

Paraloid-Schmelzplatten zur Glasergänzung

Vera Keil

Im Jahr 2010 wurde im Franziskanerkloster in Wittenberg aus einer 1 m³ großen Grube ein außergewöhnlich umfangreicher Glasfund geborgen, die, nach dem Zusammensetzen der Glasscherben zu unzähligen Laborgerätschaften, sogenannte „Alchemistenwerkstatt von Wittenberg“. Während der fast zweijährigen Restaurierung der Funde stellten sich immer wieder Fragen zur Ergänzung und Stabilisierung der fragmentarisch erhaltenen Gläser. Die Ergänzung von Gläsern durch in Lösungsmittel gelöste Paraloid B 72-Platten wurde in diversen Versuchen erprobt und zeigte keine vollständig zufriedenstellenden Ergebnisse. Die neu entwickelte Methode, durch direkt geschmolzenes Paraloid-Granulat Glasergänzungen herzustellen, wird in diesem Artikel vorgestellt.

Paraloid - Melting plates for glass additions

In 2010, an unusually large glass find was recovered from a 1 m³ large pit in the Franciscan monastery in Wittenberg. After the glass fragments had been assembled into countless laboratory instruments, the so-called "Alchemist's Workshop of Wittenberg" was set up. During the restoration of the finds, which lasted almost two years, questions arose repeatedly about the completion and stabilization of the fragmentarily preserved glasses. The addition of solvent-casted Paraloid B-72 plates to fill areas of loss was tested in various experiments, but did not show completely satisfactory results. The newly developed method of producing glass supplements using directly melted Paraloid granulate is presented in this article.

Der Fund eines großen Glaskomplexes aus der Grabung im Franziskanerkloster in Wittenberg wurde seit 2012 in der Restaurierungswerkstatt des Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt in Halle bearbeitet. Bei der Restaurierung ließen sich unzählige Glasfragmente zu einer Reihe von gläsernen Gerätschaften einer frühneuzeitlichen Alchemistenwerkstatt zusammensetzen (Abb. 1).¹

Während der Restaurierung stellten sich immer wieder Fragen zur Ergänzung der fragmentarisch erhaltenen Gläser. In einigen Fällen konnten die Gefäße nur mit unterstützenden Maßnahmen weiter zusammengesetzt werden. Da sie zu instabil waren, um ihr eigenes Gewicht zu tragen, wurden Plexiglasstäbe durch Wärme verformt, an die Profilierung der Oberfläche angepasst und eingeklebt. Durch

¹ Wittenberger Alchemistenwerkstatt in der Restaurierungswerkstatt in Halle





2
Destillierkolben aus der Alchemisten-
werkstatt nach der Klebung vor der
Ergänzung



3
Destillierkolben nach der
Ergänzung

das Schließen von Fehlstellen ließe sich jedoch weitaus mehr Stabilität gewinnen. Das Problem war, dass die Oberfläche der Scherben wegen der erhaltenen alchemistischen Ablagerungen nicht behandelt werden durfte. Deshalb musste eine alternative Ergänzungsmethode gefunden werden.

Ergänzung durch Platten aus in Lösungsmittel gelöstem Paraloid

Stephen P. Koob beschreibt in dem Artikel: „An old material, a new technique: Casting Paraloid B 72 for filling losses in glass“² die Methode, aus dem Acrylpolymer Paraloid B 72³ Platten zur Glasergänzung herzustellen. Auf diese Weise sollen im Gegensatz zu der „bekannten Epoxidharzergänzung“ reversible, alterungsbeständige und nicht vergilbende Ergänzungen hergestellt werden:

Aus dem in Aceton gelösten Acrylpolymer Paraloid B 72 werden in offenen Formen auf PE-Folie oder Silikon Platten bzw. Filme gegossen. Um die Bildung von Luftblasen zu verhindern, werden die Platten über mehrere Tage in Kammern oder unter Folie kontrolliert getrocknet. Das Paraloid lässt sich vor der Verarbeitung auch mit Pigmenten oder Farbstoffen einfärben oder mit Füllstoffen wie Aerosil mattieren. Nach einigen Tagen kann die Platte aus der Form entnommen und im noch flexiblen Zustand in die Fehlstelle des Glases eingepasst werden. Hierzu wird die passende Form mit einer Schere aus der Platte geschnitten. Um die richtige Wölbung der Ergänzung zu erhalten, kann die Platte aus Paraloid B 72, einem Thermoplast mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur von 40°C, im Ofen über eine Form gewölbt oder mit einem Heißluftföhn bearbeitet werden. Durch Anfeuchten der Kanten mit Aceton kann das Acrylat angelöst und so in die Fehlstelle eingeklebt werden. Diese Methode wurde seitdem in der Fachwelt mehrfach getestet und besprochen.⁴



4
Destillierkolben, Bodenbereich vor
der Ergänzung

Eigene Versuche, die von Koob beschriebene Methode umzusetzen, führten zu unterschiedlichen Schwierigkeiten. Zum einen galt es den richtigen Zeitpunkt und das richtige Maß an Flexibilität zu finden; war die Platte noch zu weich, verzog sie sich und fiel wieder in sich zusammen.

Wie oben geschildert sollen die hergestellten Platten möglichst frei von Luftblasen sein. Der Bereich mit den häufig am Rand der Platten entstandenen Blasen sollte beim Zugschnitt nicht verwendet werden. Im Rahmen der Versuchsreihe zeigte sich, dass die Luftblasen durch das gebundene Lösungsmittel noch nach der Aushärtung entstehen. Im Laufe der Zeit können sich so kleine, zunächst kaum sichtbare Bläs-

chen vergrößern. Auch das Einkleben der Ergänzung führt durch ein Anlösen der Plattenränder mit Lösungsmitteln zur Bildung neuer Luftblasen in der Platte. Um die zugeschnittenen Ergänzungen einzukleben, musste ein Klebstoff mit unpolarem Lösungsmittel oder ein lösungsmittelfreier verwendet werden.

Ergänzungen aus Paraloid B 72-Platten sind temperaturempfindlich. Bei großflächigen Ergänzungen kann eine zeitweise erhöhte Raumtemperatur (über 35 °C) bereits zu einem Zusammensinken des Kunststoffes führen. Zwar ist durch Erwärmen mit dem Heißluftföhn diese Verformung wieder leicht rückgängig zu machen, doch sollte daher der Aufbewahrungsort von großflächig ergänzten Objekten auf maximal 25 °C klimatisiert sein. Kleinere Ergänzungen sind hingegen recht unempfindlich.

Problematisch erwies sich im Test auch die Verwendung von dickeren, über 2 mm starken Platten. Das Lösungsmittel war außen bereits verdunstet, jedoch im Kern der Platte noch stark gebunden. Die Ergänzungen aus diesen Platten waren noch nach acht Wochen der Aushärtung flexibel und verformten sich. Sie mussten immer wieder entnommen und mit Wärme nachgebogen werden. Außerdem konnten die Ergänzungen zwar optisch die Fehlstellen schließen, durch die noch erhaltene Biegsamkeit hatten diese jedoch keine stützende Funktion für die Glasgefäße.

Als Beispiel für die Verwendung dieses Ergänzungsverfahrens wird nachfolgend ein gläserner Destillierkolben aus der Wittenberger Alchemistenwerkstatt vorgestellt (Abb. 2-6). Der Destillierkolben aus Waldglas hat große Fehlstellen, insbesondere im Bodenbereich, welche zu einer Instabilität des Gefäßes führten.

Für die Ergänzung des Destillierkolbens wurde zunächst der Bodenbereich mit einem durch Hitze verbogenen Plexiglasstab verstärkt (Abb. 4) und mit Paraloid B 72 eingeklebt. Für

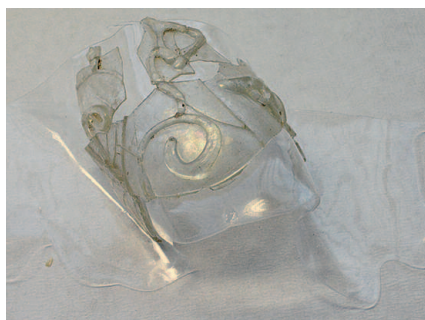
5
Destillierkolben, Bodenbereich mit
eingesetzten Platten



6
Destillierkolben, Bodenbereich mit
retuschierten Platten



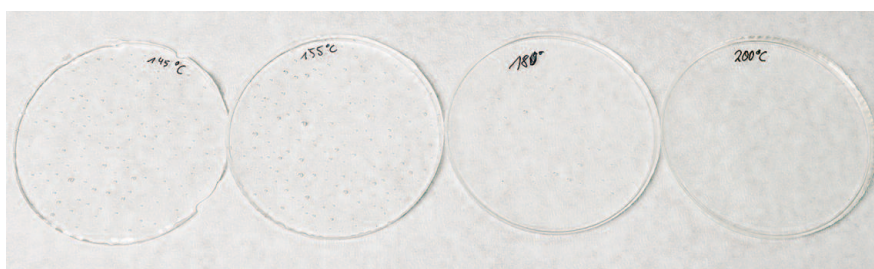
7
Schlangenfadenglasfragmente
aus der Römischen Kaiserzeit
mit eingelegter Folie



8
Schlangenfadenglasfragmente
mit zugeschnittener, hinterleg-
ter Folie



9
Testkörper, in Aluschälchen
geschmolzenes Granulat, bei
145 °C, 155 °C, 180 °C und
200 °C



die Ergänzungen wurden große Paraloid-Platten benötigt. Diese wurden aus Paraloid B 72 30%ig gelöst in Aceton, vermischt mit Pigmenten, hergestellt.⁵ Zunächst wurde die Lösung auf PE-Folie verteilt und kontrolliert, in geöffneten PE-Beuteln bei ca. 20 °C und 40 % rel. F., getrocknet. Die Trocknung dauerte je nach Materialstärke zwei bis vier Wochen. Anschließend ließen sich die Acrylharzplatten in den Bodenbereich einpassen. Da bei großen Ergänzungen die Platten Falten warfen, wurde die Ergänzung aus zwei Platten hergestellt. Diese konnten punktuell mit Cyanacrylat in die Fehlstelle eingeklebt werden, dies verhindert die Entstehung von Luftblasen in den Rändern der Ergänzung (Abb. 5). Auf der, die Fehlstelle umgebenden, Glasoberfläche des Destillierkolbens befinden sich Reste einer Lehmsschicht, die ursprünglich zur Hitzeisolierung des alchemistischen Gefäßes diente. Die große ergänzte Partie im Bodenbereich wurde passend zur Lehmsschicht retuschiert, um das Erscheinungsbild zu vereinheitlichen. Um die Oberfläche der Ergänzung nicht anzulösen, wurden die Pigmente⁶ in Klucel M in Wasser auf die Oberfläche aufgebracht (Abb. 6).

Eine weitere Verwendung der Acrylharzplatten zur Restaurierung von archäologischem Glas wurde an einem Schlangenfadenglas aus der späten Römischen Kaiserzeit mit sehr feinen Scherben und vielen kleinen Fehlstellen durchgeführt. Das Glas war auch nach der Klebung der Fragmente noch so instabil, dass es selbst einem vorsichtigen Handling nicht standhielt. Als stabilisierende Maßnahme wurde die ganzflächige Hinterklebung mit einer Folie aus Paraloid erprobt. Hierfür wurde eine sehr dünne (unter 0,5 mm Dicke) Schicht Paraloid B 72 (gelöst in Aceton) auf eine PE-Folie ausgegossen. Nach einigen Stunden, bzw. am nächsten Tag war eine dünne Acrylat-Folie entstanden, welche komplett hinter die Scherben gelegt werden konnte (Abb. 7). Da die hergestellte Folie zu diesem Zeitpunkt noch sehr flexibel war und auch noch etwas an den Scherben haftete, konnten die Scherben

passgenau hinterlegt werden. Mit Hilfe von etwas Wärme aus dem Heißluftföhn konnten die überstehenden Ränder mit der Schere abgeschnitten werden. Die Fehlstellen ließen sich auf diese Weise schließen und gleichzeitig verstärkte dies die feinen Scherben (Abb. 8).

Thermoplastisch verschmolzene Paraloid-Platten

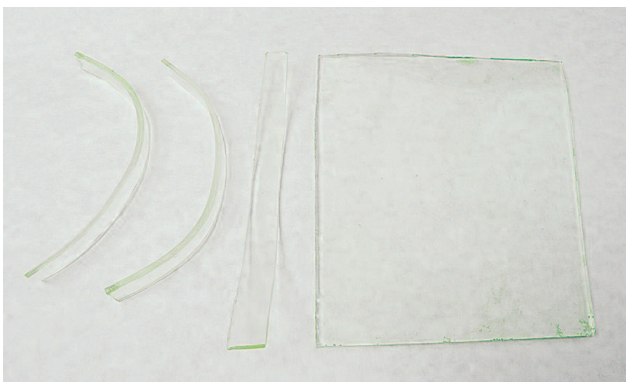
Da das in den Acrylharzplatten gebundene Lösungsmittel die Flexibilität bedingt, wurden Versuche durchgeführt, welche sich die Thermoplastizität von Paraloid zunutze machen. Hierzu wurde das Paraloid B 72-Granulat geschmolzen.⁷

Zur Herstellung von Probekörpern wurde Paraloid B 72-Granulat in Aluschalen im Ofen erhitzt. Die Temperatur wurde zur Findung der idealen Schmelztemperatur schrittweise angehoben, angefangen bei der im technischen Merkblatt angegebenen Fließtemperatur für Paraloid B 72 zwischen 140 °C und 150 °C. Bei 145 °C zeigte sich eine gewellte Oberfläche mit vielen Einschlüssen von Luftblasen. Bei 155 °C glättete sich die Oberfläche. Bei 180 °C waren nur noch wenige eingeschlossene Luftblasen vorhanden und bei 190 °C bis 200 °C erhielt man eine Platte komplett ohne Einschlüsse (Abb. 9). Die Dicke der hergestellten Probekörper betrug ca. 4 mm und entsprach somit der Dicke des Granulats. Mit zu Pulver zerkleinertem Granulat konnte aber auch eine Schichtdicke von 1 mm für die Ergänzungsplatten erreicht werden. Langsam, bei Zimmertemperatur ausgekühlt, entstand eine glasharte Masse. Durch die Härte der Platten kann diese Ergänzung den Glaskörper abstützen.

Die bei 200 °C geschmolzenen Probekörper wurden anschließend für Tests zur Weiterbearbeitung verwendet. Die hergestellten Platten ließen sich unproblematisch mit dem Heiß-



10
Silikonform mit Granulat
vor dem Schmelzen



11
Geschmolzene Platte, komplett
gefärbt durch Farbstoffüberzug,
links erwärmt in Streifen geschnit-
ten und durch Hitze verformt

luftföhn bearbeiten. Im erhitzten Zustand war es möglich, die angezeichneten Formen mit der Schere auszuschneiden. Außerdem konnten die Platten umgeformt, scharfe Kanten rund und Brüche wieder verschmolzen werden. Auf einen profilierten Körper gelegt, ließen sich die Acrylharzplatten ebenso im Ofen verformen. Um eine flexible und leicht biegsame Platte zu erhalten, genügte es, diese für kurze Zeit komplett in kochendes Wasser einzulegen.

Um eine große, gleichmäßige Paraloidplatte herzustellen, musste zunächst eine 10 x 20 cm große Glasplatte mit Silikon abgeformt werden. So entstand eine Art „Backblech“ für Paraloidplatten. Auf diese Silikonform wurde eine Schicht Granulat (je nach gewünschter Schichtdicke auch Pulver) aufgebracht und bei 190 °C etwa 1–3 Stunden im Ofen erhitzt (Abb. 10). Dabei konnte sich das honigzäh geschmolzene Paraloid gleichmäßig verteilen und verblieb bei gleichbleibender Hitze im Ofen, bis alle Luftblasen verschwunden waren. In noch leicht warmem Zustand konnte die Platte problemlos vom Untergrund abgezogen werden. War die Backform hingegen komplett ausgekühlt, haftete die Platte fest am Untergrund und zerbrach entweder beim (stärkeren) Abziehen oder beschädigte die Silikonform. Eine Ablösung der Platte konnte in dem Fall aber noch mit einem Pinsel mit Aceton (ergab Schlieren) oder Ethanol (wurde matt) realisiert werden.

Um eine farbige Platte zu erhalten, wurden zusätzliche Tests durchgeführt.

Bei 200 °C direkt in die zähflüssige Masse eingerührte Pigmente ließen sich schwer unterrühren und ergaben kein einheitliches Bild. In der Platte zeigten sie eine ungleichmäßige Verteilung mit Schlieren. Außerdem wurde die Platte opak. Nachträglich aufgebraute Pigmente ergaben ebenfalls kein befriedigendes Ergebnis.

12
Destillierhelm aus der Wittenberger Al-
chemistenwerkstatt nach der Klebung



13
Destillierhelm mit Ergänzung





14
Destillierhelm mit Fehlstelle im
Oberteil



15
Destillierhelm mit eingebrachter
Ergänzung

Pigmente in Aceton oder Ethanol, welche einfach auf die Oberfläche aufgetragen wurden, lösten die Oberfläche an und verbanden sich mit dieser. Jedoch waren Pinselstriche erkennbar und mehrmaliges Auftragen der Pigmentmischung führte zu einem unregelmäßigen Bild. Pigmente in Wasser ohne Bindemittel bildeten lediglich eine pudernde Schicht. Bei Paraloid als Malmittel ließen sich die Pigmente ebenfalls schlecht verteilen und fielen aus. Wurde aber ein gelöster Farbstoff⁹ verwendet, ergab sich durch Auftropfen eine sehr gleichmäßige Farbschicht. Mit letzterem ließen sich gute Ergebnisse erzielen. Durch Bedecken⁹ der Acrylatplatte mit dieser sehr stark mit Ethylalkohol (ca. 50:1) verdünnten Farbstoff-Paraloid-Stammlösung¹⁰ wurde die Plattenoberfläche leicht angelöst, wodurch sich nach dem Trocknen eine Art „Überfangglas“ bildete (Abb. 11). Der feste, aber spröde, farblose Untergrund wurde so mit einer elastischen, farbigen Schicht armiert. Das beste Ergebnis wurde mit einer beidseitig aufgetragenen Farbstoffschicht erzielt. Diese Platte konnte mit dem Heißluftföhn weiterverarbeitet werden.

Dieses Verfahren soll beispielhaft anhand der Ergänzung eines Destillierhelmes erläutert werden. Auch dieser stammt aus der Wittenberger Alchemistenwerkstatt. Bei dem Destillierhelm wurde der obere Bereich durch eine geschmolzene Acrylharzplatte geschlossen (Abb. 12–15). Zur Herstellung der Platte wurde das Paraloid B 72-Granulat in einem Trockenofen in einer Silikonform bei 200 °C für 3 Stunden geschmolzen. Die Oberfläche wurde mit einer grünlichen Farbstoff (Orasolblau/Sonnengelb)-Paraloid-Schicht überzogen,

die mit Ethanol¹¹ verdünnt worden war. Nach dem Zuschneiden der Ergänzung in erwärmtem Zustand wurde diese thermisch mit dem Heißluftföhn verformt und in die Fehlstelle punktuell mit Cyanacrylat eingeklebt. Da sich durch das direkte Verschmelzen der Pellets kein Lösungsmittel in den Paraloidplatten befand, waren diese Platten trotz ihrer großen Wandstärke sofort stabil. Da die Last durch die Ergänzung getragen und die Stabilität so gewährleistet wurde, konnten vorher eingebrachte Stützen entfernt werden. (Abb. 12 und 13)

Insgesamt kann festgestellt werden, dass bei Glasergänzungen nach der von Koob beschriebenen Methode, mit zunächst gelöstem Paraloid, bei kleineren Flächen gute Erfolge zu erzielen sind. Nachteile (dieser Methode) ergeben sich allerdings durch die lange Biegsamkeit der Ergänzungsplatten. Die Platten sind bei großen Ergänzungen instabil, verformen sich leicht bzw. sinken bei wärmerer Umgebungstemperatur zusammen und bilden sehr häufig Luftbläschen. Außerdem müssen die Platten langfristig vorbereitet werden.

Die Anwendung der neuen Methode des thermoplastischen Verschmelzens von Paraloid aus Granulat oder Pulver, je nach gewünschter Schichtdicke, hat demgegenüber viele Vorteile. Die Bearbeitung der thermoplastisch verschmolzenen Platten ist etwas schwieriger. Die Platten sind im kalten Zustand nicht flexibel und verhalten sich bei der anschließenden Verarbeitung sehr spröde, wenn sie nicht sorgfältig erhitzt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Platten

(genau deshalb) sofort nach dem Zusammenschmelzen verwendet werden können. Außerdem gibt die daraus hergestellte Ergänzung nach dem Einsetzen in das Original direkt Stabilität und verformt sich, auch bei einer erhöhten Umgebungstemperatur, nicht wieder. Die Anwendung dieser Praxis ist besonders bei dickwandigen Gläsern, welche Halt benötigen, zu empfehlen. Der Nachteil bei dickwandigen Ergänzungen nach der Methode von Koob war die lange Weichheit bzw. Flexibilität der Ergänzungen. Diesen Nachteil haben thermoplastisch verschmolzene 4 mm dicke Platten aus ungelöstem Paraloid-Granulat nicht.

Weiterführende Versuche mit thermoplastisch hergestellten Ergänzungsplatten unter Verwendung weiterer geeigneter Kunststoffe sowie anderer Paraloidsorten mit höherer Glasübergangstemperatur¹² oder Polyvinylbutyral könnte die Erfolge noch verbessern.

Diplom Restauratorin (FH) Vera Keil
Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt – Landesmuseum für Vorgeschichte
Richard-Wagner-Straße 9
06114 Halle (Saale)
VKeil@lda.stk.sachsen-anhalt.de

Anmerkungen

- 1 KEIL 2016
- 2 KOOB 2011
- 3 Ethyl-Methacrylat-Copolymer
- 4 LÖSCHBERGER 2014, PARMER 2014
- 5 Je nach benötigtem Farbton gemischt, gelöst in Ethanol und filtriert; Chromoxidgrün für einen grünen oder Permanentgrün für einen türkisen Farbton, jeweils gemischt mit verschiedenen Pigmenten wie z. B. Ocker, Umbra oder Terra di Siena aus dem Erdfarben-Set von Kremer-Pigmente
- 6 Rote, gelbe, orange und braune Eisenoxidpigmente, je nach benötigtem Farbton gemischt, für mehr Struktur teils gemischt mit Sand, in pastoser Konsistenz aufgetragen

- 7 Paraloid™ B 72 ist ein Acrylatpolymerisat. Die ersten Zeichen des Schmelzens werden bei 70–75 °C sichtbar. Ein wirkliches Fließen entsteht bei 145–150 °C Glasübergangstemperatur, Tg: 40 °C (Technisches Datenblatt auf: www.kremerpigmente.com).
- 8 Farbstoff: Orasolblau und Sonnengelb von Kremer Pigmente gelöst in Ethylalkohol
- 9 Auftropfen mit einer Pipette
- 10 Farbige Stammlösung, hergestellt aus 50-ml Paraloid B 72 10%ig in Aceton und einigen Tropfen Farbstoff gemischt in dem gewünschten Farbton.
- 11 Ethanol Verhältnis zu Farbstoff-Paraloid-Mischung 50:1
- 12 Höhere Glasübergangstemperaturen als Paraloid™ B 72 mit Tg 40 °C haben z. B. Paraloid™ B-48 N mit Tg 50 °C oder Paraloid™ B-44 mit Tg 60 °C.

Literatur

- KEIL 2016: Vera Keil, Zur Restaurierung der Wittenberger Alchemistenfunde. In: Harald Meller, Alfred Reichenberger und Christian-Heinrich Wunderlich, Alchemie und Wissenschaft des 16. Jahrhunderts. Fallstudien aus Wittenberg und vergleichbare Befunde. Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle, Bd. 15, Halle (Saale) 2016, S. 45–58
- KEIL 2018: Vera Keil, Restaurierung im Museum – Die Projekte – Eine Alchemistenwerkstatt aus Wittenberg. Online-Veröffentlichung: <https://www.landmuseum-vorgeschichte.de/restaurierung-im-museum/die-projekte/eine-alchemistenwerkstatt-aus-wittenberg.html>. Zuletzt aufgerufen am 12.11.2019
- KOOB 2011: Stephen P. Koob, Sarah Benrubi, N. Astrid R. van Griffen und Nathalie Hanna, An old material, a new technique: Casting Paraloid B 72 for filling losses in glass. In: CCI Symposium 2011, Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications, Ottawa 2011
- LÖSCHBERGER 2014: Zara Löschberger, Paraloid B 72-Platten als Ergänzungsmaterial. Callwey Blog 9.10.2014, <https://www.restauro.de/paraloid-b-72-platten-als-ergaenzungsmaterial/>, zuletzt aufgerufen am 12.11.2019
- PARMER 2014: Irene Parmer, Ergänzungsmaterial für Glas. Callwey Blog 30.10. 2014, <https://www.restauro.de/ergaenzungsmaterial-fuer-glas/>, zuletzt aufgerufen am 12.11.2019

Abbildungsnachweis

Abb. 1–15: Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Vera Keil