-6	0	0
7	blau	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	keine	XVI DS8-7	0	0
8	blau	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	ja	XVI DS8-8	1	1
9	blau	plan	Email-ORMOCER® FK685 (Me.)	ja	XVI DS8-9	1	0

¹⁶ Nomenklatur wie für vorhergehende Tabelle 07, Fußnote 13.

Die ermittelten Haftfestigkeitswerte nach dem Gitterschnitt zeigten sich etwas differenzierter als bei der vorhergehenden Serie in 2017, wobei das Email-ORMOCER® wieder insgesamt besser abschnitt als Paraloid™ B72 (vgl. Tabelle 08).

Paraloid™ B72 zeigte im Vergleich zur Serie aus 2017 tendenziell eine bessere Haftung, was auf einen anderen, vermutlich geringeren Korrosionsgrad der Modell-Emails vor der Beschichtung zurückgeführt wird. Die Modell-Emails wurden jetzt im Exsikkator unter 40-45 % rel. Feuchte gelagert, um ein Voranschreiten der Korrosion vor der Beschichtung zu minimieren.

Das Email-ORMOCER® (Synthesestufe 1) zeigte durchweg wiederum sehr gute Ergebnisse mit sehr guter Haftung auf beiden Modell-Emails sowie dem blanken Goldgrund mit und ohne künstliche Bewitterung.

Das Email-ORMOCER® (Synthesestufe 2) zeigte auf den blanken Goldoberflächen sowie dem grünen und blauen Modell-Email ebenfalls sehr gute und deutlich bessere Werte als Paraloid™ B72. Auf den blauen Modellproben mit und ohne Bewitterung sind allerdings zum Teil deutliche Defektbereiche infolge von Emailausbrüchen zu verzeichnen. Bei näherer Betrachtung ist erkennbar, dass alle Ausbrüche im Email exakt entlang der Schneidkanten des Prüfmessers aufgereiht sind. An einigen Stellen ist erkennbar, dass die Metallschneide die Glasoberfläche verletzt hat und dabei ansatzweise oder vollständig das Entstehen muscheligen Glasbruchs provoziert hat. Es sind mehrere Einflussfaktoren zu nennen die einzeln oder in Kombination zu diesen lokalen Beschädigungen geführt haben können: Wellige Emailoberfläche (feuerpoliert), Winkelführung und Druck beim Gitterschnitt.

Die Haftung der Beschichtung auf der Emailoberfläche scheint aber dennoch hinreichend gut zu sein, denn die blauen Bruchstücke haften auf dem abgezogenen Tape. Abseits der mechanisch beschädigten Stellen sind auch für das Email-ORMOCER® der Synthesestufe 2 vergleichbar gute Gitterschnittwerte wie bei den Proben der Synthesestufe 1 zu verzeichnen. Die Beschichtungen der bewitterten Proben weisen insgesamt betrachtet geringfügig breitere und/oder fransigere Schnittkanten im Vergleich zu den unbewitterten Proben auf.

Fazit:

Auf reproduzierten Emailproben konnte anschließend die einwandfreie Haftung des Email-ORMOCER®s nachgewiesen werden. Damit war der Beweis erbracht, dass die Herstellung entsprechend der früheren Synthesevorschriften und mit den heute verfügbaren Ausgangsstoffen wieder reproduzierbar möglich ist.

5 Öffentlichkeitsarbeit

5.1 Internationaler Anwenderworkshop

Im Rahmen der „7th Biennial Conference of the Enamel on Metals Conservation Network ENAMEL 2018“ wurden die Projektergebnisse einem breiten Fachpublikum bzw. AnwenderInnen vorgestellt. Unmittelbar vor der Konferenz am 06.06.2018 fand ein Symposium in der Aula der Akademie Stuttgart statt. Die internationalen TeilnehmerInnen waren unter anderem aus den USA, England, Japan, Italien sowie Frankreich angereist und selbst verständlich aus Deutschland.

Neben den Kernaspekten des Forschungsprojektes thematisierte ein Übersichtsvortrag auch anwendungsspezifische Fragestellungen, die dem Fraunhofer ISC bereits im Vorfeld zugetragen worden waren. Sie wurden mit dem Auditorium besprochen und diskutiert. Die Präsentationsfolien des Vortrages sind im Anhang beigefügt.

Unmittelbar im Anschluss fand der praktische Teil des Workshops zum Einsatz des Email-ORMOCER®s auf Deutsch und Englisch statt. Anhand konkret gestellter Aufgaben galt es spezifische Problemstellungen zu lösen und Arbeitsschritte zu erproben. Thematisiert wurden unter anderem Fragen zum Handling der beiden Komponenten Harz und Härter sowie der Einsatz und Gebrauch verschiedener Feststoffgehalte.

Die maximale räumliche Platzkapazität im Labor für 15 Personen war sehr stark nachgefragt und wurde bereits im Vorfeld auf zwei Workshop-Einheiten für insgesamt 30 Interessierte erhöht. Aufgrund der hohen Resonanz vor Ort ist der Workshop kurzfristig um einen dritten Kurs spontan erweitert worden, sodass letztlich 43 Personen teilnehmen konnten.

Folgende Themen waren Bestandteil der Workshops. Die konkreten Aufgabenstellungen bzw. Arbeitsvorlagen sind im Anhang beigefügt.

Pipettieren

In der Restaurierung werden zumeist nur sehr kleine Mengen einer Festigungslösung auf einmal benötigt. Die Menge an Harz liegt dabei häufig im Bereich von wenigen Gramm, die mit dem Härter im einstelligen Milligrammbereich versetzt werden muss. Der Einsatz von Mikroliterpipetten, von Einwegpipetten sowie Spritzen (Medizinbedarf) für die Einwaage sind theoretisch besprochen und praktisch erprobt worden.

Die Praxisaufgabe bestand darin, mit allen drei Varianten zunächst eine Menge von 4 mg Wasser in ein Rollrandglas einzuwiegen. Hierfür stand eine Feinwaage zur Verfügung. Die Einwegpipette ließ sich am schwierigsten handhaben und führte zu sehr unkontrollierten Einwaagen. Mit Einwegspritzen gelangen nach ausreichend Übung zuverlässige Dosierungen. Die sicherste Einwaage erfolgte mit der Mikroliterpipette, die in Restaurierungsateliers allerdings nicht zur Standardausstattung zählt. Für die Herstellung einer gebrauchsfertigen Email-ORMOCER®-Mischung wird zur Zudosierung des Härters jedoch eine µl-Pipette empfohlen.

Gitterschnittprüfung

Die Durchführung von Gitterschnitt-Tests (z. B. in Anlehnung an DIN EN ISO 2409) ist eine geeignete Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Beschichtungen. Im Rahmen des Projektvorhabens ist diese Prüfmethode zur Anwendung gekommen (siehe Kapitel 4.3) und wurde genauer erläutert. Dies stieß auf besonderes Interesse der Teilnehmer, da Restauratoren in der Praxis immer vor der Entscheidung stehen, die geeignetsten Materialien für die entsprechenden Fragestellungen zu wählen. Häufig führen sie hierfür eigene Handversuche durch. Ein Entscheidungskriterium kann auch der Gitterschnitt darstellen.

Den Teilnehmenden wurde die Gelegenheit geboten, selbst einen Gitterschnitt in Anlehnung an die Normvorschrift vorzunehmen. Es standen Masken für die Linienführung bereit sowie Skalpelle und Lineale. Die Durchführung erfolgte an mit Email-ORMOCER® beschichteten Objektträgern, die im Vorfeld zum Workshop hergestellt und getrocknet worden waren. Die Schwierigkeit bestand in der gleichmäßigen Druckverteilung während des Schnittes, was mit etwas Übung in der Regel gut gelang. Das Aufkleben und gleichmäßige Andrücken des Tapes¹⁷, sowie das schnelle Abziehen vom Untergrund beendeten den Test. Auf diese Weise konnten die Teilnehmer am praktischen Beispiel die gute Haftung des Email-ORMOCER®s eigenständig prüfen.

Applikationstest und Handhabung von Email-ORMOCER® und Paraloid™ B72 im Vergleich

Für die Applikationen standen folgende Materialien zur Verfügung:

- Paraloid™ B-72, Feststoffgehalt: 14 % (Ethylacetat : 2-Butoxyethanol, 10:3,9) als gebrauchsfertige Lösung
- Email-ORMOCER®, Feststoffgehalt: 14 % (Ethylacetat : 1-Methoxy-2-propanol, 10:3,9)¹⁸
- Email-ORMOCER®, Feststoffgehalt: 7,5 % (Ethylacetat : 1-Methoxy-2-propanol, 10:3,9)
- Härter für das Email-ORMOCER®:
"DIAMO", N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin
- Ethylacetat, Lösungsmittel (= Essigester)
- Ethanol, Lösungsmittel

In der Restaurierungspraxis eignet sich die 7,5 %ige Email-ORMOCER® Lösung für die Festigung und Infiltration feiner Haarrisse und die 14 %ige zur Fixierung von Schollen und größerer Spalte geschädigter Emails. In der Praxis sind Mehrfachaufträge nach Verdunstung des Lösungsmittels notwendig.¹⁹ Zum unmittelbaren Vergleich wurde Paraloid™ B72 bereitgestellt, da es den meisten Restauratoren vertraut ist und zur Festigung geschädigter Emails Verwendung findet. Die Viskosität von Paraloid™ B72 liegt jedoch um den Faktor 2 bis 3 höher als für Email-ORMOCER® bei gleichem Feststoffgehalt. Die relative Luftfeuchte ließ sich vor Ort nicht einstellen, lag aber bei ca. 50 %, sodass keine Trübung durch Kondensationseffekte im Email-ORMOCER® auftraten (siehe Kapitel 4.2.2 Einfluss und Wahl des Lösungsmittels).

¹⁷ Firma: tesa®, Type: Strapping 4287.

¹⁸ Zum Zeitpunkt der Workshops wurde Email-ORMOCER der Synthesestufe 1 eingesetzt.

¹⁹ Angaben zu praktischen Erfahrungen finden sich unter anderem in RICHTER (2000).

Für die Herstellung von gebrauchsfertigen Email-ORMOCER® Lösungen pipettierten die Teilnehmenden die entsprechende Härtermengen zu den vorbereiteten Gebinden und setzten die vorab geübten Fertigkeiten bezüglich Pipettierung von Härter praktisch um:

- 2 g Email-ORMOCER®, Feststoffgehalt: 7,5 % => Zugabe von 3,9 µl Härter
- 2 g Email-ORMOCER®, Feststoffgehalt: 14 % => Zugabe von 7,2 µl Härter

Anschließend wurde die Lösung über 5 Minuten lang mit einem Glasspatel gerührt, um dann für Applikationsversuche eingesetzt werden zu können.²⁰ Die Teilnehmer nutzten die Gelegenheit, Applikationstests sowohl an zur Verfügung gestellten Modellproben (Emailplatten, rissgeschädigte Modellgläser) durchzuführen, als auch an eigenen mitgebrachten Objekten.

Zudem bestand die Möglichkeit an den zur Verfügung gestellten Emailplatten den Einfluss von „Vorbehandlungen“ auf das Verhalten der aufgetragenen Konservierungsmaterialien zu testen. Rückstände von Reinigungslösungen in rissgeschädigten Emails können einen negativen Einfluss auf das Penetrationsverhalten des Email-ORMOCER®s haben. Zum Teil hat sich eine Vernetzung mit Ethylacetat in der Praxis bewährt, um die Infiltration zu verbessern. Entsprechende Testfelder der Emailplatte wurden mit destilliertem Wasser, Ethanol, bzw. Ethylacetat vorbereitet und zum Vergleich ein Testfeld unbehandelt belassen. Entsprechend der Art der Vorbehandlung und dem zeitlichen Abstand der nachfolgenden Applikation änderte sich das Fließverhalten der aufgetragenen oder aufgetropften Konservierungsmaterialien. Beispielsweise erwies sich das Fließverhalten von Email-ORMOCER® auf einer Oberfläche, die gerade mit Ethylacetat vorbehandelt worden war, besser, als nach langem zeitlichen Abstand zur Vorbehandlung. Rückstände von Wasser behinderten hingegen das Fließverhalten.

Angeregt durch die praktischen Übungen entwickelte sich zwischen den TeilnehmerInnen und den Leiterinnen des Workshops eine rege Fachdiskussion, die den positiven und informativen Charakter der Veranstaltung unterstrich. Die TeilnehmerInnen bekräftigten nachhaltig die Wichtigkeit derartig praxisbezogener Workshops zu speziellen Themengebieten der Restaurierung. Eine Zusammenfassung mit Feedbackrunde schlossen jeweils die drei nacheinander stattfindenden Workshops ab. Weitere Gelegenheiten zur Diskussion wurden während der Abendveranstaltung der Konferenz „Enamel 18 - International Enamel Experts Meeting“ genutzt.

Die folgenden Abbildungen geben Eindrücke des internationalen Anwenderworkshops wieder.



Übersichtsvortrag zum Einsatz von ORMOCER®en in der Konservierung und den Ergebnissen des Projektes. Foto: Akademie Stuttgart.



Vorbereiteter Arbeitsplatz mit Modellproben, Geräten und Konservierungsmaterialien. Foto: P. Bellendorf, DBU.

²⁰ Die Verarbeitungsdauer beträgt etwa 12 Stunden nach Zugabe des Härters.



Praktische Übung zur Einschätzung der Haftfestigkeit von Konservierungsmaterialien.
Foto: Akademie Stuttgart.



Übung zum Herstellen und Einwiegen der gebrauchsfertigen Email-ORMOCER® Lösung.
Foto: Akademie Stuttgart.



Erste Applikationstests an zur Verfügung gestellten Modellproben. Foto: Akademie Stuttgart.



Im regen Austausch untereinander bezüglich Fragen und Hinweisen. Foto: Akademie Stuttgart.

5.2 Umfrage zum Einsatz von Email-ORMOCER®

Während des Workshops wurden die Teilnehmer gebeten anonym und schriftlich nähere Angaben über ihren Bedarf an Email-ORMOCER® zu machen. Mit Hilfe einer Checkliste wurde unter anderem erfragt, welche Mengen an Email-ORMOCER® für die restauratorische Arbeit pro Jahr schätzungsweise benötigt werden und wie hoch der maximale Preis für das Produkt hierfür sein dürfe. Darüber hinaus konnten Angaben zu Informationsquellen bezüglich des Email-ORMOCER®s gemacht werden und welche alternativen Konservierungsmaterialien zur Sicherung korrosionsgeschädigter Emails momentan eingesetzt werden. Der Rücklauf von insgesamt 28 Fragebögen ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Aus den Angaben lässt sich ableiten, dass die geschätzte mittlere Gebindegröße bei ca. 50 ml jährlich liegt, mit Schwankungen von 5 ml bis 200 ml. Der maximal vertretbare Preis für 50 ml wurde mit etwa 100 Euro beziffert. Informationen zum Konservierungsmaterial werden bevorzugt über Konferenzen und Publikationen eingeholt. Aber auch der Austausch unter Kollegen ist eine häufig genutzte Quelle. Zur Festigung geschädigter Emails wird vorrangig Paraloid™ B72 eingesetzt, was auch im Rahmen des Projektes in vergleichenden Tests herangezogen wurde aber eine deutlich schlechtere Eignung aufzeigte.

Tabelle 9: Ergebnisse der Umfrage zum Einsatz und Bedarf an Email-ORMOCER®.

Person	Email-ORMOCER®						Welche Materialien bisher eingesetzt?					
	Maximaler Preis für 50 ml	Maximal geschätzter Bedarf in ml	Woher von dem Produkt gehört?									
			Kollegen	Publi- kationen	Konfe- renzen	Andere	Paraloid™ B72 B44	Hxtal	Glas- ORMOCER®	Mowital	Polymer- Resin	
1	50	100				1	1					
2	50	100			1		1					
3	100	100	1				1					
4	80	50	1	1	1		1					
5	80	50	1		1		1					
6	50	10			1		1					
7	300	50			1						1	
8	50	50		1	1		1	1				
9	300	10	1		1		1		1			
10	50	200				1	1					
11	50	20		1			1					
12	100	5		1	1				1			
13	100	10	1			1	1					
14	120	20		1	1		1					
15	100	2		1			1					
16	100	50		1						1		
17	100	10		1			1					
18	70	-	1	1	1		1					
19	50	50			1							
20	100	-		1								
21	-	-		1			1			1		
22	-	10	1	1	1							
23	-	10			1							
24	-	-	1									
25	-	-	1				1					
26	-	-			1		1					1
27	-	-				1						
28	-	-			1		1					
MW	100	45,35										
Summe		907	9	12	15	4	19	1	2	2	1	1

6 Fazit - Ausblick

Die Synthese des Email-ORMOCER®s ist entsprechend der ursprünglichen Vorschrift vollständig überarbeitet und nach modernen analytischen Standards neu aufgesetzt worden. Die Qualität der Edukte und die Reproduzierbarkeit des früher entwickelten Konsolidierungsmaterials ist damit sichergestellt. Es erfolgte eine Hochskalierung im Labormaßstab (2-5 l), sodass größere Mengen der einzelnen ORMOCER®-Bestandteile und somit auch des Email-ORMOCER®s bereit gestellt werden können.

Da die ursprüngliche Herstellung des Email-ORMOCER®s von Chlorsilanen ausgeht und zahlreiche Syntheseschritte benötigt, wurde eine Modifikation und Vereinfachung der Synthese ausgehend von Methoxysilanen vorgenommen. Ziel war dabei neben der Qualitätssicherung eine größere Umweltfreundlichkeit (REACH-Konformität) und Kostenreduktion des mit heute verfügbaren Edukten neu formulierten Konsolidierungsmaterials.

Die Anwendung auf neu hergestellten Modellemailproben zeigte die einwandfreie Haftung und Einsetzbarkeit des Email-ORMOCER®s. Das gilt gleichermaßen für das Email-ORMOCER®, das nach der ursprünglichen Synthesevorschrift hergestellt wurde (Neusynthese Stufe 1), als auch nach der modifizierten, vereinfachten Vorschrift (Neusynthese Stufe 2). Die praktische Erprobung in der Restaurierungswerkstatt des Grünen Gewölbes in Dresden zeigte aussichtsreiche Wege auf und bestätigte die gute Eignung für die Infiltrationsklebung stark rissgeschädigter Emailierungen auf Goldträgern.

Die früher zum Teil aufgetretenen Farbumschläge des Email-ORMOCER®s, die während der Lagerung und Aushärtungsphase auftraten, können heute durch die überarbeitete und angepasste Synthese ausgeschlossen werden. Der Ersatz des häufig verwendeten Lösungsmittels Methylethylketon (MEK) war hierbei ein wichtiger Meilenstein. Die Maßgabe, ein neues Lösungsmittelgemisch zu finden, das einerseits auf die Syntheseroute abgestimmt ist, sowie andererseits hinsichtlich anwendungsrelevanter Aspekte für das Infiltrationsverhalten (Viskosität), akzeptabler Trocknungsgeschwindigkeit (Verdunstungszahl) und toxikologischer Unbedenklichkeit (maximale Arbeitsplatzkonzentration) geeignet ist, erwies sich als nicht trivial. Mischungen aus 1-Methoxy-2-propanol oder Isopropanol und Essigsäureethylester im Mischungsverhältnis 1:1 werden inzwischen favorisiert.

Wird das Email-ORMOCER® als Deckschicht aufgetragen, z. B. als flächiger Test-Auftrag oder Rückstand im Anrührgefäß zeigt sich gelegentlich eine weißliche Trübung („Weißanlaufen“). Diese Eintrübung ist sehr wahrscheinlich auf eine rasche Verdunstung und damit verbundene Abkühlung des Flüssigkeitsfilms und nachfolgende Kondensation von Luftfeuchtigkeit im aushärtenden Email-ORMOCER® zurückzuführen. Durch eine niedrige Umgebungsfeuchte und/oder die Herabsetzung der Verdunstungsgeschwindigkeit (z. B. durch Abdecken der Fläche) lässt sich dieser Effekt vermeiden. In Rissen bzw. Kapillaren herrschen ohnehin andere Bedingungen, die mit einem deutlich langsameren Verdunstungsvorgang verbunden sind und bei dem diese Trübungen nicht auftreten. Dennoch wird von der Anwenderseite bezüglich der geeignetsten Lösungsmittel weiterer Anpassungs- bzw. Optimierungsbedarf angezeigt, um das Anwendungsfeld zu erweitern.

Wie aus einer Umfrage unter Restauratoren hervorging liegt der Bedarf bei einer geschätzten mittlere Gebindegröße von ca. 50 ml jährlich. Der maximal vertretbare Preis für 50 ml wurde mit etwa 100 Euro beziffert. Jährlich würde der befragte Personenkreis etwa 1000 g Email-ORMOCER® einsetzen für einen Verkaufspreis von 2000 Euro. Diese Informationen sind sehr hilfreich für den Vertrieb des Email-ORMOCER®s. Momentan wird jede Anfrage separat bearbeitet und die Preisvorstellung ist für die benötigte Gebindegröße nicht realisierbar. Zur

Anpassung der Preisgestaltung wäre es jedoch denkbar, die Anfragen zu sammeln und gebündelt turnusmäßig zu bearbeiten (z. B. halbjährlich). Es wird angedacht, dieses Vorgehen nach Projektbeendigung umzusetzen.

Die Herstellung und Handhabung gebrauchsfertiger Email-ORMOCER®-Lösungen wurden im Rahmen eines internationalen Workshops erprobt und umgesetzt. Das Interesse war sehr groß und seitens der Teilnehmer sind die Wichtigkeit und der Bedarf an weiteren Schulungen signalisiert worden.

7 Literaturangaben

Bronze- und Galvanoplastik: Arbeitshefte der Landesämter Sachsen und Sachsen-Anhalt; Bd.5; Dresden 2000.

BORNSCHEIN (1998) – Bornschein, F. u.a.: Die Glasmalerei von Charles Crodel im Dom zu Erfurt; S. 71 u.f.; Leipzig 1999.

FUCHS (1987) – Fuchs, D. u.a.: Immissionsschutz für historische Glasfenster – Internationale Untersuchungen neuer Methoden; ISC; Würzburg 1987.

FUCHS (1988) – Fuchs, D. u.a.: Umweltbedingte Schädigungen an historischen Glasfenstern: Phänomene, Mechanismen, Konservierungskonzepte; S. 174-192; ISC; Ehningen 1988.

JÄGERS (2000) – Jägers, E. u.a.: Konservierungsmaterialien und Methoden IN: Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien: hrsg. A. Wolf; S. 129-166; BMBF-Projektbericht; Mainz 2000.

KLEIN (2017) – Klein, Katharina: Das Forschungsprojekt zur Neusynthese des Emailfestigungsmittels Ormocer®. Evaluierung vormals gefestigter Pretiosen des Grünen Gewölbes und beispielhafte Anwendung des weiterentwickelten Hybridpolymers. Masterarbeit, Fachhochschule Erfurt, 2017.

KLEIN (2018) – Klein, K.: Research Project on new consolidants for enamel based on Ormocers: evaluation of case studies from the Green Vault. IN: Enamel 2018, Vol. 1, extended abstracts, S. 72-75, Stuttgart 2018.

Mottner (2001) – Troll, C. u.a.: Corrosion and Consolidation of Outdoor Weathered Glazed Ceramics; IN: Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin. Conference proceedings; Alcalá de Henares, Spanien 2001.

Müller (2000) – Müller, W. u.a.: Welches Festigungsmittel eignet sich?; IN: Restauro – Zeitschrift für Kunsttechnik, Restaurierung und Museumsfragen: Emailprojekt; Bd. 6/2000, S. 442-446; München 2000.

PILZ (1994) – RÖMICH, H. u.a.: Protective Coatings based on ORMOCER®. Stained glass windows and Bronze Statues. IN: Surface treatments, cleaning, stabilization and coatings. ICC Nordic Group, Conference Preprints Copenhagen 7 -11 September; S. 193-202; Kopenhagen 1994.

PILZ, M (1995) – McCarthy, B.: A comparative study of ORMOCER®s and Paraloid™ B72 for conservation of outdoor glazed ceramics. IN: Fourth Euro-Ceramics, Vol. 14, S. 29-39; Faenza, Italien 1995.

PILZ (1997) – Pilz, M und C. Troll: Simulation of gold enamel degradation. IN: British Museum. Occasional Paper, No. 116, S. 193-201, London 1997.

RICHTER (2000) – Richter, R.: Die Festigung der Emailpretiosen im Grünen Gewölbe; IN: Restauro - Zeitschrift für Kunsttechnik, Restaurierung und Museumsfragen: Emailprojekt; Bd. 6/2000, S. 447-453; München 2000.

RICHTER, R. (2019): Evaluation and re-evaluation of a consolidation concept for crizzling enamels. IN: Glass Atmospheric Alteration - Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses. Proceedings of International Symposium on Glass Degradation in Atmospheric Conditions, C2RMF, Paris, 15.-17. November 2017, S. 175-184; Paris 2019.

RÖMICH (1993) – Römich, H. u.a.: Konservierung historischer Glasfenster – internationale Untersuchungen neuer Methoden; ISC; Würzburg 1993.

TORGE, M. – Jann, O. und Pilz, M. (2000): Das Simulieren von Schadstoff- und Klimabelastungen. Modellemails zeigen unter Versuchsbedingungen verschiedenartige Schäden; IN: Restauo - Zeitschrift für Kunsttechnik, Restaurierung und Museumsfragen: Emailprojekt; Bd. 6/2000, S. 436-441; München 2000.

WAGNER, M. – Frischat, G. und Hellmold, P. (2005): Preparation and properties of model glasses of historic enamels of the Green Vault Museum, Dresden. IN: Glass Science and Technology (78), S. 29-34; 2005.

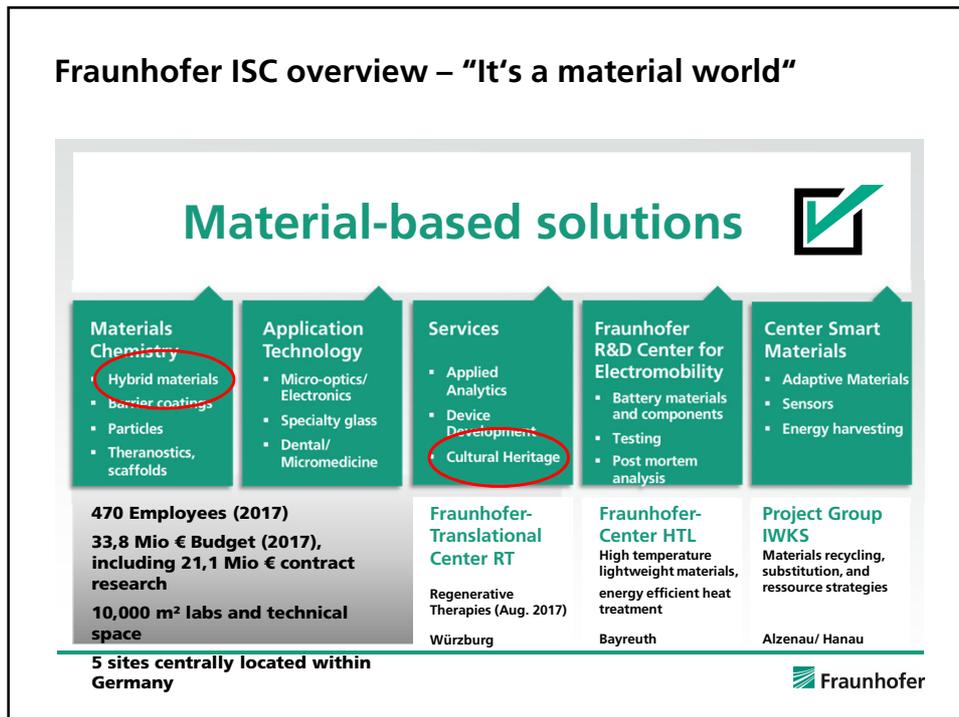
8 Abbildungsnachweis

Falls in der jeweiligen Bildunterschrift nicht anders angegebenen, stammen alle Abbildungen sowie Tabellen und Grafiken des Textes vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung.

ANHANG

Präsentationsfolien des Internationalen Anwenderworkshops
Arbeitsunterlagen des Workshops - Praxisteil

Fraunhofer ISC overview – “It’s a material world”



Consolidation of enamels with ORMOCER®

Background

- 1994-1999: New development of tailor-made preservation materials for high-risk gold enamels (Craquelé), use of ORMOCER®s for pilot projects of the Green Vault (funded by the DBU)
- Very good long-term experience after over 14 years in the Green Vault, e.g. no visually recognizable changes (yellowing, cracks, delamination) of the preservative material, no additional conservation treatments necessary
- Now: Use of the ORMOCER®s also for ivory and rock crystal (first conservation trials)

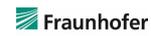
Consolidation of enamels with ORMOCER®



Residenzschloss, Green Vault Dresden



Emailpretiose „Elephant“



Monitoring Enamel Artworks by Glass Dosimeters

Green Vault Dresden, Germany

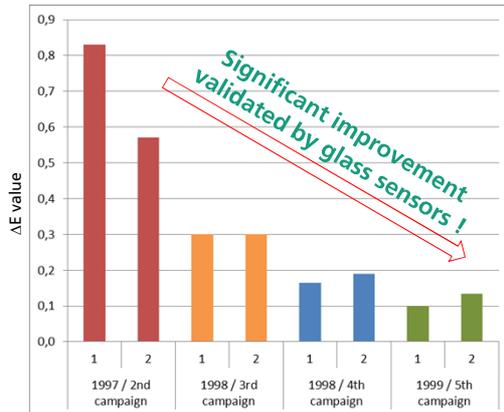


Monitoring Enamel Artworks by Glass Dosimeters

Green Vault Dresden, Germany

Improvement of air quality after different interventions:

(showcase 9 – "Großmogul")



- Removal of chip board
- Installation of activated charcoal filter
- Conversion of showcase: installation of a ventilator, activated charcoal- and dust filter system
- Integration of a more powerful ventilation system to increase the air exchange rate

Positions 1/2



Consolidation of enamels with ORMOCER®



Deteriorated enamel (Goldemail-Pretiosen), delamination of green enamel from gold substratum



Consolidation with Email-ORMOCER®



RESEARCH PROJECT

**EVALUIERUNG UND MODIFIZIERUNG NEUARTIGER SCHUTZKONZEPTE FÜR
DURCH ANTHROPOGENE UMWELTEINFLÜSSE GESCHÄDIGTE
GOLDEMAILPRETIOSEN, ELFENBEIN- UND BERGKRISTALLKUNSTOBJEKTE**

**MODELLHAFT ANWENDUNG AM NATIONAL BEDEUTENDEN
SAMMLUNGSBESTAND DES GRÜNEN GEWÖLBES, DRESDEN (AZ 33205)**



STAATLICHE
KUNSTSAMMLUNGEN
DRESDEN



PROBLEM - CAUSES - GOALS

PROBLEM

- Synthesis of colorless ORMOCER® systems not possible (5 components)

CAUSES

- Starting components today in changed quality/other suppliers
- Transmission errors in synthesis protocols

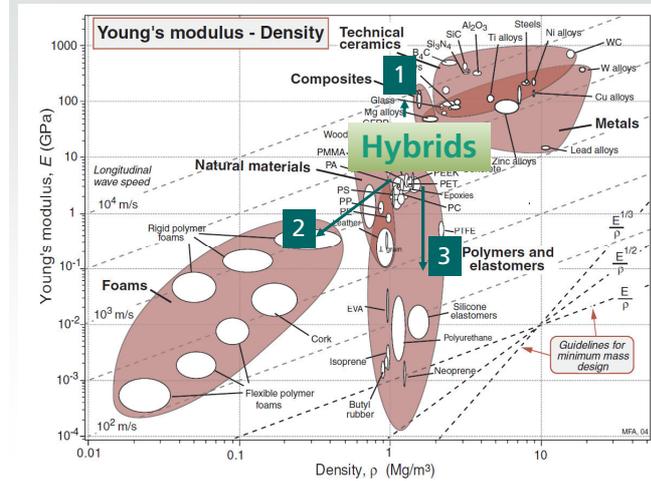
GOALS

- Quality-assured and controlled re-synthesis of the consolidation material
- Conversion to current environmental standards (REACH)
- Simplification of synthesis



Why using inorganic-organic hybrids?

Excellent tunable mechanical stability!



Hybrids

Further variation of properties by

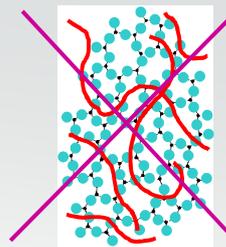
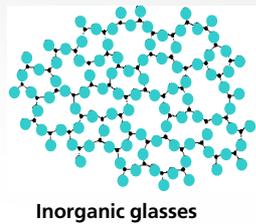
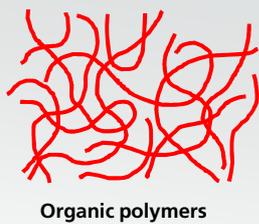
- 1: Introduction of fillers for strengthening
- 2: Poros foam-structures
- 3: Increasing of flexibility

Source: M. Ashby „Materials Selection and mechanical design“ 3rd edition (2005)

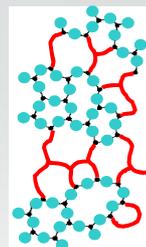


Unique excellence at Fraunhofer ISC

ORMOCER®s: Inorganic-organic hybrid polymers



Mixture will be **without** chemical crosslinking:
 "top-down" approach
Problem: low miscibility
 => phase separation and limited synergetic effects



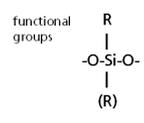
With chemical crosslinking:
 "bottom-up" approach
ORMOCER®s
 Homogenous matrix => synergetic effects possible



ORMOCER®s: Inorganic-organic hybrid materials

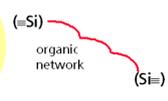
- elasticity
- surface energy
- gas permeability

- toughness
- functionalization
- processing



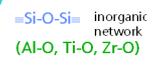
silicones

organic polymers



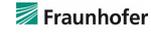
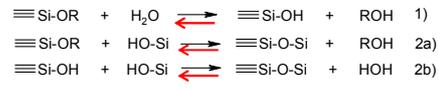
ORMOCER®s

ceramics, glasses



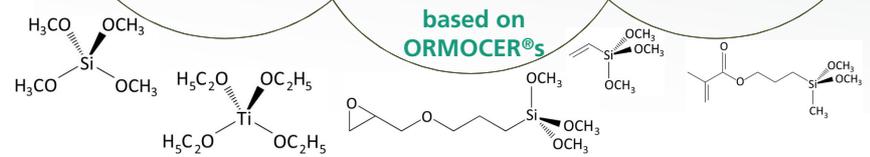
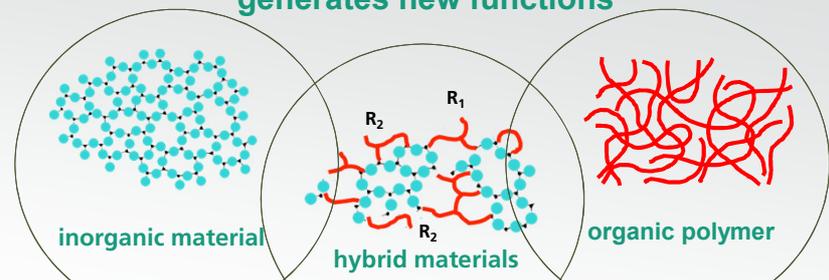
- hardness
- chemical/thermal stability
- transparency

Inorganic network by polycondensation process



Fraunhofer ISC highlight: ORMOCER® chemistry

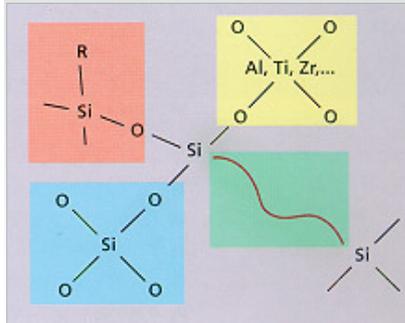
ORMOCER®
creative use of adjustable material properties
generates new functions



ORMOCER®s, developed by Fraunhofer ISC, trademark of Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. München

ORMOCER®E – HYBRID POLYMERS – (POLY(ORGANO)SILOXANES)

structural moieties



properties

- • optimized adhesion on glass
- ■ • flexibility
- ■ ■ • low WVTR
- • optically unobtrusive

creative use of tailorable material properties renders new functions (multifunctionality)



ORMOCER®S – HYBRID POLYMERS – (POLY(ORGANO)SILOXANES)

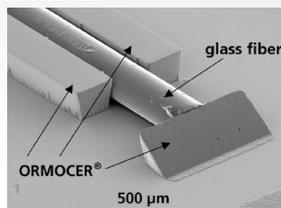
ORMOCER®s may cover a multitude of application fields



flexible encapsulation for solar cells



artificial ossicles as implants



deflection prism and fiber holder for optoelectronic devices



Birth of ORMOCER® Chemistry – Protective Coating for Medieval Glass at the Herrgottskirche Creglingen (1988)

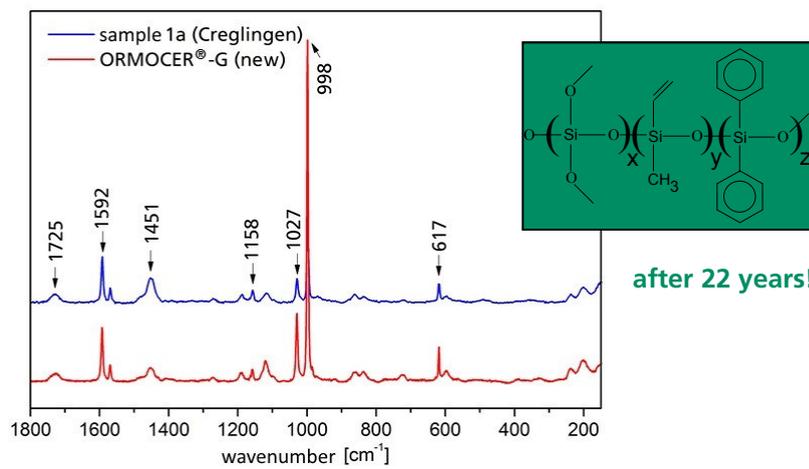
Exterior view (2010)

Interior view



Fraunhofer

MICRO-RAMAN-SPECTRUM OF THE ORMOCER® LAYER



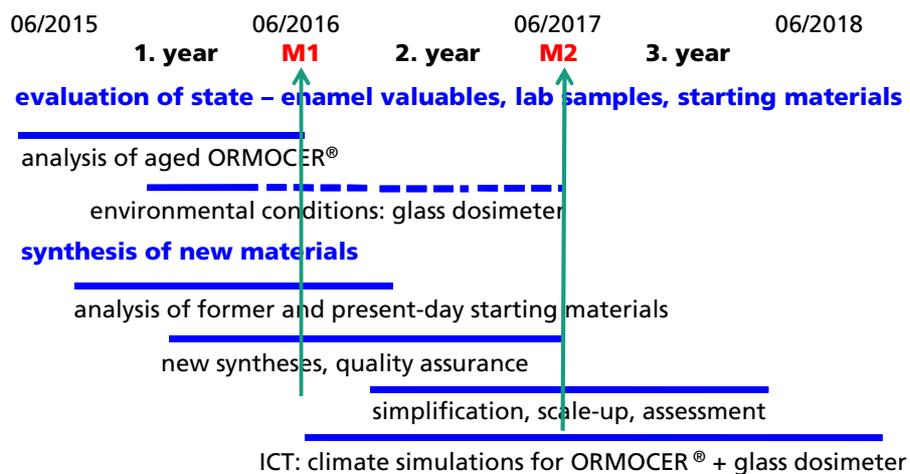
Fraunhofer

WORK PROGRAM

- **analytical inspection of selected objects and examination of the sites**
 - characterization / laboratory analysis of agedORMOCER® (micro Raman spectroscopy, micro IR spectroscopy)
 - Inspection of the environmental conditions using glass sensors (in coordination with subproject 1a)
- **material synthesis**
 - acquisition of starting materials for the synthesis of the consolidation material (new products and suppliers)
 - quality assessment during ORMOCER® synthesis procedure
 - simplification of the ORMOCER® synthesis
 - scale-up and user training



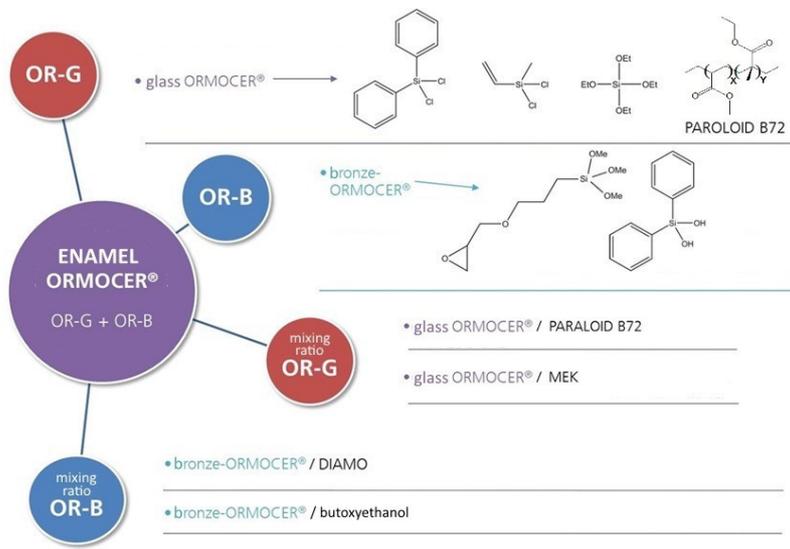
WORK PROGRAM / TIMELINE AND MILESTONES



FTIR SPECTROSCOPY

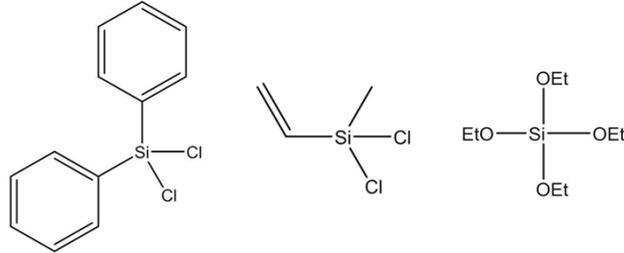


- reflection, transmission, and ATR spectra
- nondestructive method
- bigger samples can be analysed thanks microscope add-on
- high spatial resolution, 2D technique
- ATR spectra via diamond or Ge crystals (micro ATR)

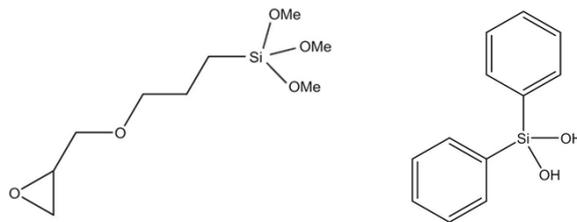


STARTING MATERIALS FOR THE SYNTHESIS OF THE ENAMEL ORMOCER®

ORMOCER® G

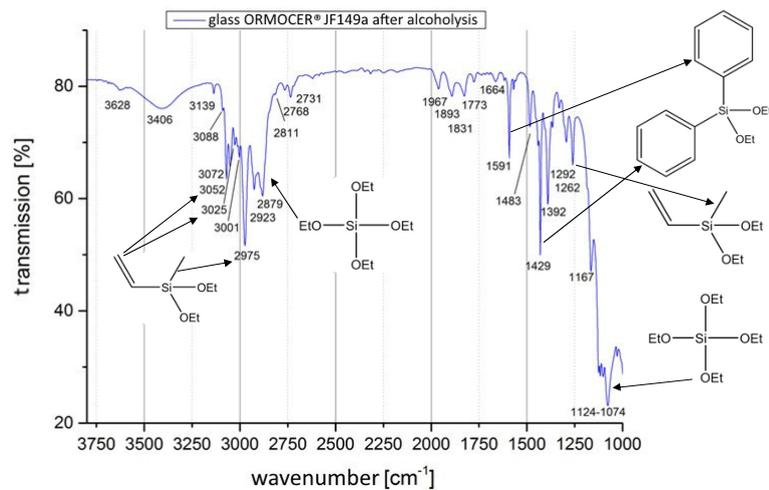


ORMOCER® B



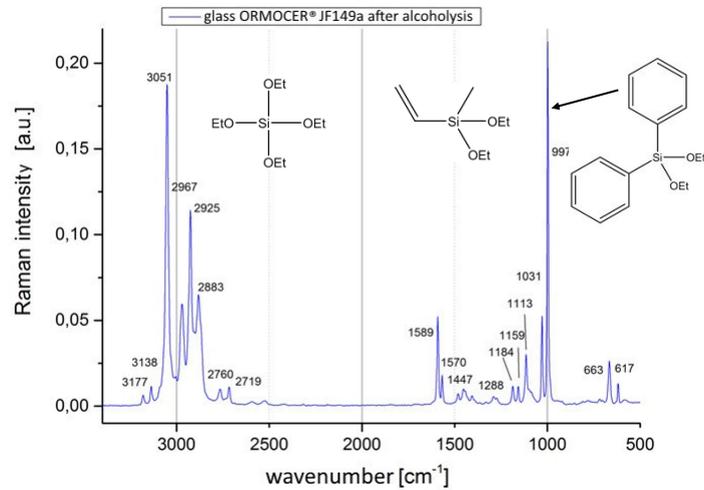
Fraunhofer

GLASS ORMOCER® AFTER ALCOHOLYSIS



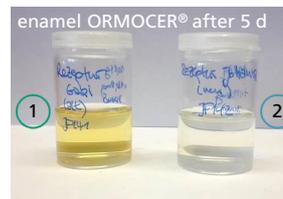
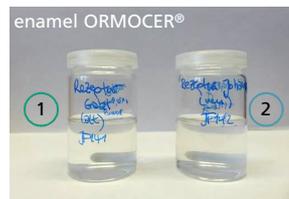
Fraunhofer

GLASS ORMOCER® AFTER ALCOHOLYSIS



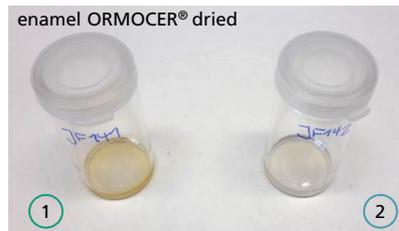
MATERIAL SYNTHESSES – APPROACH

- synthesis of ORMOCER® G and ORMOCER® B, as well as enamel ORMOCER® “state of the art” ①
- then correction of flaws and revision of synthesis procedures ②
 - original ORMOCER® compositions
 - purified starting materials, high-purity solvents
 - reaction control (spectroscopy)



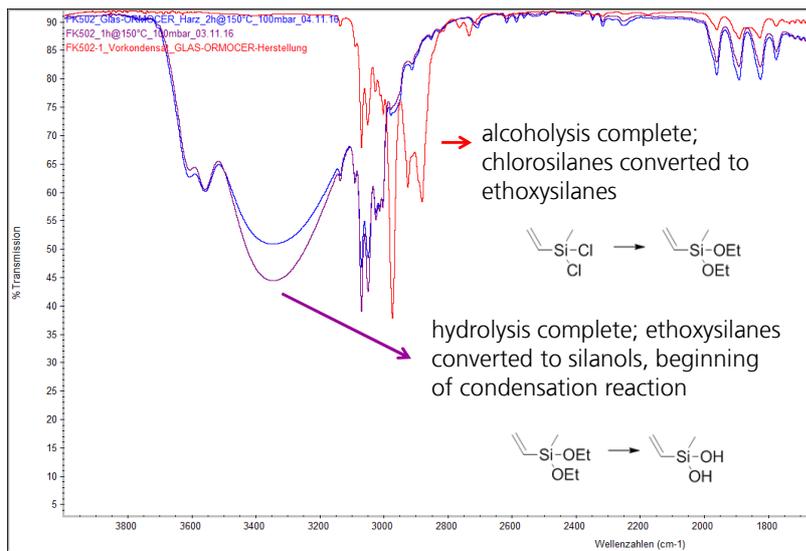
MATERIAL SYNTHESSES – RESULTS

- comparison: former synthesis ① vs. revised synthesis ②



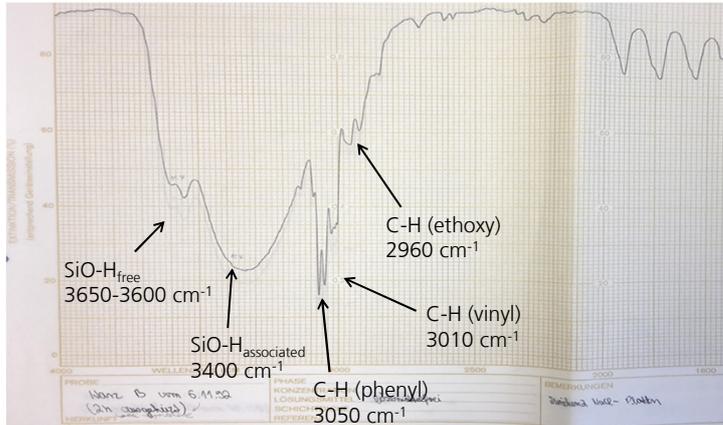
- spectroscopic examination of both products following
- quality assessment / assurance?

REACTION CONTROL GLASS ORMOCER®



COMPARISON OF IR SPECTRA 1992 - 2016

glass ORMOCER®



→ very good spectroscopic accord

Fraunhofer

EVALUATION OF QUALITY AND HANDLING

- enamel ORMOCER® tested in cooperation with the restoration studio of the Green Vault
- results Mr. Richter / ISC:

samples with methylethylketone

samples with 14 wt.-% and 7,5 wt.-% dilution in MEK yellow discolouration during curing. Slight discolouration already visible when diluting the enamel ORMOCER®.

left: cured FK517 (Mr. Richter)
right: FK517 ready for dispatch



Fraunhofer

EVALUATION OF QUALITY AND HANDLING

- results Mr. Richter:
samples with aged methylethylketone



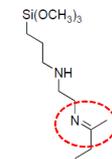
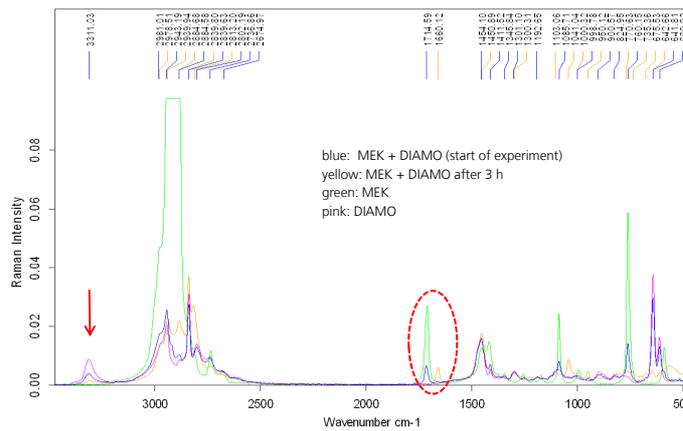
enamel ORMOCER®s FK517 and FK518 with aged MEK (10 years), Mr. Richter

enamel ORMOCER® FK517 with aged MEK (1 year), Mr. Richter

→ yellow discoloration attributable to MEK?

Reactions of MEK

1.) reaction of MEK with amines

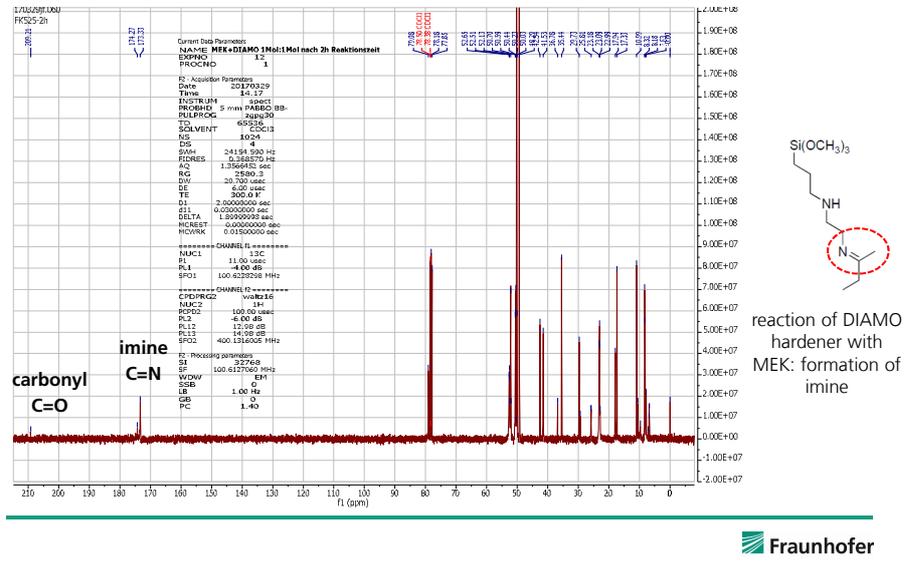


reaction of DIAMO hardener with MEK: formation of imine

C:\User\Pamanf\T\Kulturebe\FK519\FK519-0_DIAMO+MEK_1\Tzu1\Mol_08.03.17	FK519-0_DIAMO+MEK_1\Tzu1\Mol_08.03.17	Ilar_Russig	08.03.2017
C:\User\Pamanf\T\Kulturebe\Edu\ter1\1-2-Aminocetyl-1-3-Aminopropyltrimethylsilylane_97%_4BCP_07.03.17	1-2-Aminocetyl-1-3-Aminopropyl	Ilar	07.03.2017
C:\User\Pamanf\T\Kulturebe\Edu\ter1\MEK_2-Butanone_0	MEK=2-Butanone	Russig, farblos, klar	17.02.2016
C:\User\Pamanf\T\Kulturebe\FK519\FK519-2_DIAMO+MEK_1\Tzu1\Mol_nach ca 3h_08.03.17	FK519-2_DIAMO+MEK_1\Tzu1\Mol_nach ca 3h_08.03.17		08.03.2017

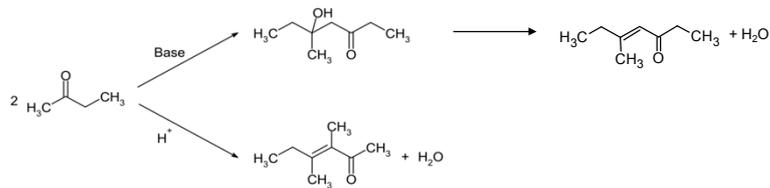
Reactions of MEK

1.) reaction of MEK with amines



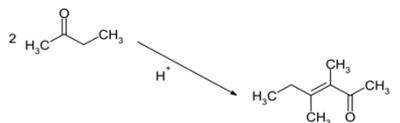
Reactions of MEK

2.) reaction of MEK with MEK → condensation reactions

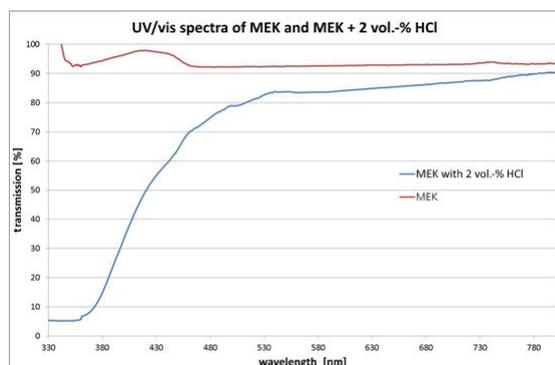


Reactions of MEK

2.) reaction of MEK with MEK → condensation reactions



MEK treated with HCl, after 24 h (left) and after 7 d (right)



Reactions of MEK

Conclusions

- MEK is reactive and therefore inappropriate as a solvent for the enamel ORMOCER®
- in alkaline media MEK is subject to autocondensation
- it is known that the storage life of MEK is limited due to the occurrence of yellow discoloration¹
- MEK may form explosive peroxides with time
- MEK is hygroscopic and absorbs water from the air
- MEK is used as a catalyst in oxidation reactions and may form cyclic products with epoxides (for example with GLYMO, a component of the OR-B)
- MEK reacts with amines (for example with the hardener DIAMO) under formation of imines

¹ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Vol.6, 2012

PHYSICAL PROPERTIES OF DIFFERENT SOLVENTS FOR THE PREPARATION OF THE ENAMEL ORMOCER®

Lösemittel	Sdp. [°C]	η [mPas]	Verd. Zahl	MAK [mg m ⁻³]	Chem. Formel
Methylethylketon (MEK)	80	0,40	2,6	200	<chem>CC(=O)CC</chem>
1-Methoxy-2-propanol	120	1,93	25	100	<chem>COC(C)O</chem>
Butoxyethanol	171	3,90	163	98	<chem>CCCCOCCO</chem>
Aceton	56	0,3	2,1	1200	<chem>CC(=O)C</chem>
Isopropanol	82	2,4	10	500	<chem>CC(O)C</chem>
Essigsäureethylester	77	0,45	2,9	1500	<chem>CC(=O)OCC</chem>
n-Propanol	97	2,2	16	500	<chem>CCCO</chem>
Butylacetat	127	0,73	11	480	<chem>CC(=O)OCCC</chem>
Diacetonalkohol	168	2,9	135	96	<chem>CC(=O)C(O)C(=O)C</chem>

Fraunhofer

Assessment of quality and Handling

- results Mr. Richter:
samples with 1-methoxy-2-propanol

samples with 14 wt.-% and 7,5 wt.-% dilution in 1-methoxy-2-propanol remain clear and colourless during curing process.



cured FK512 (Mr. Richter)

same glass and bronze ORMOCER®s in FK512 and FK517

Fraunhofer

NEXT STEPS

- joint labwork for assessing the quality and the handling of the material in the practical use in cooperation with the restoration studio of the Green Vault
- further steps for quality assessment
- simplification of syntheses
- scale-up of syntheses

SIMPLIFICATION AND SCALE-UP

DRAWBACKS OF STATE-OF-THE-ART SYNTHESIS OF THE GLASS ORMOCER®

- use of chlorosilanes, evolution of HCl during synthesis
- chlorosilanes are highly moisture-sensitive, synthesis difficult to reproduce
- after hydrolysis / evaporation of acetone: frequently observed turbidity / phase separation (not well understood)



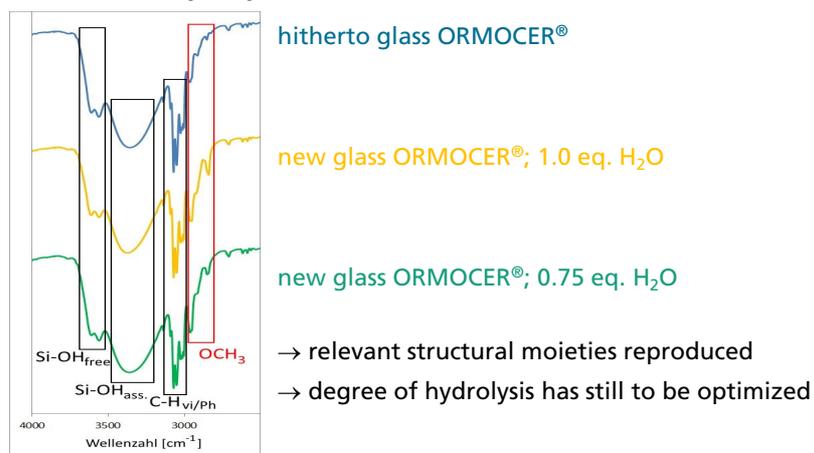
SIMPLIFICATION AND SCALE-UP

ALTERATIONS OF THE SYNTHESIS OF THE GLASS ORMOCER®

- use of **methoxysilanes** instead of chlorosilanes, therefore **no** evolution of HCl during synthesis
- methoxysilanes are much less moisture-sensitive than chlorosilanes
- methanol as a solvent to avoid side reactions (exchange of alkoxy groups)
- variation of the amount of water during hydrolysis; goal: reproduction of the hitherto glass ORMOCER®

REPRODUCING THE HITHERTO GLASS ORMOCER®

- quality control via FTIR spectroscopy; experiment: variation of water amount for hydrolysis



SIMPLIFICATION AND SCALE-UP

DRAWBACKS OF STATE-OF-THE-ART SYNTHESIS OF THE BRONZE ORMOCER®

- diphenylsilandiol temporarily not available in sufficient quality
- had to be synthesized in-house (from diphenyldimethoxysilane)
- currently sufficiently pure diphenylsilandiol available from another supplier
- first experiments to synthesize the bronze ORMOCER® directly from diphenyldimethoxysilane promising

POSSIBLE FURTHER PROJECTS – ADDITIONAL FIELDS OF APPLICATION OF ORMOCER®S

- apothecary bottles, Swiss National Museum
- oil-painted labels flake off (probably due to glass corrosion and delamination)
- tested fixing materials: Paraloid B72 and gelatin glue from sturgeon air-bladder
- first test with glass ORMOCER® possible, but not optimized to painting matrix material (linseed oil?); **stability against solvents has to be checked!**





Training and Practice

Dr. Katrin Wittstadt
Gabriele Maas-Diegeler
Fraunhofer ISC

7th Biennial Conference of the Enamel on Metals Conservation Network -
ENAMEL 2018, Stuttgart, 07/06 - 09/06/2018

© Fraunhofer ISC

Training and Practice

Group 1	Group 2
■ 16 persons	■ 16 persons
■ Time: 15:15 to 16:15	■ Time: 16:30 to 17:30

Aula/group

- 1 How to use pipette? Training and Practice**
- 2 Cross-cut test on samples coated with Email-ORMOCER®**

Laboratories/split into 2 groups

- 3 Laboratory work with Email-ORMOCER® and Paraloid™ B-72**

Fraunhofer

Safety instructions for laboratory work



- Email-ORMOCER® consolidant „OR-E “
- N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, hardener „DIAMO“



- Ethyl acetate >99,5 %
- 1-Methoxy-2-propanol ≥99 %
- Ethanol 96%, Ph.Eur., pure
- Paraloid™ B-72



**Please, use gloves
and safety glasses!**

 Fraunhofer

Training and Practice – Laboratory Work

Consolidants

Email-ORMOCER® solid contents 7,5 % => fissure consolidation

Email-ORMOCER® solid content 14 % => consolidation of larger cracks, fixing flakes

Paraloid™ B-72 solid content 14 %

Email-ORMOCER®

Solvents (best practice, currently): Ethyl acetate / 1-Methoxy-2-propanol

Application: “dry” conditions recommended, around 45 % RH, ambient temperature

Refractive index: $n_D = 1,533$ (Paraloid™ B-72 $n_D = 1,485$)

 Fraunhofer

Training and Practice – Laboratory Work

Email-ORMOCER®

Influence of pre-treatments (e.g. ethyl acetate)

- Temporary fixation of flakes
- Visualization of penetration, localization
- Optimized penetration of Email-ORMOCER® (polarity)



Working documents + Questionnaire

ENAMEL 18
Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®
6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

1.1 How to pipette? Training and Practice

- Use of a pipette
- Single-use pipette + scale
- Injection + scale

Task: Measure 4 mg of water (0.004 g) by help of a single-use pipette or μ SDS.

Notes: _____

2.1 Cross-cut test on samples coated with Email-ORMOCER®

- Cross cut tests are used for determining the adhesion of coatings, e.g. DIN EN ISO 2409
- Test specimen: microscopic slides coated with Email-ORMOCER® (OR-E, solid content 14 %)

Task: Please, perform a cross cutting test procedure similar to the standard one. You may use the scheme below as orientation guideline. Use scalpel and tape as presented.

Notes: _____




Research Project:
DBU-Project: AZ 33205





ENAMEL 18
Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®
6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

Questionnaire

Your answers to the questions below will help us to provide targeted and comprehensive information about the product Email-ORMOCER® to you as the end-user. We would be very happy if you could answer the questions below.

1) Please indicate where you got information about Email-ORMOCER® the first time?

Colleagues Publications Conferences Other

2) Which types of consolidants you use for enamel conservation?

Note: _____

3) Have you ever worked with ORMOCER®s from the product range of the **Teuchgraber ISC?** For which kind of objects?

Glass objects Metal objects Enamels Other

4) Based on your experience in - can you estimate your need for Email-ORMOCER® per area? Approximate amount in g or ml, e.g. ORMOCER®E with 14 % solid content.

Note: _____

Research Project:
DBU-Project: AZ 33205









Thank you for your attention

Dr. Katrin Wittstadt
Dr. Jürgen Clade
Gabriele Maas-Diegeler
Fraunhofer ISC

7th Biennial Conference of the Enamel on Metals Conservation Network -
ENAMEL 2018, Stuttgart, 07/06 - 09/06/2018

© Fraunhofer ISC

ENAMEL 18

Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®

6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

1 How to use a pipette? Training and practice

- Use of a µl-pipette
- Single-use pipette + scale
- Syringe + scale

Task: Measure 4 mg of water (0.004 g) using a single-use pipette or syringe.

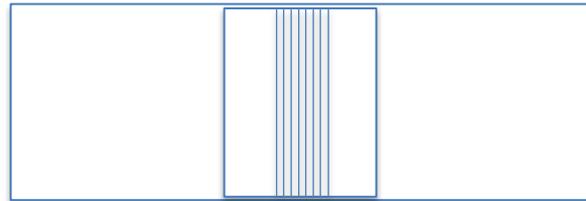
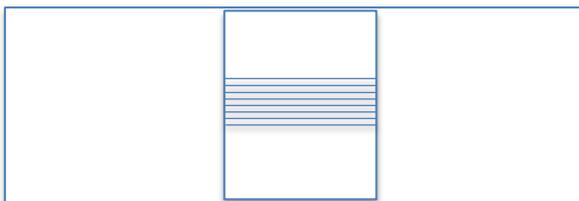
Notes:

2 Cross-cut test on samples coated with Email-ORMOCER®

- Cross cut tests are used for determining the adhesion of coatings, e.g. acc. to DIN EN ISO 2409
- Test specimen: microscopic slides coated with Email-ORMOCER® (OR-E, solid content 14 %)

Task: Please perform a cross cutting test procedure *similar* to the standardized method. You may use the scheme below as an orientation guideline. Use a scalpel and tape as shown.

Notes:



ENAMEL 18

Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®

6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

3 Laboratory work with Email-ORMOCER® and Paraloid™ B-72

We will work with:

- Paraloid™ B-72, solid content: 14 % (ethyl acetate:2-butoxyethanol, 10:3.9)
Paraloid™ B-72 is ready to use
- OR-E, solid content: 14 % (ethyl acetate : 1-methoxy-2-propanol, 10 : 3.9)
- OR-E, solid content: 7.5 % (ethyl acetate : 1-methoxy-2-propanol, 10 : 3.9)
- Hardener for Email-ORMOCER®:
"Diamo", N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine
- Ethyl acetate, solvent (= ethyl acetate)
- Ethanol, solvent



Please wear gloves and safety glasses for the following work!

3.1 Preparation of a ready to use Email-ORMOCER®

First: Add the hardener

OR-E, solid content: 14 % = quantity 2 g => 7.2 µl hardener has to be added

OR-E, solid content: 7.5 % = quantity 2 g => 3.9 µl hardener has to be added

Second: Stir with the glass spatula for about 5 minutes to get a ready to use Email-ORMOCER® with a max. pot life of approx. 12 hours.

3.2 Application and handling of the consolidants

The conservation materials (Paraloid™ B-72 and Email-ORMOCER®) can be tested by comparison. Performing the following test procedures, you may get an idea on the general working properties of the different consolidants.

ENAMEL 18

Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®

6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

3.2.1 General working properties

Dummy samples provided: enamel plate (*Area I*), deteriorated model glass samples ... and your own samples.

Feel free to apply with the application brush! Please do not mix-up the brushes for Email-ORMOCER® and Paraloid™ B-72. Please clean the brushes after use at the end of the workshop.

Notes:

Enamel plate:

<i>Area I</i>		
<i>Area II</i>	<i>Area III</i>	<i>Area IV</i>
<i>Area V</i>	<i>Area VI</i>	<i>Area VII</i>

ENAMEL 18

Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®

6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

3.2.2 Influence of pre-treatments – application on enamel plate

Please clean three distinct areas with cotton swabs using:

- Area II: Distilled water
- Area III: Ethanol
- Area IV: Ethyl acetate

- Area V: without any cleaning

Task: Apply the consolidants of your choice (e.g. Email-ORMOCER®, solid content 14 %) on cleaned and uncleaned areas (*Areas II to V*) with the brush, e.g. as a droplet. Are there any differences detectable depending on the pre-treatment, e.g. wetting properties / spreading on the surface?

Task:

- Clean *Area VI* and *Area VII* with ethyl acetate.
- Apply Email-ORMOCER® (solid content 14 %) on *Area VI* 1 minute after cleaning, e.g. as a droplet.
- After around 5 minutes, apply Email-ORMOCER® (solid content 14 %) in the same manner/ similar amount on *Area VII*. Are there any differences detectable comparing the applications on *Area VI* and *Area VII*?

Notes:

ENAMEL 18

Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®

6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

Questionnaire

Your answers to the questions below will help us to provide targeted and comprehensive information about the product Email-ORMOCER® to you as the end-user. We would be pleased if you could answer the questions below.

1) Please indicate where you received information about Email-ORMOCER®?

Colleagues

Publications

Conferences

Other

2) Which types of consolidants do you use for conservation of enamels?

Note: _____

3) Have you ever worked with ORMOCER®s from the product range of Fraunhofer ISC? For which kind of objects?

Glass objects

Metal objects

Enamels

Other

4) Based on your experience - can you estimate your annual requirement for Email-Ormocer®? Approximate quantity in g or ml, e.g. ORMOCER®-E with 14 % solid content:

Note: _____

ENAMEL 18

Workshop on Consolidation with Email-ORMOCER®

6th June, 2018, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

5) What would be a reasonable price for e.g. 50 g Email-ORMOCER®? (Today, the quantity used was 2 g.)

Note: _____

6) Contact details

Since the project is not yet finished, we will publish any current product information at a later date. If you would like to receive more information on Email-ORMOCER®, please fill in your E-mail address and we will contact you after completion of the project.

E-mail address: _____

7) Finally, what is your professional background?

Conservator

Curator

Other

Thank you! Your information will be very helpful.