



Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft

Diplomarbeit

Siliconkautschuk und dessen Verklebung

Maria Siegmantel

Prüfer:

Prof. Erwin Emmerling

Dr. Susanne Rehn

Kurzfassung

Seit den 1960er Jahren finden Siliconkautschuke nicht nur im technischen Kulturgut, sondern auch in Kunst und Design zunehmend Anwendung. Die Suche nach einem in der Restaurierung geeigneten Klebstoff für Siliconkautschuk erweist sich auf Grund seiner antiadhäsiven und chemisch beständigen Eigenschaften, die den Aufbau von Adhäsionskräften weitgehend untergraben, als schwierig, wenn auch nicht als unmöglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Problematik näher beleuchtet. Ausgehend von der bisher üblichen Praxis werden handelsübliche Produkte, aus Fallbeispielen bekannte sowie selbst entwickelte Klebstoffe und Methoden in Versuchsreihen getestet und miteinander verglichen.

Abstract

Since the 1960ies silicone rubber has been increasingly used not only in technical objects of cultural value, but also in modern art and design objects. Restoring damages as cracks appeared to pose problems, since there are only a few ways to adhere silicone rubber due to its antiadhesive and chemically stable characteristics. Those problems are analysed and based on currently methods to adhere silicone rubber a number of adhesives are described in order to compare different ways to adhere silicone rubber with regard to the resulting characteristics of the adhering and to classify adhesives for silicone rubber for different needs of bonded joints.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	2
Erklärung.....	3
Vorwort.....	5
Einleitung.....	6
Siliconkautschuk und seine Verwendung in der Kunst.....	7
Silicone.....	7
Siliconkautschuk.....	9
Additive.....	12
Eigenschaften.....	12
Verwendungsmöglichkeiten.....	15
Siliconkautschuk in der Kunst.....	16
Verklebung von Siliconkautschuk.....	18
Kleben – wie?.....	23
Allgemeine Anforderungen an eine Klebung.....	23
Methoden zur Verbesserung der Haftungskräfte und der Kohäsion des Klebstoffs.....	28
Die Klebstoffauswahl – allgemeine Kriterien.....	31
Klebstoffauswahl für Siliconkautschuk als Füge­teil.....	32
Klebstoffe für Siliconkautschuk.....	37
Polyvinylacetat.....	37
Ethylenacetat-Ketonharzlösung mit pyrogener Kieselsäure.....	40
Cyanacrylat.....	43
Wässrig dispergierter Siliconkautschuk.....	51
Siliconkautschuk – eigene Ansätze.....	57
Die Vernetzungsreaktionen der Siliconkautschuke.....	67
Rezepturen.....	75
Eigene Ansätze.....	78
KSE-Klebstoff.....	85
Teil Vier: Prüfungen.....	98
T-Schäl­festigkeit.....	98
Prüfkörper und Probekörper.....	101
Prüfungsergebnisse.....	104
Resümee.....	114
Quellen.....	117
Anhang.....	121

Vorwort

Diese Diplomarbeit wäre nicht ohne die Hilfe zahlreicher Personen möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle für ihre materielle und geistige Unterstützung danken möchte:

den Mitarbeitern der Wacker Chemie AG, insbesondere Dr. Andreas KÖLLNER und Christian FLINDER für die Bereitstellung zahlreicher Materialien;

den Mitarbeitern der Henkel AG & Co. KGaA, insbesondere Dr. Johann KLEIN, Dipl. Ing. Jürgen BECHER, Michael DREXL, Dr. Thomas PLANTENBERG und vor allem Klaus HELPENSTEIN, ebenfalls für die Bereitstellung von Materialien und Prüfmaschinen sowie die Beantwortung aller meiner Fragen;

und nicht zuletzt Dr. Matthias ROCHOLL, Rocholl GmbH, für die Anfertigung der Gussformen der Prüfkörper.

Für die Betreuung meiner Arbeit danke ich Prof. Erwin EMMERLING, Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung sowie Dr. Susanne Rehn, Deutsches Museum München.

Außerdem erhielt ich zahlreiche Auskünfte und Anregungen von:

Simone MILLER, Dipl. Restauratorin, Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung

Miriam Schanz, Dipl. Restauratorin, München

Marc EGGER, Dipl. Restaurator, Hochschule der Künste Bern

Anna COMIOTTO, Dipl. Restauratorin, Hochschule der Künste Bern.

Stephanie THIELEN, Dipl. Restauratorin für zeitgenössische Kunst, Düsseldorf

Ulrich LANG, Dipl. Restaurator, Museum für moderne Kunst, Frankfurt

Aufgabenstellung

Die Geschichte der Siliconkautschuke bzw. Silicone beginnt mit ersten Forschungsarbeiten bezüglich Organosilicon-Polymeren Mitte des 19. Jahrhunderts.¹ Der Durchbruch bei der Herstellung von Organochlorsilanen² gelang S. KIPPING in England zu Anfang des 20. Jahrhunderts. Auf dem Markt erhältlich sind Siliconkautschuke (Methylsiliconkautschuk) etwa seit 1945³ und werden seitdem vor allem für Dichtungen, Verfugungen, medizinisches Gerät sowie für hitze- bzw. kältebeständige Verkleidungen und Isolierungen eingesetzt, sind aber auch in zunehmenden Maße in Kunst und Design zu finden. In ihrer Mittelstellung zwischen Organik und Anorganik, die sie auf Grund ihres chemischen Aufbaus aus Silicium und Sauerstoff einnehmen, weisen Siliconkautschuke eine Reihe von charakteristischen Eigenschaften auf, beispielsweise ihre Temperaturbeständigkeit, ihre chemische Inertheit und ihre antiadhäsiven Eigenschaften. Diese erschweren die Verklebung von Siliconkautschuk, so dass auf spezielle Materialien zurückgegriffen werden muss. Da ihr ursprüngliches Einsatzgebiet als Dicht- und Fugenstoff die Klebung beschädigter Bereiche nicht vorsieht, ist dieses Gebiet noch relativ unerforscht. Zudem besteht für die Restaurierung der Bedarf an Klebstoffen, die die besonderen Anforderungen dieses Bereiches berücksichtigen. Ziel dieser Arbeit ist, nach der Zusammenstellung der Aspekte, die die Verklebung von Siliconkautschuk erschweren, und der Klärung der dabei wirkenden Mechanismen, die Erarbeitung und Erprobung von für die Restaurierung geeigneten Klebstoffen und Methoden.

1 CHANDRASEKHAR 2005, S. 215/216.

2 Verbindungen bzw. Silane, die mit organischen Resten und Chlor substituiert sind. Diese dienen als Ausgangsstoff bei der Herstellung von (Poly-)Siloxanen, indem sie vereinfacht gesagt unter Abspaltung der Chloratome polymerisieren.

3 Durch die Firmen Dow Corning und General Electric, GRATTAN 1993, S. 59 ff; CHANDRASEKHAR 2005, S.217.

Siliconkautschuk und seine Verwendung in der Kunst

Silicone

Siliconkautschuke gehören wie die Siliconöle und Siliconharze zu den **Siliconen**, deren charakteristischer Bestandteil die Silicium-Sauerstoff-Bindungen als molekülverknüpfendes Grundgerüst ist, vergleichbar zu Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Kohlenwasserstoffe. Dieses Grundgerüst kann linear, verzweigt, zyklisch oder als Netzwerk vorliegen. Die restlichen Valenzen des Siliciumatoms (das Sauerstoffatom trägt keine weiteren Valenzen) sind mit organischen Substituenten, meistens Methyl⁴-, aber auch Alkohol-, Phenyl⁵-, und Vinylgruppen oder Wasserstoff besetzt. Je nach Molekulargewicht und Vernetzungsgrad unterscheidet man meist lineare, kürzerkettige und bei Raumtemperatur flüssige Siliconöle, gummielastische Siliconkautschuke und engmaschig vernetzte, starre Siliconharze.⁶

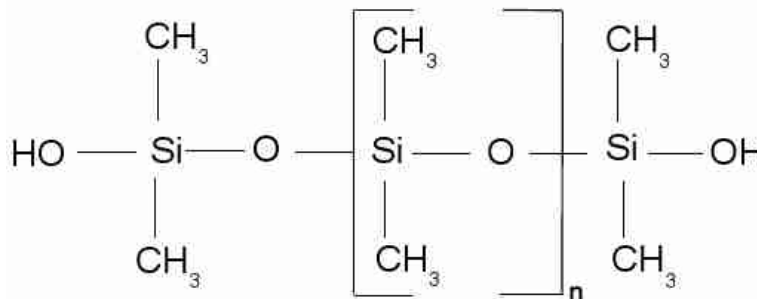


Abb. 1: lineares Polydimethylsiloxan mit endständigen Alkoholol-Gruppen. n kann dabei fast jede natürliche Zahl annehmen.

Silicone vereinen anorganische und organische Bestandteile und nehmen damit eine Mittelstellung zwischen der Organik und Anorganik ein. Das Silicium-Sauerstoff-Grundgerüst ist anorganischer Natur: Netzwerke aus negativ geladenen SiO_4 -Ionen mit verschiedenen Metallionen bilden Silikatgesteine. Dabei „teilen“ sich die Siliciumatome die Sauerstoffatome, so dass verschiedene Strukturen möglich werden. Man unterscheidet, wie

4 Funktionelle Gruppe aus Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen, CH_3 .

5 Funktionelle Gruppe mit aromatischen, ringförmigen Aufbau (Arylgruppe), hier mit der Summenformel C_6H_5 . Der Phenylrest wird auch Benzolring genannt.

6 BECKER/BRAUN 1990, S. 75; BEYER 1998, S. 190; MILLER 2006, S. 294 ff; TOMANEK 1990, S. 71; SIEGMANTEL 2010, S. 3 ff.

bei den Siliconen, je nach Aufbau des Grundgerüsts unter anderem Schichtsilikate (Kaolin, Glimmer), Gerüstsilikate (Feldspäte) oder Quarze. Die organischen Gruppen der Silicone bzw. Siloxane⁷, bei denen für Siliconkautschuk Polydimethylsiloxane⁸ den Ausgangsstoff bilden, verleihen ihnen typische Eigenschaften organischer Materialien, wie etwa die Hydrophobie und Plastizität.⁹

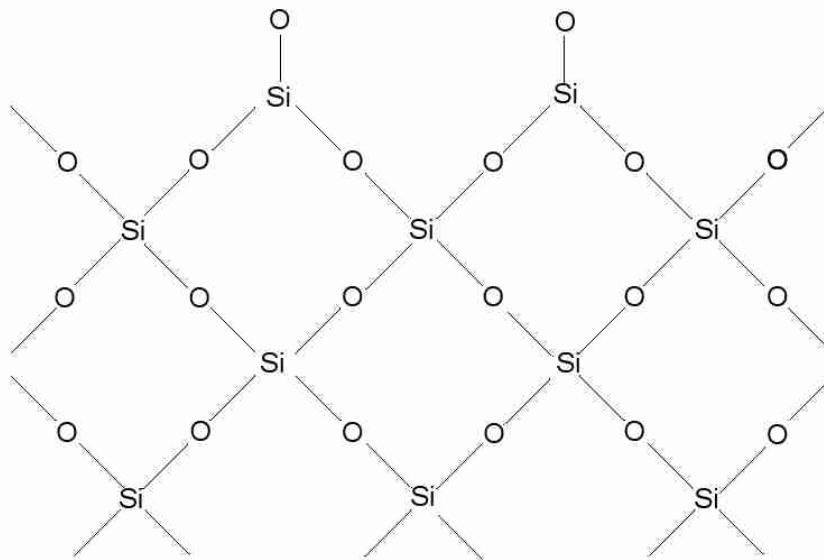


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Schichtsilikats mit netzähnlicher Struktur aus Silicium- und Sauerstoffatomen.

Die Bindungsenergie der Silicium-Sauerstoff-Bindung ist im Vergleich zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung deutlich höher. Daraus resultiert eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit, aber auch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Temperaturextremen. Diese Eigenschaften hängen ebenso mit dem Bindungswinkel¹⁰ und dem Größenunterschied

7 Die chemische Bezeichnung der Silicone, Siloxane oder Polyorganosiloxane, beschreibt das meist lineare Grundgerüst aus Si-O-Si-Ketten und die an den restlichen Bindungen angelagerten Wasserstoffatome oder andere organische Gruppen.

8 Polydimethylsiloxane sind Siloxane, die aus Si-O-Si-Ketten mit Methylgruppen an den freien Bindungen besteht, also dem Monomer $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ und den Anfangs- bzw. Endstücken $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

9 Reiner Quarz etwa ist sehr spröde. Die Dualität beider Bereiche zeigt sich auch beim Einsatz von Siliconen als Trennmittel: an der Grenzschicht weisen die hydrophilen Bereiche der Si-O-Bindungen zu der polaren Seite, während sich die hydrphoben, organischen Teile zu der apolaren Schicht richten. TOMANEK 1990, S.69; BEYER 1998, S. 190; DOMININGHAUS/ELSMER/EYERER/HIRTH 2004, S. 1156 ff; CHANDRASEKHAR 2005, S. 211 ff; MILLER 2006, S. 294 ff; SIEGMANTEL 2010, S. 4 ff; MORTIMER 2010, S. 461.

10 143° bei Si-O-Si-Bindung, 110° bei O-Si-O-Bindung.

der Silicium- und Sauerstoffatome sowie mit der großen Rotationsfreiheit dieser Bindung zusammen.¹¹

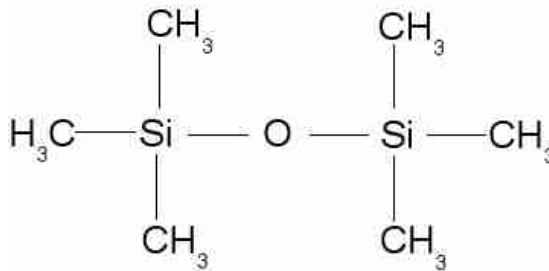


Abb. 3: Disiloxan mit zwei Silisiumatomen, hier ein Hexamethyl-Disiloxan.

Siliconkautschuk

Siliconkautschuke¹² sind durch Polykondensation oder Polyaddition niedermolekularer Polydimethylsiloxane in den gummielastischen Zustand überführte Elastomere. Dieser Vorgang wird hier Vulkanisation¹³ genannt. Dies kann bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen stattfinden, was durch die Buchstabenkombination RTV (raumtemperaturvernetzend) bzw. HTV (hochtemperaturvernetzend) gekennzeichnet wird. Die nach TOMANEK (1990)¹⁴ hochviskosen¹⁵ bis pastosen HTV-Siliconkautschuke werden in der Kunst nur selten verwendet; für die Restaurierung relevante Fälle der Verwendung von HTV-Siliconkautschuken sind bei technischen Kulturgütern zu finden. In dieser Arbeit werden deshalb schwerpunktmäßig RTV-Siliconkautschuke¹⁶ behandelt.

Ebenso wie die Temperatur, bei der die Polymerisierung bzw. Vulkanisierung stattfindet, kann der chemische Aufbau der Siliconkautschuke als Einteilung dienen, obwohl dies

11 TOMANEK 1990, S.58; BEYER 1998, S. 190; MILLER 2006, S. 294 ff; ANGELIER 2010, S. 111 ff; SIEGMANTEL 2010, S.3 ff.

12 Im Folgenden: TOMANEK 1990, S. 42 ff; BEYER 1998, S. 190; BAUST/FUCHS 2004, S. 108 ff; MILLER 2006, S. 294 ff; ROTHEISER 2009, S. 230 ff; ANGELIER 2010, S. 145ff; SIEGMANTEL 2010, S.3 ff. Zur Beschreibung der Einzelkomponenten, der Füllstoffe und der Reaktionsabläufe s. Siliconkautschuk – eigene Ansätze.

13 Die Polyreaktion der Siliconkautschuke wird analog zu den Naturkautschuken Vulkanisation genannt. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen sind jedoch nicht identisch.

14 S. 42.

15 Viskositäten bei etwa 20 Mio mPas.

16 Ist also im Folgenden von Siliconkautschuken die Rede, sind damit, falls nicht ausdrücklich anders gekennzeichnet, RTV-Siliconkautschuke gemeint.

weniger gebräuchlich ist, vor allem anhand der organischen Substituenten, die zum Teil für die Art der Vulkanisation eine Rolle spielen, zum Teil die Eigenschaften des Kautschuks beeinflussen. Hier unterscheidet man unter anderem:

- Dimethyl-Siliconkautschuk (MQ): die Siliciumatome tragen Methylgruppen (-CH₃) an ihren freien Bindungen
- Phenylmodifizierter Siliconkautschuk (PMQ): die Siliciumatome tragen (zum Teil) Phenylgruppen (-C₆H₅)
- Vinylmodifizierter Siliconkautschuk (VMQ): die Siliciumatome tragen (zum Teil) Vinylgruppen (-CH=CH₂)
- Fluormodifizierter Siliconkautschuk (FMQ): die Siliciumatome tragen (zum Teil) Fluorgruppen (-CH₂-CH₂-CF₃)

Sowohl **kondensationsvernetzende** als auch **additionsvernetzende** Siliconkautschuke sind als Ein- und als Zweikomponentensysteme möglich.



Abb. 4: Polykondensation des silanol- (bzw. alkoholerminierten) Polymers (links) und dem Vernetzer, der hier eine Acetat-Rest (Ac) als funktionelle Gruppe enthält. Die Vernetzung entsteht durch eine neu geknüpfte Si-O-Si-Bindung. Nach CHANDRASEKHAR 2005, S. 235.

Einkomponentensysteme sind durch das Kurzzeichen RTV-1 gekennzeichnet und polykondensieren während der Vulkanisation im Kontakt mit der Luftfeuchte. Je nach Abspaltungsprodukt dieser Reaktion unterscheidet man basische (Abspaltungsprodukt Amine¹⁷, Amin-Oxime¹⁸), saure (Abspaltungsprodukt Acetoxy¹⁹-Verbindungen) und neutrale RTV-1-Systeme (Abspaltungsprodukt Oxime, Benzamide²⁰ oder Alkoxy²¹-Verbindungen). Die Vulkanisationsgeschwindigkeit hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der

17 Amine sind schwache Basen, die gekennzeichnet sind durch ein Stickstoffatom (mit drei Bindungen) mit einem oder zwei Wasserstoffatomen, sowie zwei oder drei Alkylgruppen (beispielsweise CH₃) und/ oder Arylgruppen (aromatische Kohlenwasserstoffe).

18 Oxime sind organische Verbindungen mit der funktionellen Gruppe C=N-OH.

19 Funktionelle Gruppe mit dem Aufbau H₃C-C-O-; wegen der Ableitung von der Essigsäure



(Summenformel C₂H₄O₂) bzw. da die Abspaltungsprodukte oft Essigsäure selbst oder Acetate, also Salze und Ester der Essigsäure, sind, werden diese Siliconkautschuke meist „essigsäurevernetzend“ genannt.

20 Verbindungen auf Basis von Benzamid, Summenformel C₇H₇NO, einem Phenylring, an dem eine Amidgruppe gebunden ist.

21 Verbindungen, deren charakteristischer Bestandteil eine Alkylgruppe ist, die über ein Sauerstoffatom an das Kohlenstoffgerüst gebunden ist, beispielsweise die Methoxygruppe -O-CH₃.

Luftfeuchte ab. In der Regel vulkanisieren innerhalb von 24 Stunden ca. 2 mm.

Zweikomponentensysteme, Kurzbezeichnung RTV-2, können durch Polykondensation oder Polyaddition vulkanisieren und teilen sich grundsätzlich eine Komponente mit Polymer und Katalysator und eine Komponente mit dem Vernetzer. Während handelsübliche Einkomponentensysteme in der Regel durch Polykondensation vernetzen, sind bei Zweikomponentensystemen beide Vulkanisationsarten üblich.

Kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Siliconkautschuke spalten meist Alkohole ab und sind grundsätzlich identisch mit den entsprechenden Einkomponenten-Systemen; lediglich durch die Trennung von Vernetzer und Katalysator wird die Rohmasse lagerfähig. Im Gegensatz zu den additionsvernetzenden Siliconkautschuken schrumpfen diese bei der Vulkanisierung. Die Geschwindigkeit der Vulkanisation ist durch den Vernetzer festgelegt; in geringem Maße kann sie durch dessen mengenmäßige Erhöhung beschleunigt werden.²² Die Temperatur übt keine beschleunigende (oder verlangsamende) Wirkung auf diesen Prozess aus, allerdings sollte sie 80° C nicht überschreiten, da sonst Polykondensations-Rückreaktionen ausgelöst werden können. Additionsvernetzende RTV-2-Systeme vernetzen nicht durch die Erzeugung einer Si-O-Si-Verknüpfung, sondern an ihren organischen Gruppen, genauer gesagt an den endständigen Vinylgruppen des Polymers und den Wasserstoffatomen des Vernetzers. Die Vernetzungsgeschwindigkeit kann bei dieser Art der Vulkanisation durch die Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden.



Abb. 5: Polyaddition von Vernetzer (links) und Polymer mit end- oder seitenständigen Vinylgruppen (rechts daneben). Nach CHANDRASEKHAR 2005, S. 235.

HVT-Kautschuke vernetzen bei Temperaturen über 130 °C.²³ Dabei werden die Polydimethylsiloxane (abgesehen von den Methylgruppen sind hier keine speziellen funktionelle Gruppen nötig) mit organischen Peroxiden erhitzt. Die Methylgruppen radikalieren sich, so dass die Polymere durch die Bildung einer Si-CH₂-CH₂-Si-Verbindung vulkanisieren.²⁴

²² Die Abweichung von der vom Hersteller vorgeschriebenen Mischungsverhältnisse ist nicht zu empfehlen, da sonst die angestrebten Endwerte (Festigkeit...) nicht mehr garantiert werden können, s. ANGELIER 2010.

²³ GELEST INC. 2011, S. 4.

²⁴ CHANDRASEKHAR 2005 S. 243.

Additive

Siliconkautschuk bzw. die unvulkanisierte Rohmasse besteht neben dem Polymer, Vernetzer und Katalysator aus Weichmachern, Füllstoffen und anderen Additiven. Diese sind bei allen Typen (RTV-1, RTV-2, HTV) grundsätzlich identisch, auch wenn RTV-1-Kautschuken der höchste Anteil an Weichmachern zugegeben wird (bis zu 30 %). Diese Weichmacher sind vor allem Siliconöle, aber auch Kohlenwasserstoffe und dienen der Einstellung der Viskosität. Bezüglich der Füllstoffe sind bei Siliconkautschuken aktive und nichtaktive Füllstoffe zu unterscheiden. Beide beeinflussen die Viskosität der ungemischten bzw. unvernetzten Komponenten sowie die Härte, Reißfestigkeit und den Abrieb des vulkanisierten Siliconkautschuks. Daneben dienen sie der Reduzierung der Produktionskosten. Während nichtaktive Füllstoffe, hier sind mineralische Substanzen wie Kreide, aber auch Farbstoffe wie Titandioxid zu nennen, keine chemische Bindung eingehen, bilden aktive Füllstoffe, die Kieselsäuren²⁵, Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem Kautschuk aus. Durch diese zusätzliche Vernetzung üben sie einen differenzierteren Einfluss auf das Gesamtsystem aus. Andere Additive beeinflussen die Eigenschaften des Kautschuks gezielt im Hinblick auf die spätere Verwendung. Hier sind zum Beispiel Pestizide und UV-Stabilisatoren zu nennen.²⁶

Eigenschaften

Wie erwähnt zeichnen sich Siliconkautschuke bzw. Silicone allgemein durch ihre chemische und physikalische Beständigkeit aus. Diese variiert je nach chemischer Zusammensetzung (Dimethyl-Siliconkautschuk, vinylmodifizierter Siliconkautschuk u.a.), Menge und Zusammensetzung der Additive und Art der Polyreaktion bei der Vulkanisation. Grundsätzlich lassen sich die Charakteristika von Siliconkautschuk wie folgt zusammenfassen:

Die chemische **Beständigkeit** (bzw. Reaktionsträgheit auf Grund der stabilen Si-O-Bindungen) bei Kontakt mit Alkoholen, Glykolen, polaren Lösungsmitteln, Phenolen, Alkalien und schwachen Säuren wird als hoch angegeben; in verringertem Maße trifft dies auch auf chlorierte, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether und

²⁵ Kieselsäuren, Summenformel $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ sind die Sauerstoffsäuren des Siliciums. Es handelt sich dabei pulverförmige, mineralische Füllstoffe, die pyrogen, also unter Hitzeeinwirkung hergestellt werden mit 2,5 bis 3,5 Alkoholgruppen an ihrer Oberfläche, an denen die Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden.

²⁶ TOMANEK 1990, S. 43 ff; MILLER 2006, S. 297; SIEGMANTEL 2010, S. 5. Zur näheren Beschreibung der Additive s. 3.5 Siliconkautschuk – eigene Ansätze.

Ketone zu. Hier quellen Siliconkautschuke; diese Quellung ist allerdings reversibel. Nicht beständig sind Siliconkautschuke gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und kaltem, flüssigen Chlor.²⁷

Erwähnenswert bezüglich der mechanischen, besonders im Bezug auf die elastischen Eigenschaften des Siliconkautschuks, sind seine Einsatzmöglichkeiten über eine weite **Temperaturspanne**. Die durch Temperaturschwankungen ausgelösten mechanischen Veränderungen (Dehnung, Schrumpfung, Versprödung) fallen geringer als bei rein organischen Polymeren aus, wiederum begründet durch die chemische Struktur. Basierend auf der Vielzahl an möglichen chemischen Modifizierungen (Molekulargewicht der einzelnen Komponenten, organische Substituenten, Vernetzungsgrad, Füllstoffe usw.) ist ein breites Spektrum an Kautschuken erhältlich (20 bis 90 Shore Härte A²⁸). Als speziell modifizierter Vinyl-Siliconkautschuk ist er bei Temperaturen bis zu -110 °C einsetzbar. Die Hitzebeständigkeit kann kurzzeitig bis zu 400 °C betragen; allgemein reicht sie bis etwa 200 °C. Die Weiterreißfestigkeit²⁹ wird allgemein als relativ gering angegeben, variiert aber je nach vorliegendem Produkt. Siliconkautschuke sind außerdem stark hydrophob und antiadhäsiv, aber durchlässig gegenüber Wasserdampf und anderen Gasen und nicht giftig.

Die **Alterung** der Siliconkautschuke wird von MILLER (2006)³⁰ beschrieben. Zusammengefasst gilt Siliconkautschuk als stabil und altert hauptsächlich durch äußere Einflüsse wie Licht, Feuchtigkeit oder thermisch induzierte Prozesse.

Hauptangriffspunkt der Photooxidation und der thermischen Zersetzung sind die organischen Substituenten des Siliconkautschuks. Der Kautschuk kann bei solchen Reaktionen weiter vernetzen und verspröden. Die Beständigkeit gegenüber gasförmigen Schadstoffen (Sauerstoff, Ozon, Schwefeldioxid) gilt im Vergleich zu rein organischen Polymeren als hoch, da der Siliconkautschuk auf Grund seiner chemischen Struktur wenig Angriffsfläche bzw. Reaktionspartner bietet. Bei thermischen Alterungsversuchen findet eine signifikante

27 Zu den Eigenschaften von Siliconkautschuken: TOMANEK 1990, S. 48 ff; HARPER 1992, S. 6.41 ff; BEYER 1998, S. 190; BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 82 ff; HABENICHT 2006/2, S. 125/126; MILLER 2006, S. 296 ff; SCHAWRZ/EBERLING 2009, S. 233; SIEGMANTEL 2010, S. 6 ff.

28 Die Shore Härte ist eine Kenngröße zur Einordnung der Härte eines Kunststoffes. Shore Härte A wird für Weichelastomere angewendet: je höher der Wert, desto härter ist das Material.

29 Mit der Weiterreißfestigkeit wird die Neigung eines Kunststoffes beschrieben, nach einem Riss bei erneuter oder andauernder Belastung weiter bis zum vollständigen Bruch einzureißen, mdl. Auskunft Hr. HELPENSTEIN am 13.04.2011.

30 S. 298 ff.

Veränderung des Siliconkautschuks erst ab ca. 200 °C statt. In Anwesenheit von Sauerstoff resultieren sie im Abbau der organischen Bestandteile zu flüchtigen Substanzen (Schrumpfung des Kautschuks). Versuche im Vakuum enden in der Depolymerisierung (Spaltung der Silicium-Sauerstoff-Bindungen) sowie mit der Abspaltung von zyklischen Siloxanen.

Obwohl Siliconkautschuk hydrophob ist, kann durch den Kontakt mit Wasser Hydrolyse stattfinden, bei der sich die Si-O-Bindungen spalten, aber in Folge- bzw. Rückreaktion auch wieder unter Abspaltung von Wasser polykondensieren. Häufige und starke Schwankungen der relativen Luftfeuchte sollten daher, auch im Hinblick auf die Kontaktmöglichkeiten des Wassers mit Füllstoffen und Additiven, vermieden werden.

Nicht zur Alterung, aber als Nebenerscheinung bei Siliconkautschuk zählt das **Kriechen**: „Unter Kriechen versteht man die zeitlich verzögerte, aber noch reversible Deformation viskoelastischer Substanzen unter konstanter Belastung. (...) Die Klebschicht erleidet also unter ruhender Beanspruchung in Abhängigkeit von der Zeit eine Formänderung.“³¹ Vermutlich versagen durch die stetige Belastung einzelne zwischenmolekulare Bindungskräfte, so dass sich die Moleküle verschieben, aber gleichzeitig nicht genügend neue zwischenmolekulare Bindungskräfte aufgebaut werden, um dies zu kompensieren. Fast jeder Kunststoff kriecht; im industriellen Bereich ist dies vor allem beim Einsatz der Kunststoffe als Klebstoff von Bedeutung. In der Kunst kann es Probleme bereiten, wenn die Materialien eines Kunstwerks kriechen, wie es ANGELIER (2009)³² bei ungünstigen Aufbewahrungsverhältnissen beschreibt.

Nach MILLER (2006)³³ kann **Staub** nicht nur Mirkoorganismen als Nährboden dienen, sondern beeinträchtigt auch die optischen Eigenschaften des Siliconkautschuks.

31 HABENICHT 2006/2, S. 284.

32 S. 94 ff.

33 S. 302.

Verwendungsmöglichkeiten

Siliconkautschuke werden als Klebstoffe, Fugen- und Dichtungsmassen und dabei vor allem für Einsätze bei sehr hohen und/oder sehr tiefen Temperaturen, bei Bewitterung, Kontakt mit Feuchtigkeit und dort eingesetzt, wo die die Alterungsbeständigkeit eine besondere Rolle spielt. HTV-Kautschuke dienen als wärme- und kältebeständige Kabel, als Freiluftisolatoren, für Heißluftleitungen, im Bauwesen zur Dichtung, in der Medizin (da gesundheitlich unbedenklich) als Beatmungsbälge, Katheter und Schlauchsonden. RTV-Kautschuke sind in der Elektrotechnik und im Bauwesen Klebstoffe zur Verbindung elektronischer und anderer Kleinteile, Abdichtungen oder Fugendichtmassen und werden auch als Klebmasse zur Verbindung von Glas, Metall, Kunststoffen und Keramik benutzt. Daneben werden Siliconkautschuke auf Grund ihrer Elastizität und ihrer antiadhäsiven Eigenschaften zur Abformung von Kunstwerken und anderen Gegenständen verwendet.³⁴

Aus den genannten Verwendungszwecken ist es naheliegend, dass in der Literatur, mit Ausnahme von HABENICHT (2006/2)³⁵ und HARPER (1992)³⁶, Siliconkautschuk als Klebstoff und nicht als zu klebendes Füge teil beschrieben wird: eine Klebung von zerstörten Kabeln ist wirtschaftlich nicht sinnvoll, Dichtungs- und Fugenmassen sowie Klebstoffe werden im Falle eines Risses entfernt und ersetzt. Die Verklebung von Siliconkautschuk nimmt daher eine Sonderstellung ein, die vor allem die Restaurierung von Kunstwerken und technischem Kulturgut betrifft – wenngleich die Problematik der Ver- bzw. Überklebung in der Industrie bekannt ist, etwa in Fällen, in denen Fensterdichtungen aus Siliconkautschuk auf Grund der Haftungsproblematik auf bereits vulkanisiertem Siliconkautschuk nicht überklebt, sondern entfernt und ersetzt werden müssen.

34 SCHWEIZERISCHER VERBAND FÜR KONSERVIERUNG UND RESTAURIERUNG 1988, S. 19 ff; HABENICHT 2006/2, S. 126; SCHWARZ/EBELING 2009, S. 18.

35 S. 695.

36 S. 9.55.

Siliconkautschuk in der Kunst

Neben der Verwendung an technischem Kulturgut bestehen in der Kunst Werke oder Teile derselben aus Siliconkautschuk und werden mit verschiedenen Materialien kombiniert. Die Wahl fällt dabei teilweise bewusst auf Siliconkautschuk, etwa wegen der Alterungsbeständigkeit, aber auch aus zielgerichteten Gründen, etwa zur Darstellung von menschlicher Haut. Man kann Siliconkautschuk nach MILLER (2007) und ANGELIER (2009) in folgenden Bereichen finden:

- Ganze Plastiken oder Teile einer Installation können massiv oder zum Großteil aus Siliconkautschuk gefertigt sein. Diese Teile werden meist (ggf. in Teilstücken) gegossen oder direkt aus Kartuschen gedrückt und bestehen vorwiegend aus RTV-2-Systemen (kondensations- und additionsvernetzend). Bei großen Skulpturen sind Stützkonstruktionen (Fieberglas, Polyurethan, Stahl) nötig.
- Besonders zur realistischen Wiedergabe von Haut kann die Oberfläche mit Siliconkautschuk überzogen sein. Dieser wird dann auch mit Hilfe von Pinseln und Spachteln appliziert oder in Stückform als unterste Schicht verwendet. Dabei kann es sich sowohl um RTV-1 als auch um RTV-2-Systeme handeln.³⁷
- Bei collagenähnlichen Werken, bei denen Siliconkautschuk mit zahlreichen anderen Materialien (Polyester, Metalle, Nylon) kombiniert wird, werden Stücke aus Siliconkautschuk meist aus RTV-2-Systemen gefertigt. Zu deren Befestigung, aber auch zur Einbettung und Klebung anderer Materialien wird in der Regel (transparenter) RTV-1-Siliconkautschuk verwendet.
- Wird Siliconkautschuk als Malfarbe verwendet, kann dieser sowohl dünn aufgestrichen als auch pastos auf textilen Bildträgern vorliegen. Meist kommen hier RTV-1-Systeme zum Einsatz.

Zur Einstellung der Viskosität und der Farbigkeit aus herstellungstechnischen, aber auch aus ästhetischen Gründen modifizieren einige Künstler die im Handel erhältlichen Siliconkautschuke. Zur Verringerung der Viskosität wird beim Anmischen Siliconöl hinzugegeben, zur Einfärbung werden Ölfarben, in Siliconöl angeteigte Pigmente oder polyestergebundene Farbmittel verwendet.

Diese **Modifizierungen** können die Eigenschaften des Siliconkautschuks beeinflussen. Zum

³⁷ HEUMAN 1995, S. 98 ff; HERZOG 2004, S. 43 ff.

einen kann die Zugabe von Siliconöl, vor allem ab einem Zuschlag von 5 % und hohen Viskositäten³⁸, und von Farbmitteln, die die Ausbildung der Kautschukoberfläche negativ beeinflussen, zur Entstehung einer öligen Oberflächenschicht führen. Vermutlich ist dies durch die Migration des nicht ausreichend an die Kautschukmatrix gebundenen Siliconöls bedingt. Kondensationsvernetzende Systeme³⁹ sind dafür besonders anfällig. Zum anderen kann eine unvollständige Polymerisierung des Kautschuks, ob nun aus Nichtbeachtung des Mischungsverhältnis der Komponenten, zu hohen (oder zu niedrigen) Temperaturen während der Vulkanisation oder der unvollständigen Mischung der Komponenten zu Änderungen der mechanischen Eigenschaften führen.⁴⁰

Bei der Klebung von Siliconkautschuk muss die Behandlung des Siliconkautschuks durch den Künstler vor, während oder nach der Vulkanisation⁴¹ beachtet werden, sie können aber in dieser Arbeit auf Grund ihrer Vielfalt nicht berücksichtigt werden. Es sollen hier grundsätzliche Klebungsmöglichkeiten von Siliconkautschuk aufgezeigt werden, auf deren Basis individuelle Lösungen für das jeweilige Kunstwerk erarbeitet werden können.

38 Nach MILLER 2007, S. 78 geschieht dies selten bei Verwendung von Viskositäten unterhalb von 200 mm²/s, häufig aber ab Viskositäten von 10 000 mm²/s.

39 Dies betrifft nach MILLER 2007 sowohl RTV-1 als auch RTV-2-Systeme.

40 MILLER 2007, S. 120 ff; ANGELIER 2009, S 120 ff.

41 MILLER 2007, 64 ff.

Verklebung von Siliconkautschuk

Siliconkautschuk zeigt zwar im Vergleich zu anderen organischen Kunststoffen „bessere“ Alterungseigenschaften und ist zudem elastisch, dennoch können mechanische Belastungen Schäden hervorrufen, etwa den Riss plastischer, pastoser Malschichten oder dünner, flächiger oder kleinteiliger Partien einer Skulptur oder Installation. Daneben ist die Verwendung von Siliconkautschuk in der Kunst unter Umständen „Zweckentfremdung“, der Kautschuk wird also in Formen gebracht, für die er nicht entworfen wurde, und muss Kräfte aufnehmen, für die er nicht eingestellt ist. Dies kann ebenfalls zum Riss führen, und es ist erwünscht, je nach Anforderungen der zu klebenden Stelle einen oder mehrere Klebstoffe wählen zu können, mit dem dieser Riss wieder geschlossen werden kann. Ungünstigerweise ist die Verklebung vom Siliconkautschuk in industriellen Anwendungen weitgehend unerforscht, da sie nicht benötigt wird: Wie erwähnt wird außerhalb der künstlerischen Anwendungen Siliconkautschuk hauptsächlich als Klebstoff selbst eingesetzt. Die Reparatur einer Klebung (oder eines Risses innerhalb dieser Klebung) schließt unter wirtschaftlichen und sicherheitstechnischen Bedingungen die Erhaltung des Klebstoffs aus: in der Regel wird also der alte Siliconkautschuk entfernt und ein Neuer aufgebracht.

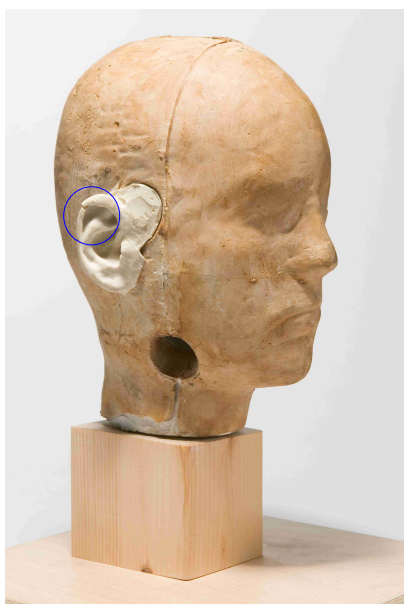


Abb. 7: Kunstköpfe des Deutschen Museums München mit Ohren aus Siliconkautschuk. [© Deutsches Museum München, Bild Nr. L_6278_17]



Abb. 6: Detail des Ohres: Riss im Siliconkautschuk. [© Deutsches Museum München, Bild Nr. L_6278_26]

Davon unabhängig stellen die **Materialeigenschaften** des Siliconkautschuks weitere Probleme dar, die eine Klebung grundsätzlich erschweren: als Resultat aus der reaktionsträgen Si-O-Si-Bindung und der damit einhergehenden chemischen Stabilität ist die Oberfläche der Siliconkautschuke antiadhäsiv. Es überwiegen Van-derWaals-Bindungskräfte, was den Kautschuk einen apolaren Charakter verleiht. Kunststoffe mit derartigen Eigenschaften – dazu zählen zum Beispiel auch Polyolefine⁴² – sind schwer zu kleben.

Nach HABENICHT (2006/2)⁴³ wird die Möglichkeit, Kunststoffe zu verkleben, von folgenden Materialkennwerten beeinflusst:

- **Festigkeit von Füge­teil und Klebstoff:** Eine ähnliche Festigkeit von Füge­teil und Klebstoff ermöglicht eine breitere Auswahl an möglichen Füge­teil- bzw. Klebefuge­geometrien. In der Restaurierung spielen Festigkeit von Klebstoff und Füge­teil dahingehend eine Rolle, dass der Klebstoff eine geringere Festigkeit als das Füge­teil aufweisen sollte, um eine reversible Klebung zu erreichen (Kohäsionsbruch innerhalb der Klebung bei erneuter Belastung).
- **Füge­teilverformung:** Die (temperaturabhängige) Reaktion der Füge­teile auf mechanische Belastung, etwa Dehnung bei Krafteinwirkung, wird durch den Elastizitätsmodul beschrieben. Grundsätzlich sind weniger elastische Materialien, also solche mit hohen Elastizitätsmodul, unkomplizierter zu kleben, da bei elastischen Materialien der Klebstoff die (ggf. unterschiedliche) Verformung der Füge­teile kompensieren muss. Der Klebstoff muss in diesen Fällen, zu denen auch Siliconkautschuk gehört, selbst elastisch sein, aber dennoch die Füge­teile ausreichend zusammenhalten und daher sehr genau auf die zu erwartenden Belastungen abgestimmt werden.
- **Haftungskräfte zwischen Klebstoff und Substrat:** Klebstoff und Substrat müssen zwischeneinander Haftungskräfte entwickeln können, da ansonsten keine Adhäsion möglich ist. Diese zwischenmolekularen Kräfte sind bei polaren Materialien Dipol-Dipol-Kräfte. Bei apolaren Stoffen wie Siliconkautschuk sind nur Dispersionskräfte möglich, die weitaus schwächer als Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausfallen. Die Haftungskräfte solcher Materialien sind also schwächer als die polarer Stoffe.
- **Lösungsvermögen:** eine chemische Ähnlichkeit zwischen Klebstoff und Füge­teil

42 Sammelbegriff für Polymere, deren Monomere aus Alkanen bestehen, beispielsweise Polyethylen und Polypropylen.

43 S. 645 ff.

erleichtert die Klebung ebenfalls, da diese eine ähnliche Löslichkeit bewirkt. Diese Anlösung oder -quellung der Oberflächen erleichtert physikalische und chemische Vorgänge im Grenzbereich, die eine erfolgreiche Klebung von Kunststoffen oft erst ermöglichen. Silikonkautschuk gehört wie auch Polyolefine zu den schwer löslichen Kunststoffen.

- **Benetzungsfähigkeit:** Der Klebstoff muss das Füge­teil benetzen können. Eine gute Benetzung hängt von der Oberflächen- und Grenzflächenenergie⁴⁴ der beteiligten Materialien ab, wobei die Oberflächenenergie des Füge­teils höher als die des Klebstoffs sein muss. Materialien mit geringen Oberflächenenergien sind als schwerer zu benetzen:

Grundsätzlich findet Benetzung dann statt, wenn durch diesen Prozess ein energetisch günstiger Zustand als zuvor erreicht wird. Bei der Benetzung wird Adhäsionsarbeit⁴⁵ verrichtet, indem der Klebstoff die beiden Phasen *Füge­teil* und *Umgebungs­luft* trennt. Gleichzeitig ist Energie für die Kohäsionsarbeit⁴⁶ nötig, um den bis dahin einphasigen Klebstoff aufzutrennen, damit er sich zwischen Klebstoff und Umgebungs­luft „schieben“ kann. Ausgehend von der Grundsituation mit den drei Phasen *Füge­teil* – *Klebstoff­tropfen* – *Umgebungs­luft* mit ihren jeweiligen Oberflächenenergien muss bei der Benetzung ein Energiegewinn entstehen, wenn die Phasengrenzen des Klebstoffs und des Füge­teils mit der Umgebungs­luft verschwinden und dort dann die neue Grenzfläche *Klebstoff* – *Füge­teil* entsteht. Zusammengefasst wird bei der Benetzung die Oberflächenenergie der Kontaktflächen *Füge­teil* – *Umgebungs­luft* und *Klebstoff* – *Umgebungs­luft* frei, da diese Phasengrenzen verschwinden. Gleichzeitig muss Energie aufgewandt werden, um die neue Grenzfläche *Klebstoff* – *Füge­teil*⁴⁷ zu schaffen. Fällt diese Bilanz positiv aus, benetzt der Klebstoff die Füge­teiloberfläche.

44 Diese entspricht wiederum bei der Phasengrenze fest/ gasförmig und flüssig/ gasförmig der Oberflächenspannung bzw. bei flüssig/ fest der Grenzflächenspannung. Grenz- und Oberflächenspannung beschreibt das Bestreben eines Stoffes, seine Grenzfläche zu verkleinern.

45 Adhäsionsarbeit ist die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um zwei Phasen mit gemeinsamer Grenzfläche von 1 cm² zu trennen. Energie ist „gespeicherte Arbeit“, daher kann man diese Größen gleichsetzen.

46 Kohäsionsarbeit ist die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um einen einphasigen Stoff aufzuspalten.

47 Die Kohäsionsarbeit einer Flüssigkeit entspricht dem doppelten ihrer Oberflächenenergie.

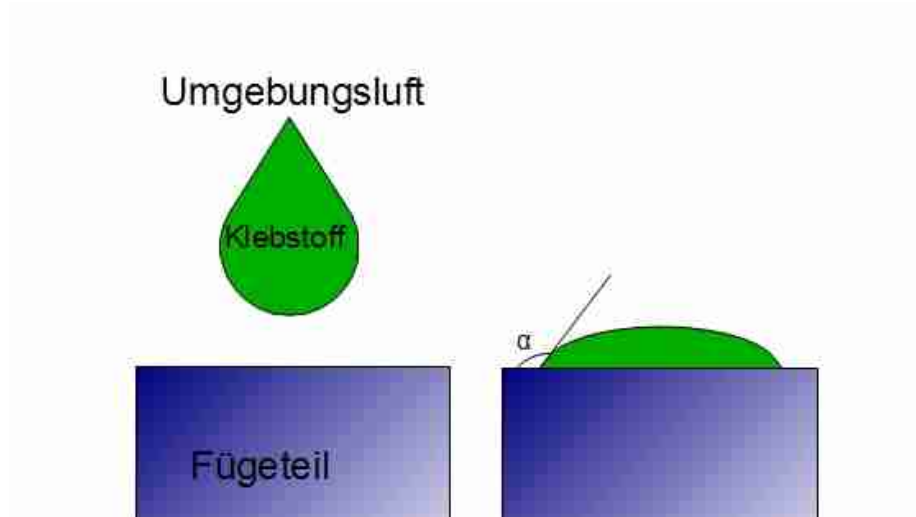


Abb. 8: Benetzung eines Fügeteils durch den Klebstoff. Dabei verschwinden die Phasengrenzen Umgebungsluft/ Fügeteil und Umgebungsluft/ Klebstoff, die neue Phasengrenze Klebstoff/ Fügeteil wird gebildet. An dessen Rand der Benetzungswinkel α , nach HABENICHT 2006/2, S. 337.

Die Höhe der Oberflächenenergie hängt bei Polymeren auch von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und damit vom Molekülaufbau ab. Die Oberflächenenergie bzw. -spannung resultiert aus der Art und Stärke der im Inneren eines Stoffes vorliegenden Wechselwirkungen: je stärker diese sind, desto höher ist die Oberflächenspannung. Diese kann bei Polymeren in disperse, also auf Dispersionskräften beruhende, und in polare, also auf Dipol-Dipol-Kräfte beruhende Wechselwirkungen aufgeteilt werden. Herrschen wie bei dem apolaren Siliconkautschuk die deutlich schwächeren Dispersionsanteile vor, ist die Oberflächenspannung dementsprechend geringer. Die Oberflächenspannung von Polydimethylsiloxan liegt beispielsweise bei 19 mN/m.⁴⁸

Die **Möglichkeit der Klebung** von Kunststoffen hängt also vor allem von der Polarität und der Löslichkeit des Kunststoffs ab: ein polarer und löslicher Kunststoff hat eine tendenziell höhere Oberflächenenergie, lässt sich daher besser benetzen, und seine Löslichkeit erleichtert die Klebung, da Diffusionsvorgänge möglich sind. Die Löslichkeit spielt dabei eine entscheidendere Rolle als die Polarität (unpolare, aber lösliche Kunststoffe lassen sich „einfacher“ kleben als polare, aber unlösliche). Siliconkautschuk gehört zu den – im vulkanisierten Zustand – unlöslichen und apolaren Kunststoffen und ist somit nicht mit

48 MÜLLER/RATH 2004, S. 29.

herkömmlichen Klebstoffen zu verkleben.

Bisherige Versuche, Kunstwerke aus Siliconkautschuk bzw. Teile davon zu kleben, nutzten meist dem Umstand, dass bereits vulkanisierter Siliconkautschuk mit frisch angerührtem Siliconkautschuk während dessen Vulkanisation stabile Bindungen eingeht. Siliconkautschuk wird also mit Siliconkautschuk als Klebstoff verklebt – bis dato ist dies, mit Ausnahme des später beschriebenen Cyanacrylatklebstoffs, die einzige Möglichkeit, Siliconkautschuk dauerhaft und stabil zu verbinden. So wurden beispielsweise Risse der Skulptur „*White Toilet Man*“ von Paul McCARTHY mit einem kondensationsvernetzenden Einkomponenten-Siliconkautschuk⁴⁹ verklebt, der mit (trocken hinzugefügten) Pigmenten eingefärbt wurde. Dieser Siliconkautschuk hat (ohne der Zugabe von Pigmenten etc.) nach Herstellerangaben eine Shore Härte A von 30 sowie eine Reißdehnung von 600 % und eine Reißfestigkeit von 6,2 N/mm². Ebenfalls einen sauer kondensationsvernetzenden Siliconkautschuk⁵⁰ verwendete ANGELIER (2009) zur Verklebung eines Risses in Fabrice HYBERS „*Programme d'entreprise indéterminée*“. Dieser mit einer Shore Härte A von 25 etwas weichere Siliconkautschuk besitzt eine Reißdehnung von 540 % und eine Reißfestigkeit von 2,3 N/mm². EGGER verklebte 2003 das Werk „*O.T. (toutes les directions)*“ von Spallo KOLB mit sauer vernetzendem Siliconkautschuk.⁵¹ Bei diesem Werk hatte sich der Kautschuk vom Metallträger partiell gelöst. Der transparente Siliconkautschuk (Shore Härte A 19) wurde nicht eingefärbt, zur Anwendung aber mit Xylen verdünnt (Siliconkautschuk : Xylen 1:2).⁵² Zudem beschreibt EGGER eine stabile Verklebung von Siliconkautschuk auf Metall mit einem transparenten Bindemittel, das als PVAc identifiziert wurde.⁵³ Dieses stammt von einer früheren Restaurierungsmaßnahme.

49 PRAST 2008, S. 25; es wurde Elastosil® E 43 verwendet, ein einkomponentiger sauer kondensationsvernetzender Siliconkautschuk. Angaben der Herstellerseite <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/products/product.jsp?product=9037>, aufgerufen am 11.04.2011.

50 ANGELIER 2009, S.149; der Siliconkautschuk Dow Corning 732, ebenfalls essigsäurevernetzend. Angaben der Herstellerseite <http://www.dowcorning.de/applications/search/products/details.aspx?prod=01890549&type=PROD>, aufgerufen am 11.4.2011.

51 EGGER 2003, S. 15; zur Verwendung kam ein sauer vernetzender Einkomponenten-Siliconkautschuk der Marke Coltogum. Angaben der Herstellerseite https://shop.sfservices.biz/sfsunimarket/media/highres/ZTM000000000000000000001002660000_PDE, aufgerufen am 9.5.2011.

52 EGGER 2003, S. 14. Eine derartige Verdünnung mit aromatischen Lösungsmitteln ist mit jedem Siliconkautschuk möglich, freilich nur vor der Vulkanisierung.

53 EGGER 2003, S. 21.

Kleben – wie?

Allgemeine Anforderungen an eine Klebung

Nach HABENICHT (2006/2)⁵⁴ hat eine „erfolgreich ausgeführte“ Klebung folgende Eigenschaften:

- *„Ausbildung fester und alterungsbeständiger Haftungskräfte zu den Fügeteiloberflächen (zu erreichen u.a. durch Einbau polarer Gruppen in das Makromolekül)*
- *hohe Kohäsionsfestigkeit bei gleichzeitigem Vorhandensein eines begrenzten Verformungsvermögens als Voraussetzung für den Abbau von Spannungen in der Klebfuge (zu erreichen u.a. durch ‚innere Weichmachung‘ hochvernetzter Makromoleküle (...))*
- *geringe Kriechneigung bei Zeitstandsbelastung (bei Thermoplasten zu erreichen durch Anteile vernetzter Makromoleküle im Polymer (...))*
- *hohe thermische Beständigkeit (zu erreichen durch eine weitgehende Vernetzung der Makromoleküle (...))*
- *hohe Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeitsaufnahme sowie Angriff korrosiver Agenzien (zu erreichen durch optimal ausgebildete Haftungskräfte und hohen Anteil vernetzter Makromoleküle).“*

Diese Kriterien müssen, da sie für die industrielle, also serielle Anfertigung von Klebungen zugeschnitten sind, mit den Anforderungen der Restaurierung vereinbart werden. Hauptsächliches Augenmerk der genannten Aspekte liegt in der Dauerhaftigkeit und Stabilität der Klebung; in der Restaurierung ist die Vermeidung schädlicher Einflüsse durch neue und/oder fremde Materialien durch den Klebstoff (oder Primer, Vorbehandlungsmethoden, Abspaltungsprodukte u.a.) ebenso von Bedeutung, auch da meist geringere Festigkeiten als beispielsweise im Fahrzeugbau bereits das gewünschte Ergebnis zeigen. Auch die Wiederentfernbarkeit des Klebstoffs bzw. die Möglichkeit, die Klebung wieder „rückgängig zu machen“, ohne dabei das Kunstwerk mechanisch oder chemisch in Mitleidenschaft zu ziehen (Reversibilität), ist anzustreben – in der Praxis muss dies, da es meist geringere Festigkeitswerte und Haftungskräfte nach sich zieht, mit dem potentiellen

54 S. 264.

erneuten Bruch bzw. Riss und dem Verlust von Kleinteilen abgewogen werden, da die mechanische oder chemische Entfernung und Erneuerung einer Klebung ebenfalls einen Eingriff darstellt. Eine exakt ausgeführte Klebung mit einem stabilen, „wenig reversiblen“ Klebstoff ist dauerhafter und zieht das Kunstwerk letztendlich weniger in Mitleidenschaft als die mehrfache Erneuerung einer „reversiblen“, aber weniger dauerhaften Klebung. Bezüglich Anwendung an Kunstwerken werden daher für den Klebstoff besonderen Wert auf folgende Aspekte gelegt:

- Ausreichende, aber nicht zu hohe Haftungskräfte zwischen Siliconkautschuk und Klebstoff bei gleichzeitiger Möglichkeit zur Wiederabnahme des Klebstoffs.
- Bei erneuter Belastung des Kunstwerkes erfolgt der Riss bzw. Bruch im Klebstoff als Kohäsionsbruch, nicht im Material des Kunstwerks.
- Keine chemische und mechanische Beeinträchtigung des Kunstwerkes durch die Applikationsart und die chemische Zusammensetzung des Klebstoffs sowie während der Alterung von Kunstwerk und Klebstoff.
- Keine optische Beeinträchtigung des Kunstwerks durch die Klebung.⁵⁵

Nicht in jedem Fall können alle Aspekte verwirklicht werden, da sich einige Anforderungen widersprechen. Grundsätzlich sind sie aber vor allem durch die Einstellung der Festigkeit (Kohäsion) des Klebstoffs im Vergleich zum Kunstwerk erreichbar. Bezüglich der Beeinträchtigung des Kunstwerks, also der Vermeidung von chemischen Reaktionen und Spannungen (etwa durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten) zwischen Kunstwerk und dem neu eingebrachten Klebstoff hat sich in der Vergangenheit die Empfehlung herauskristallisiert, „im System“ zu bleiben, also das Material zu verwenden, „mit dem auch der Künstler bei der Bildentstehung gearbeitet hat“.⁵⁶

Exkurs: Reversibilität/ Wiederanlösbarkeit

In der Restaurierung ist die Forderung nach der Möglichkeit, Klebungen wieder „rückgängig“ zu machen, also den Klebstoff rückstandsfrei und ohne Schädigung des Kunstwerks wieder entfernen zu können, oft gestellt worden. Grundsätzlich steht diese Forderung der Festigkeit der Klebung – zu der ja stabile Bindungen zwischen Fügepart und Klebstoff nötig sind – entgegen: „reversible“ Klebungen, im Alltag beispielsweise nach

55 Skript Konservierungs- und Restaurierungsmethoden II, TUM, Lehrstuhl für Restaurierung, SS 2007, S. 22.

56 NICOLAUS (1998), S. 229/ 320.

BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER (2005)⁵⁷ bei Klebezetteln („Post-Its“) vorhanden, können nur sehr geringe Belastungen aushalten. Auch HABENICHT (2006/2)⁵⁸ diskutiert die Möglichkeiten, die recht praktikable Vorstellung einer wiederanlösbarern Klebung zu realisieren. Definiert man wie BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER „**Nichtwiederanlösbarkeit**“ als den Fall, in dem „*die Trennung (und Wiederherstellung) der Verbindung ohne irreversible Veränderung ihrer Komponenten (oder Hinzufügung neuer Komponenten) nicht möglich ist*“⁵⁹, wären wiederanlösbare Klebungen durchaus möglich. Von Bedeutung dürfte für die restauratorische Anwendung die Definition über die reine „Trennung“ sein – von einer (makroskopisch) *rückstandsfreien* Trennung von Klebstoff und Füge teil wird nie gesprochen, sondern lediglich von der *Möglichkeit* der Trennung; die Auswirkungen der dafür angewandten Methoden auf das Füge teil werden ebenfalls nicht weiter diskutiert.

Grundsätzlich kreisen Gedanken zur Wiederanlösbarkeit von Klebungen nach HABENICHT (2006/2) und BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER (2005) um folgende Ansätze:

- **Temperatur:** durch das gezielte **Schmelzen** des Klebstoffs würde sich die Verbindung lösen. In der Praxis funktioniert dies bei definierten Schmelztemperaturen (etwa beim Löten), nicht aber bei Kunststoffen mit sich überschneidenden Schmelzbereichen – falls diese überhaupt schmelzbar sind und nicht direkt in die thermische Zersetzung gleiten, oder aber bei der Möglichkeit zur räumlichen Beschränkung dieser Temperatureinwirkung. Dies gilt auch für die **Kaltversprödung**, also die Gefrierung durch Stickstoff oder Trockeneis.
- **Mechanische Kräfte:** beispielsweise durch Ultraschall können adhäsive Bindungen gelockert werden.
- **Lösungsmittel:** der Klebstoff, nicht aber das Füge teil, soll durch ein bestimmtes Lösungsmittel angelöst oder gequollen werden, so dass die Klebung gegebenenfalls unter zu Hilfenahme mechanischer Mittel gelöst werden kann. Einzukalkulieren sind hierbei neben der Tatsache, dass die meisten Klebstoffe auf Lösungsmittelbeständigkeit hin konzipiert werden (müssen), die Einwirkzeit und Art der Aufbringung des Lösungsmittels – auch weil dieses nur im Idealfall das Füge teil nicht angreift.

57 S. 389 ff.

58 S. 620 ff.

59 BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 389.

- Einbau von **Zusatzstoffen**: Durch die Zugabe von auf bestimmte Lösungsmechanismen konzipierte Additive soll die Klebung wieder lösbar werden. Die Idee der räumlichen Begrenzung der Temperatureinwirkung genau auf den Klebstoff wird in Versuchen durch den Einbau metallischer Partikel (Metalloxide) in den Klebstoff verfolgt. Diese Partikel sollen beim Wiederanlösen des thermoplastischen Klebstoffs durch ein Magnetfeld in Schwingung versetzt werden und ihn dadurch „von Innen“ erwärmen. Die „Entkopplungsfrequenz“ des Magnetfeldes ist dabei durch Material und Größe der Teilchen einstellbar. Auf mechanische Zerstörung zielt der Einbau von Materialien (beispielsweise verkapselte Schaumbildner⁶⁰), die bei bestimmten Umwelteinflüssen, die ansonsten nicht auftreten, ihr Volumen vergrößern und dadurch die Klebung sprengen oder bestimmte Festigkeitswerte (Schälfestigkeit) herabsetzen. Obwohl einige Versuche mit Dispersionsklebstoffen offensichtlich erfolgreich verliefen, ist die Frage zur Langzeitbeständigkeit, also der Aktivierungsmöglichkeit der Zusätze nach langen Zeiträumen, noch ungeklärt. Daneben verfolgt man dieses Ziel auch mit dem Einbau von organischen Zusätzen, die bei direktem Kontakt mit Wasser oder alkalischen Lösungen löslich werden oder – theoretisch – von gezielt zerstörbaren Haftvermittlern.
- **Temporäre Klebeeigenschaften**: Bei dieser Methode sollen sich die Eigenschaften des Klebstoffs im Laufe der Zeit bedingt durch die Art der Zusätze gezielt dahingehend verändern, dass die Klebung instabil wird, etwa durch eine extreme Versprödung des Klebstoffs durch Nachvernetzung – dies allerdings bisher noch ohne Erfolg.

Für die Restaurierung scheinen viele dieser Methoden noch problematisch, vor allem die Anforderung, durch den Lösungsmechanismus das Kunstwerk selbst nicht zu beeinträchtigen: beispielsweise sind nicht immer alle Materialien eines Kunstwerkes bekannt bzw. identifizierbar, was die gezielte Zerstörung des Klebstoffs durch Lösungsmittel oder Temperatur zu einem potenziellen Risiko machen würde – abgesehen davon, dass die meisten der genannten Verfahren ein Kunstwerk in nicht akzeptable Situationen verbringen (Erhöhen der Temperatur, veränderte Luftfeuchtigkeiten...). Grundsätzlich ist auch zu beachten, dass hier stets nur die Herbeiführung eines Kohäsionsbruchs diskutiert wird, nicht

60 Hier sollen bestimmte, etwa durch Mikrowellen erzeugte Temperaturen das Füllmittel verdampfen.

aber, wie man den Klebstoff anschließend vom Füge­teil entfernt. Davon unabhängig stellt sich die Frage, wie etwa die Lösbarkeit durch spezielle Methoden und Materialien über lange Zeiträume dokumentiert werden könnte.

Dennoch sind einige interessante Beispiele vorhanden: Eine Möglichkeit zur Wiederlösbarkeit von Klebungen besteht darin, auf konkrete Fälle ab­zuzielen, also auf bestimmte Materialkombinationen und bestimmte Belastungsarten – BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER (2005) nennen hier wenig feste Klebstoffe mit geringem Kriechwiderstand auf glatten Oberflächen durch Schälbeanspruchung (Abziehen von Klebeband auf Glas). Dies funktioniert, da die maximal mögliche Schälbelastung von Glas so hoch ist, dass der Klebstoff eine sehr viel geringere, aber dennoch ausreichende Festigkeit besitzen kann. Wäre die maximale Schälbelastung von Glas geringer, müsste auch die des Klebstoffs relativ dazu deutlich geringer sein und damit einen Bereich fallen, in dem eine stabile Klebung nicht mehr möglich ist. Zum Teil ist diese Problematik bei anderen Materialien lösbar, indem der Klebstoff nicht flächig, sondern punktförmig und zudem mit einseitigem Haftvermittler aufgetragen wird. Die Schälspannung konzentriert sich somit beim Abziehen auf die Kontaktpunkte des Klebstoffs mit dem Füge­teil. In größerer Unabhängigkeit vom Material, auf dem geklebt wird, kann man einige Klebstoffe bzw. Klebestreifen zwischen zwei starren Füge­teilen durch ihre Ver­streckung parallel zur Klebefläche („Langziehen“) ablösen, wobei der genaue Ablauf der dabei wirkenden Lösungsmechanismen offensichtlich unbekannt sind.

Methoden zur Verbesserung der Haftungskräfte und der Kohäsion des Klebstoffs

Die Ausbildung von Haftungskräften zwischen Füge­teil und Klebstoff und eine ausreichende Kohäsion des Klebstoffs sind essenziell für eine erfolgreiche Klebung. Dieser Prozess erschöpft sich nicht in der Wahl des Klebstoffs. Das Füge­teil kann durch verschiedene Methoden vorbereitet werden, ebenso wie der Klebstoff.⁶¹

Grundsätzlich kann die Haftung durch **mechanische Verklammerung** optimiert werden. Dies betrifft sowohl die Haftung Klebstoff–Füge­teil, bei der der Klebstoff in die raue und/oder poröse Oberfläche greifen kann, als auch die Verzahnung der Füge­teile durch die entsprechende geometrische Gestaltung (formschlüssige Verbindung). Letztere spielt im vorliegenden Fall eine untergeordnete Rolle, da die Bruchkante des Siliconkautschuks bei Kunstwerken im Idealfall nicht oder nur in sehr geringem Maße verändert werden soll.

Die Adhäsion zwischen Füge­teil und Klebstoff kann durch verschiedene **Oberflächen­vorbehandlungen des Füge­teils** verbessert werden.

Allgemein müssen die Oberflächen schmutz-, fett- und staubfrei sein, da die Adhäsionskräfte, die nur eine kurze Reichweite besitzen, zwischen Klebstoff und Füge­teil (und nicht zwischen Klebstoff und Oberflächen­verunreinigungen) hergestellt werden müssen. Hierbei sind die entsprechenden⁶² Lösungsmittel ggf. Hilfsmittel (Ultraschall) zu wählen. Eine **mechanische Vorbehandlung**, zum Beispiel durch Schleifen oder Strahlanlagen, verändert die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche (Rauheit) und verbessert so die mechanische Verklammerung des Klebstoffs mit dem Füge­teil. Eine derartige, für die Industrie entwickelte Vorbehandlung ist in der restauratorischen Praxis nur dann einzusetzen, wenn der Eingriff in die Oberfläche des Kunstwerks im Verhältnis zum späteren Nutzen steht.

Neben der mechanischen Vorbehandlung existieren mehrere **chemische Vorbehandlungsmethoden**⁶³, die die chemischen Eigenschaften der Füge­teiler­oberfläche zur

61 Im Folgenden: POCIUS 2002, S. 164 ff; BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER (2005), S. 109 ff; HABENICHT 2006/2, S. 645 ff; ROTHEISER 2009, S. 201 ff.

62 Diese Lösungsmittel, in der Restaurierung zum Beispiel Wasser mit und ohne Tensidzugabe, Kohlenwasserstoffe usw., sollen zwar einen guten Reinigungseffekt erzielen, dürfen die Oberfläche des Kunstwerks nicht angreifen. Von industriell gebräuchlichen Mitteln (halogenierte Kohlenwasserstoffe) ist Abstand zu nehmen. In jedem Fall sollte die Oberfläche anschließend mit deionisiertem Wasser eventuelle Reste des Reinigungsmittels entfernt werden.

63 Die Literatur ist sich bei der Definition der chemischen Vorbehandlungsmethoden uneins. HABENICHT (2006/2) etwa unterscheidet nach dem eingesetzten Verfahren physikalische Vorbehandlungsmethoden wie Beflammung, Plasma-, Laser- und Coronabehandlung und

verbesserten Haftung verändern, was in der Regel durch die kurzfristige Erhöhung der Reaktivität der Oberfläche erreicht wird. Hierunter fällt (neben der Behandlung mit einem Laser⁶⁴, reaktiven Beizlösungen, der Sulfonierung⁶⁵, Ozonierung⁶⁶, bei Naturkautschuken auch Cyclisierung⁶⁷ und Chlorierung⁶⁸) die **Beflammung**, bei der die Fügeiteiloberfläche einer unter Sauerstoffüberschuss brennenden Flamme ausgesetzt wird, was eine chemische (Oxidation) und physikalische Veränderung der Oberfläche bewirkt. In der **Coronabehandlung** wird das Fügeiteil in das Feld einer Hochspannungs-Entladung zweier Elektroden verbracht.⁶⁹ Die dort durch die Spannung beschleunigten Elektronen ionisieren die in der Luft vorhandenen Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle, spalten aber beim Aufprall auf die Fügeiteiloberfläche auch Molekülbindungen.⁷⁰ Dort kann sich nun der eben erwähnte Stickstoff und Sauerstoff (bzw. das Ozon) anlagern. Die Polarität der Oberfläche wird erhöht, was sich positiv auf die Benetzungs- und Haftungseigenschaften des Fügeiteils auswirkt. Ein ähnliches Ziel verfolgt die **Plasmabehandlung**, bei der durch das erzeugte Plasma funktionelle Gruppen eingebaut werden können: *„Als Plasma, auch der 4. Aggregatzustand der Materie genannt, wird ein ganz oder teilweise ionisiertes Gas bezeichnet, dessen Eigenschaften durch die Aufspaltung von Atomen und Molekülen bestimmt wird. Eine unter dem Einfluss elektrischer Felder eintretende Ionisation führt dazu, dass elektrisch neutrale Gasatome durch die Energieanregung in freie Elektronen und die verbleibenden ‚Rümpfe‘, d.h. positiv geladene Ionen, aufgespalten werden. (...) Der Aufprall von Plasmateilchen auf oberflächennahe Atome oder Moleküle der vorzubehandelnden Fügeiteile (...) führt zu einer Aktivierung der Oberfläche im Sinne einer höheren Reaktivität. Je nach Zusammensetzung des Prozessgases kommt es zu chemischen Veränderungen der Oberfläche, bei Sauerstoffatmosphäre beispielsweise zu den für die Benetzungseigenschaften*

chemische Vorbehandlungsmethoden mit Säuren, Laugen und Beizen. ROTHEISER (2009) fasst diese Methoden allesamt unter chemischen Vorbehandlungsmethoden zusammen, da sie alle die Oberfläche chemisch verändern.

64 Zur chemischen Veränderung der Oberfläche durch Anregung der Moleküle/ Atome durch die Energie des Lasers oder auch zur Abtragung einer dünnen Oberflächenschicht.

65 Einbau der Sulfonsäuregruppe, einer schwefelhaltigen funktionellen Gruppe (-SO₃H).

66 Das Material wird hierbei in Kontakt mit Ozon gebracht, um dadurch an der Oberfläche reaktive Gruppen zu bilden (Ozon ist sehr reaktiv); siehe auch Coronabehandlung.

67 Verringerung der Elastizität durch die Herstellung von Kohlenstoff-Ringen; dabei verringert sich die Sättigung.

68 Einbau von Chlor zur Erhöhung der Reaktivität.

69 Bei 10 bis 20 Kilovolt und Frequenzen von 10 bis 40 Kiloherz, s. HABENICHT (2006/1), S. 667.

70 Die Literatur spricht hier von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, nicht von Silicium-Sauerstoff-Bindungen, da dieses Verfahren meist bei „herkömmlichen“, also kohlenstoffbasierten Kunststoffen eingesetzt wird.

von Kunststoffen wichtigen Dipolen in Form von Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxi- und ggf. Peroxidgruppen.⁷¹ Corona- und Plasmabehandlungen können in der Restaurierung hilfreich sein, stellen aber einen hohen organisatorischen Aufwand dar.

Daneben kann die Fügeiteiloberfläche mit einem **Primer**⁷² behandelt werden. Dieser verbessert vor allem die Haftung des Klebstoffs auf dem Fügeiteil.

Um die **Kohäsion des Klebstoffs**⁷³ zu optimieren sollte unabhängig von der genauen chemischen Zusammensetzung des Klebstoffs beim **Anrühren** eine homogene, luftblasenfreie und, falls zwei Komponenten⁷⁴ und/oder Füllstoffe vorhanden sind, vollständig durchmischte Masse erzeugt werden. Zudem sollte das Anrühren möglichst direkt vor der Klebung erfolgen. Der **Klebstoffauftrag** kann auf mehrere Arten erfolgen, neben dem oft praktizierten Aufstreichen kann der Auftrag auch durch Stempel, Walzen oder als Linie geschehen. Benötigt er Luftfeuchtigkeit zum Abbinden, darf der Klebstoff nicht in geschlossenen Spiralen aufgetragen werden. Um Ausbildung der Kohäsionskräfte im Klebstoff nicht durch Verschiebungen nach dem Zusammenfügen einzuschränken, sollten die Fügeiteile **fixiert** (zum Beispiel durch Gewichte), bzw. falls dies bei sehr kleinen Partien nicht möglich ist, zumindest stabilisiert werden. Druck, homogen auf die Fläche verteilt, erzeugt zudem eine gleichmäßig starke Klebstoffschicht.

71 HABENICHT 2006/2, S. 657/658.

72 Die Unterscheidung zwischen Primern und Haftvermittlern ist in der Literatur nicht einheitlich. Primer werden zwar klar als die auf die Fügeiteiloberfläche aufgebrauchte Beschichtung beschrieben, Haftvermittler allerdings sowohl als der dem Klebstoff zugegebene Bestandteil (HABENICHT 2006/2) als auch nach BROCKMANN/ GEISS/ KLINGEN/ SCHRÖDER (2005) als „meistens niedermolekulare organische Substanzen mit speziellen reaktiven Gruppen, die mit der Fügeiteiloberfläche einerseits und mit dem Klebstoff andererseits chemische Bindungen eingehen können“ (S. 92). Nähere Beschreibung bezüglich Funktionsweise und Inhaltsstoffe s. Cyanacrylate.

73 Nach HABENICHT 2006/1, S. 69 ff.

74 Ansonsten können Monomerreste zurückbleiben und/oder die angezielten Festigkeitseigenschaften des Klebstoffs nicht erreicht werden, dazu siehe neben HABENICHT (2006/1) die Ausführungen von ANGELIER (2009, S. 120 ff.) unter der Berücksichtigung der Verwendung von Siliconkautschuk als Klebstoff.

Die Klebstoffauswahl – allgemeine Kriterien in der Restaurierung

Mit diesen Möglichkeiten zur Optimierung der Adhäsions- und Kohäsionskräfte ist der nächste Schritt die konkrete Auswahl eines Klebstoffs. Nach HABENICHT (2006/1)⁷⁵ sind, aufbauend auf den allgemeinen Überlegungen zur Klebung an sich, ebenfalls bestimmte Kriterien zu beachten.

Die Eigenschaften des **Fügeteils** müssen eingeordnet werden, sowohl in Bezug zu den mechanischen (zum Beispiel Elastizität) als auch den chemischen Eigenschaften (Löslichkeit) sowie der Temperaturbeständigkeit. Ebenso ist die Oberfläche der zu klebenden Partie (geometrische Form und Größe, Porosität) zu bestimmen. Die **Anforderungen an die Klebung** müssen im Hinblick auf der zu erwartenden Belastung und dem vermutlich nach der Klebung vorliegenden Klima definiert werden.⁷⁶ Die Voraussetzungen, die der **Klebstoff** mit sich bringt, müssen ebenfalls kategorisiert werden. Dabei handelt es sich um die Art der Aushärtung, die Viskosität, Topfzeit sowie die Eigenschaften der späteren Klebschicht (mechanisch und chemisch).

Wichtig bei einer Klebung ist die **Festigkeit** des Gesamtsystems nach dem Abbinden des Klebstoffs. Um den Anforderungen der Verbindung gerecht zu werden, aber gleichzeitig die erforderliche Stabilität zu erhalten, müssen die dafür bedeutsamen Aspekte von Fügeteil und Klebstoff aneinander angeglichen werden. Dazu gehören die mechanischen und chemischen Eigenschaften von abgebundener Klebstoffschicht und Fügeteil im Hinblick auf Elastizität bzw. der Vernetzungsgrad, Temperaturbeständigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient, Feuchtigkeitsaufnahme, sowie die **Anpassung** des Klebstoffs an bestimmte Eigenschaften des Fügeteils wie Porosität und Lösungsmitteldurchlässigkeit. Die Festigkeit der Klebeschicht muss dem **Einsatzzweck** genügen, aber auch in der **Handhabung** ausreichende Eigenschaften aufweisen.

⁷⁵ S. 110 ff.

⁷⁶ Von HABENICHT weiterhin angeführte Aspekte der industriellen Fertigung (Anzahl der Klebungen, günstigstes Auftragsverfahren) werden hier nicht weiter ausgeführt, da diese in der Restaurierung nicht von Bedeutung sind.

Klebstoffauswahl für Siliconkautschuk als Füge­teil

Nach den zuletzt allgemein beschriebenen Kriterien können Siliconkautschuk als Füge­teil und die Anforderungen an die Klebung für die Restaurierung nach HABENICHT (2006/1)⁷⁷ folgendermaßen eingestuft werden:

Besonders von Bedeutung für die Klebung sind die gummiartige **Dehnbarkeit**⁷⁸ des Siliconkautschuks, seine Apolarität sowie die **Beständigkeit** gegenüber Lösungsmitteln und hohen Temperaturen. Es sind sowohl glatte als auch poröse **Oberflächen** vorhanden – dies unterscheidet sich je nach Art des vorliegenden Siliconkautschuks und des Risses bzw. Bruches. Die Größe und geometrische Ausdehnung der **Klebfuge** ist ebenso von Fall zu Fall unterschiedlich; es dürften jedoch Risse in der Siliconkautschukmasse und abgetrennte Kleinteile überwiegen.

Bezüglich den **mechanischen und physikalischen Anforderungen** an die Klebung sind folgende Möglichkeiten zu unterscheiden:

- Grad der Belastung: die Bandbreite der Klebungen von Siliconkautschuk reicht von der reinen Fixierung von Kleinteilen bis zur Klebung von solchen Bereichen, die unter Belastung – hier sind Zug, Zugscherbelastung, Druck, Torsion möglich – stehen und/oder das Gewicht anderer Partien tragen müssen.
- Art der Klebung: Die Klebung kann in der Rissfuge, aber auch als Laminierung oder Kaschierung erfolgen.

Bezüglich der späteren Umweltbedingungen wird von einer Aufbewahrung in Innenräumen ausgegangen; dies entspricht den im Normalfall vorliegenden Umständen.

Für die **Klebstoffwahl** ergeben sich nach HABENICHT (2006/1)⁷⁹ also eine Reihe von Aspekten allgemeiner und konkreter Natur, die beachtet werden müssen:

Die **Viskosität** des Klebstoffs muss nach der Oberflächenbeschaffenheit ausgewählt werden, damit der Klebstoff vollständig benetzt, aber auch nicht wegschlägt (in den Poren „verschwindet“).⁸⁰ Hohe Viskositäten sind bei glatten, großen Oberflächen und niedrige

77 S. 110 ff.

78 Das Füge­teil beeinflusst die Klebung direkt, durch geometrische Struktur und Reaktivität der Oberfläche und indirekt durch das Festigkeitsverhalten bzw. seine Elastizität (als Volumeneigenschaft, nicht zu verwechseln mit den Oberflächeneigenschaften).

79 S. 98ff.

80 HABENICHT 2006/2, S. 347.

Viskositäten bei porösen sowie dünnen Spalten zu wählen. Soll die Klebefuge Spalten im Millimeterbereich überbrücken, müssen hochviskose, füllstoffhaltige Materialien verwendet werden. Je nach Fügeteilgeometrie erfordern große Klebeflächen eine lange **Topfzeit** und eine länger andauernde Fixierung. Für die Verklebung von Siliconkautschuk sind also sowohl hoch- als auch niedrigviskose Klebstoffe mit langen oder kurzen Topfzeiten nötig. Eine Einschränkung ist hier nicht möglich; zu bevorzugen wäre allerdings ein Klebstoff, den der Anwender selbst bezüglich dieser Aspekte beeinflussen kann.

Auf Grund der **Elastizität** des Siliconkautschuks ist ein ebenfalls elastischer Klebstoff grundsätzlich aussichtsreich.⁸¹ Dies muss allerdings auch im Zusammenhang mit der Festigkeit einer Klebung betrachtet werden: elastische Klebstoffe erreichen niedrigere Festigkeiten als starre, da diese weitmaschiger vernetzt sind. Bei einer hohen Belastung kann daher auch ein starrer Klebstoff nötig sein. Die Klebefestigkeit solcher Klebstoffe (Beispiel: Epoxidharze) liegt bei 20 – 30 MPa⁸². Klebstoffe aus dem Mittelfeld (bspw. Cyanacrylate) mit einer Klebefestigkeit von ca. 10 – 20 MPa können kriechen und sind mechanisch verformbar. Niedrige bzw. weitmaschige Vernetzungsgrade erreichen Klebefestigkeiten unterhalb von 10 MPa und haben ein reversibles Dehnvermögen, wie es bei den als Klebstoff verwendeten Siliconpolymeren der Fall ist.

Bezüglich der **Temperaturbelastbarkeit** stellt sich Siliconkautschuk als relativ unkompliziert dar; Temperaturen von 0 – 60 °C, bei denen allgemein übliche Klebstoffe eingesetzt werden bzw. aushärten, wirken sich nicht negativ aus. Hier entstehen daher bis auf Extremfälle keine Einschränkungen für den Klebstoff – grundsätzlich sind aber kalthärtende Systeme aus anwendungstechnischen Gründen günstiger.

Zur Vermeidung von Spannungen (durch Quellung usw.) ist auf eine ähnliche **Feuchtigkeitsaufnahme** und **Lösungsmitteldurchlässigkeit** des Klebstoffs und des Siliconkautschuks zu achten. Da letzterer fast keine Feuchtigkeit aufnimmt, aber gasdurchlässig ist, kann der Klebstoff zwar Lösungsmittel enthalten (da diese entweichen

81 Elastische Materialien werden nach BURCHARDT (2005) grundsätzlich mit elastischen Klebstoffen verklebt. Liegt der Siliconkautschuk in Kombination mit anderen Materialien vor, sollten diese ebenfalls berücksichtigt werden. HABENICHT (2006/1, S. 116) empfiehlt für die Klebung von starren mit elastischen Fügeteilen beispielsweise einen elastischen Klebstoff, ebenso wie bei Fügeteilen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten.

82 Klebefestigkeit in 1 MPa = 1 N/mm². Die Klebefestigkeit entspricht dem Quotienten aus der maximalen Kraft beim Bruch der Klebung und der Klebefläche = $\frac{\text{maximale Kraft } F_{\text{max}} \text{ beim Bruch der Klebung}}{\text{Klebefläche } A} = \frac{F_{\text{max}}}{A}$ nach HABENICHT (2006/1, S. 120).

können), darf aber nur in geringem Maße quellbar sein.

Schlussendlich muss der Klebstoff in der Lage sein, mit dem Siliconkautschuk **stabile Bindungen** einzugehen. Auf Grund der Reaktivitätsträgheit von Siliconkautschuk ist ein Anlösen, Anquellen oder Anschmelzen bzw. Erweichen nur im unzureichendem Umfang möglich. HABENICHT (2006/1)⁸³ empfiehlt für in organischen Lösungsmitteln nicht lösliche bzw. quellbare Kunststoffe (unter anderem Polyolefine, Epoxidharze, Polytetrafluorethylen, Polyurethane und Phenol-, Harnstoff-, Melaminharze⁸⁴) folgende Klebstoffe:

- Kalthärtende Epoxide
- Polyurethane
- Methacrylacylatklebstoffe
- Cyanacrylate mit einem Primer für Polyethylen und Polypropylen
- Kontaktklebstoffe⁸⁵

HABENICHT rät von der Verwendung von Lösungsmittel- und Dispersionsklebstoffen ab. Für die Klebung von Gummi und Naturkautschuken – also elastischen Materialien – werden wiederum Lösungsmittelklebstoffe und auch Kontaktklebstoffe, explizit Polyurethane und Cyanacrylate empfohlen⁸⁶, womit eine Diffusionsklebung⁸⁷ erzielt werden soll. Für die Klebung von Siliconkautschuk gibt HABENICHT keine direkten Vorschläge, erwähnt aber die Möglichkeit der Klebung mit Cyanacrylatklebstoffen⁸⁸. HARPER (1992)⁸⁹ schlägt bezüglich Siliconkautschuk folgendes Vorgehen vor: die Entfettung durch Aceton oder Methanol, den anschließenden Auftrag eines Primers⁹⁰ und eine zehnminütigen Coronabehandlung. Einen Klebstoff nennt er nicht. Bezüglich der Plasma- und Coronabehandlung sind keine praktischen Erfahrungswerte bei Siliconkautschuken bekannt. Als physikalische Verfahren

83 S. 112.

84 S. 135. Siliconkautschuke werden hier nicht explizit erwähnt.

85 Kontaktklebstoffe sind Lösungsmittel- oder Dispersionsklebstoffe, die im Kontaktklebeverfahren zusammengesetzt werden: nach dem beidseitigem Aufbringen und einer kurzen Antrocknungszeit des Klebstoffs werden die Füge-teile möglichst unter Druck zusammengesetzt, so dass sich die noch nicht vollständig getrockneten Klebstoffschichten während des endgültigen Abbindevorgangs miteinander verbinden, nach BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 33/34.

86 HABENICHT 2006/2, S. 720 ff.

87 Bei einer solchen Klebung wird die Oberfläche des Füge-teil durch das Lösungsmittel des Klebstoffs angequollen, so dass die nun beweglichen Moleküle des Füge-teils und des Klebstoffs sich miteinander verhaken können; das Lösungsmittel verdunstet. Klebstoff und Füge-teil sind sich bei solchen Klebungen meist chemisch ähnlich; HABENICHT 2006/2, S. 679/680.

88 HABENICHT 2006/2, S. 695.

89 S. 9.55.

90 Dieser ist eigentlich zur Oberflächenvorbereitung für Klebungen von Glas, Metall und Keramik mit noch nicht vulkanisiertem Siliconkautschuk gedacht.

sind diese vermutlich auch nicht sehr aussichtsreich, da ein Effekt lediglich bei den organischen Bestandteilen des Siliconkautschuks erzielt würde.⁹¹ Zudem finden diese Verfahren in der Regel in Kammern statt, bei denen die räumliche Kompatibilität von Kammer und Kunstwerk (neben der Transportproblematik) fraglich wäre. Diese Möglichkeiten zu Vorbehandlung werden damit ausgeschlossen.

Daraus folgt, dass die meisten der oben genannten Klebstoffe für die Verklebung von Siliconkautschuk auf Grund dessen chemischer Eigenschaften nicht in Frage kommen, da keine ausreichenden Haftungskräfte ausgebildet werden können. Es bleibt die Verwendung eines speziellen Cyanacrylatklebstoffs, die bei EGGER (2003) angesprochene Möglichkeit der Fixierung mit Polyvinylacetat sowie die Klebung mit frisch angerührtem Siliconkautschuk selbst. Bei letzterer Methode kommen fertige, im Handel erhältliche Systeme und die eigene Herstellung von Siliconkautschuk in Frage.

*Exkurs: Elastische und starre Klebungen*⁹²

Das Verhalten einer Klebung hängt maßgeblich von der Elastizität des Klebstoffs ab, die wiederum vor allem von dessen Vernetzungsgrad bestimmt wird. Man unterscheidet elastisches und starres Verhalten, wobei die Festigkeitswerte der elastischen Klebstoffe⁹³ zwischen den starren Klebstoffen und den Dichtstoffen liegt, die keine große Festigkeit benötigen, da sie keine Kräfte aufnehmen müssen.

Aus diesen Eigenschaften ergeben sich verschiedene Konsequenzen: So fällt die maximal mögliche Schälbelastung bei starren Klebungen geringer aus als bei elastischen, da der elastische Klebstoff die einwirkende Kraft auf eine größere Fläche ableiten und verteilen kann. Die Industrie verwendet elastische Klebstoffe daher zur Verklebung von unterschiedlichen Materialien, so dass Spannungen durch unterschiedliche Festigkeiten, Wärmeausdehnungskoeffizienten usw. aufgefangen werden können. Dazu weisen die Klebstoffe am besten eine geringere Festigkeit als die Fügeiteile auf. Die elastischen Eigenschaften entfalten sich erst ab einer bestimmten Schichtdicke. Spröde Klebungen dagegen besitzen bereits bei sehr dünnen Schichtstärken hohe Festigkeiten, die in starker

91 Mdl. Auskunft durch Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011.

92 Nach BURCHARDT 2005.

93 Deren Klebefestigkeit liegt oberhalb von 2 Mpa; die beispielsweise als Bruchspannung im Zug-Scher-Versuch ermittelt wird. Dabei werden die Fügeiteile zueinander verschoben, während die Klebeschicht elastisch nachgibt. Diese Relativverschiebung erreicht bis zum Bruch bis zu 200% der Klebeschichtdicke.

Abhängigkeit von der Schichtdicke steht.

Zu den starren Klebstoffen zählt man unter anderem Cyanacrylate oder Phenolharze bzw. allgemein stark vernetzte Polymere. Unter elastische Klebstoffe fallen beispielsweise die Silicone selbst.

Klebstoffe für Siliconkautschuk

Zur Verklebung von Siliconkautschuk werden folgende Materialien diskutiert:

- Polyvinylacetat (PVAc)
- Ethylenacetat-Ketonharzlösung mit pyrogener Kieselsäure
- Cyanacrylatklebstoff mit Primer
- Wässrig dispergierter Siliconkautschuk
- Siliconkautschuk – eigene Ansätze
- Klebstoff auf Kieselsäureester-Basis

Polyvinylacetat

EGGER (2003) beschreibt eine ältere Restaurierungsmaßnahme, bei welcher der Siliconkautschuk des Werkes „*O.T. (toutes les directions)*“ von Spallo KOLB mit Polyvinylacetat auf dem Metallträger stabil fixiert wurde (s. oben).⁹⁴ Polyvinylacetat gehört zu den physikalisch abbindenden Klebstoffen. Die Acetatgruppen des Polymers, $\text{CH}_2\text{CHOCO}_2\text{H}$, bewirken einen polaren Charakter, der für die Verklebung von Siliconkautschuk allerdings von nachrangiger Bedeutung ist. PVAc ist thermoplastisch, transparent und wird zur Anwendung meist zu 50 bis 60 % in polaren Lösungsmitteln gelöst oder als Schmelzklebstoff verwendet.⁹⁵ Seine Alterungseigenschaften gelten als positiv⁹⁶. Tatsächlich zeigt eine Verklebung von Siliconkautschuk mit Polyvinylacetat eine gewisse Festigkeit, die allerdings nur geringer mechanischer Belastung stand hält, wie durch die Anfertigung einiger Probekörper festzustellen war.

Es liegt eine rein mechanische Haftung vor.⁹⁷ Die Klebung lässt sich ohne mechanische Anstrengung, lediglich durch „Aufbiegen“ eines der Probekörper lösen, da das PVAc die

94 EGGER 2003, S. 23. Das Bindemittel wurde im Zuge der damals durchgeführten Restaurierungsmaßnahmen durch FTIR als Polyvinylacetat identifiziert.

95 BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 52; HABENICHT 2006/2, S. 55/56; Angaben nach Kremer Pigmente GmbH & CoKg: <http://www.kremer-pigmente.de/shopint/PublishedFiles/67000-67040.pdf>, aufgerufen am 13.06.2011.

96 Skript Konservierungs- und Restaurierungsmethoden II, TUM, Lehrstuhl für Restaurierung, SS 2007, S. 69.

97 Verwendet wurde Elastosil® RT 625 (Fa. Wacker) sowie Mowilith® 50, 30 %ig in Ethanol/Wasser gelöst.

elastische Verformung des Siliconkautschuks nicht mitvollzieht. Es verbleiben makroskopisch keine Rückstände auf dem Fügeil.

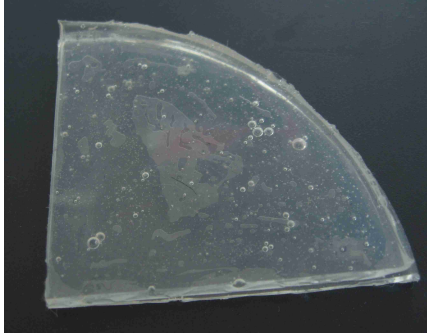


Abb. 9: Verklebung von Siliconkautschuk mit Polyvinylacetat, nach Aufstreichen und Zusammenfügen der Probekörper.



Abb. 10: Nach der Trocknung des PVAc ist ein deutliches Rissbild in der Klebeschicht sichtbar, die Klebung aber relativ stabil.

Eine reine Fixierung in horizontaler Lage auf starren Oberflächen, wie von EGGER beschrieben, unbelastete Klebungen ohne mechanische Belastung oder auch temporäre Befestigungen sind mit PVAc durchführbar – allerdings sollte dabei genau darauf geachtet werden, dass keine mechanische Belastung (auch durch den elastischen Siliconkautschuk selbst) auftreten, da die Fixierung im untersten Festigkeitsbereich rangiert. Das Eigengewicht größerer Teile dürfte das Klebevermögen ebenfalls übersteigen.

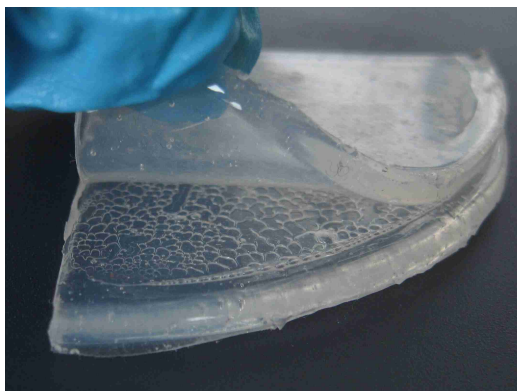


Abb. 11: Die Klebeschicht aus PVAc gibt bereits bei geringer mechanischer Belastung nach und vollzieht keine elastische Verformungen des Siliconkautschuks nach.

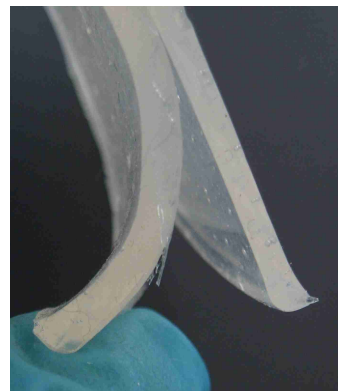


Abb. 12: Die Klebeschicht löst sich vom Siliconkautschuk makroskopisch ohne Rückstände ab.

Tabelle 1

Polyvinylacetat als Klebstoff für Siliconkautschuk	
Chemische Zusammensetzung, vorhandene Lösungsmittel	physikalisch abbindender Lösungsmittel- oder Schmelzklebstoff aus Polyvinylacetat
Viskosität	je nach Verdünnung unterschiedlich
Möglichkeit zur Verdünnung	ja, Ethanol/Wasser
Topfzeit	ca. zwei bis drei Minuten
Anfangsklebkraft	gering
Möglichkeit zur Nachkorrektur	begrenzt
Aushärtung (Mechanismus, Dauer, Schrumpfen)	physikalische Verdunstung des Lösungsmittels bzw. Erstarren des Klebstoffs
Farbigkeit	transparent, Einfärbung möglich
Eigenschaften der Klebstoffschicht nach der Aushärtung	starre Klebstoffschicht in geringen Schichtstärken; für Ergänzungen und Kittungen keine ausreichende Haftung am Füge teil
Modifikationsmöglichkeiten durch den Anwender	durch Verdünnung
Hinweise zur Anwendung	die rein mechanische Verbindung der Füge teile eignet sich nur für nicht belastete Bereiche
Reversibilität	Klebstoff lässt sich mechanisch makroskopisch rückstandsfrei vom Füge teil entfernen
Alterungseigenschaften	positives Alterungsverhalten (leichte Oxidation, geringe Vergilbungsneigung, geringe Nachvernetzung)

Ethylenacetat-Ketonharzlösung mit pyrogener Kieselsäure

CHRÉTIEN verklebte 2010 Siliconkautschuk mit einer ethylenacetathaltigen Harzlösung, der als Füllstoff Kieselsäure zugegeben wurde (BEVA[®] und Aerosil[®]).⁹⁸ Die grundlegende Idee ist hier ein elastischer Klebstoff mit aktivem Füllstoff, der mit dem Siliconkautschuk Wasserstoffbrückenbindungen eingehen kann. Die Harzlösung kann sowohl als Heißklebstoff (bei 40 – 70 °C) als Schmelze als auch als Lösung in organischen Lösungsmitteln (Aromaten wie Toluol oder Xylol) aufgetragen werden.⁹⁹ Die erste Möglichkeit ist bei Siliconkautschuk zu bevorzugen, da seine Empfindlichkeit gegenüber diesen Temperaturen geringer als gegenüber Lösungsmitteln ist. Das Harz kann flüssig in die

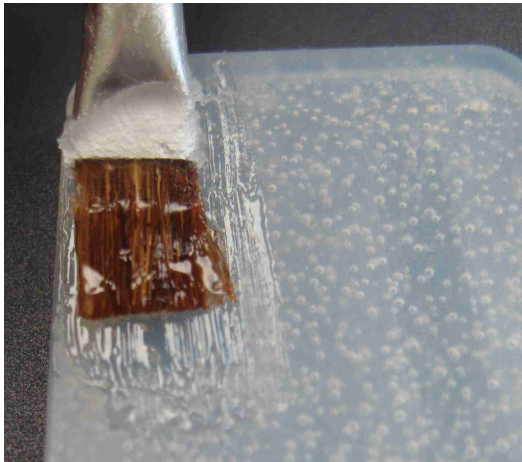


Abb. 13: Aufstreichen der Harzlösung (ohne Füllstoff).



Abb. 14: Nach dem Erstarren des Ethylenacetat-Ketonharzes lösen sich die Füge­teile bereits bei geringer mechanischer Belastung voneinander.

Oberfläche des Siliconkautschuks greifen, so dass, wie mit PVAc, eine mechanische Verklammerung erreicht wird. Ohne Kenntnis der Arbeit von CHRÉTIEN ist eine weitergehende Beurteilung dieser Methode nicht möglich. Bei Versuchen, Siliconkautschuk mittels der Harzlösung als Heißsiegelklebstoff zu verkleben¹⁰⁰, hafteten die Füge­teile im warmen Zustand zwar aneinander, nach dem Abkühlen löste sich die Klebstoff­masse jedoch teilweise vom Probekörper. Die erreichte Festigkeit lag sowohl mit als auch ohne Kieselsäure

98 Mdl. Auskunft MILLER im Januar 2011. Die *mémoire de fin e'études* von CHRÉTIEN (*Conservation-restauration d'une œuvre contemporaine en élastomère de silicone: Mirida de Richard Fauguet*) liegt nicht vor, daher bleibt neben dem tatsächlichen Mischungsverhältnis und der Auftragsart auch offen, welcher Siliconkautschuk so verklebt wurde.

99 Angaben nach Kremer Pigmente GmbH & CoKg: <http://www.kremer-pigmente.de/shopint/PublishedFiles/87031.pdf>, aufgerufen am 13.06.2011.

100 Verwendet wurde der Siliconkautschuk Elastosil[®] RT 607, BEVA[®] und ein 3 %iger Zuschlag an pyrogener Kieselsäure Cabosil[®] TS 610.

unterhalb der Fixierung mit PVAc. Das erstarre Ethylenacetat-Ketonharz vermag der elastische Verformung eines der Fügeiteile bis zu einem gewissen Grad zu folgen, löst sich aber dabei vom zweiten Fügeiteil – dies allerdings makroskopisch rückstandsfrei.

Bei dieser Methode findet wie bei PVAc eine rein mechanische Verklammerung statt – der aktive Füllstoff ist daher nicht zur Verbesserung der Haftung nötig. Eine Fixierung besonders von wenig flexiblen Siliconkautschuken auf starren Untergründen ist mit dieser Methode denkbar, solange keine mechanische Belastung der Klebung erfolgt.



Abb. 15: Das ausgehärtete Harz löst sich vom Probekörper.

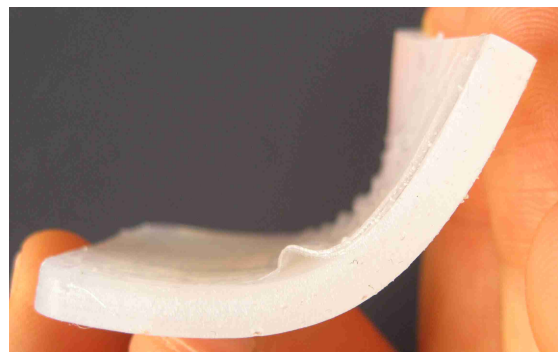


Abb. 16: Probekörper mit sich ablösenden Harz.

Tabelle 2

BEVA® als Klebstoff für Siliconkautschuk	
Chemische Zusammensetzung, vorhandene Lösungsmittel	physikalisch abbindender Lösungsmittel- oder Schmelzklebstoff aus u.a. Ethylen-Vinylacetat und Cyclohexanonharz mit Parrafinanteil
Viskosität	nicht bestimmt, pastige Konsistenz, als Schmelzklebstoff flüssig; in verschiedenen Formen erhältlich (Heißsiegelklebstoff, Folie...)
Möglichkeit zur Verdünnung	ja, Kohlenwasserstoffe bzw. Aromate
Topfzeit	ca. eine Minute
Anfangsklebkraft	gering
Möglichkeit zur Nachkorrektur	ja
Aushärtung (Mechanismus, Dauer, Schrumpfen)	physikalische Verdunstung des Lösungsmittels bzw. Erstarren des Klebstoffs
Farbigkeit	weiß
Eigenschaften der Klebstoffschicht nach der Aushärtung	elastische Klebstoffschicht, höhere Schichtstärken vorstellbar, aber für Ergänzungen und Kittungen nicht ausreichende Haftung am Füge teil
Modifikationsmöglichkeiten durch den Anwender	Evt. Zugabe von pyrogener Kieselsäure als Füllstoff
Hinweise zur Anwendung	die rein mechanische Verklammerung der Füge teile durch den Klebstoff eignet sich nur für nicht belastete Bereiche
Reversibilität	Klebstoff lässt sich mechanisch makroskopisch rückstandsfrei vom Füge teil entfernen

Cyanacrylat

Cyanacrylate¹⁰¹ aus der Gruppe der Acrylatklebstoffe sind einkomponentige Reaktionsklebstoffe, die eine transparente Klebeschicht bilden. Sie härten in einer durch Luftfeuchte gestartete Polymerisation aus, die an der Doppelbindung der Kohlenstoffatome des Ausgangsstoffes ansetzen. Die anschließende Polymerisierung läuft sehr schnell ab (deshalb „Sekundenkleber“).

Die Monomere bestehen aus Estern der α -Cyanacrylsäure¹⁰². Die Art der Estergruppierung kann bis zu einem bestimmten Grad zur Regulierung der Polymerisationsgeschwindigkeit eingesetzt werden. Um den Klebstoff lagerfähig zu machen, werden ihm, da er bereits bei geringen Mengen Feuchtigkeit¹⁰³, aber auch bei basischen Substanzen sehr reaktionsfreudig ist, Stabilisatoren zugegeben. Diese sind unter anderem als Radikalfänger wirkende Phenolverbindungen sowie saure Verbindungen (Schwefeldioxid), da diese die Polymerisation ebenfalls hemmen.¹⁰⁴ Cyanacrylate sind in zahlreichen Viskositäten¹⁰⁵ erhältlich und werden zur Klebung von Kunststoffen, zur temporären Fixierung sowie zur Glasklebung eingesetzt.

Wegen der schnellen Polymerisierung müssen Cyanacrylate¹⁰⁶ in dünnen Schichten auf begrenzte Flächen (nach HABENICHT 2006/1¹⁰⁷ max. einer DIN A6-Seite entsprechenden Fläche bei einer Klebstoffschichtstärke unter 0,2 mm) aufgetragen und die Fügeiteile anschließend sofort zusammengefügt werden. Möglichkeiten zu Korrekturen ergeben sich daraus nur im begrenztem Umfang. Die ausgehärtete Klebeschicht hat thermoplastische Eigenschaften, daher sind Klebungen nur bis ca. 80 °C bzw. kurzzeitig bis 110 °C stabil.¹⁰⁸ Cyanacrylatklebstoffe sind sehr starr, was in gewissem Umfang durch die Länge des

101 Im Folgenden: BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 67ff; HABENICHT 2006/2, S. 17 ff.

102 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOR}$; der organische Rest R kann beispielsweise aus Methyl-, Ethyl- oder Allylgruppen bestehen.



103 Die Luftfeuchtigkeit wirkt als Starter der Polymerisation, wird dann aber nicht beispielsweise in das Molekül eingebaut, weswegen geringe Mengen bzw. die Luftfeuchtigkeit von 40 bis 70 % rF bereits ausreichend sind. Bei einer Luftfeuchtigkeit über 80 % rF läuft die Polymerisation zu rasch ab, es drohen dann verringerte Festigkeitswerte auf Grund hoher innerer Spannungen.

104 Daher ist die Polymerisation von Cyanacrylaten auf sauren Oberflächen auch verzögert.

105 Höheren Viskositäten wird u.a. Polymethylmethacrylat zugegeben.

106 Es existieren allerdings auch strahlungshärtende Cyanacrylate, die bei strahlungsdurchlässigen Fügeiteilen in größeren Flächen aufgetragen werden können.

107 S. 114.

108 Es existieren auch thermostabile Cyanacrylate, die mit Cyanpentadiensäure- Alkyestern, Isocyanatverbindungen und Bisphenolen modifiziert sind.

Alkylesters im Monomer beeinflusst werden kann (je länger dieser, desto elastischer wird die Klebeschicht).

Bestimmte Cyanacrylate können zur Klebung von Polyolefinen eingesetzt werden. Polyolefine sind (wie Siliconkautschuk) bei Raumtemperatur praktisch unlöslich und unpolar, was ihre Klebung erschwert. Man benötigt dazu stets einen Primer. Dieses System aus Cyanacrylatklebstoff und Primer für Polyolefine funktioniert auch bei Siliconkautschuk, allerdings sind die genauen Wirkungsmechanismen bezüglich der Adhäsion nicht bekannt.¹⁰⁹ Für die hier vorgenommenen Klebungen wurde der Ethyl-Cyanacrylat-Sekundenkleber Loctite® 406 für Polyolefine mit Primer 770 (Henkel)¹¹⁰ ausgewählt.



Abb. 17: Auftrag des Primers.

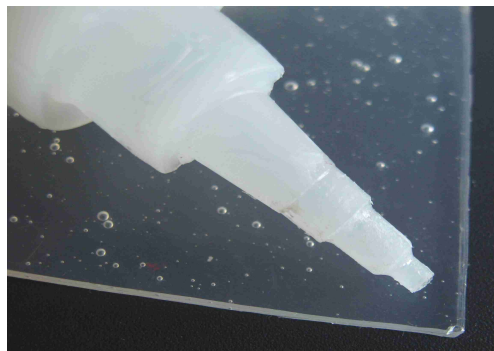


Abb. 18: Auftrag des Klebstoffs, hier punktuell.

Der Primer besteht aus einem aliphatischen Amin (0,07 bis 0,13 %ig) in n-Heptan¹¹¹. Er fluoresziert leicht, so dass die Möglichkeit besteht, seinen beidseitigen flächigen Auftrag mit einer UV-Lampe zu kontrollieren. Die Abluftzeit beträgt 15 bis 60 Sekunden. Der transparente Cyanacrylatklebstoff ist am einfachsten punktuell aufzutragen; wenn nötig, ist auch ein zügiger flächiger Auftrag mit dem Pinsel möglich. Die Fügeiteile müssen anschließend mit Druck für ca. 15 Sekunden fixiert werden. Innerhalb von 30 Sekunden erreicht der Klebstoff seine Funktionsfestigkeit, die Endfestigkeit in 24 Stunden.

109 Mdl. Auskunft Hr. BECHER im Juni 2011.

110 Produktbezeichnung „Loctite Polyolefin Klebset“, nach beiliegendem Cat. No. 18970 geeignet für „Polyethylen, Polypropylen und die meisten Polyolefine, Elastomere, PTFE, EPDM-Kautschuk [Ehtylen-Propylen-Dien-Kautschuk, ein synthetischer Kautschuk aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, Anm. d. Autorin] und schwer verklebbare Kunststoffe, Silicongummi“. Das Datenblatt des Primers (<http://65.213.72.112/tds5/docs/770-DE.PDF>, aufgerufen am 08.06.2011) spricht allerdings nur von „Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen und thermoplastischen Elastomeren“ bzw. „schwer klebbaren Kunststoffen mit niedriger Oberflächenenergie“.

111 Heptane sind Kohlenwasserstoffe (Alkane), Summenformel C_7H_{16} . Es existieren mehrere Isomere, also Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Struktur. n-Heptan bezeichnet ein Molekül mit linearem Aufbau ohne Verzweigungen.

Alle Probeklebungungen mit diesem Klebstoff waren stabil. Auch bei Verformung der Fügeiteile löst sich die Verbindung nicht, obwohl, bedingt durch die Starrheit des Klebstoffs, Sprünge in der Klebschicht entstehen. Die hohe Festigkeit der Verbindung von Siliconkautschuk und Klebstoff beeinträchtigt die Reversibilität der Klebung: es besteht die Gefahr, dass bei erneuter mechanischer Belastung nicht der Klebstoff, sondern das Kunstwerk zu Schaden kommt, da die Festigkeit der Klebung in der Regel höher ist als die Reißfestigkeit des Siliconkautschuks. Auch bei den hier vorgenommenen Versuchen, die Klebung mechanisch zu lösen, überstieg die Festigkeit der Klebung die Reißfestigkeit der Prüfkörper und beide Fügeiteile wurden beschädigt. Ebenfalls nachteilig wirkt sich die Neigung zur Vergilbung, auch bedingt durch den aminhaltigen Primer, aus. Ohne Primer kann das Cyanacrylat Siliconkautschuk nicht verkleben, der Klebstoff bleibt schmierig. (Einseitig) reversible Klebungen wurden mit nur einseitig aufgetragenen Primer erzielt. Da dieser jedoch nicht durch das Cyanacrylat diffundiert, wurden bei den so verklebten Probekörpern nur geringe Festigkeiten erreicht. (s. Prüfungen). Auf Grund dieser Eigenschaften bietet sich dieser Klebstoff unter Berücksichtigung seines Alterungsverhaltens¹¹² vor allem die Anwendung als (punktuelle) Vorfizierung an.

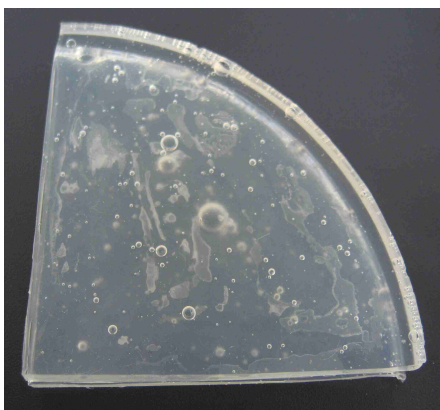


Abb. 20: Probekörper direkt nach dem Zusammenfügen der Einzelteile.

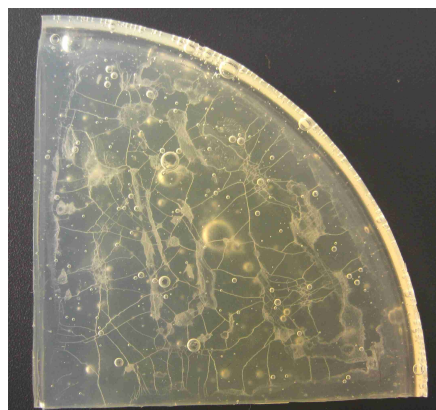


Abb. 19: Vergilbte Klebung nach 24 Stunden. Nach der mechanischen Beanspruchung ist die Klebschicht gesprungen.

112 Skript Konservierungs- und Restaurierungsmethoden II, TUM, Lehrstuhl für Restaurierung, SS 2007, S. 93.

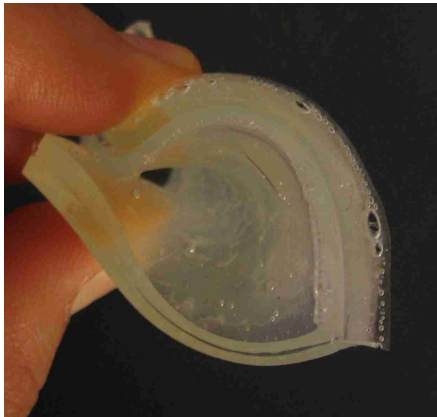


Abb. 21: Der Klebstoff kann die Verformung der Probekörper nicht nachvollziehen (Sprünge in der Klebeschicht), die Verbindung der Fügeiteile ist aber trotzdem stabil.



Abb. 22: Eine mechanische Lösung der Klebung ist nur unter Beschädigung der Fügeiteile möglich.



Abb. 24: Die Haftung des Klebstoffs am Siliconkautschuk übersteigt dessen Reißfestigkeit.

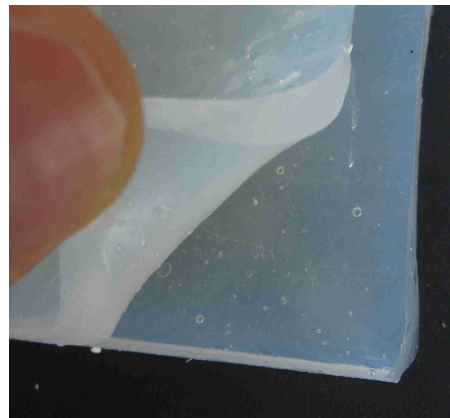


Abb. 23: Ohne den Primer ist der Klebstoff nicht in der Lage, Siliconkautschuk zu verkleben.

Tabelle 3

Cyanacrylat als Klebstoff für Siliconkautschuk	
Chemische Zusammensetzung, vorhandene Lösungsmittel	kalthärtender Einkomponenten-Reaktivklebstoff aus Ethyl-Cyanacrylat, Primer aminhaltig in n-Heptan als Lösungsmittel
Viskosität	20 mPas; andere Viskositäten erhältlich ¹¹³
Möglichkeit zur Verdünnung	nein
Topfzeit	wenige Sekunden
Anfangsklebkraft	hoch
Möglichkeit zur Nachkorrektur	nein
Aushärtung (Mechanismus, Dauer, Schrumpfen)	Polymerisierung der Monomere; Dauer mindestens 24 Stunden, keine Schrumpfung
Farbigkeit	transparent, keine Einfärbung möglich
Eigenschaften der Klebstoffschicht nach der Aushärtung	starre Klebstoffschicht, nur geringe Schichtstärken möglich
Modifikationsmöglichkeiten durch den Anwender	keine
Hinweise zur Anwendung	durch den aminhaltigen Primer droht Vergilbung; nur kleine Flächen vollflächig klebbar, am besten punktuelle Klebung
Reversibilität	Haftung des Klebstoffs am Füge teil übersteigt normalerweise die Reißfestigkeit des Siliconkautschuks, so dass eine mechanische Lösung der Klebung ohne Beschädigung des Füge teils unmöglich ist. Bei einseitigem Primerauftrag nur sehr geringe Festigkeitswerte.
Alterungseigenschaften	allgemein noch keine Langzeiterfahrungen vorhanden; Vorsicht auf Grund der Vergilbungsneigung des aminhaltigen Primers; Cyanacrylat scheint nicht lichtstabil zu sein.

¹¹³ Grundsätzlich verklebt jeder Cyanacrylatklebstoff, der für Kunststoffe geeignet ist, in Kombination mit dem Primer auch Siliconkautschuk. Der hier verwendete Klebstoff ist speziell auf den Primer abgestimmt um besonders hohe Festigkeiten zu erreichen [mdl. Auskunft Hr. BECHER im Juni 2011].

Exkurs: Primer und Haftvermittler

Primer¹¹⁴ bestehen aus reaktiven Polymeren und werden vor der Klebung auf das Füge teil aufgebracht. Zur optimalen Wirkungsweise ist eine geringe, meist im Makrobereich vorliegende Schichtstärke auf der Oberfläche zu erzielen. Primer können als gelöstes, dispergiertes Polymer oder auch als Pulver¹¹⁵ aufgetragen werden. Obwohl eine chemische Veränderung der Oberfläche nicht stattfindet, schützen Primer vor schwer kontrollierbaren Veränderungen der zur Klebung präparierten Oberfläche. Sie können geringfügige Verunreinigungen entfernen, verbessern die Haftungseigenschaften des Klebstoffs, auch indem sie zum Teil in die Füge teiloberfläche diffundieren, und beugen der Korrosion vor.¹¹⁶ Zudem können so Füge teilvorbereitung und Klebstoffauftrag zur Rationalisierung zeitlich entkoppelt werden. Nach dem Auftrag des Primers muss die Abluftzeit abgewartet werden, d.h. dem in der Regel vorhandenen Lösungsmittel muss ausreichend Zeit gegeben werden, zu verdunsten.

Die Funktionsweise von Primern unterscheiden sich nach deren chemischer Ähnlichkeit zum Klebstoff: Dem Klebstoff ähnliche Primer, oft sind dies geringfügig modifizierte Klebstofflösungen, verbessern die Benetzung und schützen die Oberfläche, indem sie einen Film auf ihr bilden. Dies ist vor allem bei anorganischen (metallischen) Oberflächen praktisch. Dabei muss der Primer dem späteren Klebstoff Ansatzpunkte zur Adhäsion bieten, etwa durch polare Gruppen oder Restreaktivitäten. Klassisches Einsatzgebiet derartiger Primer ist die Klebung mit Phenolharzklebstoffen. Bei von der Klebstoffzusammensetzung stark abweichenden Primern handelt es sich vor allem um Primer für elastischere Klebungen, die hohe Festigkeiten – zum Beispiel im Flugzeugbau – erreichen sollen. Diese Art von Primern schafft günstige Rahmenbedingungen für den Klebstoff, etwa eine saure oder basische Umgebung oder bildet beispielsweise bei Metallklebungen Chelatkomplexe. Daneben können Primern Bestandteile zugegeben werden, die dem Klebstoff selbst nicht beigemischt werden können, da sonst die Klebungseigenschaften insgesamt verschlechtert werden würden, sich aber positiv auf die Ausbildung von Haftungskräften auswirken. Dies sind beispielsweise reaktive Lösemittel, die die Füge teiloberfläche anquellen oder -lösen, oder spröde, aber haftvermittelnde Substanzen. Da Primer in geringen Schichtstärken

114 Im Folgenden: BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 93 ff; HABENICHT 2006/2, S. 714 ff.

115 Hier meist durch elektrostatische Anziehung aufgetragen.

116 Für die Klebung von metallischen Werkstoffen ist vor allem die sog. Bondline Corrosion gefährlich, bei der ausgehend von den ungeschützten Füge teilkanten durch im Wasser gelöste korrosionfördernde Stoffe (Chloridionen) die Klebung durch Korrosion unterwandert wird.

aufgetragen werden, können die Verformungseigenschaften seiner Bestandteile, bezogen auf den gesamten Verbund, weitgehend vernachlässigt werden, was das Spektrum der einsetzbaren Materialien erweitert.

Primer für Cyanacrylate verbessern deren Haftmöglichkeiten durch ihren basischen Charakter, der die Polymerisierung des Klebstoffs begünstigt. Zudem ermöglichen sie eine bessere Benetzung – Cyanacrylate besitzen beispielsweise im Vergleich zu Polyolefinen eine relativ hohe Oberflächenenergie. Der genaue Ablauf dieses Vorgangs ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird angenommen, dass Teile des Primers in die obersten Schichten der Fügeiteiloberfläche diffundieren und dann wie ein Anker¹¹⁷ fungieren, und/ oder dass die exotherme Reaktionen des Primers auf der Fügeiteiloberfläche Energie freisetzt, auf Grund derer die Diffusion des Primers und des Klebstoffs selbst erhöht wird. Cyanacrylatprimer bestehen nach HABENICHT 2006/2¹¹⁸ unter anderem aus aliphatischen Aminen, Pyridin- bzw. Chinolindervaten, Imidazolinderivaten, Dimethyl-p-Toluidin¹¹⁹ oder Dibenzodiazyl-Disulfid. Lösungsmittel sind oft Ethylalkohol und Ethylacetat (0,05 bis 2,0 %ige Lösungen).

Neben dem Primer 770 in Kombination mit dem dazugehörigen Cyanacrylatklebstoff existieren noch andere Primer, deren Einsatz für die Oberflächenvorbereitung von Siliconkautschuken möglich bzw. im Einzelfall überprüft werden kann. Für die Anwendung im Dichtstoffbereich ist beispielsweise der Fugenprimer Sista® P800 (Henkel) gedacht. Dieser Primer besteht aus einem Tetraethylsilikat in Toluol und Aceton als Lösungsmittel und Zirkon als Katalysator.¹²⁰ Er bildet einen Film, indem das Tetraethylsilikat zu Kieselgel polykondensiert (dazu s. auch KSE-Klebstoff) und soll vor dem Auftrag von Dichtstoffen (vermutlich aus Siliconkautschuk) eingesetzt werden und die Haftung auf zahlreichen Untergründen (Beton, Holz, Metalle, Kunststoffe) verbessern. Die Haftung des Primers auf Siliconkautschuk wird nicht explizit erwähnt, ist aber auf Grund der chemischen Eigenschaften naheliegend.¹²¹ Möglich wäre der Einsatz dieses Primers bei der Klebung von Siliconkautschuk auf anderen Materialien, nicht nur auf Grund seiner

117 Mit zunehmender Kristallinität eines Materials sinkt dementsprechend auch die Diffusionsmöglichkeiten des Primers und die Haftung des Klebstoffs nimmt ab.

118 S. 22/23.

119 Diese Substanz ist giftig.

120 Mündliche Empfehlung durch Dr. PLANTENBERG im Dezember 2010 sowie Angaben des Herstellers: <http://henkelconsumerinfo.com/products/henkel.datasheets.Search.do?BUSAREA=0001&LANG=de&COUNTRY=DE&MATNR=83004> sowie [http://deweb02.henkel.com/4125683F004C5C76/0/4795833B161D3B15C1257656005B9AB6/\\$fil/e/Sista%20P800%20TM_DE%20092009.pdf](http://deweb02.henkel.com/4125683F004C5C76/0/4795833B161D3B15C1257656005B9AB6/$fil/e/Sista%20P800%20TM_DE%20092009.pdf), aufgerufen am 21.06.2011.

121 S. KSE-basierter Klebstoff.

gesundheitsschädlichen Lösungsmittel sollten allerdings Alternativen in Betracht gezogen werden (Auftrag eines mit Ethanol verdünnten Kieselsäureesters).

Haftvermittler sind vor allem bifunktionelle Organosilane. Diese bestehen aus zwei Teilen, die jeweils an das Siliciumatom (des Si-O-Si-Grundgerüsts) angelagert sind: zum einen „*drei organische Reste (...), die durch Hydrolyse in OH-Gruppen umgewandelt werden können, und zweitens ein organisches, meist kettenförmiges Molekül, das an seinem dem Si-Atom abgewandten Ende eine reaktive Gruppe zur Bindung von Klebstoffmolekülen enthält.*“¹²² Da die OH-Gruppen der Organosilane miteinander kondensieren könnten (analog zur Kondensationsreaktion der Siliconkautschuke, s. Siliconkautschuk – eigene Ansätze), müssen diese bis zu Anwendung durch organische Substanzen blockiert werden. Die Blockade wird durch Wasser (bzw. Hydrolyse) gelöst; dann aber ist grundsätzlich wieder eine Kondensationsreaktion innerhalb der Organosilane möglich, weswegen hier die Menge des Haftvermittlers genau dosiert werden muss, um keine trennende Zwischenschicht zu erhalten. Silanbasierte Haftvermittler haben keine korrosionshemmende Wirkung. Sie werden vor allem bei der Klebung von Glas und Metallen eingesetzt.

Zum Korrosionsschutz werden Haftvermittler verwendet, die Chelatkomplexe mit den Metallionen bzw. mit den Oxiden/ Hydroxiden der Metalloberfläche bilden sollen. Diese ebenfalls bifunktionellen Moleküle bestehen aus dem Chelatbildner, der auf das jeweilige Metall (meist Aluminium oder Stahl) abgestimmt wird, sowie aus mit dem Klebstoff reagierenden Partien, für Epoxidharzklebungen beispielsweise Epoxid- oder Amingruppen. Die zwischen diesen Teilen liegenden Bereiche des Moleküls, das hier nicht unbedingt silanhaltig sein muss, heißen Spacer.

Wässrig dispergierter Siliconkautschuk

Einige Siliconkautschuke sind trotz ihres eigentlich hydrophoben Charakters im Handel als Dispersionen in Wasser erhältlich. Da dies einen interessanten Ansatzpunkt darstellt, wurde die Produktreihe Silico Tec[®] (Henkel) betrachtet.

Hier besteht die disperse Phase, der Siliconkautschuk, aus einem „vorpolymerisierten“ Polyorganosiloxanharz, einem Katalysator, einem Co-Vernetzungsmittel und einem Aktivator.¹²³ Das Polyorganosiloxanharz ist eine Mischung aus silanolterminiertem Polymer, Weichmacher und einem Siloxanharz. Nach dem Eindringen des Katalysators in die Organosiloxantröpfchen kondensieren ca. 10 % der OH- bzw. Silanolgruppen¹²⁴ des Polymers bereits vor der eigentlichen Vulkanisation.¹²⁵

Wird die Masse aufgetragen, findet zuerst eine physikalische Trocknung statt (Verdunstung des Wassers). Unterschreitet die Konzentration der Siliconkautschuk-Tröpfchen die Marke

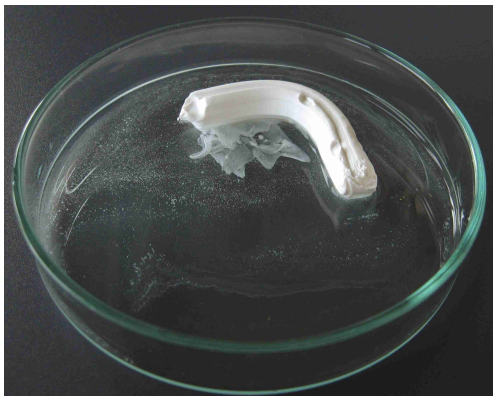


Abb. 25: Silicotec[®] vor dem Verdünnen mit Wasser.



Abb. 26: Durch ständiges Rühren ist eine stufenlose Verdünnung mit Wasser möglich.

von 8-10 %, polykondensiert der Siliconkautschuks an den verbliebenen OH-Gruppen.¹²⁶ Je nach Wahl der Ausgangsmaterialien sind verschiedene Konsistenzen und verschiedene Härten erhältlich. Es besteht allerdings die Möglichkeit, diese Produkte mit Wasser auf die gewünschte Viskosität zu verdünnen. Dies sollte in kleinen Schritten und unter ständigem

123 Die Angabe beziehen sich auf den Zustand der Substanzen vor der Dispergierung; danach sind die Materialien im Zuge der Dispersion hydrolysiert und beginnen zu polykondensieren, weswegen ihr Zustand dann „schwierig zu definieren“ ist [CARDINAUT/ CAHRRUEY/STREET/PAILLET 2004, S.7].

124 Die OH- bzw. Alkoholgruppe wird bei Siliciumverbindungen zur Unterscheidung von der Kohlenstoffchemie auch Silanolgruppe genannt. Zur genaueren Rolle dieser Gruppe bei der Vulkanisation siehe Eigenbau von Siliconkautschuken.

125 CARDINAUT/ CAHRRUEY/STREET/PAILLET 2004, S. 12.

126 Zu den genauen Reaktionsabläufen s. Siliconkautschuk – eigene Ansätze.

Rühren erfolgen.¹²⁷

Zur Anfertigung von Probeverklebungen¹²⁸ wurde eine mittelviskose weiße Variante gewählt. Diese besitzt eine Shore Härte A von ca. 20, eine Hautbildungszeit von 10 Minuten eine Vullkanisationsgeschwindigkeit von etwa 2 mm in 24 Stunden.¹²⁹

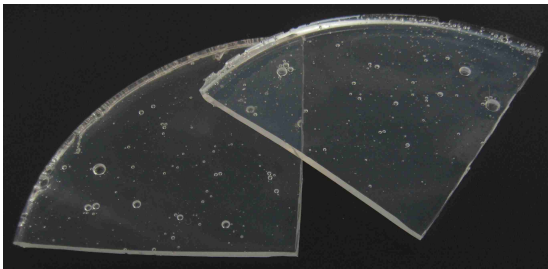


Abb. 28: Probekörper vor der Verklebung.

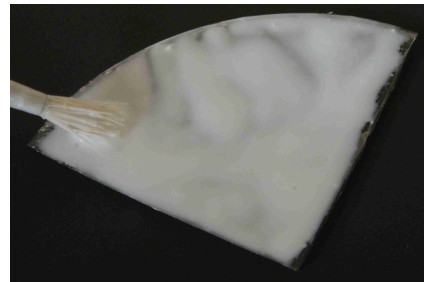


Abb. 27: Aufstreichen des verdünnten Siliconkautschuks.

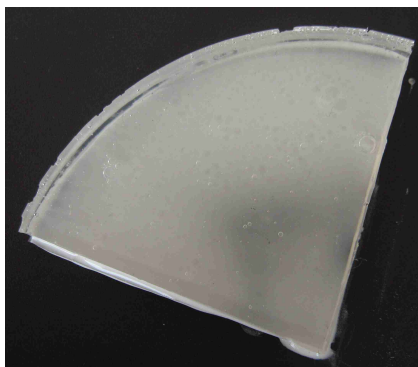


Abb. 30: Zusammenfügen der Probekörper.



Abb. 29: Nach der Vernetzung des Klebstoffs zeigen sich bei einigen Probekörpern Benetzungsprobleme.

Wie zu erwarten, verbindet sich der Siliconkautschuk während seiner Vulkanisation fest mit den Füge­teilen. Mit steigender Verdünnung verlängert sich die Topfzeit und damit die Korrekturmöglichkeiten. Nach dem Abbinden kann der elastische Klebstoff die Deformierung der Füge­teile nachvollziehen und hält sie fest zusammen. Wie alle

127 Mdl. Auskunft durch Hr. HELPENSTEIN im April 2011 sowie CARDINAUT/ CAHRRUEY/STREET/PAILLET 2004.

128 Der hier gewählte Siliconkautschuk Elastosil® RT 625 wurde auf Grund seiner höheren Transparenz zur leichteren Beurteilung der Klebeschicht gegenüber den Siliconkautschuken Elastosil® M 4600 und M4514 bevorzugt.

129 Angaben des Herstellers nach

<http://deweb02.henkel.com/henkel%5Cadhesives>

[http://%5Ctm_acd.nsf/webviewde/8241806EABD87357C12572B300450718/\\$File/Ce+Sanit%C3%A4r-Silikon+wasserbasiert+TM_DE+082008.pdf?OpenElement](http://%5Ctm_acd.nsf/webviewde/8241806EABD87357C12572B300450718/$File/Ce+Sanit%C3%A4r-Silikon+wasserbasiert+TM_DE+082008.pdf?OpenElement), aufgerufen am 27.06.2011.

Verklebungen mit Siliconkautschuk als Klebstoff ist diese Bindung nur begrenzt reversibel. Zwar findet bei mechanischer Lösung der Verklebung ein Kohäsionsbruch statt (s. Prüfungen), die mechanische Abnahme des Klebstoffs ist allerdings mühsam und nicht immer erfolgreich.

Vorteil dieses Systems ist die Möglichkeit, mit Wasser als Lösungsmittel zu arbeiten – dies betrifft nicht nur die beliebige Verdünnung des Systems bei der Anwendung mit einem nicht gesundheitsschädlichen Lösungsmittel, sondern beispielsweise auch die Reinigung der Arbeitsgeräte oder die Abnahme von überschüssigem Material bei der Verklebung.¹³⁰ Beim Aufstreichen besitzt dieser Kautschuk zudem einen weniger „öligen“ Charakter, was die Dosierung und Zielgenauigkeit erleichtert. Problematisch bleibt die Tatsache, dass das Dispergiermittel nach der Verdunstung des Wassers im Kautschuk verbleibt, dort aber nicht fest gebunden ist und daher an die Oberfläche des Siliconkautschuks wandert. Dies ergibt einen Film, der mit Wasser abgenommen werden kann. Dieser Migrationsprozess ist abhängig von den Umgebungsbedingungen (vor allem der Luftfeuchte) und nach einiger Zeit abgeschlossen. Da dieser Siliconkautschuk durch Kondensation vulkanisiert, unterliegt er einer gewissen Schrumpfung, die durch die Verdünnung mit Wasser¹³¹ verstärkt wird. An einigen Probekörpern gab es bei sehr hohen Verdünnungen (ab 50 Volumen% Wasser) zudem Benetzungsprobleme. Andererseits ist ein unverdünnter Aufstrich, beispielsweise der hier verwendeten Variante, nur bei punktueller Verklebung sinnvoll – die Viskosität ist für einen flächigen, gleichmäßigen Aufstrich zu hoch, was sich ebenfalls negativ auf die Benetzung und die spätere Festigkeit der Klebung auswirkt. Im Anbetracht der Prüfungsergebnisse (s. Prüfungen) ist Verdünnung zwischen um ca. 10 und 20 Volumen% Wasser empfehlenswert. Daneben können flächige Klebungen auch in Streifen verklebt werden – im Regelfall ist dies zur Haftung ausreichend.

130 Durch die Zugabe von Wasser wird lediglich die Viskosität des unvulkanisierten Produktes verändert, nicht die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks.

131 Siliconkautschuke besitzen im Allgemeinen eine hohe Dampfdurchlässigkeit, weswegen die Vulkanisations auch bei hoher Verdünnung nicht behindert wird.

Siliconkautschuk und dessen Verklebung
Maria Siegmantel



Abb. 32: Unverdünnter Aufstrich des wässrig dispergierten Siliconkautschuks. Ein gleichmäßiger Auftrag ist nicht möglich.



Abb. 31: Aufstrich mit 20 %iger Verdünnung mit Wasser. Die geringere Viskosität erleichtert den Auftrag.



Abb. 33: Die Haftung des unverdünnten Aufstrichts ist nach dem Vulkanisieren beeinträchtigt, da ein Fügeiteil nicht vollständig benetzt wurde.



Abb. 34: Der verdünnte Siliconkautschuk haftet gleichmäßiger am Fügeiteil.



Abb. 35: Der Klebstoff kann die elastische Verformung der Fügeiteile nachvollziehen ohne an Klebkraft zu verlieren.



Abb. 36: Eine mechanische Abnahme ist mühsam und nicht immer erfolgreich, da sich die elastischen Siliconkautschuke sich sehr stabil verbinden.

Tabelle 4¹³²

Zusammensetzung des wässrig dispergierten Siliconkautschuks				
	Stoff	Beschreibung	Funktion	Anteil in Vol% bzw. RT
Disperse Phase	Hochmolekulares Siloxan/ Polyorganosiloxanharz	Mischung aus dem eigentlichen Polymer (Polyorganosiloxan), Weichmachern (Siliconöl) sowie einem Siliconharzanteil, mit funktionellen Silanol- sowie Siloxyl-Gruppen ¹³³	hochmolekulares Polymer bzw. nach der Vorvernetzung Harz	100
	Organo-Zinn-Verbindung	Dialkylzinndicarboxylat, in wässriger Emulsion	Katalysator	0,01-1
	Organosiloxan/-silan	Silan- und/oder siloxanbasierte Verbindung, die die funktionelle Gruppe R-NH-R-NR ¹ -H, wobei R aus einem Kohlenstoffrest und R ¹ aus einem Wasserstoffatom oder -C _n H _{n-1} besteht.	Aktivator	0,5-3
	Silan	Alkyltrialkoxysilan	Co-Vernetzungsmittel	10-15
	Glykol	Polyvinylalkohole und/ oder alkoxylierte Fettalkohole	Tensid/ Dispergiermittel	2-10
	Kieselsäure	Kieselsäure, meist mit einem BET-Wert ¹³⁴ von 150 – 350 m ² /g	aktiver Füllstoff	
	Kreide	natürliche und gefällte Kreide, hydrophobiert	nichtaktive Füllstoffe	
	dispergiert in Wasser			
	Wasser	Dispersionsmedium		20-60
	Disperse Phase	disperse Phase		80-40

132 CARDINAUT/CAHRRUEY/STREET/PAILLET 2004, S. 12.

133 Siloxylgruppen bestehen aus einem Sauerstoffatom, das an das Siliciumatom gebunden ist, das wiederum weitere (organische) Reste trägt: R₃-Si-O.

134 Der BET-Wert dient der Einordnung der inneren Oberflächengröße eines beispielsweise pulverförmigen Festkörpers. Je höher dieser Wert, desto größer die innere Oberfläche [Mdl. Auskunft Hr. HELPENSTEIN im April 2011].

Tabelle 5

Wässrig dispergierter Siliconkautschuk als Klebstoff für Siliconkautschuk	
Chemische Zusammensetzung, vorhandene Lösungsmittel	Disperse Phase aus Polymer, Aktivator, Vernetzer, Co-Vernetzungsmittel, Katalysator, aktiven und nichtaktiven Füllstoffen; Dispergiermittel; Wasser
Viskosität	pastige Konsistenz, Verdünnung möglich (Wasser)
Möglichkeit zur Verdünnung	ja, Wasser
Topfzeit	ca. 10 Minuten
Anfangsklebkraft	mittel, Fixierung der Füge­teile empfohlen
Möglichkeit zur Nachkorrekturen	ja, frische Klebstoffreste mit Wasser entfernbar
Aushärtung (Mechanismus, Dauer, Schrumpfen)	Verdunstung des Wassers, anschließend Vulkanisation des Siliconkautschuks; Dauer mindestens 12 Stunden, Schrumpfung durch Verdunstung des Wassers
Farbigkeit	weiß, Einfärbung möglich; andere Farbigkeiten erhältlich
Eigenschaften der Klebstoffschicht nach der Aushärtung	elastische Klebstoffschicht, hohe Schichtstärken (Kittungen, Ergänzungen) möglich
Modifikationsmöglichkeiten durch den Anwender	Verdünnung mit Wasser auf die gewünschte Viskosität (dabei keine Änderung der Eigenschaften des ausgehärteten Siliconkautschuks!)
Hinweise zur Anwendung	Einfärbung und Zugabe weiterer Füllstoffe unter Beachtung der Topfzeit; Arbeitsgeräte können mit Wasser gereinigt werden; Verdünnung des hier verwendeten Produkts zum leichteren Auftrag mit dem Pinsel empfehlenswert, bei groß­flächigem Auftrag in Kombination mit hoher Verdünnung drohen „Schwundrisse“
Reversibilität	Klebung lässt sich wieder öffnen (mechanisch), Reste des Klebstoffs nur mechanisch reduzierbar, Klebstoff aber dem Füge­teil chemisch ähnlich und daher wiederbearbeitbar
Alterungseigenschaften	als Siliconkautschuk gute Alterungsbeständigkeit (s. Alterung); aus der Klebstoffschicht migrierendes, aber mit Wasser abnehmbares Dispergiermittel

Siliconkautschuk – eigene Ansätze

Im Handel erhältliche Siliconkautschuke besitzen nicht immer die gewünschten Eigenschaften – allein schon im Hinblick auf die Farbigkeit. Es besteht die Möglichkeit, diese Produkte durch die Zugabe von Pigmenten u.a. zu modifizieren, wie es beispielsweise bei PRAST (2008)¹³⁵ beschrieben ist. Dabei ist allerdings zu beachten, dass im Handel erhältliche Siliconkautschuke bereits optimal auf die vorhandene Kombination aller Bestandteile (Menge des Vernetzers, Katalysators usw.) abgestimmt und Einkomponenten-Systeme zusätzlich „scharf“ sind, also bei Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit sofort beginnen zu vernetzen. Es empfiehlt sich nicht, diese Mengenverhältnisse wesentlich zu verändern und durch langes Einrühren von Pigmenten oder Füllstoffen die Vernetzung des Siliconkautschuks zu stören. Bereits nach wenigen Minuten bildet sich an der Oberfläche eine Haut aus vulkanisierten Partien, die beim Rühren in die darunter liegenden, noch nicht vernetzten Masse verteilt wird. Stellt man sich einen Siliconkautschuk selbst zusammen, bietet sich, neben der Kontrolle über sämtliche Inhaltsstoffe, die Möglichkeit, den Kautschuk in Farbe, Viskosität und Härte an das Kunstwerk anzupassen.

Grundrezeptur für Siliconkautschuke

Zur Herstellung eines Siliconkautschuks benötigt man grundsätzlich vier Komponenten: Polymer, Vernetzer, Katalysator und Füllstoffe. Als fünfter Bestandteil können Weichmacher hinzukommen. Spielraum ergibt sich nicht nur aus der Variation der Anteile der einzelnen Komponenten, sondern auf Grund der großen Bandbreite an vorhandenen Siliconen auch durch die Auswahl verschiedener Modifikationen mit unterschiedlichem chemischen Aufbau und physikalischen Eigenschaften.

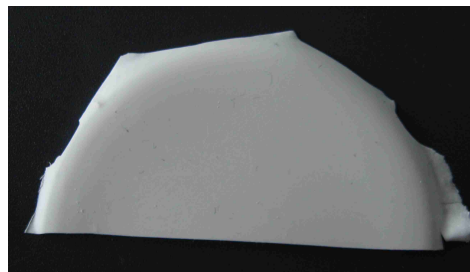


Abb. 37: Eingefärbter Siliconkautschuk: 7 g des transparenten Elastosil RT 625 wurden 0,5 g TiO₂ beigemischt.

Tabelle 6¹³⁶

Grundrezeptur zur Herstellung eines Siliconkautschuks			
Funktion	Stoff	Raumteile (RT)	Modifikationsmöglichkeiten
Polymer	Polydimethylsiloxan mit (endständiger) funktioneller Gruppe zur Vernetzung (Vinyl- oder Silanolgruppe)	30 bis 50	Molekulargewicht Vernetzungsart/ funktionelle Gruppen organische Substituenten
Weichmacher	niedermolekulares Polydimethylsiloxan (Siliconöl) ohne funktionelle Gruppen; Kohlenwasserstoffe	15 bis 30	Molekulargewicht; Art des Kohlenwasserstoffs
Vernetzer	Siloxane mit funktionellen Gruppen (abhängig von der Vernetzungsart)	bis 6	Organische, nichtfunktionelle Substituenten
Katalysator	metallorganische Verbindungen (v.a. Platin, Zinn, abhängig von der Vernetzungsart)	bis 2; empfehlenswert ca. 0,5	
aktiver Füllstoff	Kieselsäure	optional, aber empfehlenswert 10 bis 15	Größe der vorhandenen Oberfläche (BET-Wert)
nichtaktiver Füllstoff, Farbmittel	mineralische Stoffe; organische oder anorganische Farbmittel	optional; bis 30	

Diese Zusammenstellung gilt für alle Vernetzungssysteme. Die chemische Struktur des **Polymers**, genauer dessen funktionellen Gruppen, entscheiden über die Art der Vulkanisation. Für die Viskosität des unvulkanisierten, aber auch für die Eigenschaften des vulkanisierten Siliconkautschuks (Shore Härte A, Reißdehnung) ist das Molekulargewicht des Polymers mitverantwortlich. Den Wahlmöglichkeiten sind dabei nur in den späteren Eigenschaften des Siliconkautschuks Grenzen gesetzt, d.h. sehr kurzkettinge Polydimethylsiloxane (unterhalb einer Viskosität von 1000 mPas) vulkanisieren zwar genauso wie längerkettinge, der dabei entstehende Siliconkautschuk wird möglicherweise aber sehr „bröselig“ – andererseits können sich kurzkettinge Polymere dichter vernetzen, da

lange Ketten ab einem bestimmten Grad zu „sperrig“ sind.¹³⁷ Zur weiteren Modifizierung kann der Vernetzungsgrad durch die Verwendung von Polymeren mit seitenständigen funktionellen Gruppen erhöht werden.¹³⁸

Füllstoffe beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Siliconkautschuks und unterteilen sich in aktive und nichtaktive. Folgende Füllstoffe kommen im allgemeinen zum Einsatz¹³⁹:

Tabelle 7

Füllstoffe			
Nichtaktiver Füllstoff		Teilchengröße	Besonderheiten/ Bemerkungen
Kreide/ Calciumcarbonat	CaCO_3	0,1 μm	natürlich, gefällt, unbehandelt, hydrophobiert
Quarzmehl	SiO_2	0,1 μm	
Diatomeen	Amorphes SiO_2	50 nm	
Glimmer	SiO_2 mit Al, K, Mg, Fe	0,1 μm	
Kaolin	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_9$	4000 – 600 nm	
Aluminiumoxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,1 μm	
Eisenoxide	Fe_2O_3	0,1 μm	Zugabe zur Erhöhung der Wärmestabilität
Bariumsulfat	BaSO_4		
Zirkonoxid	ZrO_2		
Talkum	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		weist auch Merkmale von aktiven Füllstoffen auf
Aktiver Füllstoff		Teilchengröße	
Kieselsäure	$[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$	Unter 50 nm	

137 Mdl. Aufkunft Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011, SIEGMANTEL 2010, S. 29.

138 GELEST INC. 2011, S. 5.

139 TOMANEK 1990, S. 42 ff.

Nichtaktive Füllstoffe, also Füllstoffe im „klassischen“ Sinne, gehen keine chemische, sondern eine adhäsive Verbindung mit dem Polymer ein. Typische nichtaktive Füllstoffe sind anorganische Materialien, etwa Quarz, Zinkoxid, Titandioxid oder Kreide.¹⁴⁰

Sie erhöhen mit steigender Menge die Viskosität (der Rohmasse), die Shore Härte, Abrieb und den E-Modul und setzen die Reißfestigkeit herab. Diese Beeinflussung steht in annähernd linearem Zusammenhang zur steigenden Menge der Füllstoffe.¹⁴¹ Unvulkanisierte Siliconkautschuke mit nichtaktiven Füllstoffen zeigen zudem einen weniger „öligen“ Charakter als solche ohne.

Der **aktive Füllstoff** Kieselsäure geht eine chemische Bindung mit dem Polymer ein und erhöht dadurch den Vernetzungsgrad. Kieselsäure besteht aus einem Grundgerüst aus Si-O₂-Gruppen, das an der Oberfläche Silanolgruppen, meist 2,5 bis 3,5, besitzt. Über diese kann sie mit dem Siliconkautschuk bzw. mit dem Sauerstoff der Siloxanketten Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.¹⁴² Dieser Effekt ist für Siliconkautschuk so wichtig, dass die Zugabe von Kieselsäure stets zu empfehlen ist, da die mechanischen Eigenschaften des Elastomers ansonsten stark herabgesetzt sind.¹⁴³ Der verstärkende Effekt der Kieselsäure steht dabei in engem Zusammenhang mit der Größe der inneren Oberfläche (BET-Wert). Mit dieser steigt der Vernetzungseffekt. Beispielsweise erhält man durch die 10 %ige Zugabe einer Kieselsäure mit 150 BET in etwa einen Verstärkungseffekt, der alternativ mit der dreifachen Menge einer Kieselsäure mit 50 BET erzielt wird. Diese Siliconkautschuke wären also im gleichen Maße verstärkt, aber unterschiedlich bezüglich Viskosität, Konsistenz und optischen Eigenschaften.¹⁴⁴ Aktive Füllstoffe beeinflussen die Eigenschaften des Siliconkautschuks stärker als nichtaktive, d.h. bei gleichem Mengenanteil ist bei aktiven Füllstoffen eine stärkere Einflussnahme zu beobachten. Neben der annähernd linearen Erhöhung des Abriebs steigern aktive Füllstoffe bis zu einem Massenanteil von ca. 45 % die Reißfestigkeit; anschließend fällt diese bei steigendem Anteil der Füllstoffe wieder. Ein und dieselbe Reißfestigkeit ist also mit verschiedenen Mengen an aktiven Füllstoffen, beispielsweise mit 20 und 55 Massen%, erreichbar. Ein ähnliches Bild zeigt sich bezüglich der Weiterreißfestigkeit: diese wird bis zu einem Massenanteil von ca. 35 % stark, fast

140 TOMANEK 1990, S. 43.

141 TOMANEK 1990, S. 44.

142 SIEGMANTEL 2011, S. 5.

143 Die Zugabe von Kieselsäure ist so selbstverständlich, dass unter „ungefüllten“ Siliconkautschuken solche Siliconkautschuke zu verstehen sind, die nur Kieselsäure also Füllstoff besitzen.

144 Mdl. Auskunft durch Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011.

exponentiell, erhöht. Bei weiter steigendem Anteil der aktiven Füllstoffe fällt die Weiterreißfestigkeit in annähernd linearer Abhängigkeit¹⁴⁵.

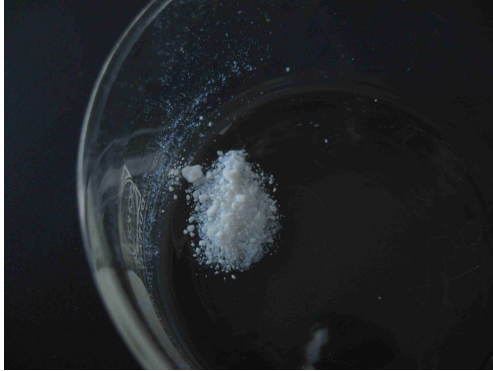


Abb. 39: Anmischen eines (additionsvernetzenden) Siliconkautschuks: Kieselsäure als weißes Pulver auf dem transparenten Polymer.



Abb. 38: Durch das Mischen von Polymer und Kieselsäure erhält man wieder eine durchsichtige, allerdings nicht vollständig transparente Masse. Diese Färbung behält der fertige Siliconkautschuk bei.

Zusammenfassend ergibt sich der **Vernetzungsgrad** eines Siliconkautschuks aus dem Zusammenspiel der ausgewählten Polymere, aktiven Füllstoffe, des Katalysators und Vernetzers. Bei steigendem Vernetzungsgrad dabei allgemein nach TOMANEK zu beobachten.¹⁴⁶

- Die Härte nimmt, besonders schnell im Bereich der starken Vernetzung, zu.
- Der Druckverformungswiderstand nimmt ab.
- Die Entwicklung des Weiterreißwiderstands gleicht einer nach unten geöffneten Parabel: anfangs erhöht sich der Weiterreißwiderstand mit steigender Vernetzung, anschließend fällt dieser wieder.
- Die Reißfestigkeit zeigt ein ebenfalls ein Verhalten analog zu einer nach unten geöffneten, allerdings weniger steilen Parabel. Während bis zu einem bestimmten Grad die Reißfestigkeit durch eine höhere Vernetzung steigt, da das Material einen stärkeren Zusammenhang besitzt, versprödet es anschließend.

Weichmacher werden in Form von Siliconöl und/ oder Kohlenwasserstoffen zur Einstellung der Viskosität der Rohmasse hinzugegeben, beispielsweise bei der Verwendung eines hochviskosen Polymers – Polymere mit einer Viskosität über 100 000 mPas sind üblich. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen, meist zyklische und nichtlineare Alkane, dient

145 TOMANEK 1990, S. 44.

146 TOMANEK 1990, S. 46.

hauptsächlich der Kostenreduzierung.¹⁴⁷ Diese Verbindungen sind jedoch meist flüchtig, so dass die Kautschuke bei der Vulkanisierung stark schrumpfen.¹⁴⁸ Weichmacher bieten neben diesem Effekt keine Vorteile: Neben der Schrumpfung sind die Kohlenwasserstoffe meist gesundheitsschädlich. Siliconöle sind hauptsächlich über die Wasserstoffbrückenbindungen mit der Kieselsäure an die Kautschukmatrix gebunden und können wandern, was das Risiko der Filmbildung auf der Oberfläche birgt. Dort ist dann keine oder nur eine gestörte Haftung möglich, da Siliconöl als Polydimethylsiloxan ohne funktionelle Gruppen, die Vernetzungs- und Haftungsreaktionen ermöglichen, enorm reaktionsträge ist und zudem durch das meist kontinuierliche Wandern des Öls an die Oberfläche auch nach einer ein- oder mehrmaligen Abnahme – falls sie denn gelingt – weitere Probleme drohen. Diese Problematik ist auch der Baustoffindustrie bekannt, etwa bei Fugendichtungsmassen, die Siliconöle aussondern. Eine Lösung, etwa in Form eines Primers, der Oberflächen mit Siliconölfilmen oder mit Resten von Siliconkautschuk aktiviert, ist trotz einiger Versuche nicht in Sicht. Temporär kann ein Film aus migrierendem Siliconöl mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Aceton abgenommen werden.¹⁴⁹ Für die Restaurierung ist es daher sinnvoller, die Viskosität der Rohmasse nicht durch Weichmacher, sondern durch die Wahl des Polymers zu beeinflussen, gegebenenfalls punktuell zu Kleben und geeignete Applikationstechniken zu wählen.

Vor allem bei der Überbrückung größerer Spalten ist es praktikabel, den Siliconkautschuk einfärben zu können. Ist nur Kieselsäure als Füllstoff enthalten, ist der Kautschuk durchsichtig, allerdings durch eine leicht milchige Trübung nicht vollständig transparent.¹⁵⁰

Die **Einfärbung von Siliconkautschuk** ist relativ unkompliziert, da sich grundsätzlich jedes mineralische und moderne organische Farbmittel mit Siliconen verträgt¹⁵¹. Eisenoxide, Titanweiß und Rußpigmente werden auch zur industriellen Einfärbung von Siliconkautschuk verwendet. Auf schwermetallhaltige Farbmittel wird auf Grund ihrer Giftigkeit verzichtet, sie sind aber besonders bei Farbtintensiven Rot-, Grün- und Blautönen nicht immer zu

147 Mündliche Auskunft durch Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011. Grundsätzlich können im Handel erhältliche Einkomponenten-Systeme auch mit Kohlenwasserstoffen verdünnt werden.

148 Mündliche Auskunft Hr. BECHER am 24.01.2011.

149 Mdl. Auskunft Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011. Die Versuche betrafen ein Lösungsmittel bzw. eine Beize, die Reste von Siliconkautschuk von Oberflächen entfernen sollte, waren allerdings nicht erfolgreich. In der Baustoffindustrie entfernt man daher mit Siliconöl „kontaminierte“ Bereiche vollständig.

150 Für optische Anwendungen, beispielsweise für hochtransparente Kautschuke, werden auch spezielle Siliconharze verwendet, die den selben verstärkenden Effekt wie Kieselsäure besitzen, GELEST INC. 2011, S. 10.

151 „Verträglich“ ist hier im Sinne von „ruft keine unerwünschten Reaktionen hervor“ verwendet.

vermeiden.¹⁵² Grundsätzlich ist auf die Verträglichkeit der Farbmittel mit den gegebenenfalls anfallenden Abspaltungsprodukten des Siliconkautschuks zu achten.

Tabelle 8

Farbmittel zur Einfärbung von Siliconkautschuk	
Farbe ¹⁵³	Pigment
weiß	Titanoxid Bariumsulfat
Rot	Cadmiumsulfoselenid
Orangerot	Eisenoxid
Orange	Pyralozonorange ¹⁵⁴
Gelb	Bismut-Vanadat ¹⁵⁵
Grün	Kobalttitanat
Blau	Natrium-Aluminiumsulfosilikate
Braun	Eisen-, Crom- und Kupferoxide
Schwarz	Magnesiumferrit Kohlenstoff

Farbmittel können als trockenes Pulver oder angeteigt zugegeben werden. Im Handel sind in Siliconöl dispergierte Farbmittel erhältlich; diese sollten nur überlegt verwendet werden (siehe Weichmacher). Alternativ können Farbmittel im Polymer oder organischen Lösungsmitteln angerührt werden.

Exkurs: Weitere Modifikationsmöglichkeiten

Grundsätzlich sind zur Herstellung eines Siliconkautschuks Polymer, Vernetzer, Katalysator und aktiver Füllstoff ausreichend. Diese bieten ein breites Spektrum an Modifikationsmöglichkeiten. Es existieren allerdings vor allem für vinylbasierte Systeme weitere Stoffe und Möglichkeiten, durch die sich die Eigenschaften des vulkanisierten Siliconkautschuks, aber auch der Rohmasse und des Vernetzungsvorgangs beeinflussen lassen. Zu nennen sind vor allem:

152 Mdl. Auskunft Hr. HELPENSTEIN am 12.04.2011.

153 GELEST INC. 2011, S. 538.

154 Organische Pigment, Summenformel $C_{32}H_{24}C_{12}N_8O_2$. Auch: Benzidinorange, Kromon Orange G.

155 Salz der Vanadiumsäure.

- **Polymere mit zusätzlichen Phenylgruppen**¹⁵⁶ beeinflussen die optischen Eigenschaften von Vinyl-Siliconkautschuk. Ab einem Anteil von 3-4 Mol% wird neben der Verbesserung der Kaltzähigkeitseigenschaften der Brechungsindex verändert. Höhere Anteile von Phenylanteilen verschlechtern allerdings die mechanischen Eigenschaften.¹⁵⁷
- Die **Topfzeit** kann durch sog. „**Moderatoren**“ geregelt werden, die den Katalysator bzw. seine Funktionsweise verlangsamen, aber nicht aufhalten. Einen solchen Effekt haben niedermolekulare Vinylmethylsiloxane, Siloxane mit hier seitenständigen Vinylgruppen (beispielsweise mit der Summenformel $C_{12}H_{24}O_4Si_4$). Sie fungieren dabei auch als Monomere bzw. Zwischenglieder.¹⁵⁸

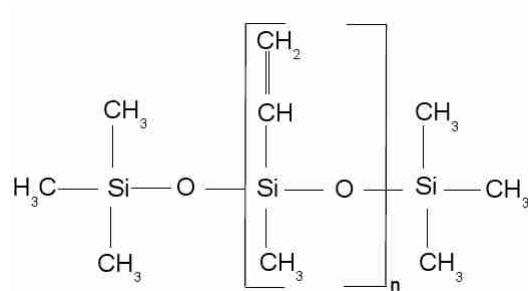


Abb. 40: Vinylmethylsiloxan mit seitenständigen Vinylgruppen.
Nach GELEST INC. 2011, S. 11.

- **Inhibitoren** haben den gleichen Effekt wie Moderatoren, verlangsamen also die Vernetzungsreaktion, bewirken dies allerdings durch die Blockade des Katalysators, indem sie ihn durch Ummantelung (physikalisch) vom Polymer trennen. Diese Blockade muss zur Vernetzung entfernt werden. Daher sind Inhibitoren beispielsweise für Platinkatalysatoren flüchtig oder werden in Kontakt mit UV-Strahlung zersetzt.¹⁵⁹ Inhibitoren für Platinkatalysatoren sind zudem stets ungesättigt, beinhalten also mindestens eine Doppelbindung, beispielsweise ungesättigte Alkohole (Methylisobutynol, C_5H_8O), aber auch ungesättigte Ester oder Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen.¹⁶⁰ Die Menge des Inhibitors richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Vinylgruppen.¹⁶¹

156 GELEST INC. 2011, S. 5 ff; MARCINIEC 2009, S. 180.

157 GELEST INC. 2011, S. 5 ff.

158 GELEST INC. 2011, S. 8 ff.

159 MARCINIEC 2009, S. 180.

160 GELEST INC. 2011, S. 5, MARCINIEC 2009, S. 177/178.

161 MARCINIEC 2009, S. 176.

- Anstelle von Inhibitoren kann der Katalysator auch durch Cyclodextrine, ringförmige Zucker, verkapselt werden. Dies ergibt Einkomponentensysteme, die nur bei bestimmten Temperaturen vulkanisieren.¹⁶²
- **Beschleuniger** haben den gegenteiligen Effekt, sie kurbeln die Vernetzungsreaktion an. Dadurch benötigt man eine geringere Menge an Katalysator. Bei vinylbasierten Systemen hängt diese Menge von der Anzahl aller ungesättigten Gruppen ab; dies sind nicht nur die Vinylgruppen des Polymers, sondern unter Umständen auch andere organische Substituenten wie Ester, Alkohole oder Ketone – diese wirken wie Inhibitoren. Eine beschleunigende Wirkung hat molekularer Sauerstoff, ebenso wie Silanverbindungen (R_2SiH_2 oder R_3SiH).¹⁶³
- Hochmolekulare vinylgruppenhaltige Siloxane steuern bei vinylbasierten Systemen die **Anfangsklebkraft** und den **E-Modul**.¹⁶⁴
- Dimethylsiloxane mit mindestens einer funktionellen Si-H-Gruppe wirken bei Vinyl-Siliconkautschuken bzw. dessen Polymeren „kettenverlängernd“ und ermöglichen Systeme mit niedrigen **Viskositäten** bei gleichzeitigem hohem **Dehnvermögen**. Man kann also für die Rohmasse niedrigviskose, kürzerkettigere Polymere verwenden als bezüglich der Dehnungseigenschaften eigentlich benötigt würden. Daneben dienen solche Siloxane auch als Zwischenglieder für Silicone mit anderen funktionellen Gruppen.¹⁶⁵
- Silanolterminierte Trimethylsilyl-Harze besitzen neben ihrer Silanolendung mindestens ein Siliciumatom, an dem drei Methylgruppen gebunden sind. Diese können als **verstärkender Füllstoff** verwendet werden, wenn für optische Anwendungen Transparenz benötigt wird.¹⁶⁶
- Harzähnliche Eigenschaften weisen die sog. „**Polysilesquioxane**“¹⁶⁷ auf. Dabei handelt es sich um stark vernetzte Silicone mit der vereinfachten Grundformel $(RSiO_{1,5})_n$, wobei weniger der organische Bestandteil R von Interesse ist als das veränderte Verhältnis von Sauerstoff und Silicium: an jedes Siliciumatom sind drei Sauerstoffatome gebunden – der genaue strukturelle Aufbau wird als Würfel, Leiter oder Netzwerk beschrieben.

162 MARCINIEC 2009, S. 179.

163 MARCINIEC 2009, S. 177/8.

164 GELEST INC. 2011, S. 40.

165 GELEST INC. 2011, S. 15.

166 GELEST INC. 2011, S. 20.

167 GELEST INC. 2011, S. 45 ff.

Polysilesquioxane können durch Hydrosilylation mit organischen Gruppen substituiert werden.¹⁶⁸ Ist dieser Substituent ein Wasserstoffatom, können sie additionsvernetzendem Vinyl-Siliconkautschuk zugegeben werden.¹⁶⁹

- Weiter existieren zahlreiche Siliciumverbindungen¹⁷⁰, bei denen meist eine oder mehrere **organische funktionelle Gruppen**, beispielsweise Acryl-, Amino¹⁷¹-, Epoxy-, Carbinol¹⁷²- und Vinylgruppen, seitlich oder endständig an das Siloxangerüst gebunden ist. Diese Bindungen werden durch Hydrosilylation geschaffen, also durch die Polyaddition einer Si-H-Gruppe zu einer ungesättigten C=C-Bindung, also durch den gleichen Reaktionsmechanismus, durch den additionsvernetzende Siliconkautschuke vulkansieren.¹⁷³ Diese funktionellen Gruppen ermöglichen chemische Reaktionen mit organischen Polymeren (möglicherweise von Interesse bei der Klebung von Siliconkautschuk an andere Materialien wie Metall¹⁷⁴), sie können aber auch durch diese funktionellen Gruppen polymerisieren (beispielsweise bei Acrylatgruppen¹⁷⁵). Da theoretisch jede organische Gruppe mit entsprechender „Andockstelle“ an das Polydimethylsiloxan gebunden werden kann, existiert eine enorme Bandbreite an so modifizierten Substanzen.

168 MARCINIEC 2009, S. 215 ff.

169 Derartige Harze werden beispielsweise in der Elektroindustrie verwendet und sind für den Gebrauch bei Raumtemperatur gedacht; bei Temperaturen über 40 °C erweichen, ab 120 °C schmelzen sie. Daneben können sie in Methylenehtylketon als Lösungsmittel dispergiert werden. Licht- und wärmeempfindliche Modifikationen von Polysilesquioxanen kondensieren bei Kontakt mit Licht bzw. Wärme zu Siliciumoxid.

170 GELEST INC. 2011, S. 21 ff.

171 Basische funktionelle Gruppe -NH₂.

172 Carbinolgruppen sind Alkoholgruppen, die über ein Kohlenstoffatom an das Siloxan gebunden sind, haben also den Aufbau -Si-C-OH. Derartig modifizierte Siloxane dienen, neben ihrer Fähigkeit, Bindungen mit Epoxiden, Polyutethanen und Polyestern einzugehen, auch als Dispergiermittel in Silicönöl.

173 Zur näheren Beschreibung dieses Mechanismus s. additionsvernetzende Systeme.

174 CHANDRASEKHAR 2005, S. 237; MARCINIEC 2009, S. 241 ff.

175 GELEST INC. 2011, S. 31.

Für die Restaurierung bzw. als Klebstoff interessant sind vor allem **additionsvernetzende und essigsäure- sowie alkoholabspaltende** Siliconkautschuke. Die Einteilung in Ein- und Zweikomponentensysteme kann außer Acht gelassen werden, da sich durch die Trennung von Katalysator und Vernetzer grundsätzlich jeder Siliconkautschuk als Zweikomponentensystem aufbauen lässt.¹⁷⁶ Es ist empfehlenswert, sich eine „Basismischung“ anzulegen, die das Polymer, den Katalysator und einen Grundstock an aktiven Füllstoffen beinhaltet. Dieser Mischung können je nach Bedarf weitere Füllstoffe, Weichmacher und Farbmittel zugegeben werden. Die Menge des Vernetzers wird dieser konkreten Zusammenstellung angepasst: Beispielsweise beträgt bei der Additionsvernetzung das stöchiometrische Mengenverhältnis zwischen dem Vernetzer bzw. dessen Si-H-Gruppen und den Vinylgruppen des Polydimethylsiloxan 1:1, muss bzw. sollte aber bei der Zugabe von Füllstoffen auf ca. 1,3:1 bis 4,5:1 erhöht werden.¹⁷⁷

Die Vernetzungsreaktionen der Siliconkautschuke

Um die einzelnen Komponenten in ihrer Funktionsweise einschätzen zu können, aber auch um optional weitere Zutaten in Betracht ziehen zu können, ist eine genauere Kenntnis der einzelnen Vernetzungsarten nötig. Dieser Mechanismus ist bei essigsäure- und alkoholabspaltenden Siliconkautschuken gleich; diese Siliconkautschuke unterscheiden sich lediglich durch die Art des Vernetzers und des Katalysators. Wie erwähnt gehören essigsäure- und alkoholabspaltenden Siliconkautschuke zur Gruppe der **kondensationsvernetzenden Siliconkautschuke**.¹⁷⁸

176 GELEST INC. 2011, S. 7 ff.

177 Solche Vernetzer werden, dann mit Phenylgruppen, auch zur Vernetzung von Phenyl-Siliconkautschuk verwendet. Sie polykondensieren ebenso im Allgemeinen mit Silanolgruppen unter Abspaltung von Wasserstoff; dies wird beispielsweise zur Herstellung von Siliconschäumen genutzt. GELEST INC. 2011, S. 14.

178 BAUST/FUCHS 2004, S. 139.

Tabelle 9

konensationsvernetzende Siliconkautschuke			
Abspaltungsprodukt		Vernetzung	haftet auf
Acetat	sauer	schnell	Glas, glasierte Flächen
Amin-Oxim	basisch	langsam	alkalisch regierende Flächen (Beton)
Amin	basisch	schnell	alkalisch regierende Flächen (Beton)
Oxim	neutral	je nach Zusammensetzung langsam bis schnell	alkalisch regierende (Beton), Glas, glasierte Flächen; viele Metalle und Kunststoffe
Benzamid	neutral	je nach Zusammensetzung langsam bis schnell	alkalisch regierende Flächen (Beton), Glas, glasierte Flächen; viele Metalle und Kunststoffe
Alkokxy	neutral	je nach Zusammensetzung langsam bis schnell	alkalisch regierende Flächen (Beton), Glas, glasierte Flächen; viele Metalle und Kunststoffe

Üblich ist die Bezeichnung „sauer“ für acetoxyabspaltende, „neutral“ für alkoxy-, benzamid und oximabspaltende und „alkalisch“ für amin- und amin-oximabspaltende Systeme.¹⁷⁹ Essigsäure- und alkoholabspaltende Systeme gelten zwar besonders im Vergleich zu oximabspaltenden Systemen als weniger gut haftend, ihre Abspaltungsprodukte sind aber weniger reaktiv und daher leichter zu kontrollieren bzw. einzuschätzen. Da Oxime und Amine Stickstoff enthalten, sind beispielsweise Farbreaktionen (Vergilbung, Reaktionen mit Lacken) zu erwarten.¹⁸⁰ Vorsicht sollte allerdings bei sauer vernetzenden Siliconkautschuken in Gegenwart von metallischen Gegenständen gelten. Daneben ist zu beachten, dass sich bei direktem Kontakt von sauren und oximabspaltenden Siliconkautschuken während ihrer Vulkanisation aus deren Abspaltungsprodukten ein weißer, feiner Niederschlag bildet, der die Oberflächen der Kautschuke bedeckt und gegebenenfalls eine die Haftung auf diesen Oberflächen stört.¹⁸¹

¹⁷⁹ BAUST/FUCHS 2004, S. 139.

¹⁸⁰ Diese Problematik gilt auch für als Haftvermittler eingesetzte Aminosilane oder auch dem aminhaltigen Primer des CyanacrylatKlebstoffs.

¹⁸¹ Mdl. Auskunft durch Hr. HELPENSTEIN am 12.04.2011.

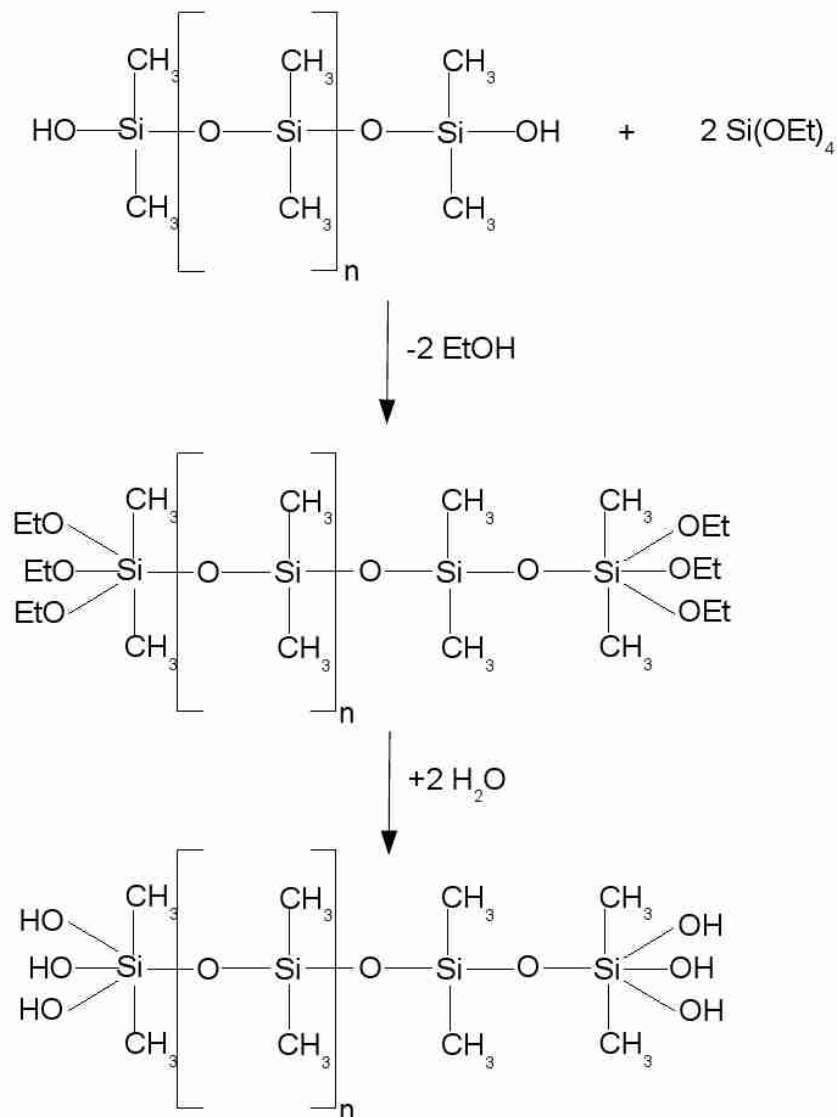


Abb. 41: Erste Teilreaktion der Polykondensation von Einkomponenten-Siliconkautschuken. Der Vernetzer mit funktionellen Ethoxygruppen (EtO) verknüpft sich mit dem silanolterminierten Polymer. Durch den Kontakt mit Wasser werden die funktionellen Gruppen des ehemaligen Vernetzers hydrolysiert. Nach CHANDRASEKHAR 2005, S. 237.

Das Schema der Kondensationsvernetzung ist für alle Systeme gleich: Das Polymer besteht zunächst aus einem Polydimethylsiloxan mit Silanolendungen. Solche Polydimethylsiloxane polykondensieren an diesen Silanolgruppen bei Raumtemperatur spontan miteinander. Da sie dies bis zu Anwendung jedoch nicht sollen, müssen sie blockiert werden, was durch den Vernetzer, einem Siloxan mit bestimmten luftfeuchtigkeitsempfindlichen Gruppen (Acetoxy-,

Ethoxygruppen¹⁸², Stickstoffverbindungen, beispielsweise also Vinylmethoxysiloxane¹⁸³), geschieht. Vereinfacht verknüpft sich Vernetzer im ersten Teilschritt der Vulkanisation mit dem Polymer in einer Silicium-Sauerstoff-Bindung an dessen Silanolgruppe. Dabei wird Wasserstoff frei. Die funktionellen Gruppen des Vernetzers sind jetzt Bestandteil des Polymers. In dieser Form ist die Mischung lagerfähig, solange sie nicht in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit kommt (die funktionellen Gruppen sind nach wie vor feuchtigkeitsempfindlich). Ist dies der Fall, werden die funktionellen Gruppen zu Silanolgruppen hydrolysiert und die Polymere polykondensieren miteinander. Dabei können sowohl zwei Silanolgruppen als auch eine Silanolgruppe mit einer (noch nicht hydrolysierten) funktionellen Gruppe polykondensieren.¹⁸⁴ Die Reste der funktionellen Gruppen (des ehemaligen Vernetzers) werden als flüchtige organische Verbindungen frei. Der Kautschuk schrumpft daher bei der Vulkanisation.¹⁸⁵ Die gesamte Reaktion muss katalysiert werden, meist durch einen zinn- oder platinhaltigen Katalysator.¹⁸⁶

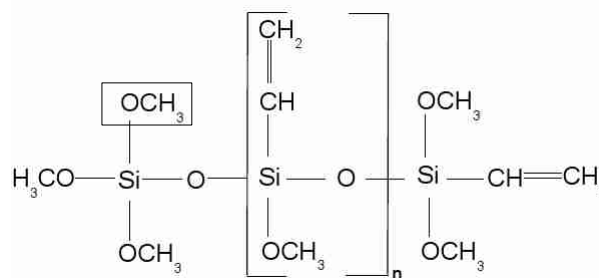


Abb. 42: Vinylmethoxysiloxan, Methoxygruppe umrandet. Nach GELEST INC. 2011, S.12.

Die Geschwindigkeit der Vulkanisation ist durch den Vernetzer festgelegt, genauer durch dessen organische, nicht feuchtigkeitsempfindliche (und daher nicht an der Vernetzungsreaktion beteiligten) Substituenten. Am schnellsten vernetzen vinylhaltige, dann methylhaltige, ethylhaltige und schließlich phenylhaltige Vernetzer.¹⁸⁷ In geringem Maße

182 Eine Ethoxygruppe -O-CH₂-CH₃ ist eine über ein Sauerstoff an das Gerüst gebundene Ethylgruppe.

183 Vinylmethoxy-Siloxane beinhalten neben Vinyl- auch Methoxygruppen, also über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebundene Methylgruppen.

184 CLARSON/SEMYLEN 1993 S. 578.

185 Die flüchtigen Substanzen sind nach etwa 48 bis 72 Stunden entwichen, WACKER CHEMIE GMBH 1992, S. 58; GELEST INC. 2011, S. 17; CHANDRASEKHAR 2005, S. 237.

186 GELEST INC. 2011, S. 54/55.

187 GELEST INC. 2011, S. 18.

kann die Reaktion durch die Erhöhung des Menge des Vernetzers beschleunigt werden¹⁸⁸, nicht aber durch die Temperatur. Diese sollte sie 80 °C nicht überschreiten, da sonst Polykondensations-Rückreaktionen ausgelöst werden können.¹⁸⁹

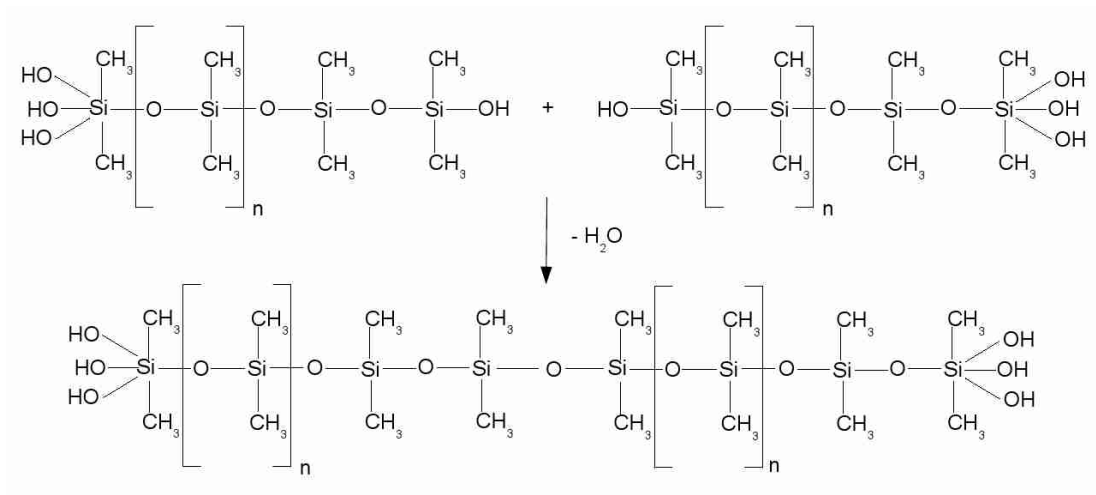


Abb. 43: Zweiter Teilschritt: Polykondensation der Polymere an ihren Silanolendungen.

Ein alkoxy- bzw. acetatabspaltender Siliconkautschuk besteht also, neben Füllstoffen, aus folgenden Komponenten:

Tabelle 10¹⁹⁰

alkoxy-/acetatabspaltende Siliconkautschuke		
Abspaltungsprodukt	Alkoxy	Acetat
funktionelle Endung des Polymers	-OH (Silanol- Alkoholgruppe)	bzw. -OH (Silanol- Alkoholgruppe)
Vernetzer: funktionelle Gruppe	Polydiethoxysiloxan/ Kieselsäureester ¹⁹¹ : Ethoxygruppe	Acetoxygruppe
Katalysator	Zinn, Titan	Zinn

188 Eine starke Abweichung von der vom Hersteller empfohlenen Mischungsverhältnisse ist allerdings nicht zu empfehlen, da sonst die angestrebten Endwerte (Festigkeit usw.) nicht mehr erreicht werden können, s. ANGELIER 2010.

189 TOMANEK 1990, S. 48.

190 GELEST INC. 2011, S. 56/57, CHANDRASEKHAR 2005, S. 236/237.

191 Kieselsäureester, Summenformel $\text{Si}(\text{OR})_4$, bestehen aus organischen Resten (R), die über ein Sauerstoffatom an dem Siliciumatom gebunden sind (Veresterung). Diese organischen Reste sind meist Ethoxygruppen (-O-CH₂-CH₃). Kieselsäureester und Siloxane mit Ethoxygruppen, beispielsweise Polydiethoxysiloxane, sind sich also sehr ähnlich.

Das Polymer **additionsvernetzender Systeme** besteht stets aus einem Siloxan mit endständiger Vinylgruppe. Der Vernetzer ist ein mit Wasserstoff substituiertes Polydimethylsiloxan, enthält also funktionelle Si-H-Gruppen. An diesen verbindet sich das Polymer mit den Vinylgruppen (bzw. an der dortigen Doppelbindung) mit dem Vernetzer durch Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Die Vernetzung erfolgt hier also nicht durch eine Si-O-Si-Bindung. Die Entstehung dieser Si-CH₂=CH₂-Si-Verbindung wird auch *Hydrosilylation* genannt.¹⁹² Der entsprechende Katalysator beinhaltet Platin bzw. Platinkomplexe. Hauptsächlich werden der sog. Speiersche Katalysator (H₂PtCl₆ in Isopropanol) oder der Karstedtsche Katalysator (ein Komplex aus Pt(0)-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan) verwendet. Daneben sind auch Rhodium, Rubidium, Kobalt oder Palladium möglich.¹⁹³ Die Vernetzungsgeschwindigkeit kann bei dieser Art der Vulkanisation durch die Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden.¹⁹⁴

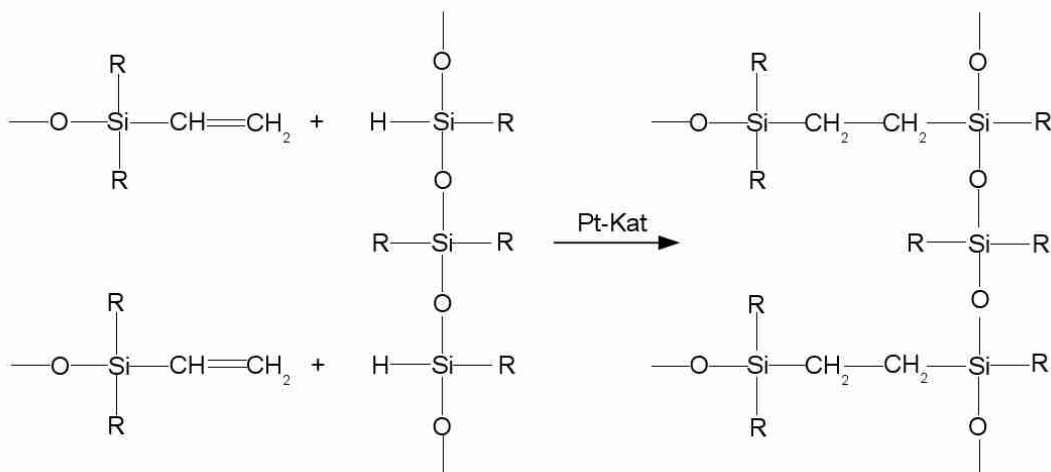


Abb. 44: Additionsvernetzung. Linke Hälfte: das Polymer (ganz links) und der Vernetzer. In Anwesenheit des Platin-Katalysators findet die Polyaddition (rechte Hälfte) durch Hydrosilylation statt (nach MILLER 2006, S. 296).

192 CHANDRASEKHAR 2005, S. 235; MARCINIEC 2009, S. 175.

193 CHANDRASEKHAR 2005, S. 236; MARCINIEC 2009, S. 178.

194 MILLER 2006, S. 296; GELEST INC. 2011, S. 18/19.

Ein additionsvernetzender Siliconkautschuk benötigt also (neben Füllstoffen) folgende Komponenten:

Tabelle 11

additionsvernetzender Siliconkautschuk	
Vernetzungsart	Addition
Endung des Polymers	-CH ₂ =CH ₃ (Vinylgruppe)
Vernetzer: funktionelle Gruppe	Polydimethylsiloxan mit funktionellen Si-H-Gruppen
Katalysator	Platin

Im **Vergleich von Kondensations- und Additionsvernetzung** ist bei ersteren das Mischungsverhältnis von Härter und Rohmasse in Grenzen variabel, was beim Anmischen kleiner Mengen praktisch ist. Auch stören keine Substanzen die Vulkanisation, lediglich mangelnde Feuchtigkeit oder Temperaturen über 80 °C wirken sich negativ aus. Härter und Katalysator sind bei im Handel erhältlichen kondensationsvernetzenden Siliconkautschuken in einer Komponente, während diese bei Additionssystemen getrennt in Komponenten A und B vorliegen. Die Vulkanisation additionsvernetzender Systeme kann durch Schwefelverbindungen und Amine, aber auch andere, kondensationsvernetzende RTV-2-Siliconkautschuke (bzw. deren Katalysatoren¹⁹⁵) behindert werden, zeigt aber keine Rückreaktionen und lässt sich in ihrer Geschwindigkeit durch die Temperatur beeinflussen, was allerdings auch die Topfzeit verkürzt. Zudem schrumpft die Masse nicht.¹⁹⁶

¹⁹⁵ Dies können Polysulfide, natürliche Kautschuke, Polyurethane und amingehärtete Epoxidharze sein, aber auch Plastilin.

¹⁹⁶ TOMANEK 1990, S. 48; WACKER CHEMIE GMBH 1992, S. 11 ff; DOMININGHAUS/ELSMER/EYERER/HIRTH 2004, S. 1163.

Exkurs: Anzeichen für Probleme bei der Vernetzung eines Siliconkautschuks

Nicht immer sind bei der eigenen Rezepturen, aber auch bei der Modifizierung von Produkten aus dem Handel von Beginn an alle Komponenten optimal aufeinander abgestimmt, so dass Probleme bei der Vulkanisation auftauchen. Ein nicht vollständig vernetzter Siliconkautschuk kann wandernde Bestandteile beinhalten, die wie Weichmacher Filme an der Oberfläche bilden können.¹⁹⁷ Neben der Temperatur können bestimmte Substanzen und/oder Temperaturen die Vulkanisation stören (siehe oben). Diese Materialien können sowohl im Kunstwerk selbst, als auch in Hilfsstoffen oder Füll- und Farbmitteln vorkommen. Ist die Vulkanisation inhibiert, verlängert sich im günstigsten Fall lediglich die Dauer der Vernetzungsreaktion, ansonsten verbleiben flüssige Anteile oder die Oberfläche ist trotz Vernetzung klebrig, da nicht vulkanisierte Monomere im Kautschuk vorhanden sind.¹⁹⁸

197 Mdl. Auskunft Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011. Andere Gründe für wandernde Bestandteile bzw. eine unvollständige Vernetzung in Siliconkautschuken können auch Modifikationen durch den Künstler sein sowie die Überschreitung des Haltbarkeitsdatum des Siliconkautschuks.

198 WACKER CHEMIE GMBH 1992, S. 14 ff.

Rezepturen

In der Literatur finden sich **Rezepte** zur Herstellung von Siliconkautschuken. Dabei ist stets zuerst das Polymer mit den Füllstoffen und, falls vorhanden, dem Weichmacher zu mischen. Anschließend wird der Vernetzer und der Katalysator zugegeben.

MÜLLER/ RATH (2004)¹⁹⁹ geben folgende, eher allgemein gehaltene Zusammensetzung an:

Tabelle 12

Sauer vernetzender 1-K-Siliconkautschuk		
Stoff	Funktion	RT (Raumteile)
Silanolterminiertes Polydimethylsiloxan	Polymer	50 – 65
Polydimethylsiloxan/ Siliconöl	Weichmacher	20 – 30
Pyrogene Kieselsäure	Aktiver Füllstoff	6 – 10
Methyl- und/ oder Ethyltrisacetoxysilan ²⁰⁰	Vernetzer	4 – 5
Dibuthylzinndiacetat	Katalysator	0,01

Weitere Informationen zu den Eigenschaften der zu verwendenden Substanzen werden nicht gegeben. Für ein **alkoxy-kondensationsvernetzenden Siliconkautschuk** ist nach GELEST INC. (2011)²⁰¹ diese Zusammenstellung vorhanden:

Tabelle 13

Kondensationsvernetzender Siliconkautschuk		
Komponente A	Funktion	RT
Silanolterminiertes Polydimethylsiloxan	Polymer	70
Quarzpulver	Füllstoff	28
Polydiethoxysiloxan	Vernetzer	2
Komponente B		
Trimethylterminiertes Dimethylsiloxan	Polymer	50
Quarzpulver	Füllstoff	45
Zinn-Katalysator	Katalysator	5

199 S. 275/276.

200 R-Si(OOC-CH₃)₃, wobei R = Methyl oder Ethylgruppe.

201 S. 18.

Die Komponenten werden im Verhältnis A:B = 10:1 gemischt.

Komponente A besteht aus dem Polymer, dem Füllstoff und dem Vernetzer. Das anbei empfohlene Polydimethylsiloxan hat eine Viskosität von 50 000 mPas bei einem vergleichsweise hohen Molekulargewicht von 110 000 g/mol. Der Anteil der Silanolgruppen liegt mit 0,03 % im unteren Bereich. Der Füllstoff besteht lediglich aus kristallinem Quarzpulver (SiO_2). Der Vernetzer Polydiethoxysiloxan, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiO}$, enthält zu 40-42 % SiO_2 . Der Katalysator, hier mit der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Sn}$, muss mindestens in einer Menge von 500 ppm vorhanden sein bzw. im Verhältnis 2500:1 (Silanolendungen : Katalysator) – die meisten Rezepte übersteigen dieses Minimum aber um ein Vielfaches.²⁰²

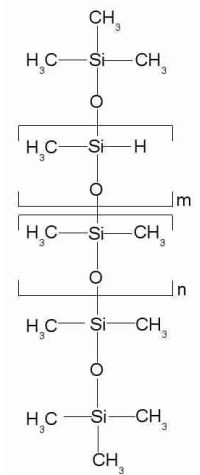


Abb. 45: Der Vernetzer für die Polyaddition, ein Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Kopolymer.

Als Mischung für einen **additionsvernetzenden Siliconkautschuk** schlägt GELEST INC. (2011)²⁰³ an anderer Stelle folgende Mischung vor:

Tabelle 14

additionsvernetzender Siliconkautschuk		
Stoff	Funktion	RT
Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan	Polymer	100
Kieselsäure (mit Hexamethyldisilan behandelt)	Füllstoff	50
Methylhydrosiloxan ²⁰⁴ -Dimethylsiloxan-Kopolymer	Vernetzer	3 – 4
Pt-Divinyltetramethyl-Disiloxan-Komplex in vinylterminiertem Polydimethylsiloxan	Katalysator	150 – 200 ppm

Das empfohlene Polydimethylsiloxan besitzt eine Viskosität von 1000 mPas und ein Molekulargewicht von 28 000 g/mol, wobei der Anteil der Vinylgruppen bei 0,18 – 0,26 Gewichts% liegt. Es bewegt sich damit im unterem Bereich der möglichen Viskosität (erhältlich sind Viskositäten zwischen 0,7 und 165 000 mPas), besitzt aber einen relativ hohen Anteil an Vinylgruppen. Die amorphe Kieselsäure ist hydrophob und wurde dafür mit Hexamethyldisilan, einem stickstoffhaltigen Di-Silan mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$,

202 GELEST INC. 2011, S. 18.

203 S. 5.

204 Mit dem Vorsilbe hydro- wird das Vorhandensein von funktionellen Si-H-Gruppen gekennzeichnet.

behandelt. Der Vernetzer, ein Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Kopolymer wird als solches verwendet, da die Reaktivität von Kopolymeren leichter zu kontrollieren ist. Der Katalysator enthält, gelöst in vinylterminiertem Polydimethylsiloxan, 3 – 3,5 %ige Konzentration von Platin. Die Topfzeit dieser Mischung beträgt ca. 5 bis 10 Minuten.

Bei dieser Rezeptur erhält man eine einkomponentige Grundmischung, der zur Vulkanisation der Katalysator zugegeben wird. Möchte man eine Zweikomponenten-Mischung – der oben erwähnte Katalysator wird tröpfchenweise, also nur in geringen Mengen zugegeben, was vor allem bei kleinen Mengen unpraktisch sein kann – kann diese aus vorgefertigten Basismaterialien, also Polydimethylsiloxanen, die bereits Kieselsäure enthalten, hergestellt werden. Dabei wird die in Tabelle 15 wiedergegebene Zusammensetzung beschrieben²⁰⁵:

Tabelle 15

additionsvernetzender Siliconkautschuk		
Komponente A	Funktion	RT
Mit Kieselsäure versetztes, vinylterminiertes Polydimethylsiloxan	Polymer mit Füllstoff	99,85
Pt-Divinyltetramethyl-Disiloxan-Komplex in Xylen	Katalysator	0,15
Komponente B		
Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan	Polymer	90
Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Kopolymer	Vernetzer	10

Beide Komponenten werden im Verhältnis A:B = 3:1 gemischt.

Der Katalysator wird bei dieser Rezeptur vom Vernetzer getrennt: Komponente A besteht aus dem Polymer, dem Füllstoff und dem Katalysator, Komponente B aus einem Polymeranteil und dem Vernetzer. Die Substanzen entsprechen mit Ausnahme des Katalysators, bei dem die Konzentration des Platins etwas herabgesetzt (2,1-2,4 %) ist, den oben erwähnten. Außerdem ist durch die 15-18 %ige Zugabe der Kieselsäure die Viskosität des Polydimethylsiloxans auf 300 000 mPas stark erhöht, was beim Anmischen (geeignetes Werkzeug) zu berücksichtigen ist. Bei Raumtemperatur dauert die Vulkanisation dieser Mischung etwa 4 Stunden. Man erhält nach dieser Rezeptur einen Vinyl-Siliconkautschuk mit 20-30 Shore Härte, 3,5 MPa Zugfestigkeit, 400-500 % Bruchdehnung sowie 16 N/mm Reißfestigkeit.

Eigene Ansätze

Bei den erwähnten Fallbeispielen (s. Verklebung von Siliconkautschuk) kamen Siliconkautschuke zum Einsatz, die nach Herstellerangaben diese Eigenschaften besitzen²⁰⁶:

Tabelle 16

In der Restaurierung als Klebstoff verwendete Siliconkautschuke			
	Shore Härte A	Reißdehnung	Reißfestigkeit
Elastosil® E 43 (PRAST 2008)	30	600 %	6,2 N/mm ²
Dow Corning 732 (ANGELIER 2009)	25	540 %	3,2 N/mm ²
Coltogum® Silikon (EGGER 2003)	19 (±3)	(keine Angaben vorhanden)	(keine Angaben vorhanden)

Während bei der Viskosität verschiedene Grade benötigt wurden²⁰⁷, bewegte sich die Shore Härte A im Bereich von 15 bis 30.

Die Grundrezeptur zur Herstellung eines Siliconkautschuks (s. oben) beschreibt ein Verhältnis von Polymer : Kieselsäure von 2:1 bis 5:1. Dieses Verhältnis steuert unter anderem die Elastizität, Reißfestigkeit und Shore Härte A. Durch die Wahl von Polymeren mit unterschiedlichen Viskositäten werden diese Größen ebenso beeinflusst. Zur Herstellung von spaltüberbrückenden Klebungen oder Kittungen ist ein elastischer, pastoser Siliconkautschuk nötig, der auch Spannungen und Verformungen kompensieren kann, zur Wiederbefestigung von abgebrochenen Teilen oder für schmale Fugen ist ein dünnflüssiger Siliconkautschuk gefordert, der durch eine geringe Reißfestigkeit die Wiederlösbarkeit der Klebung ermöglicht. In der Praxis ist es sinnvoll, anhand weniger Polymere und aktiven Füllstoffe eine Reihe von Siliconkautschuken mit verschiedenen Eigenschaften herstellen zu können. Um das Zusammenspiel von Polymer, aktiven und nichtaktiven Füllstoffen näher beschreiben zu können, wurden verschiedene Siliconkautschuke selbst angemischt. Auf Weichmacher wurde verzichtet. Die einzelnen **Ansätze** variieren das Verhältnis von Polymer zu aktivem Füllstoff.

²⁰⁶ Angaben der Datenblätter, s. Anhang D.

²⁰⁷ Elastosil E 43 mit 250 000 mPas eine pastige Konsistenz besitzt, wurde beispielsweise das Coltogum Silicon mit Xylen verdünnt.

Tabelle 17

Ansatzreihe P: Polykondensationsvernetzung			
Stoff		Funktion	
Silanolterminiertes Polydimethylsiloxan		Polymer	
Pyrogene Kieselsäure		aktiver Füllstoff	
Kreide		nichtaktiver Füllstoff	
Kieselsäureester, katalysiert (Dibuthylzinndiaurat)		Vernetzer, Katalysator	
Ansätze	P1	P1.1	P2
Polymer [RT]	5	5	3
Akt. Füllstoff [RT]	1	1	1
Nichtakt. Füllstoff [RT]	-	1	-
Vernetzer mit Katalysator [RT]	1	1	1

Das hochviskose Polymer (50 000 mPas) dient der Herstellung eines elastischen Siliconkautschuks. Auch wenn Ansatz P1 auf Grund seines höheren Polymeranteils deutlich flüssiger als die P1.1 und P2 ist, sind alle Ansätze dieser Reihe am besten mit dem Spatel aufzutragen. Nach der Vulkanisation erreichen P1 und P2 annähernd die gleiche Shore Härte A (15 bzw. 14), P1 ist allerdings elastischer. Durch die Zugabe von nichtaktiven Füllstoffen (Kreide, Ansatz P1.1) erhöht sich die Viskosität und Shore Härte des Siliconkautschuks (Shore Härte 17), die Elastizität bleibt jedoch weitgehend gleich.

Tabelle 18

Eigenschaften der Ansatzreihe P			
	P.1	P.1.1	P.2
Shore Härte A	15	17	14
Schrumpfung²⁰⁸	1,98 %	1,98 %	1,48 %

²⁰⁸ Es wurden Probekörper mit den Ausgangsmaßen 101 x 30 mm gegossen und nach der Vulkanisation der prozentuale Anteil der Schrumpfung ermittelt.

Als ungleich komplizierter erwies sich die Herstellung eines **additionsvernetzenden Siliconkautschuks**. Dieser soll durch sein niedrigviskoses Polymer in Kombination mit aktiven Füllstoffen einen Siliconkautschuk mit höherer Shore Härte A und geringer Reiß- und Druckfestigkeit ergeben, der zur flächigen und dünn-schichtig auftragbaren Verklebung geeignet ist. Analog zu der oben beschriebenen Reihe wurden verschiedene Rezepturen mit aktiven und nichtaktiven Füllstoffen sowie unterschiedlichem Polymeranteil angesetzt. Auf Grund des komplexen Zusammenspiels von Polymer, Vernetzer, Katalysator und Füllstoffe konnten allerdings noch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, da die Vulkanisation unregelmäßig verläuft und meist nichtpolymerisierte Reste verbleiben.²⁰⁹ Bei der Verwendung von (unbehandelter) Kreide als Füllstoff neigt die Rohmasse zudem dazu, sich wieder zu entmischen. Für die Verklebung ist besonders Ansatz A2, der von allen Rezepturen das beste Ergebnis liefert, aussichtsreich (s. Prüfungen). Zur Anwendung als Klebstoff, der auch in kleinen Mengen angemischt werden kann, müssen aber die optimalen Mengenverhältnisse von Katalysator und Vernetzer bei variierenden Anteilen bezüglich Polymer und aktivem Füllstoff noch weiter eruiert werden.

Tabelle 19

Ansatzreihe A: Additionsvernetzung		
Stoff	Funktion	
Vinylgruppenhaltiges Polydimethylsiloxan	Polymer	
Pyrogene Kieselsäure	aktiver Füllstoff	
Kreide	nichtaktiver Füllstoff	
Polyhydrogendimethylsiloxan	Vernetzer	
Tetramethyldivinylsiloxan-Platinkomplex	Katalysator	
Ansatz	A1	A2
Polymer [RT]	5	100
Akt. Füllstoff [RT]	1	30
Vernetzer [RT]	0,5	3
Katalysator ²¹⁰ [RT]	0,3	1

²⁰⁹ Der Hersteller empfiehlt die Vernetzung dieses Polymers in einer Rezeptur ohne weitere Füllstoffe (s. Datenblatt Anhang D). Ein solcher Siliconkautschuk besitzt allerdings noch nicht die hier gewünschten Eigenschaften.

²¹⁰ Dem Katalysator ist ein Polymeranteil zugegeben, s. Anhang D.

Siliconkautschuk A2 erreicht eine Shore Härte A von 37 (bei der Messung ist zu beachten, dass dieser Ansatz auf Grund seiner geringen Reiß- und Druckfestigkeit der Messnadel nur 5 Sekunden standhalten konnte).



Abb. 46: Additionsvernetzender Siliconkautschuk (A1): Polymer und aktiver Füllstoff.



Abb. 47: Mischen der Komponenten mittels Magnetrührer.



Abb. 48: Ansatz P1 vor dem Mischen der Komponenten.

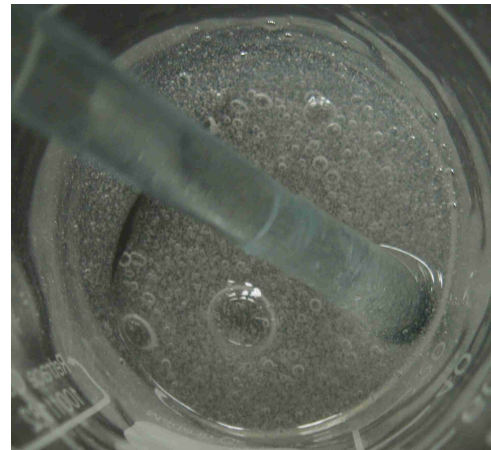


Abb. 49: Ansatz P1 nach dem Mischen der Komponenten.

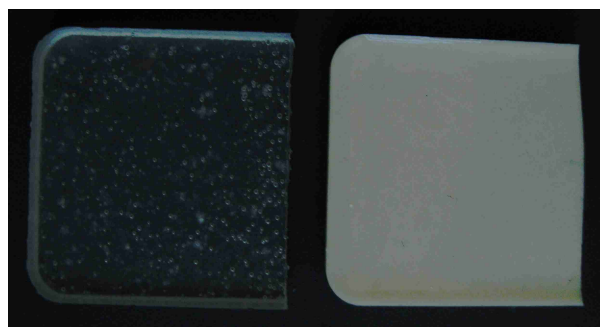


Abb. 50: Siliconkautschuke P2 und P1.1.

Unabhängig von Vulkanisationsart und Viskosität sind alle Ansätze in der Lage, stabile Bindungen zu bereits vulkanisiertem Siliconkautschuk einzugehen. Additionsvernetzende Siliconkautschuke bieten dabei über die längste Zeitspanne Korrekturmöglichkeiten, besitzen aber auch (abgesehen von den Klebungen mit PVAc und BEVA®) die geringste Anfangsfestigkeit. Die pastige Konsistenz der Polykondensations-Reihe legt einen Auftrag mit Spachtel oder Spritzen nahe. Sie schrumpfen während des Abbindens je nach Füllstoffgrad um 1,5 bis ca 2 %. Die Möglichkeit zum großflächigen Auftrag unter Luftabschluss ist in den oben beschriebenen Ansätzen noch begrenzt. Ist die Klebung abgebunden, können beide Ansatzreihen die elastische Deformierung der Probekörper ohne Haftungsverluste nachvollziehen. Wie zu erwarten ist die Klebung jedoch nur bedingt reversibel: die Klebefuge lässt sich als Kohäsionsbruch im Klebstoff wieder öffnen, die Reste des Klebstoffs müssen dann mechanisch reduziert werden.

Die Herstellung von auf ein Kunstwerk abgestimmten Siliconkautschuken als Klebstoff und Kittmaterial ist also möglich. Durch die Variation der jeweiligen Mengenanteile von Polymer und Füllstoffen sind zahlreiche Modifikationen möglich, ebenso wie durch die Viskosität des Polymers. Die Grundsätze der oben beschriebenen Ansatzreihen sind folgende:

- Das Verhältnis von Polymer : aktivem Füllstoff (Kieselsäure) bewegt sich im Rahmen von 5:1 bis 3:1.
- Ein hoher Polymeranteil ergibt eine niedrigviskose Rohmasse, aus der ein elastischer Siliconkautschuk entsteht. Er besitzt eine tendenziell höhere Shore Härte A als Siliconkautschuke mit geringerem Polymeranteil.
- Ein hoher Kieselsäureanteil ergibt einen im Rohzustand höherviskosen, weniger elastischen Siliconkautschuk. Stärkeren Einfluss auf die Shore Härte A hat in oben beschriebenen Rezepturen Kreide als nichtaktiver Füllstoff. Die Viskosität der Rohmasse erhöht sich durch Kreide zwar ebenfalls, aber nicht im selben Maße wie durch die Zugabe von Kieselsäure. Shore Härte A ist also durch nichtaktive Füllstoffe zu steuern, Viskosität und Elastizität durch das Verhältnis von Polymer zu Kieselsäure. Bei kondensationsvernetzenden Siliconkautschuken ist die Schrumpfung während des Abbindeprozesses stärker durch die Zugabe von aktiven als durch nichtaktive Füllstoffe reduzierbar.
- Niedrigviskose Polymere (Ansatzreihe A) ergeben Siliconkautschuke mit geringerer Reißfestigkeit und Elastizität sowie hoher Shore Härte A, die sich als dünn und

flächlich aufgetragene Klebstoffe eignen, da sie einen Riss in der Klebefuge als Kohäsionsbruch ermöglichen (s. Prüfungen). Höherviskose Polymere (Ansatzreihe P) produzieren weichere, aber auch elastischere Kautschuke, die für Ergänzungen, Kittungen und spaltüberbrückende Klebungen verwendet werden können. Durch das Zusammenspiel von Polymer und (aktiven) Füllstoff kann die für die jeweilige Verklebung erforderliche Viskosität erreicht werden.



Abb. 52: Die hohe Viskosität des Polymers bewirkt einen ebenfalls hochviskosen Silcionkatuschuk (hier Ansatz P1).



Abb. 51: Ansätze mit dem niedrigviskosen Polymer der Additionsvernetzung sind deutlich flüssiger.



Abb. 54: Unregelmäßige Vernetzung des additionsvernetzenden Siliconkautschuks (A2).

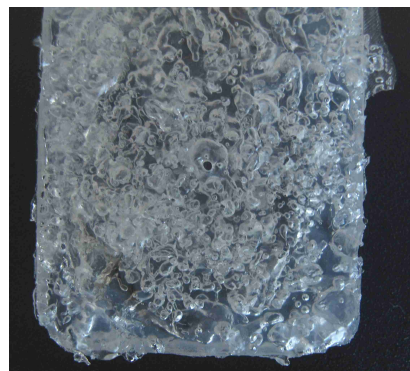


Abb. 53: Stark unregelmäßige Vernetzung durch Überdosierung von Katalysator und Vernetzer.

Tabelle 20

Additionsvernetzender Siliconkautschuk /Ansatzreihen A und P als Klebstoff für Siliconkautschuk	
Chemische Zusammensetzung, Ansatzreihe A	vinylterminiertes Polydimethylsiloxan (Polymer), Polyhydrogendimethylsiloxan (Vernetzer), Tetramethyldivinylsiloxan-Platinkomplex (Katalysator) mit pyrogener Kieselsäure als Füllstoff
Chemische Zusammensetzung, Ansatzreihe P	silanolterminiertes Polydimethylsiloxan (Polymer), katalysierter Kieselsäureester (Vernetzer und Katalysator) mit pyrogener Kieselsäure als Füllstoff
Viskosität	(geringfügig höher als die Viskosität des jeweiligen Polymers mit 500 mPas (Additionsvernetzung) bzw. 50 000 mPas (Kondensationsvernetzung))
Möglichkeit zur Verdünnung	ja, Weichmacher (Siliconöl, Kohlenwasserstoffe), aber nicht empfohlen
Topfzeit	ca. 30 Minuten (Additionsvernetzung) bzw. ca 5 Minuten (Kondensationsvernetzung)
Anfangsklebkraft	gering, (Additionsvernetzung) bzw. hoch (Kondensationsvernetzung), jeweils Fixierung der Füge­teile nötig
Möglichkeit zur Nachkorrektur	ja
Aushärtung (Mechanismus, Dauer, Schrumpfen)	Polyaddition bzw. Polykondensation von Polymer und Vernetzer, Bildung von H-Brücken zur Kieselsäure; Dauer mindestens 12 Stunden (Addition) bzw. Vernetzung von ca. 2mm in 24 Stunden (Polykondensation), Schrumpfung nur bei Polykondensation
Farbigkeit	durchsichtig, Einfärbung möglich
Eigenschaften der Klebstoffschicht nach der Aushärtung	Elastische Klebstoffschicht, hohe Schichtstärken (Kittungen, Ergänzungen) möglich
Modifikationsmöglichkeiten durch den Anwender	durch Polymer, Vernetzer, Katalysator und Füllstoffe Modifikationen bezüglich Viskosität, Topfzeit, Elastizität und Reißfestigkeit usw. möglich
Hinweise zur Anwendung	Katalysator kann Allergien hervorrufen
Reversibilität	Klebung lässt sich (mechanisch) wieder öffnen , Reste des Klebstoffs nur mechanisch reduzierbar, Klebstoff aber dem Füge­teil chemisch ähnlich und daher wiederbearbeitbar
Alterungseigenschaften	gelten, soweit untersucht, als alterungsbeständig (s. Alterung)

KSE-Klebstoff

Für bestimmte Verklebungen benötigt man auch für Siliconkautschuk einen dünnflüssigen Klebstoff mit hoher Festigkeit. Für die meisten Anwendungen ist die Festigkeit und Starrheit des Cyanacrylatklebstoff allerdings zu hoch. Wünschenswert wäre daher ein Klebstoff mit ähnlicher Konsistenz, dessen Festigkeits- und Elastizitätswerte sich zwischen Siliconkautschuk als Klebstoff und Cyanacrylat bewegen und der zudem eine größere Reversibilität aufweist. Der 2010 von SIEGMANTEL erprobte Klebstoff auf Kieselsäureester²¹¹-Basis, der diese Kriterien erfüllen sollte, zeigte keine ausreichende Haftung bei elastischen Siliconkautschuken.²¹² Dieser Klebstoff bestand aus Kieselsäureester, dem neben Kieselsäure als Füllstoff auch ein Silan sowie Siliconöl zugegeben wurde. Die nicht ausreichende Festigkeit ist vermutlich in der Starrheit des bei der Polykondensation des Kieselsäureesters entstehenden Kieselgels begründet; die Flexibilisierung durch das Silan ist nicht ausreichend, das Siliconöl ist nicht bzw. nur über die Wasserstoff-Brücken mit der pyrogenen Kieselsäure die Kieselgel-Matrix gebunden.²¹³ Dieses Problem kann gelöst werden, indem man das Siliconöl durch ein silanolterminiertes Siloxan ersetzt, das mit dem Kieselsäureester vernetzen kann und die Matrix so stärker flexibilisiert. Zudem kann ein solches Polymer auch mit dem Füge teil aus Siliconkautschuk Bindungen eingehen.

In Anlehnung an die von SIEGMANTEL 2010 verwendete Rezeptur wurden verschiedene Ansätze mit variierenden Polymer- und Füllstoffanteil angefertigt.

211 Kieselsäureester (KSE), auch Tetraethylorthosilicat, TEOS, Ethylsilicat, Tetraethoxysilan, wird vor allem in der Steinrestaurierung zur Festigung verwendet. Bei der Polykondensation werden zunächst die Ester hydrolysiert; die dabei entstandenen OH-Gruppen an den Siliciumatomen kondensieren anschließend analog zu den bei den Siliconkautschuk beschriebenen Mechanismen.

212 SIEGMANTEL 2010, S. 29.

213 Mdl. Auskunft Hr. HELPENSTEIN am 14.04.2011.

Tabelle 21

Ansatzreihe K:KSE-Klebstoff				
Stoff		Funktion		
Silanolterminiertes Polydimethylsiloxan		Polymer		
Kieselsäureester, katalysiert ²¹⁴		Gelbildner, Vernetzer		
Pyrogene Kieselsäure		aktiver Füllstoff		
Triethoxymethylsilan ²¹⁵		Vernetzungshilfe		
Ansatz	K1	K2	K3	K4
Polymer [RT]	5	10	2,5	5
KSE [RT]	90	90	90	90
Akt. Füllstoff [RT]	10	10	10	35
Vernetzer (Silan)[RT]	5	5	5	5

Das Polymer ist nach der Literatur²¹⁶ ausgewählt und besitzt eine Viskosität von 50 000 mPas, ein Molekulargewicht von 110 000 g/mol sowie einen Silanolgruppenanteil von 0,03 %. Der hier angewendete Kieselsäureester stammt aus der Steinrestaurierung, ist nach Herstellerangaben lösemittelfrei und durch Dibutylzinndiaurat katalysiert.²¹⁷ Er ist, ebenso wie das Silan (Viskosität 0,6 mPas), eine klare Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. In der Zusammenstellung aller Komponenten polykondensiert dieser Klebstoff wie ein alkoholabspaltender Siliconkautschuk, zu dessen Bestandteilen ebenfalls ein silanolterminiertes Polymer und Kieselsäure zählen.²¹⁸ Das Silan bildet bewirkt dabei eine zusätzliche Vernetzung, indem es in Kontakt mit der Luftfeuchte zunächst reaktive Silanole und anschließend Polysiloxane bildet.²¹⁹ Der Vernetzer- bzw. Kieselsäureester-Anteil ist hier stark erhöht, um nicht einen gummiartigen Siliconkautschuk, sondern einen im Rohzustand dünnflüssigen, mit geringer Schichtstärke auftragbaren Klebstoff mit erhöhter Festigkeit zu erhalten.

Die **Ansätze K1 bis K4** ergeben transparente, flüssige, aber nicht ölige Klebstoffe. Auf Grund der hohen Viskositätsunterschiede der einzelnen Komponenten sowie zur

214 Durch Dibutylzinndiaurat, Angaben aus dem Sicherheitsdatenblatt: http://www.remmers.de/html/doc/sida/SIDA1_0720_DE.pdf, aufgerufen am 12.06.2011.

215 Strukturformel $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_3$.

216 GELEST INC. 2011, S. 18.

217 s. Datenblatt Anhang D.

218 DOMININGHAUS/ELSMER/EYERER/HIRTH 2004, S. 1162.

219 s. Datenblatt Anhang D.

gleichmäßigen Verteilung der Kieselsäure sollten beim Anmischen Hilfsmittel (Magnetrührer) zum Einsatz kommen. Durch die Abspaltung von Ethanol bei der Bildung des Kieselgels schrumpft die Klebschicht beim Abbinden²²⁰, verklebt Füge­teile aus Silikonkautschuk aber stabil und kann deren Deformierung ohne Haftungsverluste nachvollziehen. Mit zunehmenden Polymeranteil wird der Klebstoff dickflüssiger. Allerdings eignet sich das Polymer auf Grund seines geringen Anteils nicht zur Einstellung der Viskosität (die Viskositäten der Ansätze K1 bis K3 variieren nur im kleinen Maßstab). Dies sollte durch die Kieselsäure geschehen, die auch in geringen Mengen einen starken Verdickungseffekt besitzt (K4). Alle Klebungen können mechanisch wieder gelöst werden. Dabei verbleiben allerdings Reste des Klebstoffs als transparenter Schleier auf beiden Füge­teilen, die bei sinkender Schichtdicke und steigender Flexibilität des Klebstoffs mechanisch und chemisch nicht reversibel sind²²¹, da ähnliche chemische Verhältnisse zu den Silikonkautschuken herrschen.

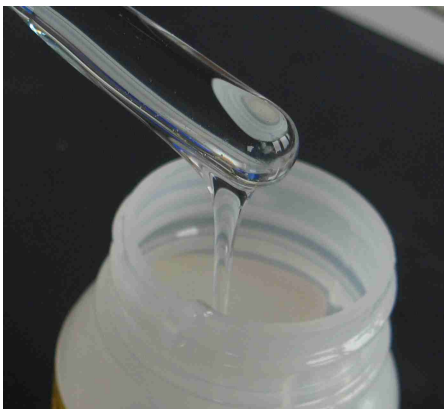


Abb. 56: Silanolterminiertes Polydimethylsiloxan mit hoher Viskosität.



Abb. 55: Ansatz K1: eine klare, niedrigviskose Flüssigkeit.



Abb. 57: Aufstreichen des Klebstoffs (K1).

²²⁰ Ansatz K1 beispielsweise um 16, 83 %.

²²¹ Die 2010 von SIEGMANTEL angefertigten Ansätze, die nicht durch ein Polymer flexibilisiert wurden, konnten mechanisch wieder entfernt werden, sind allerdings auch schwächer an den Silikonkautschuk gebunden. Auch Ansätze mit höherem Kieselsäure-Anteil können leichter entfernt werden.



Abb. 58: Ansatz K1 (5 RT Polymer) nach der Aushärtung.

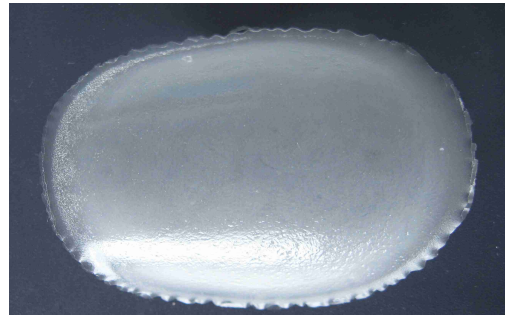


Abb. 59: Ansatz K2 (10 RT Polymer) nach der Aushärtung.



Abb. 60: Ansatz K3 (2,5 RT Polymer) ist deutlich spröder.

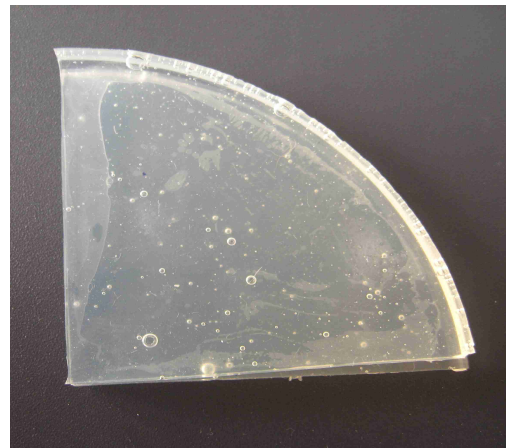


Abb. 61: Verklebte Probekörper. Die transparente Klebstoffschicht schrumpft beim Abbinden (linker Rand).



Abb. 62: Der Klebstoff (hier K2) kann die Verformung der Fügeiteile ohne Haftungsverlust nachvollziehen.



Abb. 63: Bei der mechanischen Lösung der Klebung verbleiben transparente Schleier auf dem Fügeiteil (K4).

Es zeigen sich bei den Ansätzen K1 bis K3 keine Unterschiede bezüglich der Haftung – diese treten erst mit der Erhöhung des Anteils an aktivem Füllstoff stärker zum Vorschein (K4): je höher dieser Anteil, desto pastoser ist der Klebstoff, unterliegt aber dann einer stärkeren Schrumpfung und haftet ab einem Anteil von ca. 40 Vol% nicht mehr ausreichend am Siliconkautschuk. Diesem Haftungsverlust kann zum Teil durch das Polymer entgegengewirkt werden: erhöht man dessen Anteil, steigt die Flexibilisierung des Kieselgels und somit die Elastizität des Klebstoffs. Er kann so größere Plättchen bilden, benötigt aber auch längere Zeit bis zum Erreichen der Endfestigkeit – dies ist allerdings auch abhängig von der Schichtdicke und Umgebungsbedingungen, da der Kieselsäureester als Hauptbestandteil durch Polykondensation vernetzt und hierzu Wasser (Luftfeuchte) benötigt. Bei der Verwendung des kieselsäureesterbasierten Klebstoffs ist daher folgendes zu beachten:

- Grundsätzlich können dem Gemisch aus Kieselsäureester und Triethoxymethylsilan in beliebigen Anteilen das silanolterminierte Polymer und aktive Füllstoffe zugegeben werden. Da die Ansätze K1 bis K3 mit geringem Polymer- und Kieselsäureanteil hohe Festigkeitswerte erreichen, ist eine Unterschreitung dieser Anteile nicht empfehlenswert, da die Reversibilität nicht mehr gewährleistet ist (s. Prüfungen). Aussichtsreich sind dagegen Rezepturen mit höherem Anteil an aktiven Füllstoffen (K4). Ab einem Anteil von ca. 40 Vol% Kieselsäure fällt die Haftung des Klebstoffs am Siliconkautschuk wiederum ab. Ein höherer Polymeranteil kann dies zum Teil kompensieren; die Eigenschaften der ausgehärtete Klebeschicht werden dann in zunehmenden Maße nicht mehr durch das starre Kieselgel, sondern durch das Polymer bestimmt: der Klebstoff nähert sich an einen kondensationsvernetzenden Siliconkautschuk an.
- Die Viskosität des Klebstoffs ist weniger durch das Polymer als durch die Kieselsäure zu regeln. Damit sind Konsistenzen von flüssig bis pastos einstellbar.
- Für die Überbrückung von Rissen und Spalten, Kittungen usw. muss der Polymeranteil erhöht werden bzw. ein kondensationsvernetzender Siliconkautschuk (s. oben, Ansatzreihe P) angefertigt werden, nicht nur für eine ausreichende Elastizität, sondern auch, da die Schrumpfung und Eigenspannung in höheren Schichtstärken deutlicher zu Tage tritt.
- Vielversprechend ist neben der Wiederbefestigung abgetrennter Teile auch die

Verwendung des KSE-Klebstoffs als Trennschicht zwischen Kunstwerk und plastischen Ergänzungen aus Siliconkautschuk. Mit diesem Klebstoff kann die Ergänzung bei Bedarf einfacher wieder entfernt werden.

- Der Klebstoff lässt sich durch die Zugabe von Farbmitteln einfärben. Dabei sollte auf die Verträglichkeit mit allen Komponenten geachtet werden. Zu Empfehlen sind beispielsweise mineralische Pigmente. Farbmittel erhöhen die Viskosität des Klebstoffs. Dünneflüssige Modifikationen ermöglichen die Retusche auf Siliconkautschuk.

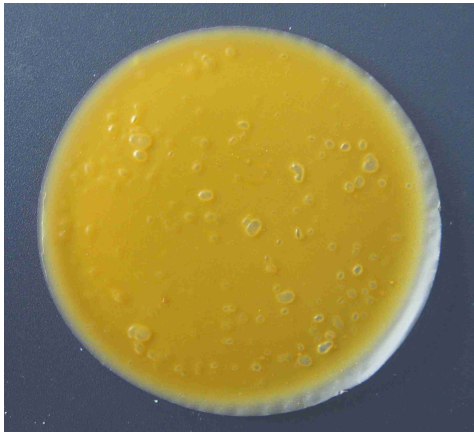


Abb. 64: Ansatz K1, durch gelben Ocker eingefärbt.

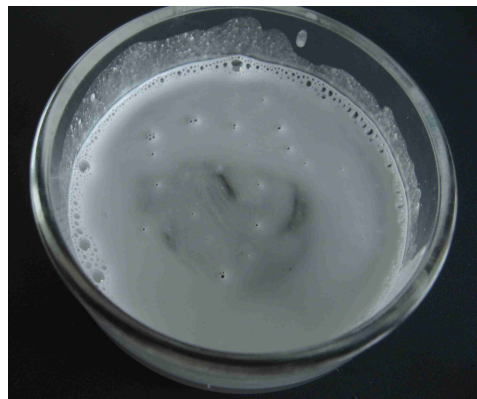


Abb. 65: Ansatz K1, durch TiO₂ eingefärbt.

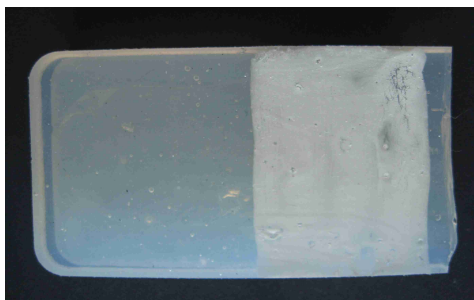


Abb. 67: Dieser Ansatz kann zur Retusche verwendet werden.

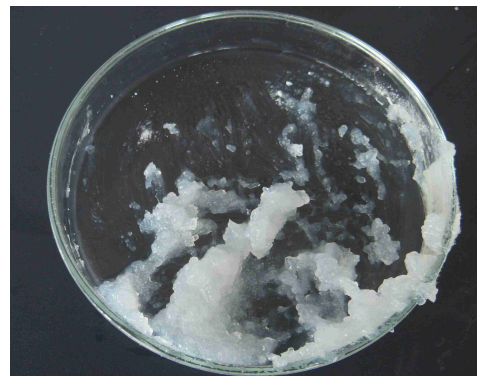


Abb. 66: Höhere Viskositäten sind durch die Erhöhung des Kieselsäureanteils möglich (hier 40 Vol% Kieselsäure).

Siliconkautschuk und dessen Verklebung
 Maria Siegmantel



Abb. 69: Diese können höhere Schichtstärken bilden....

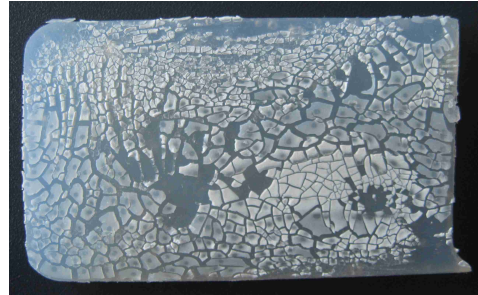


Abb. 68: ...verlieren aber ab 40 Vol% Kieselsäure ihre Haftungsfähigkeit am Siliconkautschuk und schrumpfen zudem sehr stark.

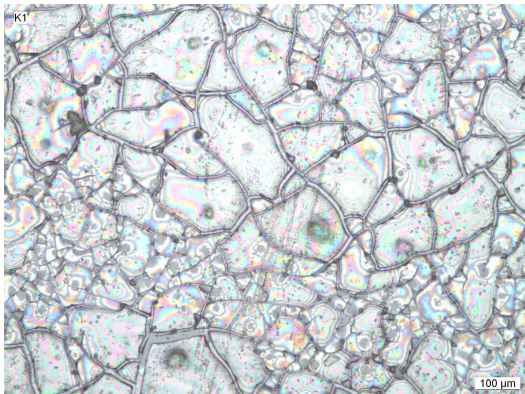


Abb. 71: Ansatz K1: Unter dem Mikroskop sind die Kieselgel-Plättchen deutlich sichtbar.

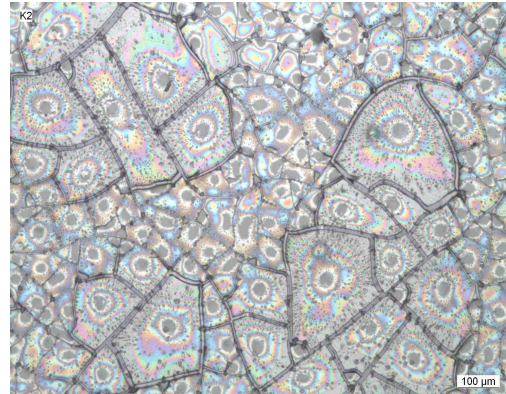


Abb. 70: Ansatz K2 kann durch seinen höheren Polymeranteil größere Plättchen bilden.

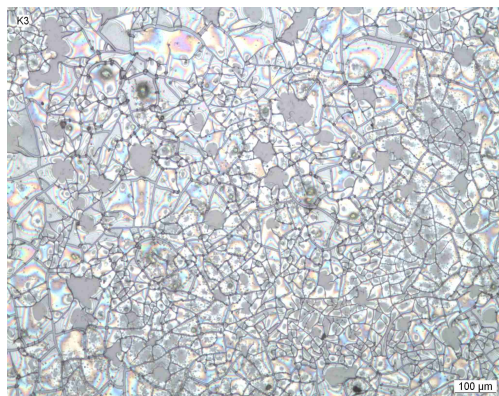


Abb. 72: Ansatz K3 besitzt den geringsten Polymeranteil und bildet daher zahlreiche kleine Plättchen.

Tabelle 22

KSE-basierter Klebstoff/ Ansatzreihe K als Klebstoff für Siliconkautschuk	
Chemische Zusammensetzung, vorhandene Lösungsmittel	durch Siloxane flexibilisierter Kieselsäureester mit pyrogener Kieselsäure als Füllstoff
Viskosität	(geringfügig höher als die Viskosität des KSE)
Möglichkeit zur Verdünnung	ja, Ethanol (meist aber nicht nötig)
Topfzeit	ca. 10 Minuten
Anfangsklebkraft	mittel, Fixierung der Füge­teile empfohlen
Möglichkeit zur Nachkorrektur	ja
Aushärtung (Mechanismus, Schrumpfen, Dauer)	Polykondensation des Kieselsäureesters mit gleichzeitigem Einbau des Silans und des Polymers in die Matrix sowie Ausbildung von H-Brücken mit der pyrogenen Kieselsäure; durch Abspaltung von Ethanol Schrumpfen der Klebstoffschicht; Aushärtung benötigt mindestens 3 Tage
Farbigkeit	transparent; Einfärbung möglich.
Eigenschaften der Klebstoffschicht nach der Aushärtung	leicht elastisch starr, bei höheren Schichtdicken Eigenspannung beachten
Modifikationsmöglichkeiten durch den Anwender	durch die Wahl des KSE, Polymers und der Kieselsäure Modifikationen in Viskosität, Topfzeit, Elastizität und Festigkeit möglich
Hinweise zur Anwendung	bei zu hohem Kieselsäure-Anteil drohen Verluste in der Haftung und Festigkeit; Vorsicht vor mit Aminen katalysierten Kieselsäureestern bei der Auswahl der Komponenten
Reversibilität	Klebung lässt sich wieder öffnen (mechanisch), Reste des Klebstoffs bei geringer Schichtstärke und hoher Elastifizierung nur mechanisch reduzierbar
Alterungseigenschaften	nicht erforscht; Kieselgel, pyrogene Kieselsäure sowie Siloxane mit stabiler Alterung beschrieben (s. Alterung)

Fallbeispiel: Verklebung von Siliconkautschuk und Polycarbonat
PANAMARENKO: „Flying Carpet“, 1978, Europäisches Patentamt München

Eine den hier beschriebenen Problemen ähnlichen Fragestellung zur Verklebung von Siliconkautschuk wirft das Werk „*Flying Carpet*“ (1979) von PANAMARENKO auf. Einige Aspekte der Restaurierung dieses Kunstwerkes konnten in dieser Arbeit betrachtet werden. Das 390 x 233 x 15 cm große Kunstwerk ist Eigentum des Europäischen Patentamts München und *„besteht aus vier flachen, kubischen Elementen, die über Scharniere miteinander verbunden sind (...). An den Schmalseiten sind Teppichfransen aus Drahtgitter angebracht. Zwei gepolsterte Kissen, Haltergriffe und Fußgitter sind für den Piloten vorgesehen. Zwischen Kissen und Fußgittern sind Schalthebel montiert.“*²²² Die vier kubischen Elemente werden aus punktverschweißten Edelstahlrundstäben gebildet und setzen sich aus je zehn sich wiederholenden Einheiten zusammen. Diese enthalten jeweils einen Propeller mit Getriebe, Antriebswelle, Kleinelektromotor und einem Akkupack aus je neun NiCd-Zellen, die mit Kabeln verbundenen sind.²²³

222 SCHANZ 2010, S. 40.

223 SCHANZ 2010, S. 41.



Abb. 73: PARAMARENKO: „Flying Carpet“ (1979). Endzustand nach der Restaurierung. [© M. SCHANZ]

Jedes kubische Element ist „mit einer (...) transparenten Platte aus Makrolon® [Polycarbonat, Anm. d. Autorin] abgedeckt, aus der zehn kreisrunde Öffnungen für die Propeller geschnitten sind. In jede Öffnung ist ein flacher Zylinder aus demselben Material eingesetzt, ein so genannter ‚Mantel‘ für den Propeller. Auch die Seiten von Flying Carpet sind verkleidet. Nach unten ist die Makrolon®-Haut offen. Mittels Drahtschlaufen, die durch Bohrungen durch das Plattenmaterial hindurch gesteckt sind, ist die Haut am Grundgerüst befestigt. Akkupacks und Kabel sind von unten an die Makrolon®-Haut angeklebt.“²²⁴ Diese Klebung erfolgte mit Siliconkautschuk.

Die Verbindung von Polycarbonat und Siliconkautschuk hat sich teilweise gelöst, so dass dieser mit dem (noch fest an ihn gebundenen) Akkupack nicht mehr ausreichend an der Polycarbonat-Verklebung haftet. Dies ist nicht zum ersten Mal geschehen: auf eine frühere Restaurierungsmaßnahme aus dem Jahre 1992 weisen Ergänzungsklebungen mit einem weißen Siliconkautschuk hin, mit denen die Batteriepacks wieder am Polycarbonat befestigt wurden.²²⁵ Diese neueren Klebungen beeinträchtigen das Kunstwerk zudem optisch.



Abb. 75: Loser Akkupack [© M. SCHANZ].



Abb. 74: Ergänzungsklebung aus weißem Siliconkautschuk (links), rechts daneben vom Künstler ausgeführte Klebung.

224 SCHANZ 2010, S. 42.

225 SCHANZ 2010, S. 42/43.

Die Akkupacks sollen im Zuge der Restaurierung wieder am Polycarbonatgerüst befestigt werden. Das alte, durch den Künstler aufgebrachte Befestigungsmaterial soll dabei nicht entfernt, das weiße Ergänzungsmaterial allerdings wegen der optischen Beeinträchtigung des Kunstwerkes ersetzt werden. Gesucht wird daher ein elastischer, fügenfüllender **Klebstoff** mit Fähigkeit zur Adhäsion an Siliconkautschuk und Polycarbonat und ausreichend hoher Viskosität zum Auftrag auf der horizontalen Klebefläche. Zudem ist auf die Verträglichkeit und Alterungsbeständigkeit mit allen Materialien zu achten²²⁶. Weder Siliconkautschuk noch Polycarbonat dürfen durch den Klebstoff angelöst werden; ebenso zu vermeiden sind (auch im Zuge der Alterung der Materialien) Spannungsriss auslösende Stoffe sowie bezüglich des Klebstoffs Veränderungen der optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften. Die Möglichkeit zur Wiederentfernbarkeit der Verklebung soll ebenfalls berücksichtigt werden.²²⁷

Polycarbonat (PC) ist ein thermoplastischer Polyester der Kohlensäure mit zweiwertigen Alkoholen (Diolen), das meist aus Bisphenol A ($C_{15}H_{16}O_2$) und Kohlenoxiddichlorid ($COCl_2$, ein Derivat bzw. Chlorid der Kohlensäure) hergestellt wird. Der amorphe, starre und im Rohzustand transparente Kunststoff ist empfindlich gegenüber aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, polaren Lösungsmitteln und Alkalien (alkalischen Lösungen, Amine). Weniger bzw. unempfindlich ist es gegenüber aromatenfreien Kohlenwasserstoffen (Benzinen, Hexan, Isooctan), Ethanol, Isopropanol und Wasser.

Zur **Verklebung von Polycarbonat** folgende Mittel geeignet²²⁸:

- Lösungsmittelklebstoffe, die Polycarbonat nicht anlösen;
- Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Kleblacke, die neben einem Lösungsmittel auch einen geringen Anteil an Polycarbonat enthalten. Diese lösen das Polycarbonat an, die Haftung des Fügeteils erfolgt nach der Verdunstung des Lösungsmittels;
- aminfreie Reaktivklebstoffe (bestimmte Epoxidharze und Polyurethane, Cyanacrylate);
- Klebebänder auf Acrylbasis oder Adhäsionsklebstoffe (falls die entsprechenden Verträglichkeiten berücksichtigt werden).

226 Besonders im Hinblick auf möglicherweise erneut austretenden Elektrolyt der Akkupacks.

227 Mdl. Auskunft durch Fr. SCHANZ im Juni 2011.

228 Herstellerangaben nach:

http://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/produkt/makrolon/datenblaetter/docId-3451659/PCS-8010_de_Kleben_von_Makrolon.pdf, sowie

http://www.sheet.bayerpolymers.com/index.php/fuseaction/ti_filedownload/sprache/d/filedownload/MF0139.pdf und

<http://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/produkt/makrolon/datenblaetter/docId-3736832/KU28057.pdf>, jeweils aufgerufen am 16.06.2011.

Leider ist mit Ausnahme des Cyanacrylats keiner dieser Klebstoffe in der Lage, Siliconkautschuk stabil zu verkleben. Der Cyanacrylatklebstoff für Siliconkautschuk kommt ebenfalls nicht in Frage (Vergilbungsneigung, aminhaltiger Primer, inflexibler Charakters usw.).

Der kiesel säure ester basierte Klebstoff vermag keine ausreichende Haftung zum Polycarbonat aufzubauen: obwohl wie erhofft eine mechanische Verklammerung der Füge teile möglich ist, ist diese Verbindung mechanisch nicht ausreichend belastbar. Der Einsatz von Haftvermittlern wird auf Grund mangelnder Erfahrungs- und Alterungswerten und des potenziellen Risikos von Reaktionen mit dem austretenden Elektrolyt ausgeschlossen. Es bleibt daher die Wiederbefestigung der Batteriepacks mittels Siliconkautschuk als Klebstoff. Die Reversibilität dieser Bindung, die chemische und physikalische Stabilität sowie die Verträglichkeit des Klebstoffs wiegt dabei die eventuelle kürzere Lebensdauer dieser Befestigung auf: es ist nicht ganz auszuschließen, dass sich diese Klebung wie schon die vom Künstler vorgenommene wieder vom Polycarbonat löst, dies geht jedoch ohne Beschädigung des Polycarbonats von statten. Ist mit dem Klebstoff auch der von Künstler aufgebraachte Siliconkautschuk verklebt worden, kann dieser mechanisch zumindest weitgehend reduziert werden.

Zur optimalen Verträglichkeit mit allen Materialien und Vermeidung von Spannungen durch Schrumpfung fällt die Wahl daher auf einen additionsvernetzenden Siliconkautschuk²²⁹, der auch bezüglich Viskosität und Transparenz geeignet ist. Da Ansatzreihe A zur Anwendung noch nicht ausgereift ist, fiel die Wahl auf einen handelsüblichen Siliconkautschuk. Der Klebstoff wurde mittels Spritzen punktuell an die jeweilige Stelle appliziert.

²²⁹ Elastosil® RT 625, Wacker, ein transparenter additionsvernetzender Siliconkautschuk, der bereits bei einigen oben abgebildeten Probekörpern zum Einsatz kam.

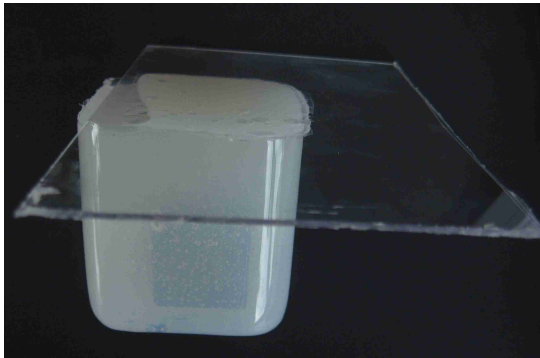


Abb. 77: Zur Prüfung der Belastbarkeit wurden mit Gewichten beschwerte Probekörper aus Siliconkautschuk angefertigt und mit dem Polycarbonat verbunden (hier Klebung durch Elastosil M 4600, die zwar ebenfalls stabil war, jedoch nicht die gewünschten optischen Eigenschaften besaß).

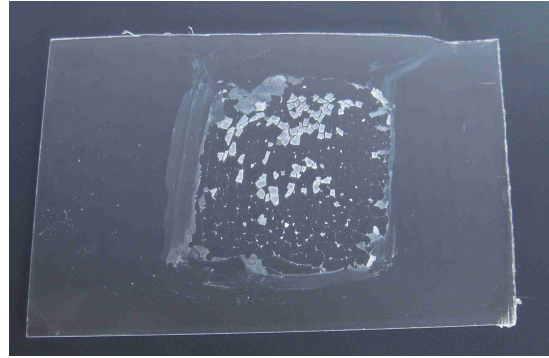


Abb. 76: Der kieselsäureesterbasierte Klebstoff kann Siliconkautschuk und Polycarbonat zwar mechanisch verklammern, diese Verbindung ist jedoch nicht belastbar.



Abb. 79: Applizieren des additionsvernetzenden Siliconkautschukes zwischen Polycarbonat und vorhandener Klebung.



Abb. 78: Endzustand der Klebung.

Teil Vier: Prüfungen

Zur näheren Einschätzung der Klebstoffe und ihrer Klebungseigenschaften besonders im Hinblick auf ihre Anwendung und Applikationsarten in der Restaurierung wurden T-Schälprüfungen durchgeführt.

T-Schälfestigkeit

Bei Prüfungen auf **Schälfestigkeit**²³⁰ werden zwei verklebte Prüfkörper „auseinandergeschält“. Es existieren dabei je nach Winkel, in dem „geschält“ wird, mehrere Varianten. Als T-Schälprobe²³¹ werden zwei dünne, streifenförmige Prüfkörper²³² beginnend an einem Ende in einer Prüfmaschine wieder getrennt, wobei die Kraft senkrecht zur Klebefuge wirkt.

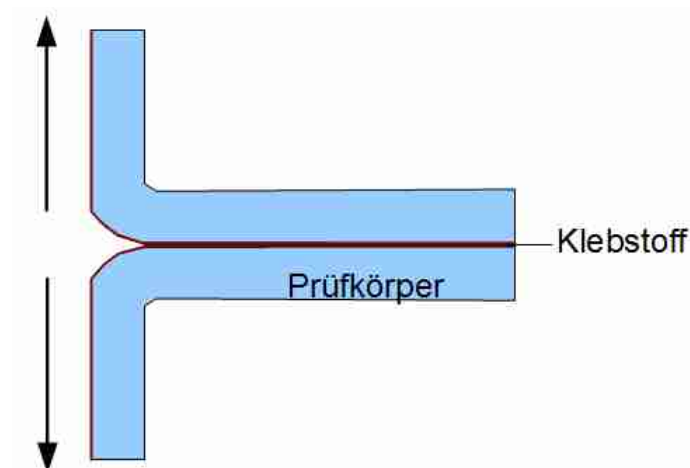


Abb. 80: T-Schälprüfung. Nach BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 129.

Schälversuche können auf zwei Arten **dokumentiert** werden: ist die Kraft, mit der die Prüfkörper getrennt werden, stets gleich bleibend, wird die bei dieser Kraft benötigte Zeit bis zur Trennung der Prüfkörper gemessen. Kann die Kraft sich während des Versuchs verändern, wird sie kontinuierlich gemessen und somit der Kraftaufwand in Abhängigkeit des Ortes ermittelt; letzteres ist beim T-Schälversuch der Fall. Üblicherweise steigt die

²³⁰ Im Folgenden: MÜLLER/RATH 2004, S. 30/31; BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 158 ff; HABENICHT 2006/2, S. 714 ff; ROTHEISER 2009, S. 210 ff.

²³¹ DIN EN 14173.

²³² Die Prüfkörper sollten jeweils aus dem gleichen Material und identischen Abmessungen bestehen.

aufgewandte Kraft zunächst kontinuierlich bis zum Riss des Klebstoffs an, wobei die Kraft nicht auf der gesamten Fläche einwirkt, sondern sich an der vorderen Kante konzentriert. Ist die Bruchspannung also (durch den Riss in der Klebefuge) überschritten, konzentrieren sich die Kräfte an der Spitze des Risses, wobei die Stärke dieser Konzentration von den viskoelastischen Eigenschaften der Klebung abhängt: „*Spröde Klebstoffe haben hohe Spannungskonzentrationen, d.h. geringe Weiterreißkräfte, plastisch gut verformbare Systeme niedrige Spannungskonzentrationen und hohe Weiterreißkräfte.*“²³³ Nach dem Riss fällt die Kraft leicht ab und bleibt anschließend in Idealfall annähernd konstant. Aus diesen Daten errechnet man die durchschnittliche Schälkraft M in N/cm zum Vergleich verschiedener Klebstoffe.

Da die **Ergebnisse** stark von den Eigenschaften (Verformungsverhalten) und geometrischen Formen (Stärke) der Prüfkörper beeinflusst werden, eignet sich diese Prüfung besonders zu Vergleichen, bei denen jeweils ein Parameter verändert wird, in dem hier vorliegenden Falle also der Vergleich der Klebung eines Siliconkautschuks mit unterschiedlichen Klebstoffen.

Zusätzlich zur Schälkraft wird die Art des Bruches betrachtet. Man unterscheidet hier nach DIN EN ISO 10365 den Kohäsions-, Adhäsions- und Mischbruch²³⁴:

- Sind beide Fügeiteile mit Klebstoffresten bedeckt, liegt der **Kohäsionsbruch** vor. Diese Bruchart wird für Klebungen an Kunstwerken erwünscht, da sie das Material des Kunstwerkes nicht in Mitleidenschaft zieht.

Spröde, starre Klebstoffe zeigen bei dieser Bruchart einen fast verformungslosen Riss, der sich schnell ausbreitet, da die Spannungen (die Kräfte bzw. die Energien) nicht durch Verformungsarbeit abgebaut werden können. Bei dem zähen Bruch elastischer Klebstoffe ist dies möglich, so dass die Klebeschicht vor dem Riss sichtbar deformiert wird. Vermutlich setzt die Spannung an Schwachstellen im Klebstoff (Inhomogenitäten, Mikrorissen) an. Daher ist bei einem Kohäsionsbruch weniger die insgesamt aufgewendete/vorliegende Kraft bzw. Belastung ausschlaggebend als vielmehr deren konkrete Konzentration an einer dieser Schwachstellen, die letztendlich zum Riss führt.

Bei einem Kohäsionsbruch ist (bzw. war) die Adhäsion zwischen Fügeiteil und Klebstoff größer als die Kohäsion des Klebstoffs.

233 BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 147.

234 HABENICHT 2006/2, S. 372ff; BROCKMANN/GEISS/KLINGEN/SCHRÖDER 2005, S. 132 ff.

- Bei einem **Adhäsionsbruch** erfolgt die Trennung des Fügeteils und des Klebstoffs entlang deren Grenzfläche, an keinem der beiden Partner verbleiben theoretisch Reste des jeweils anderen. Eigentlich müsste diese Trennung bis auf molekulare bzw. atomare Dimensionen erfolgen, was in der Praxis jedoch nur in äußerst unwahrscheinlichen Fällen eintreten dürfte. Der Riss erfolgt tatsächlich in einer sog. *weak boundary layer*, also in einer sehr dünnen Schicht nahe der Grenze Füge teil–Klebstoff und im Grunde genommen als Kohäsionsbruch. In dieser Schicht ist die Haftung zwischen Füge teil und Klebstoff schwächer als in ihrer Umgebung. Gründe dafür können mangelnde Benetzung, Gaseinschlüsse, chemieresorptive Bindungen²³⁵ oder Inhomogenitäten im Klebstoff und im Füge teil sein. In der Praxis ist es sinnvoll, einen **makroskopischen Adhäsionsbruch** zu beschreiben, bei dem bei optischer Betrachtung keine Reste des Klebstoffs auf dem Füge teil feststellbar sind (und umgekehrt).

Bei einem Adhäsionsbruch ist (bzw. war) die Adhäsion zwischen Füge teil und Klebstoff geringer als die Kohäsion des Klebstoffs. Erfolgt der Bruch deutlich im Substrat (Substratbruch), waren diese Adhäsion und Kohäsion deutlich größer als die Substratfestigkeit.

- Bei **Mischbrüchen** liegen sowohl Bereiche mit Adhäsions- als auch solche mit Kohäsionsbrüchen vor. Der Anteil der im Kohäsions- und Adhäsionsbruch getrennten Partien sollte angegeben werden. Liegt ein solcher Bruch vor, waren Adhäsion zwischen Klebstoff und Füge teil und die Kohäsion des Klebstoffs ungefähr gleich groß.

Bei starren, sehr festen Klebstoffen erfolgt meist ein substratnaher (also dem Füge teil naher) Kohäsionsbruch, bei weniger festen Klebstoffen ein Kohäsionsbruch. Letztere können, neben der Herabsetzung der Kohäsion des Klebstoffs, auch durch die Verbesserung der Haftung Füge teil–Klebstoff (beispielsweise durch Oberflächenvorbehandlungen) herbeigeführt bzw. wahrscheinlicher gemacht werden – in der Restaurierung müsste in diesen Fällen allerdings die Frage nach der gegebenenfalls nötigen Entfernung des Klebstoffs vom Füge teil, dem Kunstwerk ohne dessen Beschädigung berücksichtigt werden.

235 „Die der Chemieresorption zugrundeliegenden Primärreaktionen der Klebstoffmoleküle mit der Metalloberfläche verringern die Vernetzungsfähigkeit zu den nachfolgenden Molekülen in die Klebschicht hinein, da durch die bereits eingegangenen Bindungen reaktive Gruppen nur noch in vermindertem Anteil verfügbar sind.“ (HABENICHT 2006/2, S. 374).

Prüfkörper und Probekörper

Wie bereits beschrieben werden Siliconkautschuke auf zahlreiche unterschiedliche Arten in der Kunst eingesetzt. Es lässt sich auf Grund dieser Vielfalt kein einheitlicher „roter Faden“ bezüglich der Verwendung bestimmter Produkte, Marken (auch wenn große Hersteller häufiger verwendet werden als kleine), Färbungen und Viskositäten ermitteln – es werden je nach Anforderungen und Verfügbarkeit, soweit überhaupt dokumentiert oder rekonstruierbar, sowohl Ein- als auch Zweikomponenten-Systeme aller Vernetzungsarten benutzt und durch den Künstler selbst modifiziert. Um dennoch eine weitgehende Übertragbarkeit der im Zuge dieser Arbeit vorgenommenen Klebungen und Prüfungen zu erreichen, wurde zur **Anfertigung der Probekörper** der additionsvernetzende Elastosil[®] M 4600 gewählt, dessen Zusammensetzung dem Großteil der vorhandenen Siliconkautschuke entspricht.²³⁶

Tabelle 23

Eigenschaften des Siliconkautschuks der Prüfkörper				
Produktbezeichnung	Vernetzungsart	Shore Härte A	Reißdehnung [%]	Reißfestigkeit [N/mm ²]
M 4600	Additionsvernetzung	28	700	6,5

Ein streifenförmiger Probekörper ist bei einer Stärke von 4 mm 101 x 30 mm lang bzw. breit. Als Prüfkörper werden jeweils zwei Probekörper mit dem ausgewählten Klebstoff flächig zusammengefügt.



Abb. 81: Gussform der Probekörper.



Abb. 82: Probekörper aus Elastosil M 4600.

Folgende **Klebstoffe** wurden zur Prüfung ausgewählt:

- Ethyl-Cyanacrylat-Sekundenkleber mit Primer (Loctite® 406 mit Polyolefin Primer 770, Henkel)
- wässrig dispergierter Siliconkautschuk (Silico Tec®, Henkel)
- additionsvernetzender Siliconkautschuk (Ansatz A2)
- kondensationsvernetzender Siliconkautschuk (Ansatz P2)
- KSE-basierter Klebstoff (Ansatz K1)

Die Fixierung von Siliconkautschuk durch Polyvinylacetat und BEVA® ist für eine Prüfmaschine nicht stark genug: sind die Kräfte, mit denen Prüfkörper getrennt wird, zu klein, ist ein aussagekräftiges Ergebnis nicht mehr möglich.

Da die ausgewählten Klebstoffe sowohl elastisch als auch starr sind, wurden sie in unterschiedlichen Schichtdicken aufgetragen, um ihre positiven Eigenschaften jeweils entfalten zu können. Sämtliche Prüfkörper wurden vor der Verklebung gereinigt und mit Ethylalkohol entfettet. Auftragsweise (Pinsel, Spatel) wurde in Orientierung an in der Praxis anzutreffenden Auftragsweisen ausgewählt, da die Prüfungen Hinweise auf die Verwendung am Kunstwerk geben sollen.

- Der Primer des **Cyanacrylatklebstoffs** wurde auf ein Füge teil flächig aufgebracht. Bei einem beidseitigen Primerauftrag übersteigt die Festigkeit der Verklebung die Reißfestigkeit des Prüfkörpers und ist daher zur Prüfung nicht sinnvoll. Der einseitige Primerauftrag soll die Lösung der Füge teile erleichtern. Nach der Abluftzeit (60 Sekunden) wurde der Cyanacrylatklebstoff flächig aufgestrichen und die beiden Teile sofort zusammengefügt.
- Der **wässrig dispergierte Siliconkautschuk** ist unverdünnt ist relativ zäh und daher nur schwer flächig verteilbar. Es bietet sich daher an, ihn zu verdünnen. Um Anhaltspunkte bezüglich der Gleichmäßigkeit einer solchen Klebung zu erhalten, wurde der Klebstoff für die Prüfung durch die Zugabe von 25 Vol% Wasser verdünnt. Der Auftrag erfolgte mit einem Pinsel.
- Der **additionsvernetzende Siliconkautschuk** wurde mit dem Pinsel aufgetragen. Pro Probekörper wurden dabei 0,2 ml Klebstoff verwendet.
- Der **polykondensationsvernetzende Siliconkautschuk** musste auf Grund seiner hohen Viskosität (jeweils 0,2 ml) mit einem Spatel aufgetragen werden.

- Auch der **KSE-Klebstoff** wurde mit einem Pinsel aufgetragen. Die niedrigviskose Flüssigkeit wurde zu je 0,1 ml pro Probekörper flächig aufgestrichen..

Die Probekörper wurden anschließend 7 Tage waagrecht gelagert. Die Prüfung wurde im Standort Garching der Firma Henkel AG & Co. KGaA durchgeführt.



Abb. 83: Auftragen des Klebstoffs, hier der additionsvernetzende Siliconkautschuk (Ansatz A2) auf den Probekörper.



Abb. 84: Mit dem Pinsel kann dieser Klebstoff verteilt werden. Anschließend werden beiden Probekörper zu einem Prüfkörper zusammengefügt.

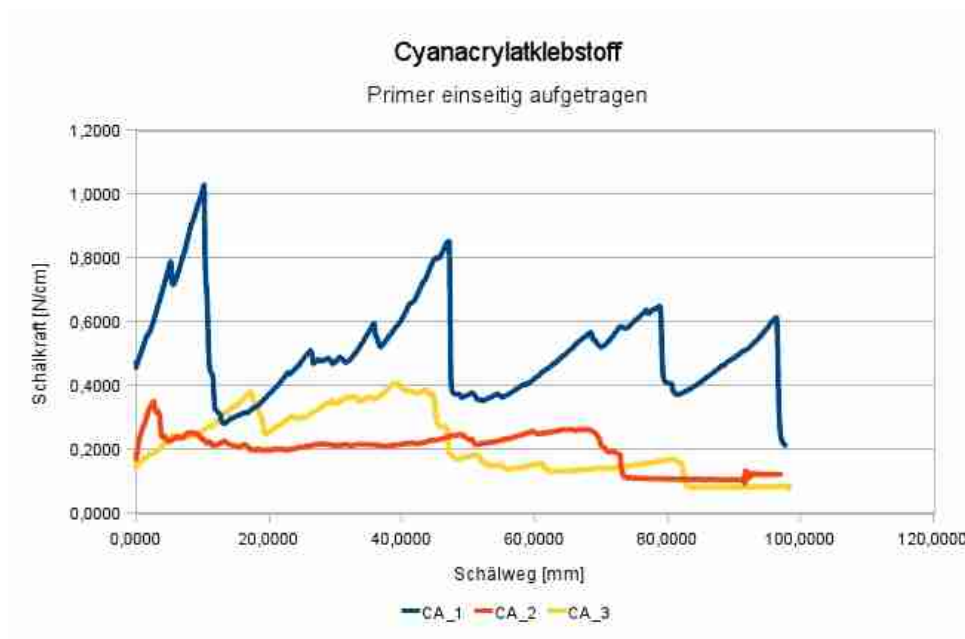
Prüfungsergebnisse

Cyanacrylat

Die Klebungen mittels Cyanacrylat und einseitig aufgetragenen Primer erreichen nur sehr geringe Festigkeitswerte – die höchste ermittelte Zugkraft beträgt 1,03 N, die durchschnittliche Schälkraft M 0,11 N/cm.²³⁷ Die Klebung löst sich stets als Adhäsionsbruch optisch rückstandsfrei von dem mit dem Primer unbehandelten Fügeiteil, das Cyanacrylat verbleibt als starre Schicht auf dem vorbehandelten Fügeiteil. Insgesamt ist die Klebung allerdings zu instabil, um aus den Prüfungsergebnissen weitergehende Schlüsse zu ziehen. Eine stabile und gleichzeitig einseitig reversible Klebung ist nicht möglich.



Abb. 85: Auf dem anderen Probekörper verbleibt der ausgehärtete Klebstoff.



Wässrig dispergierter Siliconkautschuk

Die Werte des wässrig dispergierten Siliconkautschuks bewegen sich mit einer maximalen Zugkraft von 11,40 N, einer durchschnittlichen Maximalzugkraft von 8,73 N und einer durchschnittlichen Schälkraft von 2,00 N/cm im oberen Mittelfeld der hier getesteten Klebstoffe. Auffällig sind der unregelmäßige Kurvenverlauf und die schwankenden Ergebnisse der einzelnen Probekörper: die maximale Zugkraft der einzelnen Probekörper erreicht Werte zwischen 11,40 und 5,96 N, ebenso wie die Schälkraft innerhalb eines Prüfdurchganges um bis zu 2 N/cm schwankt. Dementsprechend deckt die durchschnittliche Schälkraft der einzelnen Probekörper Werte zwischen 1,03 und 2,73 N/cm ab. Der Klebstoff bindet durch die Verdünnung in Kombination mit dem Auftrag mittels Pinsel nicht in optimaler Gleichmäßigkeit ab, weswegen die Prüfkörper an einigen Stellen „leichter“ zu trennen sind. Die Trennung erfolgt sowohl als Adhäsions- als auch als Kohäsionsbruch, wobei der Kohäsionsbruch leicht überwiegt (ca. 65 %). Bei vier der insgesamt sieben Prüfkörper neigt der Klebstoff bei der Betrachtung der Adhäsionsbrüche dazu, an dem Füge teil zu haften, auf den der Klebstoff aufgestrichen wurde. Bei Betrachtung der einzelnen Prüfkörper ist die Schälkraft in Bereichen mit Kohäsionsbruch deutlich höher als in Partien mit Adhäsionsbruch, ebenso wie die Klebschicht dort zwar zahlreiche Poren zeigt, der Klebstoff aber insgesamt gleichmäßiger verteilt ist. Bei einer homogenen Klebstoffschicht kann diese Klebung also höhere Kräfte aufnehmen und reißt tendenziell als Kohäsionsbruch. Durch mit steigender Verdünnung erhöht sich das Risiko der ungleichmäßigen Verteilung des Klebstoffs, der dann im Adhäsionsbruch reißt.

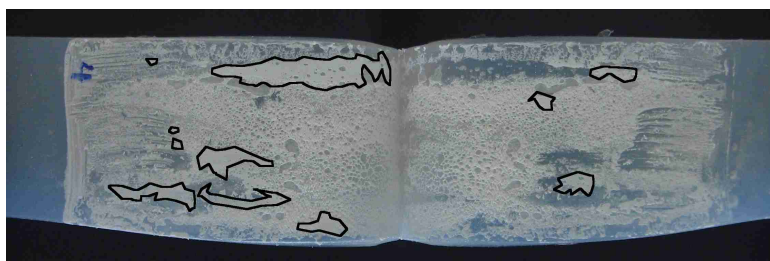


Abb. 86: Probekörper Nr. 4 nach der Prüfung. Es ist sowohl Kohäsionsbruch (umrandet) als auch Adhäsionsbruch sichtbar, ebenso wie der durch die Verdünnung porige Charakter der Klebstoffschicht. Dieser Probekörper erreichte im Bereich des Adhäsionsbruches deutlich geringere Schälkräfte (fast 2 N/cm) als in Bereichen mit Kohäsionsbruch.

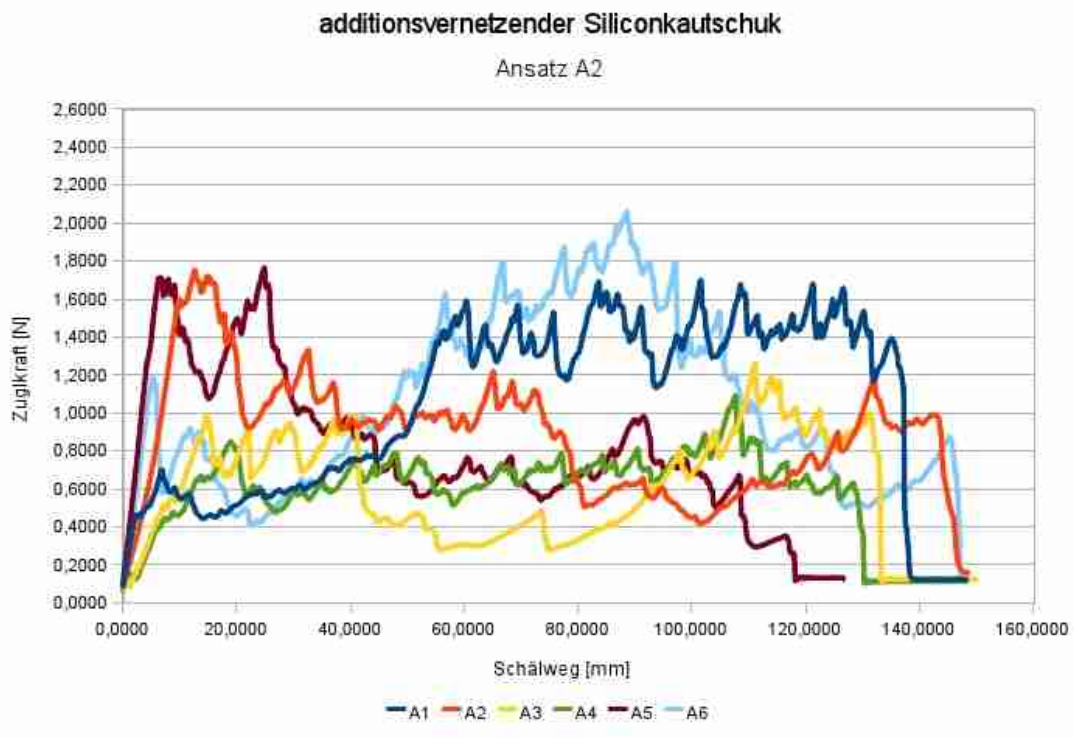


Additionsvernetzender Siliconkautschuk

Die Klebung durch den additionsvernetzenden Siliconkautschuk (Ansatz A2) erreicht eine maximale Zugkraft von 2,06 N, der durchschnittliche Wert dieser Kraft beträgt 1,62 N. Die durchschnittliche Schälkraft liegt bei 0,30 N/cm. Die bereits oben angesprochenen Probleme bei der Vernetzung bewirken einen unregelmäßigen Kurvenverlauf, wobei diese Schwankung allerdings deutlich geringer als beispielsweise bei der wässrigen Dispersion ausfällt. Da der Klebstoff eine geringe Elastizität und Reißfestigkeit besitzt, trennen sich die Probekörper fast ausschließlich als Kohäsionsbruch. Dieses Verhalten lässt sich durch eine gleichmäßigere Vernetzung optimieren. Insgesamt verhält dieser Klebstoff jedoch bezüglich Festigkeit und Bruchverhalten vielversprechend.



Abb. 87: Kohäsionsbruch des Klebstoffs nach der Prüfung.



Kondensationsvernetzender Siliconkautschuk

Trotz positiver Vorversuche ist es mit dem kondensationsvernetzenden Siliconkautschuk (Ansatz P2) nicht möglich, den Probekörper mit 3 cm Breite flächig zu verkleben. Die Vernetzung findet nur in den Randbereichen statt, nach deren Vulkanisation nicht mehr ausreichend Luftfeuchte in die inneren Bereiche diffundieren kann. Obwohl die erreichten Werte (1,36 N Maximalzugkraft, die in den vernetzten Partien erreicht wurde) in die richtige Richtung weisen, muss der Klebstoff noch weitergehend modifiziert werden, um auch bei breiteren Klebefugen, hohen Schichtstärken und Kittungen, bei denen der elastische Klebstoff seine Wirkung entfalten kann, ein Abbinden zu gewährleisten oder in der vorliegenden Modifikation nur für dünne Risse zur Anwendung kommen.



Abb. 88: KSE-Klebstoff während der Prüfung, der Probekörper wird auf Grund der höheren Zugkräfte stark gedehnt.

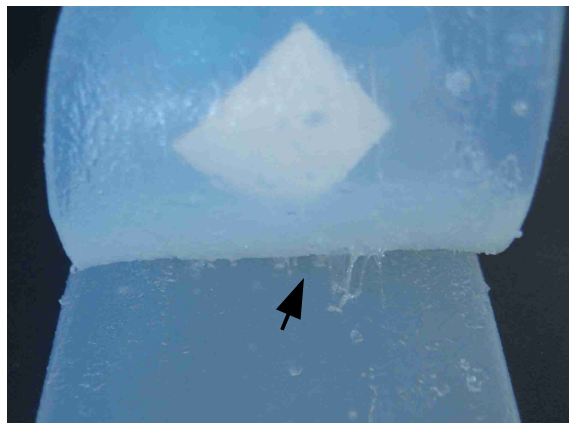
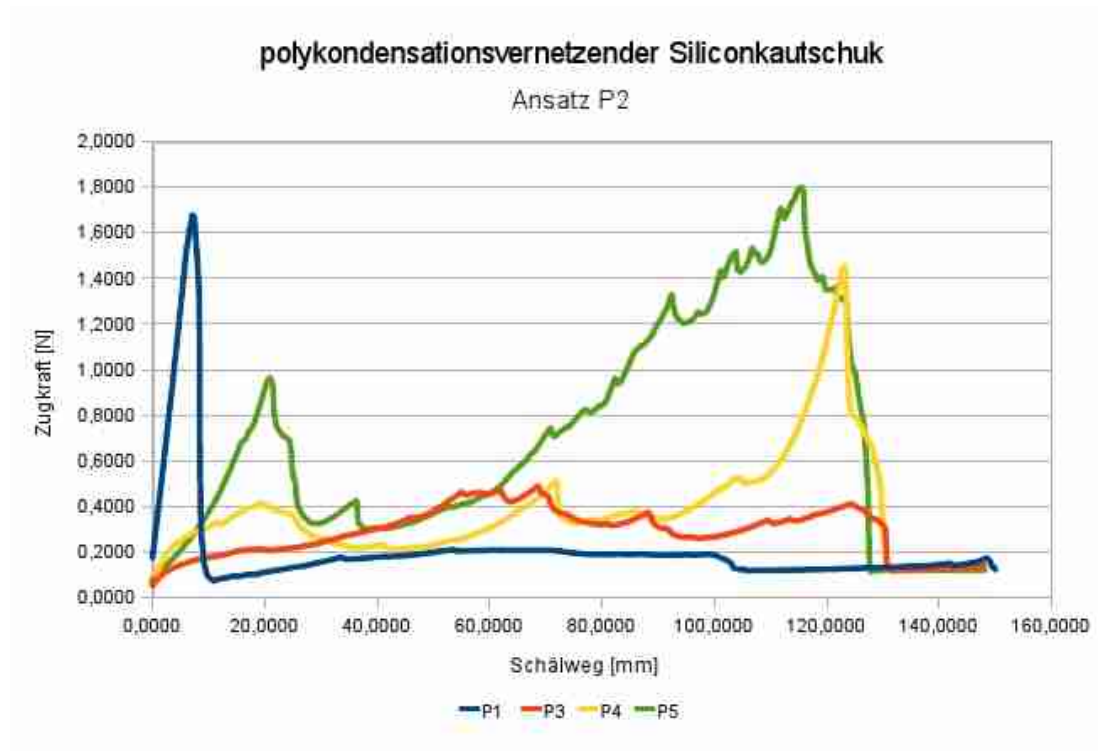


Abb. 89: Unvollständige Vernetzung des Polykondensations-Klebstoffs in der Mitte (Pfeil). Die Randbereiche zeigen dagegen eine gleichmäßige Vernetzung und vorwiegend Kohäsionsbruch.



KSE-Klebstoff

Hohe Festigkeit erreicht der kieselsäureesterbasierte Klebstoff (Ansatz K1): die höchste Zugkraft beträgt 32,39 N; durchschnittlich liegt dieses Maximum bei 28,07 N, die durchschnittliche Schälkraft bei 7,22 N/cm. Durch die hohe Volumenreduktion des Klebstoffs von knapp 17 % im Abbindeprozess ist die Klebschicht nicht an allen Prüfkörpern gleichmäßig ausgebildet, was sich auch im unregelmäßigen Kurvenverlauf zeigt: die maximalen Zugkräfte pendeln zwar um den Wert von 30 N, die Schälkräfte schwanken aber insgesamt in einer Spannweite von ca. 3 N/cm. Bei unregelmäßiger Klebstoffverteilung konzentrieren sich die Kräfte bei mechanischer Belastung der Klebung. Mehrfach übersteigt die Festigkeit des Klebstoffs die des Fügeparts, wie an Rissen im Substrat feststellbar ist. Ansonsten überwiegt der substratnahe Kohäsionsbruch.



Abb. 91: Prüfkörper Nr. 1 nach der Prüfung.

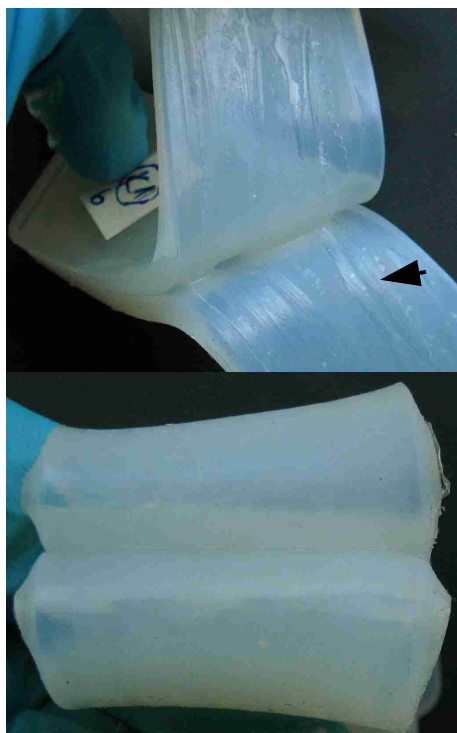
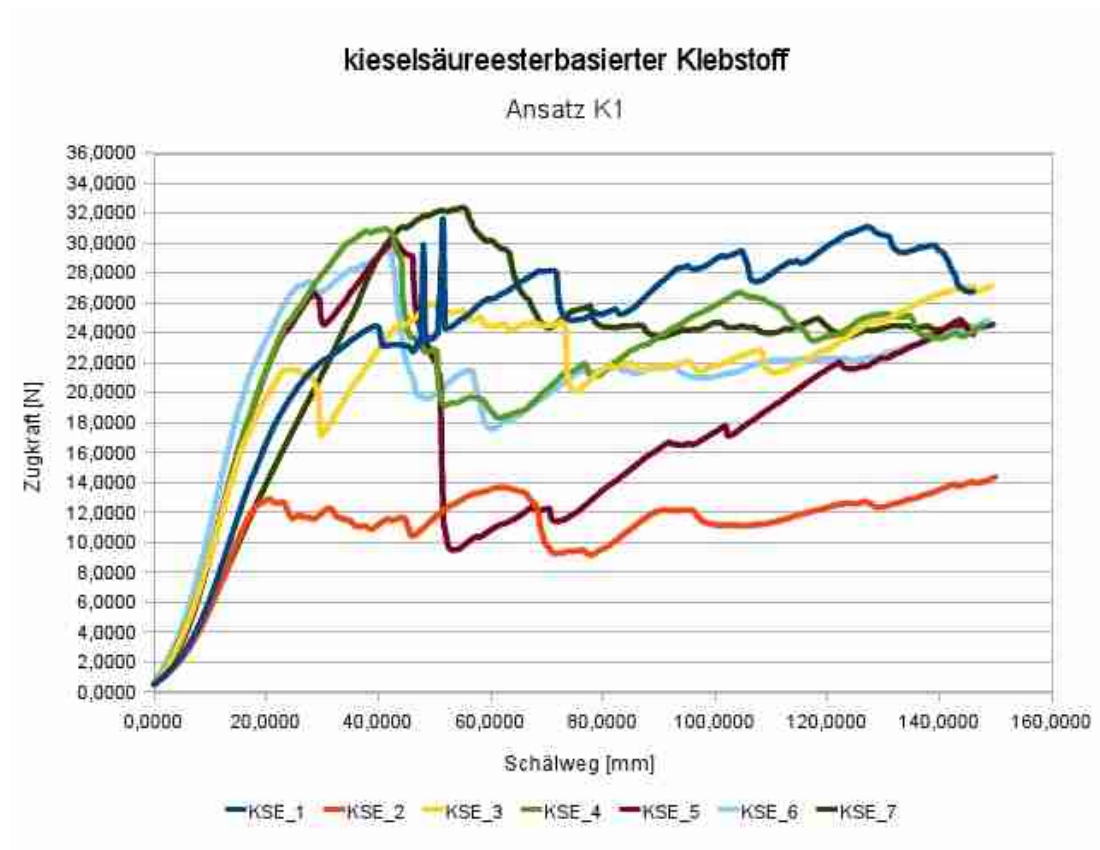


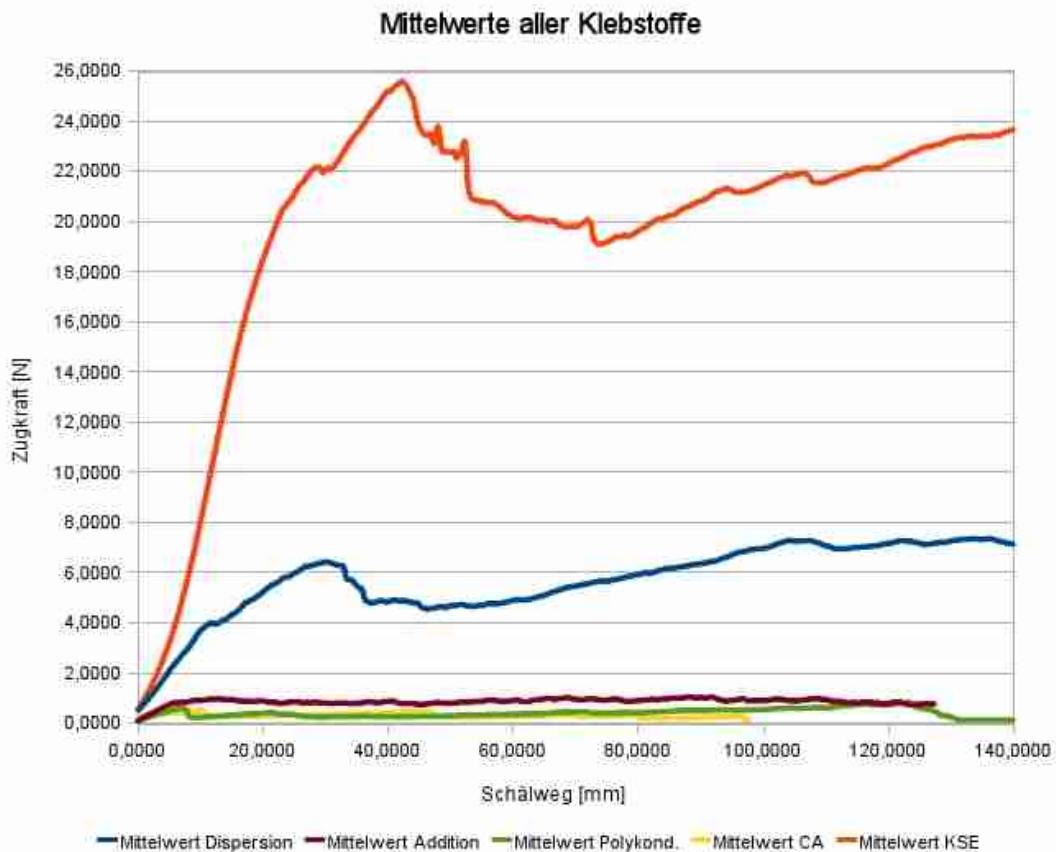
Abb. 90: Riss im Prüfkörper (Pfeil). Auf Grund der Schrumpfung des Klebstoffs ungleichmäßige Klebschicht (oben) bewirken die Schwankungen der Schälkraft im Vergleich zu Partien mit gleichmäßiger Klebstoffschicht (unten).



Die Ergebnisse der Prüfung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen²³⁸.

Tabelle 24

Prüfungsergebnisse der einzelnen Klebstoffe					
Klebstoff	Cyanacrylat (CA)	wässrige Dispersion	A2 (Addition)	P2 (Kondensation)	K1 (KSE)
Fmax	1,03 N	11,40 N	2,06 N	(1,80 N)	32,29 N
Fmax (durchschn.)	0,33 N	8,73 N	1,62 N	(1,36 N)	28,7 N
Schälkraft (durchschn.)	0,11 N	2,00 N/cm	0,30 N/cm	(0,12 N/cm)	7,22 N/cm
Bruchart	Adhäsionsbr.	Mischbruch	Kohäsionsbr.	Kohäsionsbr.	Substratnaher Kohäsionsbr.



238 Schälkraft in Abhängigkeit des Schälwegs s. Anhang C.

Die Cyanacrylat-Klebung mit einseitig aufgebrachtem Primer erreicht nur geringe Festigkeitswerte. Die Haftung am nicht vorbehandelten Füge teil ähnelt der Klebung durch PVAc oder BEVA[®]. Die Klebung lässt sich allerdings von diesem Füge teil leicht lösen. Der wässrig dispergierte Siliconkautschuk verklebt die Füge teile mit mittlerer bis hoher Festigkeit, bei Verdünnung und Auftrag muss allerdings auf eine homogene Klebstoffschicht geachtet werden. Der KSE-Klebstoff eignet sich in der Ausprägung des Ansatzes K1 für kleine Flächen, die eine hohe Festigkeit benötigen. Für größere Flächen und aus Reversibilitätsgründen ist jedoch grundsätzlich ein höherer Polymer- und Füllstoffanteil empfehlenswert. Bei den Rezepturen der Siliconkautschuke (Ansätze A2 und P2) besteht zwar noch weiterer Modifikationsbedarf, besonders Ansatz A2 ist aber im Hinblick auf Zugkraft, Schälkraft und Brucheigenschaften aussichtsreich.

Resümee

Siliconkautschuke sind auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften (geringe Reaktivität, Apolarität, antiadhäsive Eigenschaften und Elastizität) schwer zu kleben. Eine rein mechanische Verklammerung erreicht man mit Polyvinylacetat, wobei diese Möglichkeit auch mit anderen Schmelz- und Lösungsmittelklebstoffen wie der Ethylenacetat-Ketonharzlösung BEVA[®] besteht. Eine belastbare Verbindung ergibt eine Kombination aus Cyanacrylatklebstoff und speziellem Primer sowie mit Siliconkautschuk selbst als Klebstoff. Bei Siliconkautschuken kann sowohl auf Systeme aus dem Handel als auch auf in dieser Arbeit erprobte Eigenmischungen zurückgegriffen werden. Die einzusetzenden Klebstoffe sind dabei auf den konkreten Einzelfall, also den vorliegenden Siliconkautschuk mit seinen mechanischen Eigenschaften einzustellen. Grundsätzlich sind bei porösen, weniger elastischen Siliconkautschuken auch Klebstoffe mit geringerer Festigkeit und Elastizität einsetzbar, da solche Siliconkautschuke die aus der Verformung entstehenden Kräfte in geringerem Umfang weitergeben. Belastete Partien aus elastischem Siliconkautschuk sollten mit einem ebenfalls elastischen Klebstoff verklebt werden.

Die Eigenschaften und Besonderheiten der Klebstoffe bzw. Klebungen können folgendermaßen beschrieben werden:

Zur (temporären) Fixierung und zur Befestigung von kleinen, flachen und leichten Teilen, die zur flächigen Verklebung geeignet sind und in Bereichen ohne mechanische Belastung liegen, beispielsweise zur Befestigung auf starren Trägermaterialien, ist **Polyvinylacetat** geeignet, ebenso wie die **Ethylenacetat-Ketonharzlösung** BEVA[®] als Schmelze oder Lösung – dabei ist ein Kieselsäure-Zuschlag möglich, aber auf Grund der rein mechanischen Haftung nicht nötig. Hier ist sehr genau auf die später zu erwartende Belastung zu achten, da die Festigkeit der Verbindung sehr niedrig ist und die Klebung bereits durch geringe Eigenbewegungen des elastischen Siliconkautschuks gelöst wird. Dies ermöglicht wiederum eine makroskopisch rückstandsfreie Wiederabnahme des Klebstoffs.

Der transparente **Cyanacrylatklebstoff** (Loctite[®] 406 mit Primer 770) erzielt eine hohe Festigkeit. Er eignet sich vor allem für den punktuellen Auftrag in geringen Schichtstärken. Als starrer, schnell abbindender Klebstoff kann er zur temporären oder Vorfixierung verwendet werden.²³⁹ Wird der Primer beidseitig auf die Füge-teile aufgetragen, übersteigt die

239 Dabei sollte allerdings die inhibierende Wirkung von Amininen (aus dem Primer beispielsweise) auf additionsvernetzende Siliconkautschuke beachtet werden.

Festigkeit der Bindung des Cyanacrylatklebstoffs an den Siliconkautschuk dessen Reißfestigkeit und verhindert eine Wiederanlösung der Klebung ohne Beschädigung der Fügeiteile. Ein einseitiger Primerauftrag bindet den Klebstoff dort fest an den Siliconkautschuk, das zweite Fügeiteil ist nur sehr schwach, ähnlich zur PVAc-Klebung, gebunden. Ohne Primerauftrag ist eine Klebung mit Cyanacrylaten nicht möglich. Auch im Hinblick auf die Vergilbungsneigung und den noch weitgehend unbekanntem Alterungseigenschaften der Cyanacrylate sollte dieser Klebstoff nur nach sorgfältiger Abwägung aller Vor- und Nachteile zum Einsatz kommen.

Siliconkautschuke als Klebstoff bieten den Vorteil einer stabilen und gleichzeitig elastischen Verbindung der Fügeiteile, die auch große Fugen schließen kann. Solche Klebungen sind zwar meist bei der entsprechenden Klebstoffauswahl ohne Beschädigung der Fügeiteile wieder trennbar, es verbleiben jedoch nur mechanisch reduzierbare Reste auf der Oberfläche. Auf Grund der Materialauswahl „im System“ bieten diese zumindest die Möglichkeit der Wiederbearbeitung sowie ähnliche Alterungseigenschaften. Siliconkautschuke benötigen mehrere Stunden bis Tage zum Abbinden, in denen die Fügeiteile fixiert werden müssen, können dann aber auch mechanische Belastungen der Klebungen aufnehmen. Im Handel erhältliche Systeme sind in zahlreichen Viskositäten und Härten erhältlich und können mit Kohlenwasserstoffen (Siedegrenzbenzin) verdünnt werden – dies ist beim wässrig dispergierten Siliconkautschuk der Firma Henkel (Silico Tec®) mit Wasser möglich, wobei mit steigender Verdünnung auf die Gleichmäßigkeit der Klebschicht zu achten ist. Wird zügig gearbeitet und die vor allem bei Einkomponentensystemen rasch beginnende Vernetzungsreaktion berücksichtigt, können auch im geringen Umfang Füllstoffe und Farbmittel beigemischt werden. Bei Farbmitteln ist auf die Verträglichkeit mit dem Siliconkautschuk und ggf. seinen Abspaltungsprodukten zu achten, die aber in der Regel gegeben ist. Zudem verändern diese auch die Eigenschaften des Siliconkautschuks (Viskosität, Shore Härte A). **Eigenmischungen** bieten Kontrolle über alle Inhaltsstoffe sowie den Vorteil, sämtliche Eigenschaften des Klebstoffs (Farbe, Viskosität, Härte und Festigkeit) einstellen zu können. Dabei sind bezüglich der Verträglichkeit mit anderen Materialien additions- oder alkohol-kondensationsvernetzende Systeme geeignet; ist kein Metall vorhanden, sind auch essigsäureabspaltende Systeme möglich. Für Ergänzungen und elastische Kittungen ist ein Polymer mit hoher Viskosität (ca. 100 000 mPas) zu wählen, wiederzuöffnende Verklebungen bzw. einen weniger elastischen Klebstoff mit geringer

Reißfestigkeit erreicht man mit einer niedrigen Viskosität (500 mPas). Der hier vorgestellte kondensationsvernetzende Siliconkautschuk (**Ansatzreihe P**) ist elastisch und dehnbar, durch das hochviskose Polymer liegt die Shore Härte A unter 20. Er ist unkompliziert anzumischen, durch Pigmente und Füllstoffe färbbar und für spaltüberbrückende Klebungen und Kittungen geeignet. Verbesserungsbedarf besteht noch hinsichtlich des Einsatzes in tieferen Spalten und flächigen Verklebungen, da ab einer Tiefe von ca. 2 cm Abbindungsprobleme auf Grund des mangelnden Kontakt zur Luftfeuchte bestehen. Für derartige Einsätze sind additionsvernetzende Systeme (**Ansatz A**) geeignet. Das niedrigviskose Polymer führt zu Siliconkautschuken mit hoher Shore Härte A (ca. 37) und geringer Druck- und Reißfestigkeit, die die Reversibilität der Verklebung ermöglichen. Entwicklungsbedarf besteht noch bezüglich der Gleichmäßigkeit der Vernetzung auf Grund des komplexen Zusammenspiels von Polymer, Füllstoffen, Vernetzer und Katalysator. .

Durch die Erhöhung des Kieselsäureesteranteils ist mit den Komponenten der Ansatzreihe P die Herstellung eines weniger elastischen Klebstoffs mit hoher Festigkeit möglich (**KSE-Klebstoff**). Ab einem Anteil ab ca 10 Vol% an aktiven Füllstoffen ist er mechanisch weitgehend reversibel. Ansätze mit geringem Polymer- und Füllstoffanteil (Ansätze K1 bis K3) ergeben zwar dünnflüssige, nicht gilbende und sehr stabile Klebungen, es besteht jedoch neben der starken Schrumpfung die Gefahr, dass wie bei der Cyanacrylatklebung die Reißfestigkeit der Füge­teile geringer als die Festigkeit dieser Verklebung ist. Ein Polymer- und Kieselsäureanteil von 10 Vol% sollte daher für Verklebungen nicht unterschritten werden. In dünnflüssigen Modifikationen kann dieser Klebstoff als Trennschicht zu Ergänzungen und Kittungen aus Siliconkautschuk verwendet werden, was deren Reversibilität erleichtern würde. Mit Pigmenten und Füllstoffen eingefärbt ist auch die (allerdings nicht reversible) Retusche auf Siliconkautschuk möglich, was beispielsweise die Einfärbung von Kittungen überflüssig macht.

Quellen

ANGELIER, Marie-José: *Programme d'Entreprise Indéterminée. Enjeux de Conservation et Restitution d'une Installation de Fabrice Hyber*, Memoire de fin des études, Ecole Supérieure d'Art d'Avignon, Avignon 2010

BAUST, Eberhardt/FUCHS, Wolfram: *Praxishandbuch Dichtstoffe*, Düsseldorf 2004

BECKER, Gerhardt W/ BRAUN, Dietrich (Hrsg.): *Die Kunststoffe. Chemie, Physik, Technologie*, München, Wien 1990

BEYER, Hans: *Lehrbuch der organischen Chemie*, Stuttgart, Leipzig 1998

BRÉMOUNT, Michel: *Verbesserung der Beständigkeit von Klebeverbindungen aus verzinktem Stahl und einem warmhärtenden Epoxidharzklebstoff*, Diss. Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern 1994

BROCKMANN, Walter/GEISS, Paul Ludwig/KLINGEN, Jürgen/SCHRÖDER, Bernhard: *Klebtechnik. Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, Weinheim 2005

BURCHARDT, Berndt: *Elastisches Kleben. Technologische Grundlagen für die wirtschaftliche Anwendung*, Landsberg/Lech 2005

CARDINAUT, Denis/CAHRRUEY, Bruno/STREET, Christopher Georges/PAILLET, Jean-Pierre: *Wässrige Silikondispersionen, diese enthaltende Zusammensetzungen, insbesondere Farben, und ein Herstellungsverfahren*, Deutsches Patent Nr: DE 698 21 522 T2, 08.07.2004

CHANDRASEKHAR, Vadapalli: *Inorganic and Organometallic Polymers*, Berlin, Heidelberg 2005

CLARSON, Stephen J./ SEMYLEN, J. Anthony (Hrsg.): *Siloxane Polymers*, New Jersey 1993

DOMININGHAUS, Hans/ELSNER, Peter/EYERER, Peter/HIRTH, Thomas (Hrsg.): *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin, Heidelberg 2004

EGGER, Marc: *Untersuchung sowie Konservierungs- und Restaurierungskonzept für das Objekt O.T. (toutes les directions) von Spallo Kolb*, Berner Fachhochschule, Bern 2003, Projektnummer 5.009.99

GANACHAUD, Francios/BOILEAU, Sylvie/BOURIE, Bruno (Hrsg.): *Silicon Based Polymers*, 2008, E-Publikation: <http://dx.doi.org.eaccess.ub.tum.de/10.1007/978-1-4020-8528-4> , zuletzt aufgerufen am 21.03.2001

GELEST INC.: *Reactive Silicones: Forging new Polymer Links*, 2011 - Firmenschrift

GRATTAN, David W. (Hrsg.): *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*, Ottawa 1993

HABENICHT, Gerd: *Kleben – Erfolgreich und Fehlerfrei*, Wiesbaden 2006

HABENICHT, Gerd: *Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Berlin, Heidelberg 2006

HARKE, Alexander: *Amorphous Silicon for the Application in Integrated Optics*, Diss., Hamburg 2010

HARPER, Charles A.: *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, New York 1992

HERZOG, Franziska: *Hyperrealistische Skulpturen von Ron Mueck*, Diplomarbeit Stuttgart 2004

HEUMAN, Jackie (Hrsg.): *From Marble to Chocolate. The Conservation of Modern Sculpture*, London 1995

INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE (Hrsg.): *Handbuch Klebetechnik*, Inning 1995

JONES, Richard G. (Hrsg.): *Silicon containing Polymers*, Cambridge 1995

MARCINIEC, Bogdan: *Hydrosilylation*, Berlin 2009

MILLER, Simone, RESENBERG Laura: *Skript Konservierungs- und Restaurierungsmethoden II*, Technische Universität München, SS 2007

MILLER, Simone: *Silicone in Modern Arts. Part 1*, in: ZKK 2006/2, S. 291-308

MILLER, Simone: *Silicone in Modern Arts. Part 2*, in: ZKK 2007/1, S. 63-86

MORTIMER, Charles E./ MÜLLER, Ulrich: *Chemie*, Stuttgart 2010

MÜLLER, Bodo/RATH, Walter: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*, Hannover 2004

MUZAFAROV, Aziz M. (Hrsg.): *Silicon Polymers*, Berlin, Heidelberg 2011

NICOLAUS, Knut: *Handbuch der Gemälderestaurierung*, Köln 1998

OOSTEN, Thea van/SHASHOUA, Yvonne/WAENTIG, Friederike (Hrsg.): *Plastics in Art. History, Technology, Preservation*, Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut, Bd. 15, München 2002

PLUEDDERMANN, Edwin Paul: *Silane Coupling Agents*, New York 1991

POCIUS, Alphonsus V.: *Adhesion and Adhesives Technology*, München, Wien 2002

PRAST, Georg: *Verklebung und Stabilisierung von Silikon. Die Restaurierung einer Skulptur von Paul McCarthy aus der Sammlung Essl in Klosterneuburg*, Magazin des Österreichischen Restauratorenverbandes, (Journal 01) Mai 2008, S. 23-25, <http://www.sammlung-essl.at/pdf/museum/OERV-Beitrag-Prast.pdf>, zuletzt aufgerufen am 15.09.2010

ROESSING, Melanie/BRUGGER, Bastian: *Silanmodifizierte Kleb- und Dichstoffe*, in: *ADHÄSION* 3/2011, S. 24 – 27

ROTHEISER, Jordan: *Joining of Plastics*, München 2009

SCHANZ, Miriam: *Paramarenko: Umbilly II und Flying Carpet – Bestand und Konzepte zur Konservierung*, Diplomarbeit Technische Universität München, München 2010

SCHWARZ, Otto/EBELING, Friedrich-Wolfhard (Hrsg.): *Kunststoffkunde*, Würzburg 2005

SCHWEIZERISCHER VERBAND FÜR KONSERVIERUNG UND RESTAURIERUNG (Hrsg.): *Kunststoffe in der Konservierung und Restaurierung von Kulturgütern*, Stuttgart, Bern 1988

SHASHOUA, Yvonne/SCHNELL, Ulrich: *Corrosion and Preservation of the Apollo Spacesuits*, in: GESELLSCHAFT FÜR KORROSIONSSCHUTZ GfKORR (Hrsg.): *Korrosion von Kunststoffen – oder sind sie beständig?* GfKorr Jahrestagung 2005, Elektronisches Dokument

SIEGMANTEL, Maria: *Silikonklebstoff*, Interdisziplinäres Seminar, TUM, 2010

TOMANEK, Andreas: *Silicone und Technik*, München, Wien 1990

WACKER CHEMIE GMBH (Hrsg.): *Elastosil® M*, München 1992 - Firmenschrift

WAENTIG, Friederike: *Kunststoffe in der Kunst*, Petersberg 2004

HUPFER, B/BRÄUER, M/LEHMANN, D/REUTER, U./GÜNTHER, T.: *Verbundfestigkeiten bei Zweikomponentenanwendungen. Zugversuch und Schälversuch im Vergleich*, http://imperia.mi-verlag.de/imperia/md/content/ai/pv/fachartikel/kg/2007/11/kg07_11_592.pdf, aufgerufen am 14.06.2011

Produktangaben zum silanolterminierten Polydimethylsiloxan, abcr GmbH & Co Kg, Art. Nr. AB 116664: http://212.202.102.92/abcrestore/%28S%28bkypylqclxjwqt55mpqu14in%29%29/product_information.aspx?product_id=55139&second_id=55139&nav=search, aufgerufen am 08.06.2011.

Produktangaben zum Siliconkautschuk Coltogum Silicon, Art.Nr. 588.053: <https://shop.sfservices.biz/sfsunimarket/media/highres/ZTM0000000000000000000010026600000.PDF>, aufgerufen am 09.05.2011

Produktangaben zum Siliconkautschuk Dow Corning 732: <http://www.dowcorning.de/applications/search/products/details.aspx?prod=01890549&type=PROD>, aufgerufen am 11.04.2011

Produktangaben zum Siliconkautschuk Elastosil® E 43, Wacker Chemie AG: <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/products/product.jsp?product=9037>, aufgerufen am 11.04.2011

The PubChemProject: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

UNIVERSITÄT ULM, INSTITUT FÜR ELEKTROCHEMIE/INSTITUT FÜR OBERFLÄCHENCHEMIE UND KATALYSE: *Bestimmung der Oberfläche eines Festkörpers über die BET-Isotherme*, http://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/fp/v_15.pdf, aufgerufen am 02.05.2011

BECHER, Jürgen: *mündliche Auskunft*, Garching b. München, Januar 2011

GRÖER, Thomas: *telefonische Auskunft*, Burghausen, März 2011

HELLENSTEIN, Klaus: *mündliche Auskunft*, Düsseldorf, April 2011

PLANTENBERG, Thomas Dr.: *mündliche Auskunft*, Düsseldorf, Dezember 2010

SCHANZ, Miriam: *mündliche Auskunft*, München, Juni 2011