

# Über Doublierungsklebstoffe

Von Edgar Denninger, Stuttgart

## Die Begriffe Kleben und Klebstoffe

Im ersten Teil der folgenden Ausführungen soll der Versuch gemacht werden, in allgemein verständlicher Form grundlegende Begriffe, die mit dem Vorgang des Klebens und mit den Eigenschaften der Klebstoffe zusammenhängen, darzulegen. Dabei wird sich zeigen, daß die Klebstofffrage ein Hauptproblem der gesamten Malerei darstellt, denn von ihm aus müssen die Bindungsfragen der verschiedenen Maltechniken gesehen werden. So liegt z. B. der Bindung eines Pigmentes ein Klebevorgang zugrunde, bei dem Werkstoffe verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften so miteinander verbunden werden, daß sie bei normalen Umweltverhältnissen ihre Bindung aneinander beibehalten. Damit sind wir bereits bei dem Grundbegriff der Klebe- und Bindungsvorgänge angelangt, nämlich der

## Adhäsion.

Hierunter versteht man das Aneinanderhaften zweier verschiedener Stoffe, hervorgerufen durch Molekularkräfte, die bei enger Berührung der beiden Stoffe wirksam werden. Welcher Art sind nun die Molekularkräfte und unter welchen Bedingungen werden sie beim Klebevorgang wirksam? Es ist bezeichnend, daß die als charakteristische Klebstoffe bekannten chemischen Verbindungen aus sogenannten Makromolekülen aufgebaut sind, also Großmoleküle, die aus 1000 und mehr Atomen bestehen. Solche Makromoleküle wirken nach außen durch sogenannte Restvalenzen, das sind elektrische Teilmolekularkräfte, die sich nun mit ebensolchen an anderen Stoffen abzusättigen suchen. Der Absättigungsvorgang tritt dann ein, wenn die am Klebevorgang beteiligten Makromoleküle in feinverteilterm Zustand, wie er etwa in Lösungen ausgebildet wird, miteinander in Verbindung treten. So werden die meisten Klebemittel als mehr oder weniger dünnflüssiges „Sol“ in dünner Schicht aufgetragen (unter „Sol“ versteht man die Verteilung von Makromolekülen in Lösungsmitteln zu einer homogen erscheinenden Lösung), die dann nach dem Erhärten des gelösten Klebstoffes oder dem Verdunsten des Lösungsmittels einen elastischen Film (ein „Gel“) bildet, der die verklebten Gegenstände auf Grund der Adhäsionskräfte miteinander verbindet.

Bei großmolekularen Stoffen treten besonders im „Sol“-Zustand noch weitere Molekularkräfte auf, die zur Adhäsion beitragen, von denen hier die sogen. van der Waal'schen Kräfte und die Dipolkräfte erwähnt seien. Von ihnen sind besonders die letzteren wirksam, da sie bei Großmolekülen in starkem Maße vorhanden sein können. Es sind elektrische Restladungen, die sich aus dem komplizierten, meist asymmetrischen Bau, insbesondere organischer Moleküle, ergeben und die beim Klebevorgang zur Absättigung kommen. Sie halten aber andererseits auch Wasser- und Gasmoleküle fest und verhindern dadurch eine Verbindung mit den Restmolekularkräften des anderen Klebpartners. Hierauf soll bei der Besprechung des Vakuumheiztischverfahrens näher eingegangen werden.

Aus diesen Andeutungen dürfte deutlich geworden sein, daß der Klebevorgang sehr kompliziert ist, so daß es verständlich ist, wenn dieser für die Praxis so eminent wichtige Vorgang, trotz vieler Bemühungen, die seit langem auf ihn verwandt worden sind, erst zu einem Teil aufgeklärt werden konnte.

## Natürliche Doublierungsklebstoffe

Es sollen nunmehr einige als Doublierungsklebstoffe verwendete natürliche Werkstoffe besprochen werden, um die in den vorangegangenen Zeilen allgemeinen Erkenntnisse über den Klebevorgang und die Klebstoffe auf den Einzelfall anzuwenden. Dabei soll davon abgesehen werden, neue Rezepte, die ja für die verschiedensten Fälle bekannt sind, zu geben, vielmehr soll versucht werden verständlich zu machen, wie und warum gerade solche Rezepte zur Doublierung von Leinwandbildern entwickelt worden sind.

## Bienenwachs

Bekanntlich wird Bienenwachs seit dem Altertum sowohl als Klebstoff als auch zur Konservierung von Kunstwerken und nicht zuletzt als Bindemittel, z. B. in der sog. Enkaustikmalerei, verwendet. Es gehört zu den beständigsten organischen Werkstoffen, die wir kennen, und wenn es heute auch möglich geworden ist, ähnliche wachsartige Werkstoffe synthetisch herzustellen, die eine oder mehrere Eigenschaften des Bienenwachses in ausgeprägter Weise besitzen, so ist doch Bienenwachs in seiner vielfachen Verwendbarkeit noch nicht übertroffen worden. Zu Doublierungszwecken eignet es sich dank seiner Klebekraft, seiner Beständigkeit und seiner leichten Wiederlöslichkeit insbesondere als Partner von Klebe-

harzen in hervorragender Weise, so daß es fast in jedem Rezept enthalten ist. Im Handel gibt es ein gelbes (Cera flava) und ein weißes Bienenwachs (Cera alba), von denen das erstere für Doublierungszwecke geeignet ist. Der Schmelzbereich des Bienenwachses liegt bei 64—66° C. Bienenwachs ist ein aus höhermolekularen organischen Säuren, Estern und Alkoholen bestehender Werkstoff, der seine Adhäsionskraft den in diesen Verbindungen vorhandenen Restmolekularkräften (Dipol-Kräfte) verdankt.

Hier sei eine vielfach vertretene irrtümliche Meinung berichtigt, daß nämlich der Gehalt eines Werkstoffes an organischen Säuren schädlich auf Pigmente, Bildträger oder Grundierung wirken könne. Eine solche Wirkung haben nur Säuren, die in wässriger Lösung größere Mengen von Wasserstoffionen (elektrisch positiv geladene Wasserstoffatome) abspalten. Außer einigen wenigen niedermolekularen organischen Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, spalten die organischen Säuren fast keine Wasserstoffionen ab, so daß von ihnen eine schädigende Wirkung nicht ausgehen kann. Die Messung des Säuregrades erfolgt auf elektrometrischem Wege als Wasserstoffionenkonzentration, abgekürzt pH-Wert. Die Säureskala von pH 0 (entspricht einer 3,6% Salzsäurelösung) über pH 1 bis pH 6 (letzterer entspricht einer 0.0004% Salzsäurelösung) und schließlich zu pH 7, dem Neutralpunkt (reinstes destilliertes Wasser), gibt den Säuregrad einer wässrigen Lösung an.

Wachse sind nun in Wasser praktisch unlöslich, dennoch lassen sich in einer wässrigen Dispersion unter bestimmten Versuchsbedingungen auch von diesen Stoffen Wasserstoffionen nachweisen, die wir bei den hier besprochenen Doublierungsklebstoffen gemessen haben. So fanden wir bei gelbem Bienenwachs den pH-Wert 6.00, bei gebleichtem Bienenwachs den pH-Wert 5.88. Derartig geringe Säuregrade, die außerdem nur bei Anwesenheit von Wasser auftreten, können in Bildern oder Skulpturen keinen Schaden anrichten. Erst etwa unterhalb des pH-Wertes 5 ist mit einer Beeinflussung von Pigmenten in der Grundierschicht bzw. vom Bildträger zu rechnen und dann auch nur, das sei wiederholt, bei Gegenwart von Wasser, das allerdings auch bereits in hauchdünn adsorbierter Schicht die sauren Stoffe zur Reaktion bringt.

## Kolophonium

Als Rückstand bei der Terpentinöldestillation bleibt eine gelbe bis braungelbe Harzmasse zurück, die bis zu 90% aus einer organischen Säure, der Abietinsäure, die in mehreren chemischen Molekularformen vorliegt, besteht. Auch Abietinsäure ist eine sehr schwache Säure, für die das gleiche gilt, was bereits beim Bienenwachs ausgeführt worden ist. Die Messung des pH-Wertes ergab für hellgelbes Kolophonium pH 6.30, für dunkelgelbes pH 6.00. Bei stärkerem Erhitzen, etwa 150—200°, tritt Zersetzung ein, bei der u. a. auch Essigsäure, das sogenannte „Sauerwasser“ entsteht, die von dem Harz absorbiert wird und bei Gegenwart von Wasser zu einer stark sauren Reaktion des Kolophoniums führen kann. Die verschiedenen Formen der Abietinsäure machen außer Dipolkräften auch Restvalenzen frei, deren Absättigung die Klebekraft des Kolophoniums bedingt. Wie Bienenwachs bleibt auch Kolophonium in organischen Lösemitteln selbst nach wiederholtem Schmelzen löslich. Seine Beständigkeit ist ebenso groß wie die des Bienenwachses. Schmelzbereich zwischen 70—130° je nach Herkunft des Ausgangsstoffes und der Art des Destillationsvorganges.

## Venetianer Terpentin

Der Balsam der Lärche (*Larix decidua*) kommt aus der Steiermark, Tirol und Südtirol und wurde früher über Venedig gehandelt, daher seine Bezeichnung. In der hochkonsistenten klaren Flüssigkeit liegen bis zu 70% Larizinolsäure vor, auch eine hochmolekulare organische Säure. Als pH-Wert wurde bei Venetianer Terpentin pH 6.00 gemessen. Venetianer Terpentin hat stark klebende Eigenschaften, die besonders durch das Vorliegen einer Lösung von organischen Säuren in Terpeninöl, da er zu 20% enthält, bedingt sind. Beim Abdunsten des letzteren bleibt ein sprödes Harz zurück, ähnlich dem des Kolophoniums. In der Doubliermasse wirkt Venetianer Terpentin u. a. als Lösungsmittel der übrigen Harze und Wachse und trägt damit zur Homogenisierung des Gemisches bei gleichzeitiger Förderung der Klebekraft bei. Er wird daher in fast alle Wachs-Harz-Klebmassen eingearbeitet.

## Carnauba-Wachs,

ein besonders in Amerika in großem Umfange für die verschiedensten Zwecke verwendetes Pflanzenwachs, wird aus den Blättern der brasilianischen Carnaubapalme gewonnen.

Sein Schmelzbereich liegt bei 80 — 90°, so daß es technologisch als sogenanntes Hartwachs bezeichnet wird. Durch Zufügen zur Doublierungsmasse kann der Schmelzbereich derselben um mehrere Grade erhöht werden. Chemisch ist es analog dem Bienenwachs aufgebaut, so daß es in seinen Eigenschaften weitgehend denen des Bienenwachses entspricht. Sein pH-Wert wurde bei der normalen gelblichgrauen Qualität mit pH 5.92 bei der gebleichten, gelblichbraunen Qualität mit pH 5.12 bestimmt. Somit liegen auch diese Werte nahe bei denen des Bienenwachses.

Damit wären die hauptsächlichsten natürlichen Wachse und Harze der Wachs-Harz-Doubliermethode erwähnt<sup>1</sup>. Die in einigen Rezepten empfohlene Beimengung von Leinölfirnis kann vom chemischen Standpunkt aus nicht empfohlen werden, da durch den beim Leinöl entstehenden oxydativen Abbau eine Auflockerung des Klebegemisches stattfindet, welche zur Ablösung der Doublierungsleinwand führen kann.

#### Kleister-Emulsionsmethode

Dieser Vorgang ist auch bei den anderen, vielfach besonders für große Formate angewendeten Doublierungsmethoden, nämlich der Kleister-Emulsionsmethode möglich.

Hier dient als Klebemittel im wesentlichen ein Mehl- oder Stärkekleister, dem oft in geringen Mengen tierischer Leim zugegeben wird; außerdem werden meistens einige Prozente Leinölfirnis einemulgiert. Bei dieser Methode, gegen die von Praktikern mit Recht schwerwiegende Bedenken erhoben werden<sup>2</sup>, tritt ein Durchtränken der Leinwand, der Grundierung und oftmals auch der Bildschicht mit einem dem Leinwandbild fremden und schädlichen Werkstoff auf, nämlich dem Wasser der Emulsion. Die durch das Wasser hervorgerufenen Änderungen bedingen eine Auflockerung des gesamten Bildaufbaues, der nach dem Abdunsten des Wassers zu einer Verminderung der Adhäsion aller Bildteile führt. Zudem ist die Klebekraft des Stärkekleisters wesentlich geringer als die eines Wachs-Harzgemisches und wird auch durch Zugabe von Leim nicht merklich erhöht. Der gegebenenfalls mitverwendete Leinölfirnis hat dieselbe zersetzende Wirkung wie in der Wachs-Harz-Doublierungsmasse.

Ein weiterer Nachteil der Kleister-Doublierung ist die Irreversibilität des Stärkekleisters. Bei einer etwa notwendig werdenden Wiederabnahme der Doublierungsleinwand muß diese mechanisch entfernt werden, eine Methode, die mit der größten Gefahr für das Bild verbunden ist. Um den Säuregrad von Stärkekleister und tierischem Leim festzustellen, wurden die pH-Werte gemessen von:

|                      |         |
|----------------------|---------|
| Weizenstärkekleister | pH 5.35 |
| Roggenmehlkleister   | pH 5.11 |
| Totin-Hasenleim      | pH 5.22 |

Die Werte liegen etwas mehr im sauren Gebiet als die der Harze und Wachse, ohne jedoch die obengenannte unterste Grenze von pH 5.00 zu unterschreiten.

#### Synthetische Doublierungsklebstoffe

In den letzten Jahren sind verschiedentlich Versuche gemacht worden, synthetische Harze und Wachse sowie Kunstharzdispersionen als Doublierungsklebstoffe zu verwenden.

Von den Kunstharzen ist hier in erster Linie das Polycyclohexanonharz (AW2 Harz der BASF) zu erwähnen. Bereits seinem chemischen Aufbau nach liegt hier ein neutrales, sehr beständiges Kunstharz vor, das mit Erfolg anstelle von Kolophonium verwendet werden kann, soweit nicht sein wesentlich höherer Preis im Wege steht. Der pH-Wert einer wässrigen Anreibung wurde zu pH 6.11 gefunden. Er liegt damit auf gleicher Höhe mit dem von Batavia Dammar mit 6.10.

An synthetischen Kunstwachsen bieten sich z. B. die verschiedenen

Wachse der Farbwerke Hoechst AG an, wie Hoechst Wachs LP mit dem pH-Wert 5.52 in wässriger Anreibung. Der pH-Wert eines ähnlichen Kunstwachses der BASF, nämlich BASF Wachs ES liegt bei 5.60.

Unter Verwendung dieser Kunstharze und Kunstwachse ist es möglich, hochwertige und für den jeweiligen Zweck abgestimmte Doublierungsmassen zu entwickeln, mit denen vor allem in Sonderfällen ein Optimum an Klebekraft erreicht werden kann. Dagegen sind die vielfach verwendeten Kunstharzdispersions-Klebstoffe auf der Basis von Polyvinylacetat (Mowilith, Caparol) für wertvolle Bilder abzulehnen. Sie haben mit den Kleisterdoublierungsmassen gemein, daß sie als wässrige Dispersionen, wie oben dargestellt, den gesamten Bildaufbau durch Quellung stören und außerdem bleiben sie, einmal fest geworden, irreversibel. Diese Eigenschaft ist hier besonders unerwünscht, zumal diese Stoffe eine hohe Adhäsion zeigen. Die mechanische Wiederentfernung ist mit größter Gefahr für das doublierte Bild

verbunden. Hinzu kommt eine weitere Gefahrenquelle für das Bild, die in einer Abspaltung von Essigsäure besteht, welche sich durch Zersetzung des Polyvinylacetats bildet. Dieser Vorgang setzt bereits bei normaler Luftfeuchtigkeit ein, so daß die freierwerdende Essigsäure Gewebe, Grundierung und Malschicht schädigen kann.

Ein Mowilith Präparat aus dem Jahre 1952 zeigte einen pH-Wert von 2.15. In neuerer Zeit werden Mowilith-Dispersionen durch Konfektionierung stabilisiert. So ergab ein auf Mowilith-Basis konfektioniertes Caparol F von 1961 einen pH-Wert von 5.10 und ein 1964 bezogenes Caparol einen pH-Wert von 7.90. Wie lange die Neutralisierung derartiger Präparate anhält, werden spätere Messungen zeigen. Grundsätzlich dürfte sich damit jedoch an den oben vorgebrachten Bedenken nichts ändern.

#### Die Vakuum-Heiztisch-Methode<sup>3</sup>

Zum Abschluß dieser kurzen Studie über Doublierungsklebstoffe sollen einige wesentliche Eigenarten der Vakuum-Heiztisch-Methode behandelt werden, welche die Vorteile dieser Arbeitsweise kennzeichnen. Der Ablauf dieser Doublierungsmethode wird als bekannt vorausgesetzt, wobei betont sei, daß auf diese Weise nur Harz-Wachsdoublierungen durchgeführt werden können. Wie bereits Seite 70 angedeutet, ist es für ein Wirksamwerden der Restmolekularkräfte notwendig, daß die an beiden Klebpartnern anhaftenden Gas- (hier also die Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle der Luft) und Wassermoleküle entfernt werden. Das aber geschieht weitgehend durch das angesetzte Vakuum, und zwar in weitestgehendem Umfang als etwa durch das Austreiben unter dem Druck eines heißen Bügeleisens. Dieses muß ja ebenfalls, außer dem Schmelzen der Harz-Wachsmischung auch die absorbierte Gas-Wasserschicht vertreiben, um ein Haften der Klebpartner zu erreichen.

Die völlig gleichmäßige Erwärmung des Heiztisches gewährleistet nicht nur eine genaue Einhaltung der Schmelztemperatur von etwa 60°, sondern auch eine bei dieser Temperatur und gleichzeitigem hohem Vakuum praktisch vollkommen gas- und wasserfrei gemachte Oberfläche beider Klebpartner. So wird ein optimaler Klebeeffekt erreicht.

Hinzu kommt, daß der gleichmäßig wirkende Atmosphärendruck keinerlei Abplattungen an pastos gemalten Stellen des Bildes erzeugt. Schließlich sei erwähnt, daß bei der Intensität, mit der im Vakuum das Doublierungsgemisch in die Leinwandstruktur eindringt, ein Wachsharzgemisch mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt (ca. 50° C) Verwendung finden kann. Es wäre lohnend, hierüber systematisch Versuche zu unternehmen. Bei den normalen Temperaturbedingungen in Museen ist bei der Verwendung solcher niedrigschmelzender Doublierungsgemische nicht mit einem schädigenden Weichwerden oder Ablösen der Doublierungsleinwand zu rechnen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte dürfte die Wachs-Harz-Doublierung, ausgeführt mit dem Vakuum-Heiztisch, die zur Zeit beste Methode sein, um Leinwandbilder in ihrem originalen Bildaufbau und damit in ihrem Wert auf die Dauer zu erhalten.

Zur Übersicht seien hier nochmals die erhaltenen pH-Werte zusammengestellt:

|                                           | pH   |
|-------------------------------------------|------|
| Gelbes Bienenwachs                        | 6.00 |
| Gebleichtes Bienenwachs                   | 5.88 |
| Hellgelbes Kolophonium                    | 6.30 |
| Dunkelgelbes Kolophonium                  | 6.00 |
| Venetianer Terpentin                      | 6.00 |
| Gelblichgraues Carnaubawachs              | 5.92 |
| Gebleichtes gelblichbraunes Carnaubawachs | 5.12 |
| Weizenstärkekleister                      | 5.35 |
| Roggenmehlkleister                        | 5.11 |
| Totin-Hasenleim                           | 5.22 |
| AW 2-Harz                                 | 6.11 |
| Batavia Dammar                            | 6.10 |
| Hoechst Wachs L. P.                       | 5.52 |
| BASF Wachs ES                             | 5.60 |
| Mowilith Dispersion v. 1952               | 2.15 |
| Caparol/F Dispersion v. 1961              | 5.10 |
| Caparol v. 1964                           | 7.90 |

Die Versuche wurden von Fräulein H. Härlin durchgeführt.

#### Literatur:

- S. Rees Jones and P. F. J. M. Hermesdorf  
The Adhesive Strength of Whiting-wax-resin Cements  
Conservation, IV (1959) S. 5.
- E. Willemsen — W. Glaise. Doublierung der Leinwandbilder.  
Jahrbuch der Rheinischen Denkmalpflege XXIV (1962) S. 263.
- R. E. Straub und S. Rees Jones  
Marouflage, Relining and the Treatment of Cupping with Atmospheric Pressure.  
Conservation, II (1955) S. 53.