

HELMUT MOROFF

Polyacrylharze als Hilfsmittel für die Restaurierung

Acrylharze sind ein wichtiges Glied in der Reihe der Kunststoffe oder, wie man in andersprechenden Ländern sagt, der plastischen Materialien. Weder der Name ‚Kunststoff‘ noch der von Plastikmaterialien ist für den Fachmann voll befriedigend, es gibt aber bisher keinen besseren. Die Kunststoffe sind synthetische organische Moleküle mit hohem Molekulargewicht, sogenannte Makromoleküle. Dieses Molekulargewicht im Vergleich zu Wasserstoff ~ 1 ist bei Makromolekülen 1000–10 000 000, während bei normalen niedermolekularen organischen Verbindungen die Molekulargewichte zum größten Teil deutlich unter 1000 liegen. In der Natur vorkommende organische Makromoleküle, also Naturstoffe wie Stärke, Cellulose, tierisches und pflanzliches Eiweiß u. ä., sind weithin bekannt, mit ihren Eigenschaften und Anwendungen hat die Menschheit ja jahrtausendealte Erfahrungen. Das ist bei den synthetischen organischen Makromolekülen, die erst seit etwa 100 Jahren bekannt sind, nicht der Fall. Die ersten Acrylharze wurden vor etwa 60 Jahren hergestellt, ihre technische Anwendung liegt erst 50 Jahre zurück. Warum der Restaurator sich mit der Verwendung von Kunststoffen, dabei in besonders starkem Maßstab mit Acrylharzen beschäftigt, liegt in ihren interessanten Eigenschaften begründet, die sich mit natürlichen Makromolekülen nicht oder nur unzulänglich erreichen lassen. Im Rahmen der Kunststoffe zeichnen sich die Acrylharze durch eine besonders hohe Beständigkeit gegen Belichtung, Alterung und Witterung aus, sind also daher für die langlebige Restaurierung von hochwertigen Kulturgütern besonders gut geeignet.

Um die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten der Acrylharze darzulegen, sei kurz nochmals auf die wichtigsten Gruppen von Kunststoffen und deren Eigenschaften eingegangen. Wir unterscheiden heute thermoplastische, thermoelastische und duroplastische Kunststoffe, die sich in ihrem Verhalten gegenüber Wärme und organischen Lösemitteln sehr unterschiedlich verhalten. Das Wärmeverhalten ist in den folgenden Kurven kurz aufgezeigt.

Die fortlaufende Erweichung mit steigender Temperatur ist bei Thermoplasten deutlich zu sehen, während Duroplaste bis zu ihrer chemischen Zersetzung weitgehend temperaturunabhängig sind. Thermoelaste dagegen geben eine gewisse Erweichung, die dann aber auf einem bestimmten Niveau stehen bleibt. Bei den Thermoplasten handelt es sich meist um sogenannte Polymerisations-

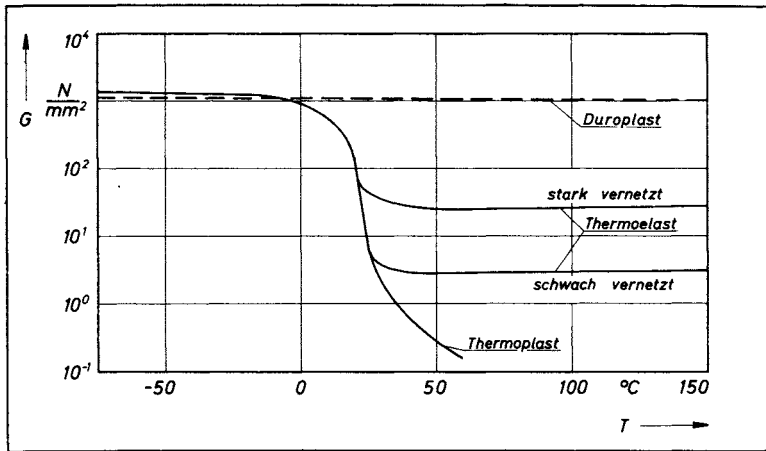


Abbildung 1: Dynamischer Schubmodul $G = f(T)$ von verschiedenen Polymerisaten

kunststoffe, bei den Duroplasten um Polykondensate, Thermoelaste können durch Polymerisation mit anschließender Vernetzung oder durch Polyaddition hergestellt werden.

Für die Herstellung von Polymerisaten werden niedermolekulare organische Verbindungen mit polymerisationsfähigen Kohlenstoffdoppelbindungen, sogenannte Monomere verwendet. Wenn man nur eine Monomersorte verwendet, ergeben sich als Endprodukt Homopolymerisate, bei zwei oder mehreren verschiedenen Monomeren Copolymerisate (Mischpolymerisate). Für die Herstellung von Polyadditionsprodukten benötigt man niedermolekulare organische Verbindungen, eine davon mit nicht polymerisationsfähiger Doppelbindung, eine Molekülvergrößerung erfolgt dann ohne Abspaltung von irgendwelchen Bestandteilen. Bei der Herstellung von Duroplasten verwendet man ebenfalls zwei oder mehrere niedermolekulare organische Komponenten ohne Doppelbindungen. Bei der nachfolgenden Molekülvergrößerung durch die sogenannte Kondensation werden dann kleine, meist anorganische Moleküle wie Wasser oder Chlorwasserstoff abgespalten. Während Polymerisate in vielen Fällen in bestimmten organischen Lösemitteln löslich sind, sind Duroplaste darin völlig unlöslich, Thermoelaste unlöslich oder nur beschränkt quellbar.

Thermoplastische Kunststoffe sind oft lineare Moleküle mit durchgehender Kohlenstoffkette, wobei 100–100000 Monomere zum Polymerisat vereinigt werden. Beispiele für die bekanntesten Polymerisatkunststoffe sind Polyäthylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyacrylnitril (PAN), Polyacrylsäure (PAA), Polyacrylester (PAE) und Polymethacrylester (PMAE).

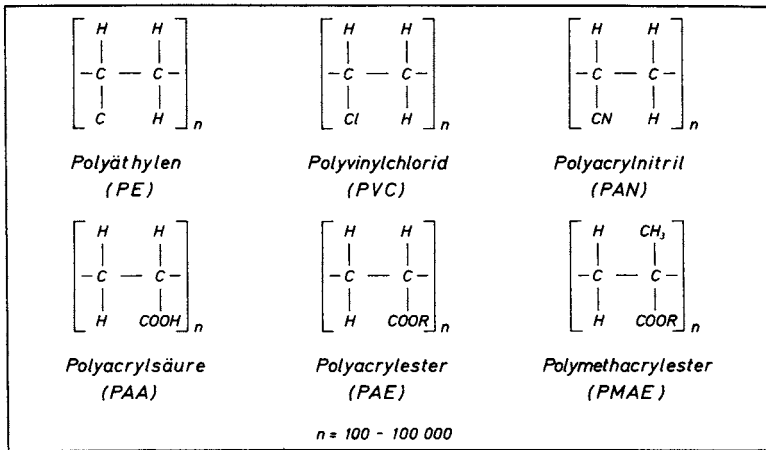


Abbildung 2: Polymerisat – Kunststoffe

Der bei den Polyacrylestern und Polymethacrylestern vorhandene organische Rest ,R' ist ein Alkohol, der wichtig für die Eigenschaften der betreffenden Polymerisate ist, so z. B. ihre Löslichkeit, ihre Flexibilität, die Weichheit ihrer Filme u.ä.m. Der Rest ,R' ist von besonders großer Bedeutung für die sogenannte innere Weichmachung der Acrylharze. Das ist ein ganz wesentlicher Punkt, um Acrylharze beliebiger Weichheit ohne Verwendung flüchtiger äußerer Weichmacher zu bekommen. Der chemische Unterschied der Polyacrylester und Polymethacrylester gegenüber anderen Polymerisaten ist dieser Alkoholrest ,R', der beim Polymethacrylester noch durch die Seitenkette CH₃ geschützt ist. Die Acrylharze haben wie die anderen erwähnten Polymerisate Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril eine paraffinähnliche Kohlenstoffkette. Das ist besonders wichtig im Vergleich zu Kunststoffen mit unterbrochener Kohlenstoffkette oder einer Kohlenstoffkette, die noch Doppelbindungen enthält und die hier bezüglich Witterungs-, Alterungs- und chemischer Beständigkeit ihre Schwachstellen haben.

An den Schwachstellen von A und B erfolgen oft Angriffe durch Wasser, verdünnte Säuren und Laugen, die sogenannte Hydrolyse. Verdünnte Säuren und Laugen entstehen beispielsweise durch Regenwasser in Verbindung mit verunreinigter Luft, wenn Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Kohlendioxid und Ammoniak in der Luft enthalten sind. Licht- und Sauerstoffabbau findet bevorzugt an Kohlenstoffbindungen statt, wie sie in Bild 3 unter C angegeben sind, z. B. bei der Zerstörung von Gummi und bei der Vergilbung von Leinöl. Mikrolebewesen wie Bakterien, Schimmel, Motten u. ä. können -C-O- und

A) -C-C-C-C-O-	-Diese Bindungen trifft man bei Polyestern, Zellulosen, Stärken, Wachsen und Fetten
B) -C-C-C-C-N-	-Diese Bindungsart findet man bei Polyamiden, Wolle, Seide, Leim und Eiweiß
C) -C=C-C-C	-Diese Bindungsart trifft man bei Kautschuk (synthetisch und natürlich) und sogenannten trocknenden Ölen wie Leinöl

Abbildung 3: Bindungsarten bei Hochpolymeren

-C-N-Bindungen, wie sie bei A und B vorliegen, z.B. bei natürlichen Hochpolymeren leicht angreifen. Sie verwenden diese Produkte dann als Nahrungsmittel und verdauen sie über körpereigene Enzymprodukte. Gegen diese Einflüsse sind Acrylharze aufgrund ihrer Kohlenstoffkette gut geschützt.

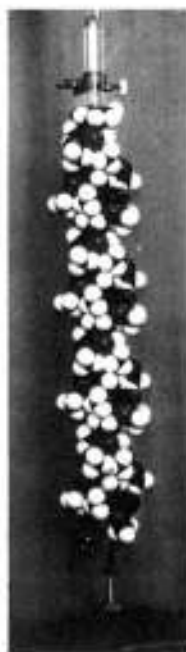


Abbildung 4: Modell E von Polymethylmethacrylat

Die Hydrolysebeständigkeit von Acrylharzen ist überragend, was die Hersteller von Anstrichfarben für außen und innen sehr genau wissen, vor allem, wenn sie auf alkalische Untergründe wie Asbestzement gehen, aber auch gegen Säurehydrolyse sind Acrylharze ausgezeichnet. Im technischen Bereich werden daher solche Produkte bei der Herstellung von Autobatterien verwendet, die ja eine starke Säure enthalten. Vorarbeiten für die Restaurierung des Kölner Doms haben gezeigt, in welchem hohem Maße acrylatbehandelte Steine gegen saures Wasser beständig sind. Für die Belichtung liegen Erfahrungen, die man mit jahrzehntealten Gegenständen hat, die entweder aus Acrylharz gefertigt wurden, z. B. [®]PLEXIGLAS oder mit Acrylharzen geschützt wurden, vor. Schnellbewitterungen im Labortest oder bei Freilandbewitterungen in tropischen Zonen wie Singapur und Florida haben die Überlegenheit der Acrylharze bewiesen. Acrylharze sind durch Bakterien nicht angreifbar. Jeder der einmal Versuche durch Eingraben von Textilien in stark bakterienhaltige Böden gemacht hat, weiß, daß die Acrylfaser hier besonders gut abschneidet, vor allem gegenüber unseren Naturfasern.

In welcher Form werden nun Acrylharze hergestellt und geliefert? Da gibt es zunächst Festsubstanzen, die entweder in Form von Platten, Röhren und Stäben als Halbzeug verkauft werden ([®]PLEXIGLAS) oder Granulate, die durch nachträgliche thermoplastische Verformung mittels Extrusion oder Spritzgießen geformte Gegenstände ergeben ([®]PLEXIGLAS-Formmasse). Feste Acrylharze dienen aber auch als Rohstoffe für Lack- und Beschichtungszwecke ([®]PLEXIGUM), für diese Anwendung werden sie dann zuvor in geeigneten organischen Lösemitteln aufgelöst. Acrylharze in organischer Lösung ergeben die Möglichkeit, auch mit weichen und sehr weichen Filmbildnern zu arbeiten. Das Acrylharz liegt hier gelöst in einem geeigneten organischen Lösemittel wie Äthylacetat vor. Ein Beispiel dafür ist [®]PLEXISOL B 597, das vor allem für die Restaurierung von flexiblen Flächengebilden wie Textilien und Papier viel verwendet wird. Acrylharzlösungen in Wasser sind für die Restaurierung wenig interessant, weil die nach dem Verdampfen des Wassers verbleibenden Acrylharze wasserlöslich bleiben und damit der betreffende Gegenstand in Gegenwart von Wasser wieder zerfällt oder die daraus hergestellte Schutzschicht abgelöst wird. Besonders interessant für die Restaurierung von Papier sind wäßrige Acrylharzdispersionen, und zwar solche Typen, die einen thermoplastischen Filmbildner ohne nachherige Vernetzungsmöglichkeiten enthalten. Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen werden, um die feine Verteilung des wasserunlöslichen Kunststoffes in der Wasserphase zu erreichen, Hilfsstoffe verwendet, wie Emulgatoren und Stabilisierungsmittel. Die Menge dieser Hilfsstoffe in der Größenordnung von 1–5% sind wesentlich höher als die sonst für die Polymerisation nötigen Hilfsmittel. Hilfsmittel für die

Polymerisation werden sowohl bei der Herstellung von Dispersionen als auch von Lösungen und Festsubstanzen verwendet. Sie sind für das Ingangbringen und die Führung der Polymerisation wichtig. Bei der Anwendung der Dispersionen verbleiben nach dem Verdampfen des Wassers im Acrylharz also gewisse Mengen an Emulgatoren und Stabilisatoren, die die Eigenschaften des Dispersionsfilmes beeinflussen können. Acrylharze, die als Lösungspolymerisate oder als Festsubstanzen hergestellt werden, sind reinere Produkte mit geringeren „Verunreinigungen“. Emulgatoren können unter ungünstigen Bedingungen die Beständigkeit der Dispersionsfilme gegen Alterung, Vergilbung, Wasser und Mikroben geringfügig verschlechtern gegenüber den „reineren“ Polymerisaten aus Lösungen. Die Anwendung von in organischem Lösemittel gelösten Festsubstanzen oder von Lösungspolymerisaten im organischen Lösemittel bringt dafür aber andere Nachteile. Viele Lösemittel sind feuergefährlich und die Mischung ihrer Dämpfe mit Luft explosiv. Bei Lösemitteldämpfen müssen außerdem aufgrund ihrer physiologischen Wirkung und ihres Geruchs besondere Schutzmaßnahmen getroffen werden. Verwendete Instrumente und Geräte müssen nach Beendigung der Arbeit mit Lösemittel ausgewaschen werden. Das Arbeiten mit wässrigen Systemen wie z. B. wässrigen Dispersionen bringt solche Probleme nicht. Wenn der zu restaurierende Gegenstand bzw. der Untergrund mitmacht, steht man also immer vor der Frage, welchen der beiden möglichen Wege mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen man gehen soll.

Für die Restaurierung ist es unumgänglich, daß die aufgebrachte Substanz zu späterer Zeit wieder zu entfernen ist, d. h. das Geschehen muß reversibel sein. Dieses ist sichergestellt, wenn man mit Polymerisaten ohne reaktive Gruppen arbeitet, d. h. keine Produkte nimmt, die einer nachträglichen Vernetzung zugänglich sind. Solche vernetzungsfähigen Gruppen können sich bei der Alterung von normalen thermoplastischen Acrylharzen nicht bilden. Man muß sich jedoch darüber im klaren sein, daß eine Beschichtung, die mit wässrigen Acryldispersionen aufgebracht wird, nicht mehr mit Wasser ablösbar ist, weil dieser Kunststoff ja nie im Wasser gelöst, sondern nur für die Anwendung in einem wässrigen Medium fein verteilt war. Beschichtungen oder Überzüge aus Acrylharzen müssen daher, gleichgültig ob man auf dem Lösemittelweg oder mit wässrigen Dispersionen gearbeitet hat, jeweils mit Lösemitteln wieder entfernt werden. Eine Ausnahme bilden hier die wasserlöslichen Acrylharze, wie sie beispielsweise für das temporäre Verkleben von Textilfäden beim Schlichten Verwendung finden. Diese in Wasser löslich bleibenden Acrylharzfilme sind auch nach längerer Lagerung noch wasserlöslich. Früher hat man für Textilschlichten oft Leinöl genommen und hatte dann nach Verharzung, vor allem in Gegenwart von Sikkativen, keine Möglichkeit mehr, die verharzten

(vernetzten) Leinölschichten zu entfernen. Das ist eine Tatsache, die der Bildrestaurator ja gut kennt. Anstelle von Leinölschichten hat man, wenn nicht mit wässrigen Systemen gearbeitet werden kann, heute moderne Lösemittelschichten auf Acrylatbasis entwickelt, bei denen der unvernetzte Kunststoff auch nach längerer Alterung noch leicht zu entfernen ist.

Nun noch ein Wort zur möglichen Vernetzung von Acrylharzen. Filme aus Acrylharzen, die auf dem Lösemittel- oder Wasserweg hergestellt sind, bleiben lösemittellöslich, wenn es sich um thermoplastische Filmbildner handelt. Für die Technik, vor allem auf dem Textil- und Papiergebiet, werden aber in zunehmendem Maße Acrylharze als Bindemittel für Fasern und Farben verlangt, die nach dem Aufbringen und Trocknen, gleichgültig, ob aus Lösung oder Dispersion, nicht mehr lösemittellöslich sind. Die damit erzielten Effekte sind also beständig gegen Chemischreinigung oder ein sonstiges Behandeln mit Lösemitteln, Weichmachern (die oft als Lösemittel wirken) und ähnlichen Substanzen. Unsere Polymerisate, die zu ihrer chemischen Charakterisierung nach den Warenzeichen [®]PLEXIGUM, [®]PLEXTOL und [®]PLEXISOL einen großen Buchstaben haben, wie A, B, D, M, N, P, der eine Aussage über die chemische Zusammensetzung macht, haben bei vernetzungsfähigen Polymerisaten noch einen zweiten zusätzlichen Buchstaben V.

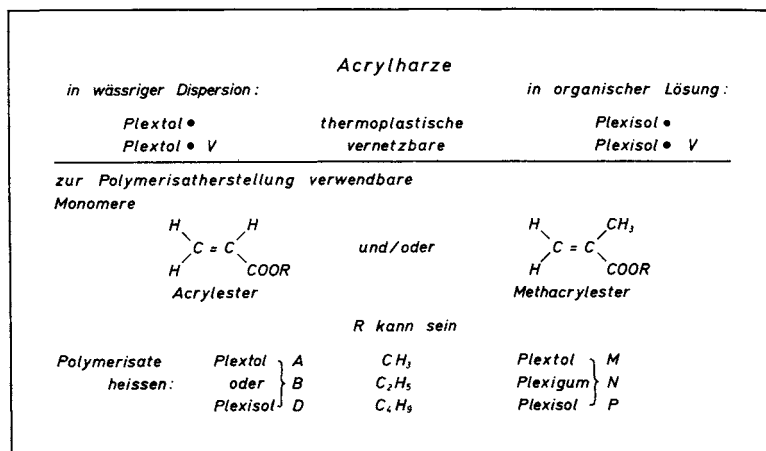


Abbildung 5: Chemie der Acrylharze

Für die technische Anwendung unserer Produkte ist also wichtig, ob neben der guten Beständigkeit gegen Licht, Witterung, Alterung, Mikroben und Wasser auch noch Beständigkeit gegen organische Lösemittel, Öle, Fette und

Weichmacher gefordert wird. In diesem Fall greift man zu Substanzen mit vernetzungsfähigen Gruppen. Davon werden aber, wie bereits gesagt, Restauratoren kaum Gebrauch machen.

Thermoplastische Filmbildner zeigen außer ihrer Lösemittellöslichkeit noch einen zweiten wesentlichen Unterschied gegenüber vernetzten Systemen, das ist ihre thermoplastische Verarbeitbarkeit. Die nach dem Verdampfen des Lösemittels oder Wassers entstehenden Filme oder Überzüge können je nach Filmweichheit der Trockensubstanz beim Erwärmen auf 40–200°C mit anderen flächigen Gebilden verklebt werden. Bei Zimmertemperatur bereits weiche Filmbildner erfordern nur eine geringfügig erhöhte Temperatur, harte Filmbildner dagegen Temperaturen über 100°C. Die Filmweichheit unserer Polymerisate ist in der Verkaufsbezeichnung nach dem Warenzeichen und dem oben erwähnten Leitbuchstaben in einer nachfolgenden dreistelligen Ziffer angegeben. Ganz allgemein ist es so, daß die Polymerisatfilme um so härter sind, je höher ihre dreistellige Ziffer. Ein Polymerisat mit einer 200er Nummer ist sehr weich und klebrig. Polymerisate mit einer Nummer in der 900er Reihe sind ausgesprochen hart.

Zahl	$T_{\Lambda_{max}}$	Härte
1000	150	<i>sehr hart</i>
900	125	
800	100	<i>hart</i>
700	75	
600	50	<i>mittelhart</i>
500	25	
400	0	<i>weich</i>
300	-25	
200	-50	<i>sehr weich</i>
100	-75	

Abbildung 6: Härteskala

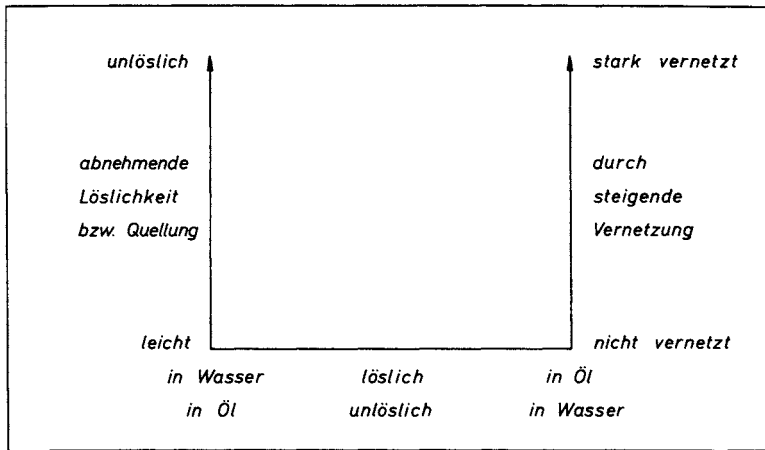


Abbildung 7: Löslichkeitseigenschaften von Acrylharzen

Für den Chemiker kann man die Stoffklasse der Acrylharze noch genauer definieren, indem man die eigenschaftsbestimmenden Alkohole, die für die Veresterung der Acryl- bzw. Methacrylsäure verwendet werden, näher beschreibt. Der Leitbuchstabe in dem Warenzeichen gibt an, ob es sich um Acrylester (A, B, D) oder um Methacrylester (M, N, P) handelt. Neben den Estern primärer einwertiger Alkohole werden in immer steigendem Maße auch zwei- oder dreiwertige Alkohole sowie sekundäre und tertiäre verwendet, daneben finden substituierte Alkohole z. B. Aminoalkohol, Chlorhydrine u. a. Verwendung, so daß man neben den bekannten Acrylharzen auch zu neueren Produkten mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften kommt.

Diese vielseitige Chemie ist der Grund dafür, daß die Acrylharze, die ja kein Massenkunststoff sind wie PVC, PE, PES oder ähnliche, die vielseitigste Stoffklasse bei den Kunststoffen darstellt. Die Skala reicht bei den Acrylharzen von extrem leicht wasserlöslichen Produkten für das Verarbeiten von Chemiefasern bis zu den öllöslichen, vollkommen wasserunlöslichen Öladditiven, wie sie in Mehrbereichsölen vorliegen. Zu diesen löslichen Typen kommen mehr oder minder stark vernetzte Polymerisate, die im Extremfall gegen Öl und gegen Wasser vollkommen resistent und darin unlöslich sind. Bild 7 soll dies verdeutlichen.

Diese Zusammenstellung soll aufzeigen wie vielfältig die Reihe der Acrylharze ist. Für die Restaurierung sind diese deshalb besonders interessant, weil sie

bezüglich Alterung, Bewitterung, Belichtung und Reversibilität hervorragende Eigenschaften zeigen. Der Restaurator ist allerdings gut beraten, wenn er aus den zahlreichen Einzelprodukten die für ihn optimalen aussucht.