Fachhochschule Hildesheim/Holzminden
Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst

Latex in der Kunst des XX. Jahrhunderts

Teil I
Geschichte, Materialkunde, Alterungs- und Konservierungsproblematik am Beispiel einiger ausgewählter Kunstwerke

Teil II
Überlegungen zur Restaurierbarkeit von Kunstwerken aus Latex

Facharbeiten zur Diplomprüfung
Im Studienfach 'Konservatorische Verfahren' und 'Restauratorische Techniken'
Dozentin: Prof.J. Lehmann

Andreas Buder
Oberstrasse 9
30167 Hannover
Tel. 0511-1613382
buder.a@metronet.de

Martin Langer
Gartenstrasse 8
65510 Idstein
Tel. 06126-3663

Studiengang Restaurierung
Studienrichtung Holzobjekte mit gefasster Oberfläche

© 1998 A.Buder und M. Langer

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation ... 1

2. Die Begriffe Latex, Kautschuk, Gummi und Elastomer ... 2
2.1. Literatur ... 3

3. Kulturhistorischer Überblick ... 4
3.1. Zur Geschichte des Naturkautschuks ... 4
3.2. Die Entwicklung der Kautschuk-Chemikalien und Methoden der Latex- bzw. Kautschukverarbeitung ... 8
3.3. Literatur ... 12

4. Verwendung in der zeitgenössischen Kunst ... 14
4.1. Heidi Bucher ... 16
4.2. Eva Hesse ... 21
4.3. Literatur ... 24

5. Allgemeine Materialmerkmale und Eigenschaften ... 26
5.1. Makromolekulare Stoffe ... 26
5.2. Plastomere, Elastomere und thermoplastische Elastomere ... 26
5.3. Gesättigte und ungesättigte Elastomere ... 27
5.4. Naturkautschuk ... 28
5.5. Vulkanisation und Vernetzung ... 29
5.6. Literatur ... 32

6. Latex ... 33
6.1. Naturlatex, seine Weiterverarbeitung und Zusatzstoffe ... 33
6.2. Produktionsverfahren ... 37
6.3. Syntheselatices ... 38
6.4. Zusammenfassung ... 39
6.5. Literatur ... 39

7. Schadensphänomene ... 40
7.1. Verfärben/Verbräunen von Latexobjekten ... 40
7.2. Erweichen und Verhärten ... 42
7.3. Verformen ... 44
7.4. Zusammenfassung ... 45
7.5. Literatur ... 46

8. Einwirkung verschiedener Medien ... 47
8.1. Grundsätzliches ... 47
8.2. Einwirkung von öl- oder fettartigen Medien ... 48
8.3. Einwirkung von organischen Lösungsmitteln ... 49
8.4. Einwirkung von Wasser und wässrigen Lösungen ... 49

© 1998 A.Buder und M. Langer

8.5. Einwirkung von Säuren und Laugen ... 50
8.6. Einwirkung von Gasen und Dämpfen ... 50
8.7. Elastomere in Kontakt mit Metallen ... 53
8.8. Biologische Schädigung durch Mikroorganismen ... 54
8.9. Zusammenfassung ... 54
8.10. Literatur ... 54

9. Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden ... 55
9.1. Einleitung ... 55
9.2. Probenentnahme und Extraktion ... 55
9.3. Infrarot-Spektroskopie (Fourier Transform-IR) ... 56
9.4. Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) ... 63
9.5. Dünnschicht-Chromatographie (DC) ... 65
9.6. Licht- und Elektronenmikroskopische Untersuchungen
Untersuchung im sichtbaren Hell- und Dunkelfeld (VIS) ... 66
9.7. Untersuchung im Polarisierten Licht (PLM) ... 67
9.8. Untersuchung im sichtbaren ultravioletten Licht (VIS-UV) ... 70
9.9. Rasterelektronenmikroskopie (REM) ... 71
9.10. Zusammenfassung ... 73
9.11. Literatur ... 76

10. Anhang ... 77
10.1. Gesamtliteraturverzeichnis ... 77
10.2. Fachlexikon ... 82
10.3. Übersetzung von J. Loadmans
'Rubber: Its History, Composition and Prospects for Conservation' ... 86

© 1998 A. Buder und M. Langer

1. Einleitung

Latex – einerseits so präsent, andererseits so unbekannt! In den 60er und 70er Jahren fand manch Künstler/in darin ein neues Ausdrucksmittel und manch Restaurator in den 80er/90er Jahren ein neues Aufgabengebiet.
Die lange Geschichte dieses, ursprünglich aus Lateinamerika stammenden Materials, bietet unendlich viele Möglichkeiten der kulturhistorischen Betrachtung, entsprechend schwierig ist es gewesen einen knappen Abriss zu formulieren.
J. Loadman gibt eine erste, für uns relevante Einführung zu diesem Thema, S.L. Maltby, D.W. Grattan und J. Jentzsch sind aus der Fülle der Literatur ebenfalls hervorzuheben.
Bei der Annäherung zu diesem Thema mussten wir aber feststellen, dass im Bezug auf Kunstobjekte hier grosse Lücken bestehen.
Unser Ziel war es, mit dieser Arbeit ein Verbindungsglied zu der bestehenden Literatur zu schaffen.
So ist zu Beginn dieser Arbeit eine kurze Terminologie und ein kulturhistorischer Überblick vorangestellt, welche zum besseren Verständnis beitragen sollen.
Zum Schwerpunkt dieser Arbeit, den naturwissenschaftlichen Untersuchungen von Latexobjekten, fand sich ebenfalls wertvolle Literatur. Zu nennen ist hier vor allem L. Vogel und D. Gross, die mit ihrer publizierten Reihe eine wichtige Basis schafften.
Mit vielen Fragen haben wir diese Arbeit begonnen, viele konnten beantwortet werden aber viele neue Fragen sind aufgetreten, so dass dieses Thema noch lange nicht erschöpfend behandelt ist.
An dieser Stelle sei allen gedankt, die uns bei dieser Arbeit zur Seite gestanden haben, zum Beispiel jenen Museen, Sammlern und Institutionen die uns freundlicherweise Objekte zur Verfügung gestellt haben.
Insbesondere sei weiterhin Herrn Prof.Dr. L. Gros von der 'Europa-Schule Fresenius, J. Loadman dem Leiter der Abteilung 'Materialanalyse' des Tun Abdul Razak Research Centre, Frau Dr. L. Vogel vom BAM-Berlin, Frau Dipl.chem. M. Schulz und Herrn Prof.Dr. H. Schulz von der FH Hildesheim/Holzminden und Dr.phil.nat. S. Wülfert vom Schweizerischen Institut für Kunstwissenschaften gedankt.
Für die Ermöglichung dieser Arbeit und für ihre Geduld danken wir Frau Prof. J. Lehmann von der FH Hildesheim/Holzminden.

Hildesheim, den 08.05.1998

© 1998 A. Buder und M. Langer

2. Die Begriffe Latex, Kautschuk, Gummi und Elastomer

Bei den Recherchen zu dieser Arbeit wurde die Notwendigkeit einer vorangestellten terminologischen Betrachtung schon frühzeitig deutlich. Immer wieder tauchten bezüglich der Anwendung der Begriffe Latex und Kautschuk Widersprüche auf, sowohl in der Literatur, wie auch in zahlreichen, von uns geführten Gesprächen. Beim Versuch der klaren Abgrenzung sorgt u.a., zumindestens was die natürlichen Ausgangsstoffe anbelangt, deren chemische Übereinstimmung für Verwirrung, da es sich hier wie dort um natürliches cis-1,4-Polyisopren handelt. Gravierende Unterschiede tauchen jedoch nach der Gewinnung, bei der Weiterverarbeitung auf, was letztendlich die Zusammensetzung der späteren Erzeugnisse beeinflusst. Kautschuk fungiert dabei sicherlich auch als eine Art Überbegriff, während Latex alleine für die disperse Phase bezeichnend ist. Die Differenzierung zwischen Latex und Kautschuk, nicht zuletzt in Hinblick auf die Titel der Konservierungs- und Restaurierungsfacharbeit, basiert vorrangig darauf, aus welchem Ausgangsmaterial die hier genannten Künstler/innen ihre Objekte ursprünglich geschaffen haben. Nachfolgend soll versucht werden die Begriffe gegeneinander abzugrenzen, eine Grundvoraussetzung für das Lesen dieser Arbeit.

Oft wird Kautschuk fälschlich als Gummi bezeichnet, was nicht zuletzt von dem englischen Begriff 'rubber'[1] herrührt und hierzulande übernommen worden ist. Kautschuk steht im deutschsprachigen Raum sowohl für natürliche, wie auch für synthetische Rohstoffe, die zur Herstellung von Gummigegenständen dienen. Unter Kautschuk versteht man alle unvernetzten Hochpolymere, natürliche und synthetische, die nach der Vernetzung (Vulkanisation) gummielastische Werkstoffe, sogenannte Elastomere ergeben. Beide Begriffe, Gummi und Elastomere, sind inhaltsgleich und bezeichnen somit vernetzten natürlichen und synthetischen Kautschuk. Die Begriffe werden nach der DIN 53501 wie folgt definiert:
"Kautschuk ist ein unvernetztes, aber vernetzbares (vulkanisierbares) Polymer mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und in gewissen Grenzen anschliessender Temperaturbereiche. Bei höherer Temperatur und/ oder dem Einfluss deformierender Kräfte zeigt Kautschuk zunehmend viskoses Fliessen, so dass er unter geeigneten Bedingungen formgebend verarbeitet werden kann. Kautschuk ist ein Ausgangsprodukt bei der Herstellung von Elastomeren (Gummi)."
Kautschuklatex oder einfach Latex[2] ist eine kolloidale[3] Dispersion[4] von Kautschuk (cis-1,4-Polyisopren) in Wasser. Elastomere sind bis zu ihrer Zersetzungstemperatur vernetzte (vulkanisierte) Polymerwerkstoffe, die bei niedrigen Temperaturen glasartig hart sind und selbst bei hohen Temperaturen nicht viskos fliessen. [Nagdi 1981]
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass wenngleich Polyisopren der gemeinsame Grundbaustein sowohl von Latex, als auch von dem daraus abstammenden Festkautschuk ist, die wässrige Phase des Latex bezeichnend ist, aus der die Objekte schliesslich hergestellt wurden.

© 1995 A. Bucher und M. Langer

Anmerkungen

[1] 'rubber' 1) tough elastic substance made from the milky liquid that flows from certain trees when the bark is cut, used for making tyres, tennis balls etc., 2) piece of rubber-material for rubbing out pencil marks [Hornsby 1974]

[2] Latex [griech.-lat. 'Flüssigkeit'], die durch Pflanzenproteine stabilisierte, wässrige Emulsion (von 0,5 bis 1,0µm grossen Kautschukteilchen in Wasser) der Kautschukbäume.... Als synthetischen Latex bezeichnet man ein feindisperses System aus Wasser und Vinylpolymerisaten. Verwendung u.a. als Bindemittel in den umgangssprachlich als Latexfarben bezeichneten Dispersionsfarben. [Brockhaus 1992]

[3] kolloidal: kolla [griech.], Leim; -oides [griech.], ähnlich, -artig

[4] Dispersion: dispergere [lat.], zerstreuen, verteilen; feinteiliges Stoffgemisch flüssig/flüssig oder fest/flüssig [B. Gnauck/P. Fründt 1991]; Gemenge, bei denen eine Phase in der anderen Phase mehr oder weniger fein verteilt ist, werden als disperse Systeme bezeichnet. Dabei wird zwischen Dispersionsmittel (Verteilungsmittel) und disperser Phase (verteiltem Stoff) unterschieden. [Schröter/Lautenschläger/Bibrack 1992]

2.1. Literatur

Brockhaus AG	'Meyers grosses Taschenlexikon', © Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim 1992
Gnauck/ Fründt 1991	B. Gnauck/P. Fründt, 'Einstieg in die Kunststoffchemie', 3. Aufl. © Carl Hanser Verlag München Wien 1991, S. 26
Hornsby 1974	A.S. Hornsby, 'Oxford Advanced Learners Dictionary of Current English', © Oxford University Press 1974
Nadgi 1981	Dr. phil. K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender', Vogel Verlag, Würzburg 1981
Schröter/ Lautenschläger/ Bibrack 1992	Dr. paed. habil. Karl-Heinz Lautenschläger, Werner Schröter, Ing. Hildegard Bibrack, 'Chemie - Fakten und Gesetze', © Fachbuchverlag GmbH Leipzig 1992

© 1998 A. Buder und M. Langer

3. Kulturhistorischer Überblick

3.1. Zur Geschichte des Naturkautschuk

Eine erste kurze Einführung zu diesem Thema gibt Joachim Jentzsch in 'Gummi - elastische Materialien aus Natur- und Synthesekautschuk'[5], Sharon D. Blank[6] in 'Rubber in Museums' und Loadman[7] in 'The Exploitation of Natural Rubber'

Am 26. August 1783 wurden die Einwohner von Paris Zeugen eines spektakulären Ereignisses. Der Start des ersten Wasserstoffballons, der von dem Physikprofessor Jacques Alexandre Cesar Charles konstruiert wurde, versetzte mehr als 50.000 Menschen in erstaunen. Ermöglicht wurde diese technische Leistung durch eine milchige Flüssigkeit, mit der die Ballonhülle rundherum beschichtet wurde.

Dieser dünnflüssige Saft, der einer Baumart mit dem einheimischen Namen 'cahuchu' (caa...Holz, ochu...tränen, also weinender Baum) entstammt ist nichts anderes als Kautschuk- oder Latexmilch. [Heinisch 1977]

Erst Mitte des 18. Jahrhunderts lernten die Europäer bei der Eroberung Mittelamerikas den Kautschuk[8] kennen und seither ranken sich bis heute abenteuerliche Geschichten um jenes Naturprodukt, dem Latex[9].

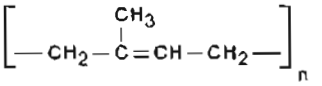
Es wird berichtet, dass die spanischen Konquistadoren ihn als hüpfenden Ball bei den Einwohnern Haitis oder als klebrige schützende Schicht auf Kleidungsstücken der Amazonas-Indianer begegneten.

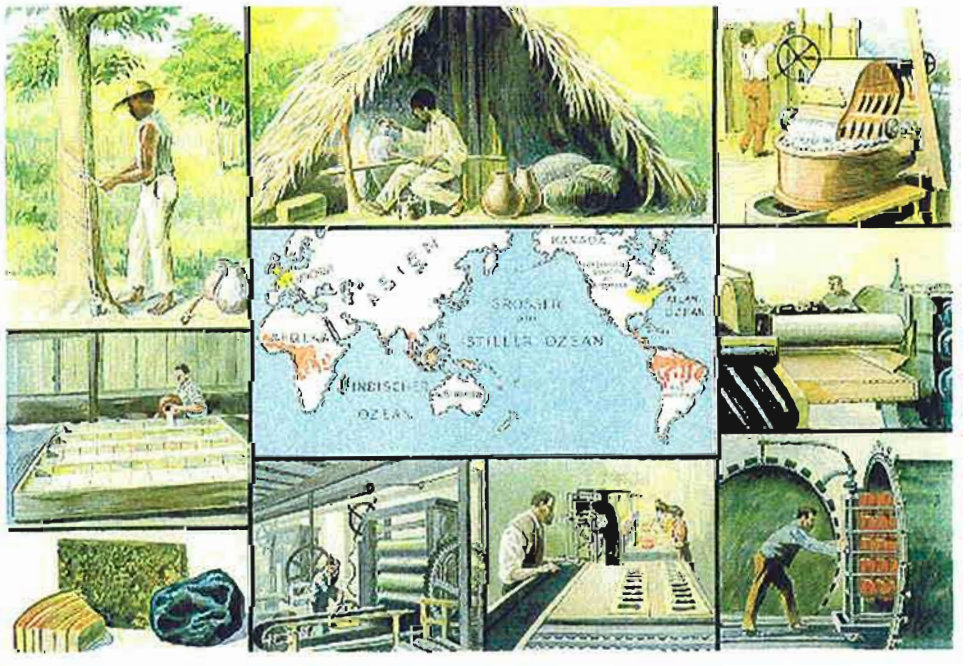
Der französische Gelehrte Charles Marie de la Condamine (1707-1774) schickte 1736, von einer Expedition in Äquatorialamerika aus, erstmals Kautschukproben an die französische Akademie der Wissenschaften. In seiner 1745 erschienenen Veröffentlichung "Relation Abrégéé d'un Voyage fait dans l'Interieur de l'Amérique Méridionale" widmet er einen Absatz dem 'Caoutchouc', von dessen Bezeichnung sich vermutlich der deutsche Terminus Kautschuk abwandelt.

Chemisch gesehen ist Kautschuk ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der im Milchsaft von etwa 500 Pflanzenarten enthalten ist. Es handelt sich um ein cis-1,4-Polyisopren mit der Bruttoformel $(C_5H_8)_n$.

Englisch: rubber
Französisch: caoutchouc, gomme
Spanisch: cautcho, goma
Italienisch: gomma, caucciо
Portugiesisch: caucho, boracha
Malayisch: karet, getah rambong

Charles Marie de la Condamine
© Bayer AG-Geschäftsbereich Kautschuk





"Vom Rohgummi zum Turnschuh"
Schulwandbild nach einem Original von R.Oeffinger, 1927.
© Museum der Arbeit, Hamburg

© 1998 A. Buder und M. Langer

Neben den höheren Pflanzenarten ist Kautschuk auch in niederen Pflanzen nachgewiesen, so zum Beispiel in verschiedenen Pilzen (Lactarius- und Peziza-Arten) mit einem Anteil bis zu 1,7%.

Vorwiegend kommt der Kautschuk nicht nur in den Milchsaftgefässen der Rinde vor, sondern auch in Blättern, Stengeln, Zweigen, Wurzeln und Früchten. Beim Kautschuklöwenzahn (Taraxacum-Art) zum Beispiel, der vor allem in der ehemaligen UdSSR angebaut wurde, wird der Kautschuk nach dem Zermahlen aus den Wurzeln extrahiert.

Der Parakautschukbaum, Hevea brasiliensis *(Willd.ex A.Juss. Müll.Arg.)*, der im Oktober 1747 durch Francois Fresneau (1703-1770) in Französisch Guayana entdeckt wurde, ist wohl die bedeutendste Kautschuk liefernde Pflanze, die heute einen Anteil von über 90 % der Welternte an Naturkautschuk ausmacht. Die natürliche Heimat, der aus der Familie der 'Euphorbiaceae' stammenden Pflanze, ist vorwiegend das südliche Amazonasgebiet. Der Parakautschukbaum wird 15 bis 30 m hoch und kann einen Stammdurchmesser von 1 m erreichen. Es wird zwischen zwei Varietäten unterschieden. Zum einen 'Latifolia' mit breiten Blättern, weisser Rinde und wenig verzweigtem Stamm und zum anderem 'Angustifolia' mit schmäleren Blättern und einer dicken, weichen und dunklen Rinde. Sie liefert die bessere Qualität und wurde im Auftrag der Königlichen Botanischen Gärten Kew in England von dem Engländer Henry Alexander Wickham (1846-1928) 1876, in Form von 70.000 keimfähigen Samen, nach Europa gebracht. Die Keimrate lag aber nur bei 4%, so dass nur etwa 3.000 Sämlinge zur Verfügung standen. Zuvor schlugen verschiedene Versuche von James Collins, Kurator des Museums der Pharmaceutical Society in London fehl, der die Bedeutung der Hevea für die Plantagenindustrie erkannte. [Heinisch 1977]

Noch im selben Jahr wurde ein Teil der Keimlinge nach Ceylon (heute Sri Lanka) geschickt - andere nach Java, Singapore und Perak.

Nach über 30 Jahren, im Jahre 1907 gelangten erstmals 6.000 t Plantagenkautschuk auf dem Weltmarkt. Einen grossen Anteil an dieser Entwicklung hatte der Direktor des Botanischen Gartens in Singapore, H.N. Ridley, dessen entwickelte Methode des Grätenschnittes wird bis heute angewendet wird.

Eine der ersten Anwendungen des Kautschuks in Europa war zunächst als Radiergummi. Der englische Naturforscher und Chemiker Joseph Priestley (1733-1804) wies in seinem 1770 erschienenen Buch "Familiar Introduction to the Theory and Practice of Perspective" darauf hin, dass durch Reiben auf Papier, Bleistiftstriche und Kohle mit Kautschuk zu entfernen waren. Auf diese Eigenschaft ist auch die englische Bezeichnung 'rubber' zurückführen (rubb off...ausradieren). Der Preis für einen Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 1,25 cm lag damals bei etwa drei englischen Shilling.

Heute ist, neben den nach wie vor umfangreichen Pflanzungen in Malaysia und Indonesien, der Anbau des Parakautschukbaumes in Sri Lanka, Thailand, Vietnam, Indien, Myanmar (Burma) und im tropischen Afrika und Amerika verbreitet.

Der Milchsaft (Latex) befindet sich unter einem Druck von 1,2 bis 1,5 MPa in einem kapillaren Gefässystem (Milchröhren) im Rindenteil des Stammes und der Zweige (nicht im Holz). Beim Zapfen führt das Anschneiden der Milchröhren zu einem Druckabfall auf etwa 0,2 MPa.

Hevea brasiliensis, Blütenstand, Trieb mit dreifacher Frucht und marmorierter Samen.
© Eugen Ulmer GmbH & Co. 1994

Zapfschnitt am Kautschukbaum
© Eugen Ulmer GmbH & Co. 1994

© 1998 A. Buder und M. Langer

Der Duchmesser der latexführenden Gefässe beträgt ca. 0,02 bis 0,05 mm. Das von der Pflanze in den Milchsaftgefässen gebildete Latex, wird als Pflanzensekret angesehen, wobei die Bedeutung für die Pflanze bis heute nicht geklärt ist.

Latex hat etwa die folgende Zusammensetzung: 60 bis 75 % Wasser, 30 bis 40 % Kautschuk, 1,5 bis 2 % Harze (Sterolester, Fettsäuren, Phytosterol), 1,5 bis 2 % Eiweiss, 0,5 bis 1 % Asche. Es ist ein polydisperses System (Dispersion), wobei die dispergierte Phase der Kautschuk mit einer Teilchengrösse von etwa 1 bis 2 µm ist.

Latexzusammensetzung

Die am Ende des 19. Jahrhunderts einsetzende Plantagenwirtschaft der Hevea brasiliensis in Reinkultur, entwickelte eine Zapfmethode (Redley), die es ermöglichte, ohne Schädigung aus ein und demselben Baum ständig Latex zu ernten. Mit Spezialmessern wird von links oben nach rechts unten geschnitten, da so durch den entgegengesetzten Schnittverlauf mehr Gefässe angeschnitten werden.

Die so angeschnittenen Milchröhren liefern ca. 1 bis 3 Stunden Latex, das in einen Auffangbehälter tropft. Früher wurden durch diese Zapfmethode Erträge von 2 bis 4 kg pro Jahr, bei etwa 100 bis 120 Zapfungen erreicht. Heute werden diese Werte durch geklonte Pflanzen bei weitem überschritten. Die grösste Latexmenge ist im Gefässsystem zwischen 20 und 7 Uhr enthalten und kann zu anderen Zeiten bis auf 70 % absinken.

Einige Stunden nach dem Zapfen wird der Milchsaft eingesammelt. Der koagulierte[10] Latex an Zapfrinne und Ablauf wird als 'scrap', der während des Transportes koagulierte Latex wird als 'lump' bezeichnet. Beide werden zur Herstellung von dunklem Krepp-Kautschuk verwendet.

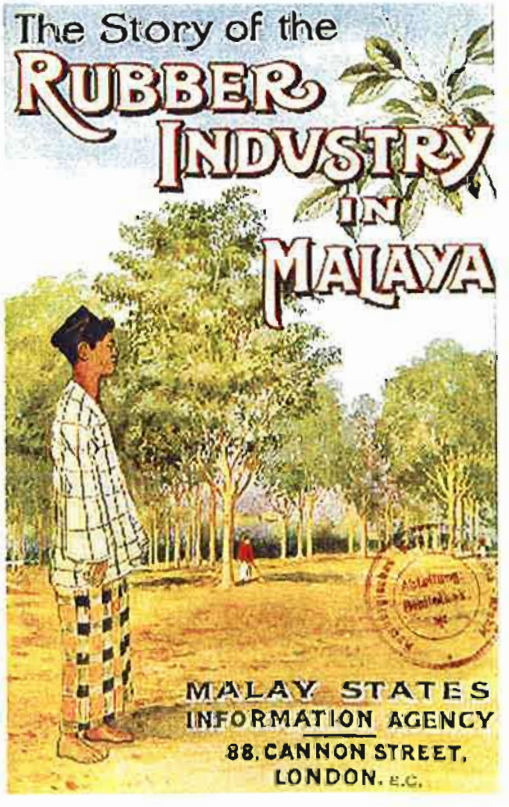
Der geerntete Latex wird anschliessend gefiltert und auf einen Gehalt von etwa 15 bis 18 % Kautschuktrockensubstanz mit Wasser verdünnt und zu folgenden Rohprodukten[11] verarbeitet:

• 'sheets' (Sheet-Kautschuk), sind Kautschukfelle von 90 oder 135 cm Länge, 45 cm Breite, 3 mm Dicke und einem Gewicht von etwa 1 bis 1,5 kg. In den Handel kommen die sheets sortiert und in Ballen von etwa 100 kg gepresst.

• 'krepp' (Krepp-Kautschuk), bei Zugabe von Natriumbisulfit entsteht ein schwammiges Koagulat, das kleingerissen und mittels Walzen zu einem Band von 1 bis 2 mm Dicke und 24 cm Breite geformt wird. Die für den Handel gepressten Ballen werden zuvor bei 50°C getrocknet.

• 'Latexkonzentrat', das durch Ammoniakzugabe flüssiggehaltene Latex wird durch Aufrahmung und Zentrifugieren auf ein 60 %iges Konzentrat gebracht, das flüssig transportiert werden kann.

• 'rubber-powder', hier wird der Latex



"The Story of the Rubber Industry in Malaya" (1912)
Das Interesse für Kautschuk gerade um die Jahrhundertwende war enorm.
© Museum der Arbeit, Hamburg

© 1998 A. Buder und M. Langer

fein zerstäubt und mit Heissluft getrocknet. Der daraus gewonnene Kautschuk ist besonders haltbar und wiederstandsfähig.

• 'Granulatkautschuk', der zerkleinerte Kautschuk wird in Ballen bis zu 50 kg gepresst.

Alle gepressten Naturkautschukballen unterliegen bestimmten Qualitätsstandards (möglich gemacht wurde diese Entwicklung erst durch die fabrikmässig organisierte Plantagenwirtschaft), wie zum Beispiel SMR (Standard Malaysian Rubber)[12] oder SIR (Standard Indonesian Rubber). Festgelegt werden hier maximale Gehalte an Schmutz, Asche, Stickstoff und flüchtigen Bestandteilen.

Die erste Gummifabrik wurde 1803 in Paris errichtet, die elastische Bänder für Hosenträger und Strumpfbänder herstellte. Nachteil dieser Produkte waren vor allem die ungünstigen Eigenschaften, die von klebrig bis spröde reichten.

1823 entdeckte Thomas Hancock (1786-1865) das durch die Bearbeitung des Kautschuks auf Walzwerken dieser plastisch und leicht verformbar wurde und entwickelte das unter dem heutigen Begriff bekannte Knet- und Mastizierverfahren.

Im Jahre 1839 gelang es dem Amerikaner Charles Goodyear (1800-1860) nach jahrelanger Forschung eine Methode zu entwickeln, die aus dem Plastomer Kautschuk ein Elastomer Gummi[13] werden lässt. Er bezeichnet seine Methode als Vulkanisation[14], weil er dabei Schwefel und Hitze einsetzt und dies zwei Attribute sind, die man Vulkanen zuschreibt. Bei diesem Prozess, bei dem Kautschuk mit Schwefelpulver durchgeknetet und auf 100 bis 170°C erhitzt wird, werden die kettenförmigen Isoprenmoleküle durch Schwefelbrücken miteinander vernetzt. Weichgummi enthält 1 bis 2 % Schwefel, Hartgummi (diese Entdeckung geht auf Nelson Goodyear, dem Bruder von Charles zurück) dagegen bis zu 20 % Schwefel. Auf der Londoner 'Industrieausstellung aller Völker' 1851 konnte Charles Goodyear erstmals eine Reihe von Gummiartikeln präsentieren.

Mit der Patentierung des Luftreifens 1888 durch den Belfaster Tierarzt John Boyd Dunlop (1840-1921) wurde ein erster Höhepunkt in der Naturkautschukverarbeitung erreicht.

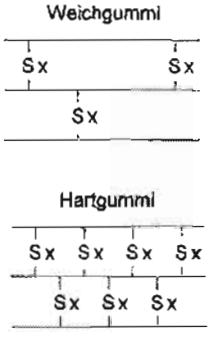
Angesichts dieser Entwicklung und der Abhängigkeit von schwankenden Rohstoffpreisen, an denen sich ein Stück Weltgeschichte ablesen liesse, ist es nicht verwunderlich, dass die chemische Industrie bestrebt war synthetischen Kautschuk zu entwickeln. Die Preissituation des Kautschuks war von sehr vielen Faktoren abhängig, vor allem Rohstoffknappheit, Kriege und unkalkulierbaren Börsenspekulationen.

Die nötigen chemischen Grundlagen, für die Herstellung von synthetischen Kautschuk, lagen bereits im 19. Jahrhundert vor und so wurde schon 1860 vom englischen Chemiker Williams das Isopren benannt.

Um 1887 gelang es William A.Tilden (1842-1926) in England ein kautschukartiges Produkt herzustellen, das er aus einem Isopren des Terpentinöls gewann.

In Deutschland wuchs in dieser Zeit die Abhängigkeit vom britischen Kautschuk und so gelang es, im Auftrag des Farbenfabrikherstellers BAYER, dem Chemiker Fritz Hofmann (1866-1956) im Jahre 1909 Isopren vollständig chemisch zu synthetisieren. In einem Autoklaven[15] wurde Isopren auf Temperaturen zwischen 90 und 250 °C erhitzt, dabei lösten sich die Doppelbindungen der Isopren-Moleküle und es bildete sich ein Polymer, das dem natürlichen Kautschuk chemisch entspricht. Das

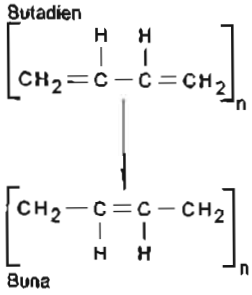
Charles Goodyear
© Bayer AG-
Geschäftsbereich Kautschuk



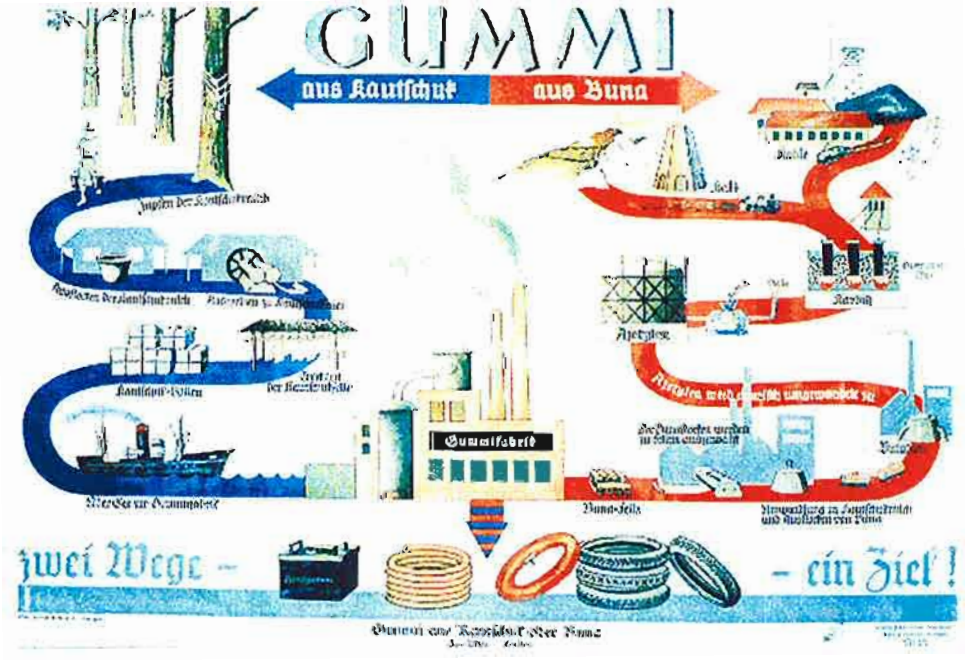
© 1998 A. Buder und M. Langer

Verfahren Hofmanns wurde allerdings industriell nicht angewendet, da keine Möglichkeit gefunden wurde, das Isopren in grossen Mengen herzustellen.
Erst nach dem ersten Weltkrieg (1926-30) konnte mit grossem Forschungsaufwand ein hochwertiger Synthesekautschuk hergestellt werden.
Hierbei wurde Butadien in Gegenwart von Natrium polymerisiert. Der noch heute verwendete Warenname 'BUNA' wurde aus den ersten zwei Buchstaben BUtadien und NAtrium abgeleitet.
Durch Emulgation des Butadien mit Styrol und Acrylnitril wurden 1929 die Mischpolymerisate Buna S (SBR) und Buna N (NBR) entwickelt, die als flüssige Phase (Latex) direkt oder durch Gerinnung zu Festkautschuk weiterverarbeitet werden konnte.
Heute gibt es bereits über 30 verschiedene synthetische Kautschukarten und ein Ende der Entwicklung ist vor allem durch den Wunsch nach nationaler Unabhängigkeit nicht abzusehen.
Die entwickelten Synthesekautschuksorten zeichnen sich durch einige bessere Materialeigenschaften aus, wie zum Beispiel Butylkautschuk, der im Gegensatz zu Naturkautschuk weniger empfindlich gegen Licht, Sauerstoff, Säuren und Fetten ist. Oder der Spezialkautschuk Polychloropren, der sich durch schwere Entflammbarkeit, Ölbeständigkeit und Abriebfestigkeit auszeichnet.

Butadien



Buna



BUNA sollte die Kautschukindustrie im 'Dritten Reich' von teurer Einfuhr befreien und im Krieg versorgen. Schematische Darstellung von 1940. © Museum der Arbeit, Hamburg

3.2. Die Entwicklung der Kautschuk-Chemikalien und Methoden der Latex- bzw. Kautschukverarbeitung

Wenn man die beiden Ausgangsstoffe Latex und Festkautschuk miteinander vergleicht, so ist die Herstellung von 'Gummiartikeln' aus Latex bedeutend billiger. Früher war es allerdings unmöglich den Latex zu transportieren ohne dass dieser koagulierte, so musste der König von Portugal sogar seine Stiefel bis nach Brasilien schicken, um sie dort wasserdicht machen zu lassen.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Zwar entwickelten die französischen Chemiker Macquer und Herissant eine Möglichkeit mit Hilfe von Terpentin und Äther die geronnene Latexmilch wieder flüssig zu machen, jedoch ein flüssiger Transport von stabilisierten und konzentrierten Naturlatex war erst nach dem ersten Weltkrieg möglich geworden. [NAGDI 1981] Die konservierende Wirkung von Alkalien wurde aber bereits 1791 von Anthoine Francois de Fourcroy (1735-1809) entdeckt und von William Johnson 1853 als Latex-Stabilisator patentiert. [HEINISCH 1977]

Ammoniak (NH_3) ist das bis heute meist verwendete Stabilisierungsmittel, das in einer Konzentration von 1,5 bis 2 % auf die wässrige Phase angewendet wird.

Neben der antibakteriellen Wirkung findet bei einem pH-Wert von 10 bis 10,5 eine Hydrolyse der Proteine statt, die eine Änderung der Eigenschaften des Latex bei der Lagerung bewirkt. Der grosse Vorteil des Ammoniak liegt in seiner Flüchtigkeit, der somit absolut keine Rückstände im Endprodukt hinterlässt.

Latices mit einem Ammoniakgehalt von 0,1 bis 0,2 % wird heute ein sekundäres Konservierungsmittel zugesetzt. In der Regel ist dies Natriumpentachlorphenat oder Borsäure ('Santobrite-Latex'). Weiterhin kommen Kombinationen aus Zinkdialkyldithiokarbamat und Aminophenol, Äthylendiamintetraessigsäure und Ammoniumborat und Ammoniumpentachlorphenat vor.

Klebrigwerden, Verhärten und Verspröden des Kautschuks hinderten die gewerbliche Verarbeitung, so dass auch die vom schottischen Chemiker Charles Macintosh (1766-1843) entwickelten Regenmäntel keine rechte 'Freude' brachten.

Die Vulkanisationschemikalien sind eine weitere Gruppe der Kautschuk-Chemikalien, die aus dem Naturstoff einen Fabrik-Werkstoff machen sollten.

Das wichtigste Vulkanisationsmittel ist seit seiner Entdeckung durch Charles Goodyear ohne Zweifel der Schwefel. Andere, wie zum Beispiel Chlorschwefel, Tellur, Selen, Thiuramdisulfide, Polysulfid-Polymere, metallische Oxide (Zinkoxid, Bleioxid, Magnesiumoxid), Dibenzoylperoxid dienen dazu, den Vulkanisaten besondere Eigenschaften zu verleihen.

Vulkanisationsbeschleuniger sind chemische Stoffe, die die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Schwefel und Kautschuk erhöhen oder die Vulkanisationstemperatur herabsetzen. Weiterhin können sie die benötigte Schwefelmenge verringern und einige physikalisch-technische Eigenschaften der Vulkanisate verbessern. Sie können aber auch zum Teil als Vulkanisationsmittel wirken. Hier war Goodyear ebenfalls der erste, der versuchte, durch Kombination von Schwefel und den in der Farbindustrie gebrauchten Bleipigmenten die Klebrigkeit von Kautschuk zu verringern. Bald darauf wurde die Wirksamkeit einer ganzen Reihe von Metalloxiden und Carbonaten festgestellt, aber auch Ammoniak und dessen Derivate wurden als Hilfsmittel eingesetzt.

Ein weiterer Schritt war die Entwicklung von 'Ultra-Beschleunigern' zur Vulkanisation bei Raumtemperatur, die vor allem bei der Latexverarbeitung zur Anwendung kommen. Heute werden über 50 verschiedene Beschleuniger verwendet, die sich grob in folgende chemische Klassen einteilen lassen: Aldehydamine, Guanidine, Dithiokarbamate, Thiurame, Thiazole, Xanthogenate, Thioharnstoffe.

1908 wurde durch Ostwald das erste Antioxidationsmittel, das Anilin[16] patentiert. Diese Alterungsschutzmittel ('anti-age') sind im allgemeinen Substanzen, die in kleinen Mengen dem Kautschuk zugesetzt werden und ihn gegen äussere und

Werbekampagne der 'New York Hamburger Gummi-Waaren Compagnie Aktiengesellschaft'
© Museum der Arbeit, Hamburg

Madonnenstatue aus Hartgummi
Harburger Gummi-Kamm Co., um 1875.
© Museum der Arbeit, Hamburg

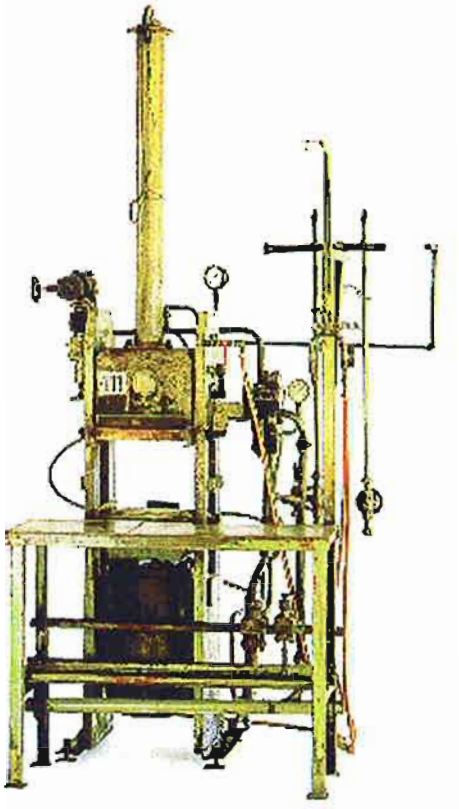
© 1998 A. Buder und M. Langer

innere Einflüsse schützen. Schon 1865 erkannten die Engländer Miller und Spiller den schädigenden Einfluss von Sauerstoff auf Gummi und liessen sich 1870 die Konservierung mit Phenol oder Kresol patentieren. [HEINISCH 1977]
Die Entwicklung der heutigen Alterungsschutzmittel, die sich kurz in folgende chemische Gruppen einteilen lassen: Aldehydamine, Keton-Amin-Reaktionsprodukte, primäre aromatische Amine, sekundäre aromatische Amine und Phenole (bilden die Gruppe der nichtverfärbenden Substanzen, die aber erst in den 50er Jahren unseres Jahrhunderts entdeckt wurden)[17], geht auf die grundlegenden Untersuchungen von Moureau und Dufraisse von 1918 zurück. [HEINISCH 1977]
1937 wurden p-Phenylendiamine als wirksame Ermüdungs- und Ozonschutzmittel neben den Wachsen, die nur physikalische Schutzwirkung besitzen, erkannt.
Heute sind neben den genannten Beschleunigern und Alterungsschutzmitteln eine Vielzahl von weiteren Chemikaliengruppen in Latexmischungen anzutreffen. Neben den üblichen Festkautschukchemikalien wie Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Flammwidrigmacher u.a., die speziell für die Latexverarbeitung wichtigen Zuschläge wie zum Beispiel Emulgatoren, Dispergatoren, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, Netz- und Schaummittel, Schaumstabilisatoren, Entschäumungsmittel, Koagulationsmittel, Wärmesensibilisierungsmittel und Konservierungsmittel. Allein diese Beispiele zeigen, wie komplex die Zusammensetzung einer Latexmischung sein kann und somit auch die Eigenschaften unterschiedlicher Mischungen variieren.
Die Weiterverarbeitung von Latex ist wie schon erwähnt kostengünstiger zu realisieren als die mit Festkautschuk, da schwere maschinelle Einrichtungen nicht benötigt werden.
Der gereinigte, konzentrierte und konservierte Latex wird direkt durch Tauchen, Schäumen, Spritzen oder Streichen geformt und anschliessend nach der Trocknung vulkanisiert. Durch den Herstellungsprozess bedingt können aber nur dünnwandige Erzeugnisse hergestellt werden, die sich durch eine hohe Elastizität aber einer vergleichsweise geringen Strukturfestigkeit auszeichnen.
Beispiele sind hier vor allem medizinische Handschuhe, Präservative, Saugartikel für Kleinkinder, die Herstellung von Dispersionsklebern u.v.m. Der erste nahtlose Operationshandschuh, wurde schon 1898 durch den Leipziger Professor Friedrich dem damaligen Chirurgischen Kongress vorgeführt und anschliessend in der Leipziger Gummiwarenfabrik mit einem der ersten Tauchverfahren hergestellt.
Durch vermehrten Einsatz von synthetischen Latices können die Anwendungsmöglichkeiten erheblich erweitert werden (z.B. Teppichrückenbeschichtung und Papierveredelung).
Festkautschuk dagegen wird zunächst in schweren Walz- oder Knetmaschinen mit diversen Zusatzstoffen zu einer Kautschukmischung (Rohgummi) vermengt. Die gewünschte Form wird dann durch Pressen, Spritzen bzw. Extruieren[18], Kalandrieren[19], Streichen und Konfektionieren[20] erreicht. Mögliche Produkte wären hier zum Beispiel Schläuche, Folien, Verbunderzeugnisse mit Textilien u.a.
Die anschliessende Vulkanisation wird mit Wärme und meistens unter Druck durchgeführt, damit eine störende Blasenbildung verhindert wird. Die Vulkanisation ist in jedem Fall irreversibel. Zum Einsatz kommen hier Autoklaven oder Vulkanisierkessel, die nach dem Prinzip eines Dampfkochtopfes arbeiten.

Kondom aus Naturlatex

© 1998 A. Buder und M. Langer

Besonders der Hartgummi fand eine weite Verbreitung und wurde als Ersatzstoff für Holz, Metall, Fisch- und Elfenbein eingesetzt. So erklärt sich auch ein Handelsprodukt mit dem Namen 'Ebonit', welches auf Ebenholz zurückgeht.
Eine frühe Anwendung fand sich im Gesundheitswesen, wo vorvulkanisierter 'Zahnkautschuk' für Gebissprothesen verwandt wurde.
1856 wurde in Harburg die erste Gummi-Kamm-Fabrik in Europa errichtet (heute "New York-Hamburger Gummi-Waren Compagnie Aktiengesellschaft", NYH). Naturkautschuk -Kämme lösten hier die aus Horn-Materialien ab. Mit über 150jähriger Erfahrung legt man damals wie heute darauf Wert, dass für die Produktion nur zwei weitere Rohstoffe zur Anwendung kommen, Schwefel und Leinöl. [ELLERMEYER 1997] Andere Produkte aus Hartgummi wären neben Tabakpfeifen, Brieföffner, Lineale u.a. Büroartikeln auch Büsten, Plaketten und vor allem die unüberschaubare Palette der technischen Artikel.



Vulkanisationspresse von 1959 der NYH. Wurden zur Formung von technischen- und Gebrauchsartikeln aus Hart- und Weichgummi verwendet.
© Museum der Arbeit, Hamburg

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Gummierzeugnissen ist die Verarbeitung von Kautschuklösungen. Der gelöste Kautschuk kann ähnlich weiterverarbeitet werden wie Naturlatex, nur muss das Lösungsmittel vor der Vulkanisation (meist in Heissluft) vollständig entfernt sein. Anwendungsgebiete sind hier die Herstellung von Ballons und das Imprägnieren oder Beschichten von Geweben.

Anmerkungen

[5] [Jentzsch 1994]

[6] [Blank 1988]

[7] [Loadman]

[8] Kautschuk: Ist ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff aus dem Milchsaft vieler Pflanzen aus den Familien der Moraceae, Euphorbiaceae, Apocynaceae, Asclepiadaceae, Compositae u.a.und wird daraus durch Koagulation mit Chemikalien, Eintrocknen, Elektrokoagulation u.a. Verfahren gewonnen.

[9] Latex: Allgemein eine kolloidale Suspension von natürlichen oder synthetischen Polymeren, Milchsaft von Kautschuk liefernden Pflanzen, polydisperses kolloidales System von Kautschukteilchen in wässriger Phase.

[10] Koagulation: Die einzelnen Kautschukteilchen des Latex sind von einer Proteinlage umgeben, die als Stabilisator wirkt und ein Zusammenkleben der Teilchen verhindert. Das elektrokinetische Potential dieser Schicht bestimmt die Stabilität des Latex. Der isoelektrische Punkt für die Proteine

© 1998 A. Buder und M. Langer

des Latex liegt bei pH 4,8, dass heisst bei diesem Wert ist die Zahl der negativen gleich der positiven Ladungen. Frischer Latex hat einen pH - Wert von etwa 7. Wird der pH - Wert unter 4,8 verringert, so können sich die Teilchen nähern und zu einem irreversiblen Koagulum verkleben. Bei frischen Latex wird durch ein Veränderung der Proteinschutzschicht durch enzymatische Destabilisierung eine spontane Koagulation hervorgerufen, die durch die Bildung von freien Fettsäuren unterstützt wird.

[11] Neben diesen kommt noch ein sogenannter Bevölkerungskautschuk (smallholding rubber, native rubber) vor. Er ist ein Kautschuk von geringerer Qualität und wird durch Einheimische im Kleinbetrieb hergestellt. Er kommt in 4 verschiedenen Formen vor: als geräucherter und ungeräucherter 'sheet', slabs und sheety crepe.

[12] Standard Malaysian Rubber (SMR): Ist ein technisch spezifizierter Naturkautschuk in Form von festen Ballen von 33,3 kg Gewicht. Bei der Herstellung wird das nasse Koagulat in verschiedenen Verfahren gekrümelt, in Ballengrösse mit Heissluft getrocknet und anschliessend gepresst. Die Krümelung erfolgt dabei in rein mechanischen oder in modifizierten mechanisch-chemischen Verfahren. Neben den verbindlich garantierten Spezifikationen, wie Schmutzgehalt, Stickstoffgehalt u.a. erhält der SMR noch zusätzliche Angaben zum Vulkanisationsverhalten und zur Viskosität.

[13] Gummi: Die Bezeichnung Gummi wird sowohl für vulkanisierten natürlichen oder synthetischen Kautschuk als auch für Pflanzengummi verwendet. Der chemische Unterschied ist aber eindeutig. Gummen bestehen aus Polysacchariden und nicht wie Kautschuk aus hochpolymeren Kohlenwasserstoffen. Gummi liefernde Pflanzen sind z.B. Akazien und Tragant.

[14] Vulkanisation: (engl. cure) Durch dreidimensionale Vernetzung wird der Kautschuk vom plastischen in den elastischen Zustand umgewandelt. Dies kann durch Reaktion mit Schwefel oder anderen geeigneten Chemikalien, sowie durch energiereiche Strahlung (UV- oder Kernstrahlung) hervorgerufen werden.

[15] Ein Autoklav funktioniert wie ein Dampfkessel. In ihm werden Latexprodukte vulkanisiert.

[16] Anilin: (Aminobenzol, Phenylamin) Anilin ($C_6H_5NH_2$) ist eine farblose Flüssigkeit, die mit Ethanol und den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Als organischer Beschleuniger wahrscheinlich schon 1902 durch die Gummiwerke Wundt (Frankfurt) als 'Rotes Öl' eingesetzt. [HEINISCH 1977]

[17] [Gleeson/Loadman 1996]

[18] Beim Extruieren werden Kautschukstreifen oder Granulat in einer Spritzmaschine (Extruder) plastiziert und formgebend weiterverarbeitet.

[19] Unter Kalandrieren versteht man das Herstellen einer Kautschukmischung im Kalander, der normalerweise aus 2 bis 4 geschliffenen und hochpolierten Walzen aufgebaut ist.

[20] Konfektionieren sind die von Hand ausgeführten Formgebungsarbeiten bei der Herstellung von Verbunderzeugnissen (z.B. Reifenherstellung).

3.3. Literatur

Bayer AG — Internet web site der Bayer AG-Geschäftsbereich Kautschuk, http://www.bayer.com/rubber/deutsch/hist/his.htm

Blank 1988 — S.D. Blank, 'Rubber in Museums - A Conservation Problem', AICCM Bulletin, Volume 14, December 1988

Christen 1972 — H.R.Christen, 'Einführung in die Chemie', Verlag Diesterweg/Salle, Frankfurt am Main 1972

Ellermeyer 1997 — J. Ellermeyer, Vom Kautschuk zum Gummi, Museum der Arbeit, Katalog, S. 93-112, Christians Verlag, Hamburg 1997

Franke 1994 — G.Franke, Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen, Bd.3: Spezieller Pflanzenbau- Genussmittel liefernde Pflanzen; Kautschuk liefernde Pflanzen; Gummi liefernde Pflanzen;..., Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart 1994.

© 1996 A. Buder und M. Langer

Gleeson/ Loadmann 1996	J.D. Gleeson / J. Loadman, 'An Investigation into the Yellowing of Supposedly Non-Staining Antioxidants', ACS Polymer Chemistry Division meeting, Orlando, Florida, August 1996, Publication 1570, Malaysian Rubber Producer's Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom
Heinisch 1977	K.F.Heinisch, Kautschuk Lexikon, A.W.Gentner Verlag Stuttgart 1977
Horie 1987	C.V.Horie, Materials for Conservation, Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford 1987
Jentzsch 1994	J. Jentzsch, Gummi-elastische Materialien aus Natur- und Synthesekautschuk, Restauro, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, S. 314-319, Verlag Georg D.W.Callwey, München 1994
Loadman	J. Loadman, 'The Exploitation of Natural Rubber', Publication 1531, Malaysian Rubber Producer's Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brikkendonbury, Hertford, United Kingdom (English version of chapter from 'Gummi - die elastische Faszination', Ulrich Giersch and Ulrich Kubisch, Berlin: Nicolai 1995)
Mortimer 1987	C.E. Mortimer, Chemie, Das Basiswissen der Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
Nagdi 1981	Dr.phil.K.Nagdi, Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender, Vogel Verlag, Würzburg 1981
Phoenix AG	Internet web site der Phoenix AG, http://www.phoenix-ag.com
Vollhardt 1990	K. P. C. Vollhardt, 'Organische Chemie', VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990

© 1998 A. Buder und M. Langer

4. Verwendung in der zeitgenössischen Kunst

Mit der Erfindung der Fotografie löste sich der Künstler vom Dogma des 'Chronisten' und mit dem Ende des 19. Jahrhundert wurde eine Entwicklung ausgelöst, die in so vielfältige Richtungen geht, dass von einer einheitlichen Entwicklung kaum noch gesprochen werden kann.
Nach dem Zweiten Weltkrieg kamen die entscheidenden schöpferischen Impulse aus New York, wo eine neue Phase in der Geschichte der Kunst dieses Jahrhunderts eingeleitet wurde. Der Begriff Kunst, oder unsere Vorstellung dessen was Kunst zu sein hat, sollte sich grundlegend verändern.

Im Verlauf der 60er Jahre hatten viele Künstler damit begonnen 'neue' Materialien für ihre Arbeiten einzusetzen[21]. Nachdem sich die traditionellen Definitionen der 'Malerei' und 'Skulptur' aufgelöst hatten und teilweise miteinander verschmolzen waren, gab es für die jungen Künstler auf der Suche nach neuen Ausdrucksformen kaum noch Grenzen. Neben vielen Kunststoffen hatten verschiedene Naturprodukte durchaus einen wichtigen Stellenwert, darunter auch Naturlatex. Mehrere Künstler, etwa Richard Serra[22], Louis Bourgeois, Keith Sonnier, Bruce Naumann, Claes Oldenburg oder Paul Thek[23] arbeiteten unterschiedlich intensiv damit, gingen aus materialtechnologischer Sicht aber schliesslich andere Wege. Zwei Künstlerinnen, in deren Werkkomplex Latex eine durchaus bedeutende Rolle gespielt hat, sind Heidi Bucher und Eva Hesse[24]. Bei unseren Recherchen nach Künstlern die auch heute Latex, dank seinen charakteristischen, von keinem anderen Material erreichten, ästhetischen Eigenschaften, als Medium wählen, stiessen wir zunächst auf die in der Schweiz lebende Beate Bernhard. Bei einem Besuch in Zumikon-Zürich konnten wir einen ersten Eindruck ihrer Arbeiten gewinnen. Neben ihren Aussagen zu den von ihr angewandten Techniken konnten auch Probleme der Alterung und Erhaltung diskutiert werden. Es wurde uns bewusst, dass sich, basierend auf dem organischen Charakter des Materials nicht nur gewisse ästhetische, sondern auch assoziative Momente, wie eine Art roter Faden durch viele Latexarbeiten zeitgenössischer Künstler zieht.

Beate Bernhard, 'ohne Titel'

haut

haut ist wunderschön:

haut ist sinnlich
haut ist weich
haut ist zart
haut ist sensibel
haut ist umhüllend
haut ist verhüllend
haut ist offenbarend
haut ist schützend
haut ist verletzbar

haut ist wunderschön !

latex

latex ist wie haut

latex ist weich
latex ist zart
latex ist umhüllend
latex ist verhüllend
latex ist offenbarend
latex ist schützend
latex ist verletzbar

latex ist wie Haut !

Ein weiterer Künstler, der sehr intensiv mit Latex arbeitet[25] ist der in Berlin ansässige Wolfgang Stiller. Bei einem Atelierbesuch[26] hatten wir Gelegenheit seine Tech-

© 1998 A. Buder und M. Langer

niken und Materialien kennenzulernen. Besonders interessant war die Diskussion um die Reproduzierbarkeit seiner Arbeiten und den Stellenwert von 'Original' und 'Multiple'[27].

Wolfgang Stiller lebt und arbeitet in Berlin. Er wurde 1961 in Wiesbaden geboren und studierte von 1981 bis 1984 Kommunikationsdesign an der GHS Wuppertal. Zwischen 1984 und 1989 besuchte er die Kunstakademie in Düsseldorf.

Seiner Intention folgend beschäftigte er sich schon früh mit ungewöhnlichen Materialien und so hatte er 1984 im 'Von der Heydt Museum' Wuppertal seine erste Ausstellung. 1993 erhielt er ein Arbeitsstipendium in Tokyo, wo er begann, amüsanterweise aufgrund von Importverzögerungen beim Vorhaben eigene Materialien ins fremde Land mitzubringen, das Material Latex künstlerisch umzusetzen. Sein Environment 'Laboratorium' zeigt er noch im selben Jahr im 'Röntgen Kunstraum' in Tokyo. Durch diese 'raumfüllende' Installationen und seine bilderähnlichen Darstellungen über den Konflikt von 'Eros und Thanatos' wurde er bekannt. Er kreiert in seinen Ausstellungen eine neue Lebensform, die bedauerlicherweise nur noch in Bruchstücken, zum Teil in Vitrinen oder in Schaukästen zu erfahren ist.

W. Stiller 'Arbeitssituation', 1995 Latex, Eisen, Glas, PVC Schläuche (230 x 195 x 100 cm)

© 1995 Ursula-Blickle-Stiftung und Autoren

Tutenchamunjacket', 1994, Latex, Eisen
40 x 100 x 27cm
© Röntgen Kunstraum
Katsuya Ikeuchi galerie AG, Tokyo, 1997

Aus dem Interview seien an dieser Stelle einige Auszüge wiedergegeben, die u.a. einen materialtechnologischen Eindruck der verschiedenen Variäteten geben sollen, mit denen der Restaurator konfrontiert sein kann:

... zum Andicken Tapetenkleister ... Siliconöl, (1x jährlich müsste man dies aufstreichen) ... Acrylbinder (zum Schluss 1:1 mit Latex .... früher auch Ponal) ... arbeitet jetzt mit Anzug und Maske ... im Sommer 5 bis 6 Aufstriche am Tag (keine zusätzliche thermische Trocknung) ... sucht jetzt nach Ersatzmaterialien (Polyurethan oder 'Plastikmassen') ...

© 1996 A. Buder und M. Langer

4.1. Heidi Bucher

Heidi Bucher wurde 1926 in Winterthur (Schweiz) geboren. Nach der Schule in Winterthur und dem Gymnasium in Teufen, besuchte sie von 1942 bis 1946 die Kunstgewerbeschule in Zürich und lernte unter anderem bei Johannes Itten und Max Bill. Nach ihrer Ausbildung beschäftigte sie sich in ihrem Atelier in Zürich vor allem mit linearen Zeichnungen und fertigte Collagen an. Nebenbei illustrierte sie für den 'Züricher Tages-Anzeiger'.

Erste Collagen wurden 1956 in der Galerie 'Susanne Feigel' in Basel gezeigt. 1958 hat sie eine Einzelausstellung mit Seidencollagen in der 'World House Gallery' in New York. Seit 1967 arbeitete sie mit ihrem Bruder Carl Lander (Carl Bucher) zusammen, mit dem sie "soft sculptures to wear" (weiche Schaumskulpturen zum Hineinschlüpfen) schafft. 'Bodyshells' und 'Bodywrappings' sind zwei Ausstellungen, die zum einen in Los Angeles im County Museum und in Santa Barbara in der 'Esther Bear Gallery' gezeigt werden.

Ot-to-to-to-to-to-to, von 1975
190 x 80 cm
© Galerie 'Maeght', Zürich 1977

Im Jahre 1974 nimmt nun eine Werkreihe ihren Anfang, die hier aus materieller Sicht im Mittelpunkt stehen soll. Sie beginnt Kleider, Decken, Kissen, Polster, Fusswärmer und andere Dinge mit 'Gummisaft'[28] einzubalsamieren und zu einfachen Assemblagen zu installieren. Bei der Wahl der Objekte achtet sie stehts darauf, dass es ausnahmslos Dinge sind, die dem Menschen (ihr) nahe sind.

Der Weg über ihre tragbaren und überstülpbaren Skulpturen zu ihren 'gummierten' Textilien, die fast ausnahmslos aus dem Familienbesitz Heidi Buchers stammen, scheint folgerichtig und logisch. "Sie erfand eine eigene Kunstform, die stets mit ihrem Leben übereinstimmte." [Wildermuth 1983]

Kunst kann zweierlei sein: Auseinandersetzung mit der Welt oder Auseinandersetzung mit sich selbst. Der spezielle Charakter ihrer Werke beinhaltet beides, wobei sie primär aus ihrem eigenen Leben, wie Kindheit, Jugend oder der Familie schöpft.

Eine der ersten Ausstellungen mit ihren Objekten hat sie 1977 in der Galerie 'Maeght' in Zürich, wo sie unter anderem Perlmutterhäute, Weichobjekte und Tuchstatuen zeigt.

Eine direkte Brücke zu ihren Kleider-Reliefs entsteht durch ihre Ab-'Häutungen'

© 1998 A. Buder und M. Langer

(seit 1974). Hier wird sie nicht nur zu einer Chronistin, sondern mit ihren künstlerischen Mitteln betreibt sie 'Spurensicherung', sie arbeitet ihr eigenes Leben auf.

Das Environment (1974 bis 1977) einer Abbildung des ehemaligen Kühlraumes einer Metzgerei in ihrer unterirdischen Atelierwohnung, wird zum Kern der Abwicklung von Räumen. Sie nannte ihn 'Borg'- eine eigene Wortschöpfung, die an Geborgenheit erinnert.

'Herrenzimmer' (1977 bis 1978) ist eine Übertragung von Holztafelwänden aus ihrem Elternhaus in Winterthur auf Textil-Gummihäute, die anschliessend mit einem sogenannten 'Perlmutterpigment' eingerieben sind. Diese Behandlung verleiht den Häuten erst das innere Leben und gibt ihnen ein irisierendes und schimmerndes Aussehen.

Der Hautraum im Morgenlicht, 1982
© Heidi Bucher 1983

Wichtig für sie war dabei das Erleben des Loslösens der aufgetragenen Schicht und nicht die anschliessende räumliche Rekonstruktion. Es sei ihr vorgekommen als hätte sie "gleich einer Schlange die Haut abgeworfen". Eine Verdoppelung im Sehen trat ein, nämlich der Raum im Raum. "Heidi Bucher betont, dass zwei Prozesse zusammengehören, nämlich das Abreissen der Häute und der Rausch, der sich durch das Einreiben des Perlmutterpigmentes einstellt." [Wildermuth 1983]

Der 'abgerissene' Hautraum, der wie eine abgestorbene Larvenhaut wirkt, erhält anschliessend die 'Ermächtigung' zum Fliegen - er muss dem enthäuteten Raum entfliehen. Ihre 'rekonstruierten' Installationen werden sozusagen fliegend aufgehangen. "Die einstmals starren Wände beben im Wind oder fallen in weicher Ruhe zu Boden." [Wildermuth 1983]

In einem ihrer Filmprojekte zeigt Heidi Bucher, wie das Herrenzimmer (als abgehäuteter Raum) von einem Helikopter geflogen wird. Über einem Bergsee wird das Objekt schliesslich losgelassen. Es schwebt durch die Luft, bis es im klaren Wasser verschwindet.

Schwebender Hautraum in der Werkhalle, 1983
© Heidi Bucher 1983, Foto: Hans Peter Siffert

Nicht erst jetzt wird sehr deutlich, wie das bildnerische Tun Heidi Buchers von einer poetischen und zugleich surrealen Erfindungsgabe getragen wird. "Heidi Bucher entfaltet eine Kunst der Metamorphosen und letztlich eine Kunst der Selbstbefreiung." [Wildermuth 1983]

Ihre anschliessenden 'Möbelhäute', die sich anfangs auf Bett, Kanapee und Sofa beschränkten wurden mit dem Herrenzimmer zusammen 1979/80 in der Galerie 'Maeght' in Zürich ausgestellt.

1980 wurde das Herrenzimmer unter dem Titel "Weich und plastisch-Soft art" nochmals im Kunsthaus Zürich gezeigt.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Eine andere Aktion, von der auch uns Objekte zur Verfügung gestellt wurden, war die 'Häutung' der Villa Bleuler 1991 in Zürich. Die Villa die Ende des 19. Jahrhunderts im italienischen Neurenaissance-Stil errichtet wurde, beherbergt heute das Schweizerische Institut für Kunstwissenschaft.
Fasziniert vom Bau und den Räumlichkeiten hüllte sie Wände, Decken, Fussböden, Heizkörper, Ofenklappen und andere Dinge mit ihren Gummihäuten ein. Wiederum stand der Akt des Ablösens im Mittelpunkt. Ihre Gedanken und Empfindungen zu diesem Projekt äussert sie kurz im folgenden Sätzen (entnommen aus einer Publikation zum Projekt 'Villa Bleuler'):

"Ich sehe die Villa zum erstenmal von der Terasse Silva aus.
Nun gehe ich in das Haus hinein.
Ich schaue die Wände an, die Türen, die Fenster, die Decken und die Böden.
Ich berühre sie. Ich betrachte sie lange.
Ich muss Allem näher kommen.
Ich komme, wir kommen noch zur rechten Zeit, mit Gaze.
Wir bekleben die Räume und lauschen.
Wir betasten die Oberflächen und beschichten sie.
Wir hüllen und enthüllen.
Das Gelebte, Vergangene, Vergessene verfängt sich in dem Tuch und bleibt hängen. Wir lösen langsam die Kautschukschichten, die Haut,
und ziehen das Gestern ins Heute.
Die Abbilder sind die Bilder von morgen."

[Bucher 1993]

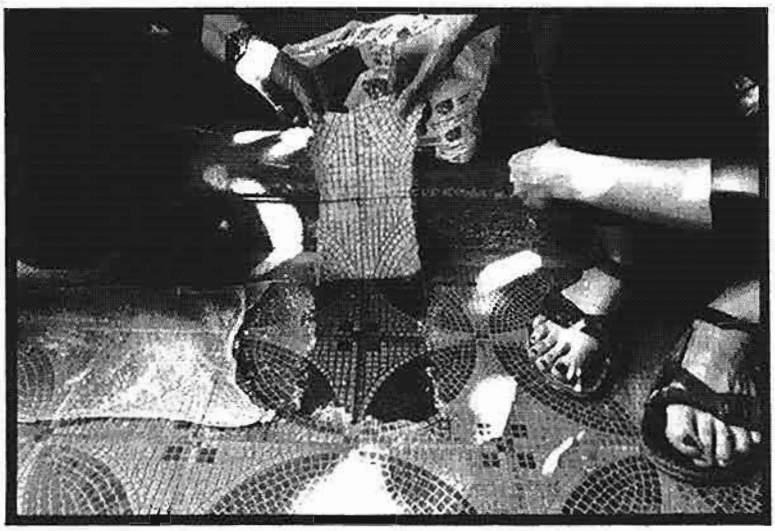
Das Projekt wurde von der Galerie 'Im Weissen Haus', Christine Geiser in Winterthur realisiert und unter Mitwirkung von Mitarbeiter/innen des Schweizerischen Institut für Kunstwissenschaft durchgeführt. Die fotografische Dokumentation übernahm Jean Pierre Kuhn.
Die Technik, die Heidi Bucher bei diesem Objekt einsetzte, dürfte sich von ihren früheren 'Häutungen' nicht gross unterscheiden. Einfach aber zweckmässig für den spontanen Versuch, so könnte man es kurz umschreiben. Nach der Auflage der Gaze, die zur besseren Haftung an den Objekten zuvor angefeuchtet wurde, konnte der Latex aufgegossen werden. Mit den Fingern wurde dieser dann gleichmässig verteilt und eingerieben. Nach der Trocknung wurden die Gummi-Häute abgezogen.
Auch bei den vertikalen Abformungen der Holzvertäfelungen und Türen wurde der Latex aufgegossen und nicht mit dem Pinsel aufgetragen. Ob dies allerdings mit einer bestimmten Absicht Heidi Buchers geschah, kann nicht gesagt werden. Abgeformt wurden die Fussbodenmosaiken auf den Loggien, einfaches Mauerwerk im Aussenbereich,

Ablösen der Haut im Herrenzimmer', 1982
© Heidi Bucher 1983,
Foto: Hans Peter Siffert

© 1998 A. Buder und M. Langer

der Parkettfussboden der Innenräume, Heizkörper, Türen, Fenster, eine Ofenklappe im Kellergewölbe u.a. Details.
Die noch heute erhaltenen Objekte sind zum Teil auf Trägermaterialien aufgespannt.

Aufragen der Latexdispersion auf die ausgebreiteten Gaze bei der 'Häutung' der Villa Bleuler, 1991.
© Foto: Jean Pierre Kuhn



Ablösen der Probestücke 'Häutung' der Villa Bleuler, 1991.
© Foto: Jean Pierre Kuhn

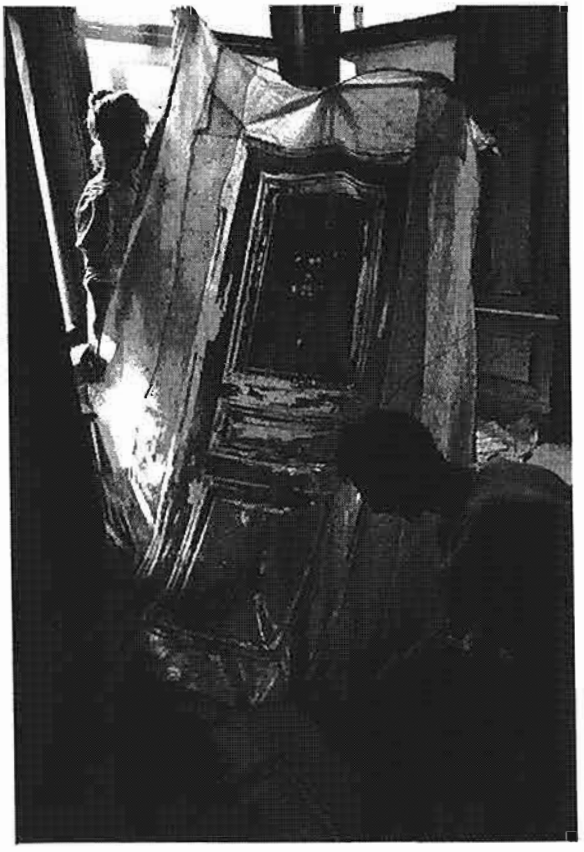
Der getrocknete Latexfilm an den Händen
© Foto: Jean Pierre Kuhn

© 1998 A. Buder und M. Langer

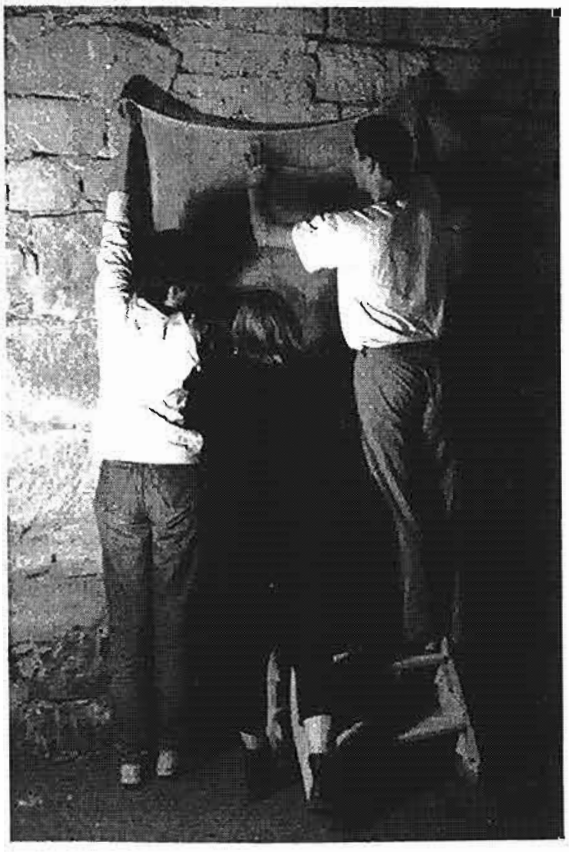
Für Untersuchungen standen uns folgende Objekte zur Verfügung.

- 'Pompeji'[29], 1991 (H: 80 cm, B: 228 cm, T: 2,5 cm), auf einen Keilrahmen aufgezogen und signiert ('Heidi Bucher '91')
- 'Heizungsklappe'[30], 1991 (H: 180 cm, B: 93 cm), auf einer Sperrholzplatte fixiert.
- 'Holzparkett'[31], 1991 (H: 100 cm, B: 100 cm), auf einen Keilrahmen mit einer Stützleinwand aufgespannt.
- ein 'Probestück', 1991

Abnahme der 'Latexhäute' von den Vertäfelungen in der Villa Bleuler, 1991
© Foto: Jean Pierre Kuhn



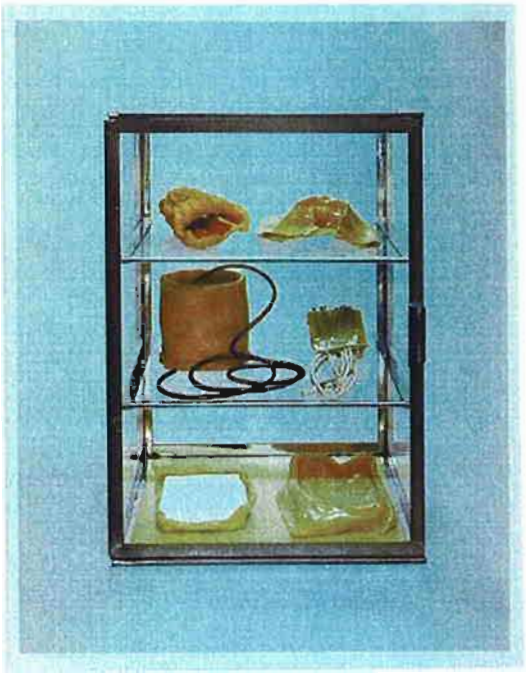
Befestigung der Gaze bei der Abnahme des 'Ofenschiebers' in der Villa Bleuler, 1991
© Foto: Jean Pierre Kuhn



© 1998 A. Buder und M. Langer

4.2. Eva Hesse

Seit 1967 hatte Eva Hesse begonnen mit Latex zu experimentieren. Sie fand das Giess-Latex in einem der buntgemischten Läden auf der Canal Street in Manhatten, der unsichtbaren Grenze zwischen dem südlichen Soho und Chinatown. Schon bald entstanden erste Modelle und Arbeiten. Sol LeWitt[32], ein langjähriger Freund und Wegbegleiter hatte die Idee, kleinere Objekte, die er von Eva Hesse erhalten hatte, in einem Glaskasten, wie sie auch heute noch in amerikanischen Geschäften, vor allem Cafés zu finden sind, aufzubewahren[33]. Dies schliesslich gefiel Eva Hesse so gut, dass sie zwei weitere Kästen bestückte. Mehrere Latex-Modelle befinden sich im University Art Museum in Berkeley, Kalifornien[34], sowie im Besitz der Eva Hesse Nachlassverwaltung in N.Y.C.[35]



Eva Hesse 'LeWitt Glass Case', 1967-68
© Hesse Estate

Latex kann als Gussmaterial, sowie als Schichtauftrag eingesetzt werden, wobei der Prozess des Auftragens, vergleichbar einem Farbauftrag, durchaus auch mit dem Pinsel, von der Künstlerin zunächst favorisiert wurde. Für bestimmte Arbeiten, etwa 'Schema, 1968' wurden von ihr bis zu 15 Schichten Latex übereinander aufgetragen[36], wobei die Trocknungsphasen von einer halben bis zu einer ganzen Stunde zwischen den einzelnen Schichten, einen zeitaufwendigen Prozess daraus machten. Entsprechend den Hersteller- bzw. Lieferantenangaben (Fa. Cementex[37]), 'trocknete' bzw. vernetzte sie zumindestens teilweise ihre Objekte im Backofen, oder mit Hilfe eines Heizstrahlers[38].

Eva Hesse
'Study for Schema' 1967, © Hesse Estate

Beispiel:

Herstellungsprozess der Hemispheren für 'Schema'

Inwieweit diese Massnahmen auch bei grossvolumigen Arbeiten durchgeführt wurden, kann nicht nachvollzogen werden. Hierbei geht es zum einen darum das Wasser der Dispersion zu verdampfen und zum anderen den Vernetzungsprozess des vorvulkanisierten Materials zu unterstützen (siehe auch Kap. 5.5.). Sie trägt das Latex auf Träger-, bzw. Stützmaterialien, wie etwa Leinwand, 'cheesecloth' (sog. Käseleinen[39]), oder 'wiremesh' (Metallgitter[40]) und Draht auf. Verschiedentlich gibt sie Pigmente und/oder Füllstoffe hinzu[41]. Bei Lucy Lippard sind Hinweise auf Puderauftrag, bzw. UV-Schutz zu finden[42].

Von den ursprünglich sechzehn Latexarbeiten waren laut Bill Barrette[43] 1989 noch sieben in gutem, fünf in mehr oder weniger gutem Zustand und vier nicht mehr präsentabel.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Techniken

Bei den von Eva Hesse verwendeten Techniken zur Verarbeitung von Latex können vier grundsätzliche Arbeitsweisen unterschieden werden. Neben einer kurzen Beschreibung, sind im Anschluss Beispiele verschiedener Arbeiten genannt, die auf den jeweiligen Techniken basieren.

• Latex wird mit dem Pinsel auf einen feststehenden oder vorher geformten Gegenstand aufgetragen, meist in mehreren Schichten (bis zu 15 Schichten). Zwischen den einzelnen Schichtaufträgen liegen Trocknungsphasen von bis zu 1 Stunde. Nach dem Trocknen wird die Latexform von dem 'Modell' abgenommen, dessen Form sich auf der Unterseite der 'Latexhaut' manifestiert, wobei Strukturen und Konturen, je nach der Gesamtschichtstärke des Latex auf der Oberseite massiv verschwimmen können. Beispiele: '*Test Units for* Repetition Nineteen II', 1967 (mit Watte-Einlage); '*Study for* Schema', 1967; 'Schema, 1967'
Teilweise werden vervielfältigte Objekte miteinander verbunden, bzw. aneinander gereiht. Die Verbindungen erfolgen mit Hilfe von Latex als Kleber. Beispiele: 'Sequel', 1967; 'Sans I', 1967–1968; 'Sans III', 1969

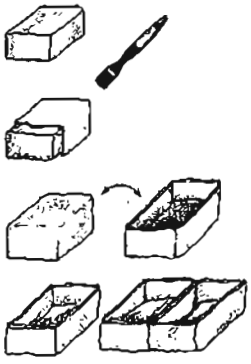
• Latex wird auf Folien aufgegossen und verteilt, so dass dünne, flächige Formen entstehen. Durch die Folie entstehen glatte Oberflächen, welche die transparente Erscheinung der frischen Objekte unterstützt. Ab einer gewissen Grösse können Arbeiten nur mit Hilfe einer Armierung realisiert werden. Hierbei werden verschiedene, flexible Materialien benützt, wie Baumwollgewebe ('Käseleinen' bzw. 'Cheesecloth'), Leinwand, PE-Folie oder Luftballons.
Beispiele: 'Model for Augment and Aught' (Baumwollgewebe), 1968; 'Augment' (Leinwand), 1968; 'Aught' (Leinwand[44]) 1968; 'Clothespin Piece' (Baumwollgewebe), 1968; 'Timpanelli Sleeve' (Baumwollgewebe), 1968-69; 'Wapner Sleve '(Baumwollgewebe), 1967; 'Enclosed' (Luftballons[45]), 1969; 'Expanded Expansion' (Baumwollgewebe), 1969 fertiggestellt; '*Test Piece for* Contingent' (Baumwollgewebe), 1969

• Latex wird auf einen formbaren Träger aufgebracht, ein feinmaschiges Metallgitter ('wiremesh') und/oder Draht, welches es ermöglicht, die 'gummierten' Objekte in bestimmten Formen zu fixieren.
Beispiele: 'Area' (Metallgitter und Draht), 1968; 'Seam' (Metallgitter und Draht), 1968; 'Vinculum II' (Metallgitter), 1969; 'Rope Piece' (Seil, Draht und Schnur), 1970

• Latex wird als ästhetischer Gegensatz mit anderen Materialien verarbeitet. Hesse arbeitet in Kombination mit Polyesterharzen und Fiberglas, aber trägt das Latex auch auf andere Materialien, wie etwa Schnüre oder Draht auf. Beispiele: 'Wall Piece' (Latex über Draht und Stoff, Fiberglass[46] auf Drahtgitter und Polyethylen-Folie), 1970; 'Contingent' (Latex über Baumwollgewebe, Polyester, glasfaserverstärkt), 1969; '*Model for* Unit Wall Piece' (Latex über Draht und Stoff, Polyester, glasfaserverstärkt), 1970

Beispiel:

Herstellungsprozess der 'Hohlkuben' für die 'Sans'-Arbeiten



Eva Hesse 'Clothspin Piece',1967-68
© Hesse Estate

Latex wird auf ein feinmaschiges, biegsames Metallgitter aufgetragen und kann nach dem Trocknen in verschiedene Formen gebogen werden. (Beispiel: 'Vinculum, 1969', Museum of Modern Art, New York)

© 1998 A. Buder und M. Langer

Anmerkungen

[21] [Langer 1996]

[22] Eva Hesse lernte Richard Serra 1968 kennen. Nach mehreren gegenseitigen Studiobesuchen und regen Erfahrungsaustausch, arbeiteten sie beide im darauffolgenden Sommer bei Aegis Reinforced Plastics on Staten Island [Lippard 1976]

[23] [Scheldemann 1996] S. 286ff

[24] Zu Leben und Werk von Eva Hesse siehe u.a. die Bibliographie im Anhang, sowie die Biographie in 'Ein Relief der deutsch-amerikanischen Künstlerin Eva Hesse (*1936 - †1970), Untersuchungen zu technischen Aufbau und Schadensphänomene, sowie konservatorische Überlegungen', [Langer 1996]

[25] Wolfgang Stiller hat sehr viel mit Latex gearbeitet und tut dies immer noch, wobei neue Materiallen in seinem Schaffen auftauchen, etwa Polyurethan, und er Wert darauf legt, nicht allein als reiner Latexkünstler kategorisiert zu werden, sondern dank seiner ausgeprägten Experimentierfreudigkeit als ein Künstler in 'Bewegung' gesehen wird

[26] Der Besuch fand Anfang März 1998 in Berlin statt

[27] siehe Facharbeit 'Überlegungen zur Restaurierbarkeit von Latexobjekten', Buder/Langer 1998, FH Hildesheim/Holzminden, Studiengang Restaurierung, H1

[28] Diese Bezeichnung geht auf Heidi Bucher zurück, ihre Gummimilch bezeichnet sie "... als Balsam, der die Objekte veredeln soll." Es handelt sich bei dem Ausgangsprodukt um eine natürliche Latexdispersion.

[29] 'Pompeji' ist Eigentum des Schweizerischen Instituts für Kunstwissenschaften (SIK) in Zürich (SIK-Nr. 28'997)

[30] 'Schieber' ist Eigentum des Schweizerischen Instituts für Kunstwissenschaften (SIK) in Zürich

[31] 'Parkett' ist Eigentum von Jean Pierre Kuhn, Zürich

[32] Sol LeWitt, (*1928 in Hartford/Conn.) Amerikanischer Künstler der Minimal Art. Studium in Syracuse 1945-49. LeWitt lebt seit 1953 in New York, wo er ab 1964 an verschiedenen Kunstschulen und Universitäten unterichtete. In seinem theoretischen Werk "Paragraphs on Conceptual Art" (1967), mit dem er zu einem wichtigen Anreger der Concept Art wurde, definiert er seine Kunst als "begrifflich" (im Gegensatz zur optisch orientierten "Wahrnehmungskunst"), da sie für den Betrachter v.a. in geistiger Hinsicht interessant sei. Hierbei steht die Idee, das Konzept eines Werkes im Vordergrund. Formal setzt LeWitt diese in Gitterstrukturen und grossen geometrischen Grundformen aus lackiertem Stahl um. 1968 begann eine neue Phase mit farbigen "Wandzeichnungen" (aus: 'Universal-Lexikon der Kunst' © 1995 by I.P. Verlagsgesellschaft)

[33] Es handelt sich dabei um ein sogenanntes 'Pastry-case', einem Glaskasten aus Metall und Glas, indem meist kleine Törtchen, Muffins und andere kleine Gebäcke aufbewahrt werden. Von Claes Oldenburg gibt es ein ähnliches Beispiel für die Aufbewahrung kleinerer Objekte. Solche 'Schaukästen' fand man damals auf der Canal Street in New York City, einer Gegend wo Künstler gerne nach Materialien suchten

[34] Diese wurden 1996 während des Praktikumssemesters in den U.S.A. gesichtet. Zu sehen sind u.a. auch zwei 'Gips-Kerne', auf die Latex aufgetragen wurde, um eine bestimmte Form zu erhalten. Verschiedene Herstellungsverfahren lassen sich anhand der Objekte rekonstruieren.

[35] Zur Hesse-Nachlassverwaltung gehören die Schwester der Künstlerin, Helen Charash sowie Barry Rosen, sie wird repräsentiert durch die Robert Miller Gallery, 41 East 57th St. New York City

[36] [Lippard 1976], S. 112

[37] Die Firma existiert noch heute - CEMENTEX Latex Corp., Manufacturers and Compounders of Natural and Synthetic Latex, 121 Varwick Street. New York, NY 10013

[38] '..."It's a long process, painted on with brush and having to wait ½ hr. to one hr. between coats." She learned the process herself ... pouring and trying out the ratios of clear rubber and chemical thickener, drying the units on the radiator or in a muffin tin in the oven....' [Lucy Lippard 1976] S. 112

© 1998 A. Buder und M. Langer

[39] mit 'Käseleinen' ist eine hydrophile Gaze, meist aus 100% Baumwolle gemeint, die Eva Hesse öfters als stabilisierende Einlage in Objekten benützt hat

[40] Hierbei handelt es sich um ein sehr feines Metallgitter mit einer Maschenweite von ca. 0,5 bis 1,0 mm, vergleichbar den Tabaksieben in Pfeifen. Durch dessen variable, biegsame Form kann eine Latexarbeit nahezu beliebig fixiert werden.

[41] "Last Friday 15 minutes before this place closed I bought liquid casting rubber and filler and seperator. I experimented all weekend. It's a great media for me.... Today (I used it all up over weekend) I went to get a larger supply. Its possibilities are endless....Worked on little things during experimentation of different proportions of rubber to filler, thickness, etc. Can alter color also and transluency." [Lippard 1976] S. 106
Der sogenannte '# 64 Filler' der Cementex Latex Corporation (vergl. Fussnote 13) beeinflusst die Festigkeit eines Objektes. Der Hersteller schreibt hierzu, ohne preiszugeben worum es sich dabei genau handelt, dass ein Mischungsverhältnis L-200 Casting Latex/#64 Filler von 1:1 zu weichen, 1:2 zu mittelharten und 1:3 zu harten Ergebnissen führt. Eigene Versuche mit den beiden Komponenten bestätigen dies und zeigen, dass die Erhöhung des Filleranteiles zu einer deutlichen Verminderung der Durchsichtigkeit, bis hin zu opaken Objekten führt.

[42] . ."I remember one or more lying on the floor ['Augment'] of her studio covered by a much thinner and paler layer of delicate, powdery, very soft and skinlike rubber (the powdery was a preservative)..." [Lippard] S. 135..."They made five or six sections, with Johns [Doug Johns] advising them on the right amount of ultraviolet inhibitor (so the latex would deteriorate as slowly as possible), on how to bond the resin, and generally overseeing the process. Altogether, many test pieces, with different kinds of cheesecloth and rubber, were made."...[Lippard1976] S. 164

[43] [Barrette 1989]

[44] 'Aught' wurde am University Art Museum in Berkeley, Kalifornien, 1996 makroskopisch gesichtet. Hingegen den Materialangaben in Barrette S.194 und Lippard S. 134, konnte Leinwand als Armierung identifiziert werden. Dies wird inzwischen durch die Restauratorin J. Williams vom Fine Arts Museum of San Francisco bestätigt.

[45] 'Enclosed' ist das einzige Muftiple, das Eva Hesse geschaffen hat. Es entstand mit einer Auflage von 100 Stück in Zusammenhang mit '7 Objects/69 (Muftiples von sieben Künstlern, u.a. Bradshaw, Nauman, Serra). Die hier angewandte Arbeitsweise ist in einer Notiz vom 2. November 1968 von Hesse beschrieben: "Beobachtung. Fein gerunzelter Gummi mit [Papier(Krepp-)klebeband] über Luftballon.
1 - belasse Ballon (verbunden mit dem Latex) bewirkt Runzeln 2. - schneide nur an den Enden 3. - für extremes Knittern, Runzeln - schneiden wenn nass. 4. - Grössere die flach werden. Ganzer inliegender Ballon entfernt 5. - nicht zuviel Füllstoff 3 zu 1, oder 4 zu 1" [Barrette 1989] Seite 202

[46] 'Fiberglas' (umgangssprachl.), gemeint sind glasfaserverstärkte Polyester - Kunststoffe (UP, ungesättigte Polyester). UP-Harze sind zähflüssige Lösungen (Giessharze) von unvernetzten, ungesättigten Polyestern in polymerisierbaren monomeren Vinylverbindungen, meist Styrol. Durch Mischen mit Verstärkungs- bzw. Füllstoffen und weiteren Zusatzstoffen entstehen UP-Reaktionsharz-Formmassen [B. Gnauck/P. Fründt 1991]
Polyesterharze wurden von Künstlern seit den 40er Jahren dieses Jahrhunderts benutzt, sind aber erst in den 60ern beliebt geworden. Seit Anfang der 70er Jahre wird das Material gemieden, nachdem seine Gefahr für die Gesundheit bekannt geworden ist. Etliche Künstler erkrankten ernsthaft durch dessen Gebrauch, etwa Niki de Saint Phalle, oder Rebecca Horn.

4.3. Literatur

Barrette 1989 — 'Eva Hesse, Sculpture', Catalogue Raisonné by Bill Barrette. © Timken Publishers, INC., New York 1989

Brockhaus AG — 'Meyers grosses Taschenlexikon', © Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim 1992)

Gnauck/Fründt 1991 — B. Gnauck/P. Fründt, 'Einstieg in die Kunststoffchemie', 3. Aufl. © Carl Hanser Verlag München Wien 1991, S. 181ff

© 1998 A. Buder und M. Langer

Langer 1996	Martin Langer, 'Die New Yorker Kunstszene zwischen 1940 und den 70er Jahren', Künstlerische Tendenzen, Materialien und Aspekte zu deren Erhaltung, verdeutlicht anhand der Kunst von Eva Hesse (*1936 - †1970), Kunstgeschichte-Facharbeit, FH Hildesheim/Holzminden, Studiengang Restaurierung, H1, SS 96 (unveröffentlicht)
Langer 1996/97	Martin Langer, 'Ein Relief der deutsch-amerikanischen Künstlerin Eva Hesse (*1936 - †1970), Untersuchungen zu technischen Aufbau und Schadensphänomene, sowie konservatorische Überlegungen', Diplomvorprüfung, FH Hildesheim/Holzminden, Studiengang Restaurierung, H1, SS 96 u. WS 96/97 (unveröffentlicht)
Lippard 1976	Lucy Lippard, 'Eva Hesse', First Da Capo Press edition 1992 New York, Originally published: New York University Press, 1976
Nadgi 1981	Dr. phil. K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender', Vo-gel Verlag, Würzburg 1981
Scheidemann 1996	C. M. Scheideman, 'Paul Thek, »Fishman«, 1968', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 10/1996, Heft 2, S. 286ff
Rotzler 1977	W. Rotzler, 'Perlmutterhaut', Ausstellungskatalog der Galerie 'Maeght' Zürich 1977.
Wildermuth 1983	A. Wildermuth, 'Hauträume', Ausstellungskatalog des Kunstmuseums Winterthur, Waser Druck AG, Buchs ZH 1983
Geiser/Biemann/ Nyffenegger	C. Geiser/U. Biemann/B. Nyffenegger, 'Heidi Bucher-Häutungen', Galerie Im Weissen Haus, Winterthur 1993
Nierhoff 1995	Wout Nierhoff, 'Wolfgang Stiller', in: 'Ursula-Blickle Kunstpreis 95', © Ursula-Blickle-Stiftung und Autoren
Akasaka 1997	Hideto Akasaka, 'Wolfgang Stiller 94-97', © Röntgen Kunstraum: Katsuya IKEUCHI galerie AG, Tokyo, 1997

© 1998 A. Buder und M. Langer

5. Allgemeine Materialmerkmale und Eigenschaften

5.1. Makromolekulare Stoffe

Unter makro- bzw. hochmolekularen Werkstoffen versteht man Stoffverbindungen, die aus einigen oder mehreren Tausend, vielfach auch aus Millionen von Atomen bestehen. Diese werden als Makro-, Ketten-, oder Fadenmoleküle bezeichnet und besitzen ein hohes Molekulargewicht.

Zu den hochmolekularen Stoffen gehören viele Naturstoffe wie Naturkautschuk, Cellulose, Stärke, Proteine oder Enzyme[47], sowie deren Derivate. Die meisten chemischen Verbindungen hingegen bestehen aus relativ kleinen Molekülen mit einer begrenzten Anzahl von Atomen. Sie werden als niedermolekulare oder mikromolekulare Stoffe bezeichnet und haben ein entsprechend niedrigeres Molekulargewicht. Hierzu gehören die meisten anorganischen Verbindungen wie etwa Natriumchlorid (NaCl), sowie die einfacher gebauten organischen Stoffe wie Essigsäure (CH_3-COOH) oder Benzol (C_5H_6). Generell ist eine Abgrenzung zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen schwierig, allgemein kann jedoch gesagt werden, dass die Zahl der Atome bei Makromolekülen über Tausend liegt.

Teilkristalline Faserbündel

Makromoleküle bestehen aus Ketten, die linear, verzweigt oder vernetzt sein können. Im allgemeinen sind sie ungeordnet und ineinander verschlungen. Sie lassen sich nicht in einem Kristallgitter ordnen, lediglich in kleineren Bereichen kann sich ein Kettenmolekül teilweise in ein 'kristallines Faserbündel' einordnen. Die einzelnen Moleküle sind dabei meist viel länger als diese kristallinen Bereiche und verlaufen zwischen ihnen ungeordnet. Stoffe die aus linearen oder verzweigten Makromolekülen aufgebaut sind, geben im allgemeinen kolloidale Lösungen und schmelzen durch Erhitzen innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches. Die aus vernetzten Makromolekülen aufgebauten Stoffe sind weder löslich noch schmelzbar, sie zersetzen sich ohne zu schmelzen. Für Makromoleküle gibt es ausser den interatomaren Schwingungen der Kettenatome zwei Bewegungsmöglichkeiten:

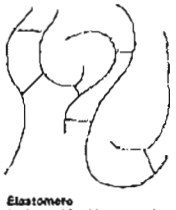
- Mikro-Brownsche Bewegungen, das sind Schlängelbewegungen von Kettensegmenten, ohne dass sich die Kette im Ganzen von der Stelle bewegt, und
- Makro-Brownsche Bewegungen, das sind irreversible Lageänderungen der Kettenmoleküle.

Plastomere
(keine Querverbindungen)

5.2. Plastomere, Elastomere und Thermoplastische Elastomere

Wenn man von den deformationsmechanischen Eigenschaften der Hochpolymere ausgeht, so lassen sich diese grob in drei Gruppen einteilen.

'Plastomere' sind plastisch verformbare Hochpolymere, die aus langen, völlig unabhängig voneinander aufgebauten Kettenmolekülen bestehen. Sie sind in der Lage, Mikro-, als auch Makro-Brownsche Bewegungen auszuführen. Bei erhöhten Temperaturen sind sie plastisch verformbar, das heisst, dass nach der Entlastung die neue Form beibehalten wird (irreversible Deformation), weswegen sie auch als Thermoplaste bezeichnet werden. Eine Vernetzung in den hochelastischen Zustand ist bei Plastomeren nicht möglich - die Verformungen sind rein physikalischer Natur.



Elastomere
(weitmaschige Vernetzung)

Thermoplastische Elastomere
(physikalische Querverbindungen)

© 1998 A. Buder und M. Langer

'Elastomere' ist ein von H.L.Fischer 1939 eingeführter Sammelbegriff für natürliche und synthetische, vulkanisierbare Produkte, die nach der Vernetzung elastische Eigenschaften aufweisen, das heisst, dass sie bei Raumtemperatur hohe reversible Deformationen zulassen. [Heinisch 1977] Die Makromoleküle sind untereinander durch wenige Querverbindungen dreidimensional weitmaschig vernetzt, wodurch die Makro-Brownschen Bewegungen praktisch unterbunden werden. Elastomere sind nicht schmelzbar, was auf ihre thermostabile, schwer zerstörbare Vernetzungsstruktur zurückzuführen ist. Bei hohen Temperaturen werden sie lediglich zersetzt. Bei der Vernetzung bzw. Vulkanisation läuft eine chemische Reaktion ab.
'Thermoplastische Elastomere' dagegen werden bei höheren Temperaturen (ab ca. 70°C) plastisch irreversibel deformiert (vgl. Plastomere). Die Formgebung erfolgt durch Abkühlung der geschmolzenen Polymere und nicht durch Vulkanisation. Zuvor weisen sie aber typische Gummieigenschaften, wie hohe Festigkeit, gute Elastizität und geringe Verformbarkeit auf.
Nach dieser Nomenklatur können also alle Gegenstände, die aus Latex oder Kautschuk gefertigt sind, als Elastomere bezeichnet werden.

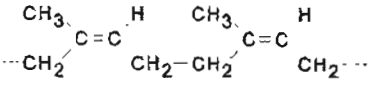
5.3. Gesättigte und ungesättigte Elastomere

Es sollen kurz die wichtigsten Unterschiede erläutert werden, da in den ungesättigten Verbindungen die Hauptursache für viele Degradationmechanismen zu sehen sind. Atomverbindungen die eine Zwei- oder Dreifachbindung aufweisen, besitzen eine starke Neigung durch zusätzliche Bindung einer dieser Elektronenpaare in den gesättigten Zustand der Einfachbindung überzugehen. Allgemein kann gesagt werden, dass alle organischen Verbindungen, die in ihren Molekülen nur Einfachbindungen haben, gesättigt sind, während solche mit ein oder mehreren Doppelbindungen, bzw. Dreifachbindungen ungesättigt sind. Gesättigte Stoffe sind stabil und reaktionsträge, wohingegen ungesättigte Stoffe wesentlich reaktionfähiger sind. Zwei Doppelbindungen, die voneinander durch eine Einfachbindung getrennt sind werden als 'konjugiert' bezeichnet. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zeigen bei chemischen Reaktionen, wie etwa der Vulkanisation, ein charakteristisches Verhalten: sie addieren meist nur an den Enden des konjugierten Systems anstatt einer Umsetzung der einzelnen Doppelbindungen, es wird hier von einer '1,4-Addition' gesprochen. Zum einen nützt man bei der Polymerisation diese Monomerstrukturen, so verknüpfen sich z.B. die Isoprenmoleküle, indem sie eine ihrer ursprünglich zwei Doppelbindungen zur Kettenbildung nutzen. Die zweite Doppelbindung jedoch bleibt erhalten, wodurch das ungesättigte Polymer eine spätere Vernetzung (Vulkanisation) erlaubt. An diesen Doppelbindungen setzen die Degradationsprozesse an. Da bei der Vulkanisation nicht alle Doppelbindungen zur Vernetzung der Makromoleküle untereinander genützt werden, besitzen auch vulkanisierte Produkte ungesättigte Eigenschaften.

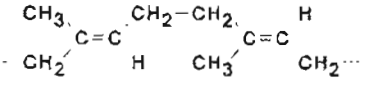
© 1998 A. Buder und M. Langer

5.4. Naturkautschuk

cis-Konfiguration (Naturkautschuk)



trans-Konfiguration (Guttapercha)



Natürlicher Hevea-Kautschuk ist ein cis-1,4-Polyisopren, bzw. 2-Methyl-butadien-1,3. Das Polymer des Naturkautschuks hat ein mittleres Molekulargewicht von $2 \cdot 10^6$. In diesem ist das Isopren zu einer 1,4-cis-Stellung verknüpft, also ein Poly-2-methyl-buten-2, dessen Methylgruppe zu den Wasserstoffatomen in cis-Stellung steht. Während bei Guttapercha die trans-Konfiguration vorliegt, das heisst die Substituenten liegen abwechselnd und in zwei verschiedenen Richtungen vor (cis-trans-Isomerie).

Kautschuk entsteht in der Natur durch Isomerisierung von 3-Methyl-3-butenyl-pyrophosphat zum 2-Butenyl-System, heterolytische Dissoziation und schrittweiser elektrophiler Polymerisation (Biosynthese).

Unter Kautschuksorten versteht man im allgemeinen regionale typische Handelsbezeichnungen, die zum Teil sehr abenteuerlich wirken. Im folgenden seien hier nur einige Beispiele genannt.

- 'Assinee Kautschuk', ein über London in den Handel gekommener Wildkautschuk aus Afrika von mittlerer Qualität.
- 'Fingomainty', Handelsbezeichnung für Wildkautschuk aus Madagaskar.
- 'Tamatave-Kautschuk' ist eine frühere Handelsbezeichnung für einen aus dem gleichnamigen Hafen in Madagaskar verschifften Wildkautschuk guter Qualität.
- 'Caviana' ist die Handelsbezeichnung für Wildkautschuk von der Amazonasinsel Caviana.
- 'Ceará-Kautschuk', auch Manicoba Ceará genannt wurde hauptsächlich über Ceará (Brasilien) in den Handel gebracht.
- 'Almeidina-Kautschuk' (Kartoffel-Kautschuk, 'potato-gum'), ist ein harzartiges brüchiges Produkt aus West-Afrika. Benannt nach seinem Entdecker d'Almeida enthält dieser Kautschuk nur etwa 10-25 % Kautschuk und 60-80 % Harze.
- 'Achras Zapota' (Westindische Mispel), ist ein in Südostasien vorkommender Obstbaum, der in seinen unreifen Früchten Kautschuk enthält.

Dagegen sind die, im internationelen Handel anerkannten und durch die 'Rubber Manufactures Association, Inc.', in den 'International Standards of Quality and Pakking for Natural Rubber Grades' (auch kurz 'Green Book') zusammengefassten Kautschuktypen gängige Lieferbezeichnungen.

- 'Ribbed Smoked Sheets', ausschliesslich koagulierte, ordentlich getrocknete und geräucherte Sheets
- 'Pale Crepes' sind aus frischen Koagulum von Naturlatex hergestellt, die in Thick Pale Crepe und Thin Pale Crepe unterschieden werden.
- 'Estate Brown Crepes' sind aus hochwertigen Kautschukabfällen (lumps, panal, scraps, shellscraps) hergestellt
- 'Thin Brown Crepes', aus slabs (dicken Koagulumfladen) der eingeborenen Kleinpflanzer hergestellt
- 'Thick Blanket Crepes' (Ambers), hergestellt wie Thin Brown Crepes, jedoch dikker (6-10 mm)
- 'Flat Bark Crepes' sind aus minderwertigen Abfall hergestellt, auch Hard Flat Bark Crepes.

© 1998 A. Buder und M. Langer

- 'Pure Smoked Blanket Crepe', hergestellt aus Smoked Sheets und Schnittabfällen

Neben diesen internationalen Typen gibt es weitere Spezialtypen, wie Skim-Kautschuk, SP-Kautschuk ('superior processing rubber'), Vormischungen (z.B. 'red clay masterbatches') u.a.

5.5. Vulkanisation und Vernetzung

Unter Vulkanisation ('cure') versteht man eine chemisch physikalische Umwandlung, wobei der vorwiegend plastische Kautschuk in den gummielastischen (oder hartgummielastischen) Zustand übergeht. Wenngleich die genauen Abläufe der Vernetzung nicht vollständig bekannt sind, handelt es sich um eine Brückenbildung zwischen den einzelnen Makromolekülen an deren reaktionsfähigen Stellen, den Doppelbindungen.

Beide Begriffe sind ansich inhaltsgleich, jedoch versteht man unter Vulkanisation nicht nur den Vernetzungsprozess, sondern auch das technologische Verfahren. Nach der DIN 53501 wird die Vulkanisation wie folgt definiert: "Verfahren, bei dem der Kautschuk durch Änderung seiner chemischen Struktur - z.B. durch Vernetzung in einen Zustand überführt wird, der ihm elastische Eigenschaften verleiht, sie wiederherstellt, oder über einen breiteren Temperaturbereich ausweitet." [Nagdi 1981]

Das klassische Beispiel ist die Schwefelvulkanisation von Naturkautschuk. Durch Zusatz einer geringen Schwefelmenge (bis ca. 3%) werden die Kettenmoleküle durch Schwefelbrücken vernetzt; man erhält einen weichen Naturgummi, wird der Schwefelanteil über 5% erhöht, verlässt man den Weichgummibereich, der Dosierungsbereich von 5 bis 20% liefert lederartige Qualitäten mit niedriger Elastizität. Erhöht man die Schwefeldosierung auf 25 bis 40%, so verschwindet die Gummielastizität aufgrund der hohen Vernetzung, es entsteht Hartgummi (z.B. Ebonit)[51], den man schneiden, sägen und polieren kann.

Grundsätzlich bestehen verschiedene Möglichkeiten der Vulkanisation. Entweder muss eine vorher gefertigte Form (der Rohkautschukfilm) durch Zusatz von Vulkanisationsmitteln und anschliessendem Erhitzen vernetzt werden, oder es wird vorvulkanisierter Latex verwendet. Hierbei ist der Isoprenanteil im Latex bereits vulkanisiert, sodass nach dem Trocknen ein stark elastisches Produkt vorliegt.

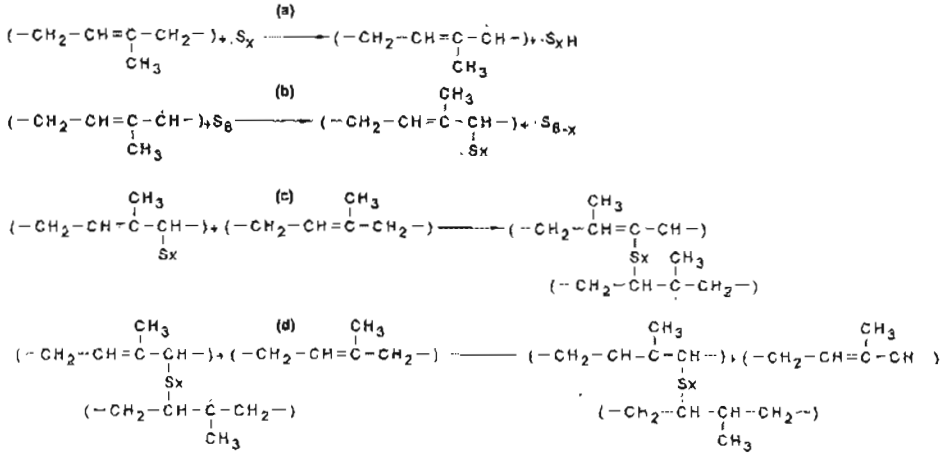
..."Erhitzt man eine Mischung von Naturkautschuk und Schwefel längere Zeit, so lagert sich ein Teil des Schwefels zwischen die Polymerketten unter Bildung von Vernetzungsbrücken; ein anderer Teil des Schwefels führt zu intramolekularer Vernetzung bzw. zu Ringschlussreaktionen. Schwefel verhält sich wie ein bifunktionelles Reagenz, welches mit den ethylenisch ungesättigten Polymermolekülen reagieren kann.

Die Vulkanisation von Naturkautschuk oder anderen Kautschuken unter ausschliesslicher Verwendung von Schwefel läuft sehr langsam ab und führt zu schlechten Produktqualitäten. Dass die Naturkautschukvernetzung mit Schwefel (ohne Beschleuniger) überhaupt möglich ist, beruht auf Verunreinigungen des Naturkautschuks. Extrahiert man Naturkautschuk mit Aceton, so kann das gereinigte Polymer kaum noch mit Schwefel vulkanisiert werden.

© 1998 A. Buder und M. Langer

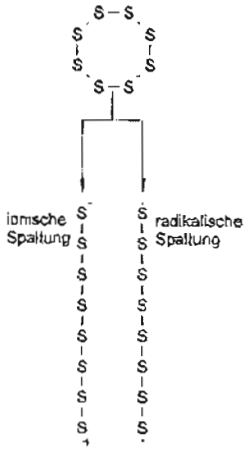
Die technische Schwefelvulkanisation erfordert spezielle Zusatzstoffe, die den Vulkanisationsprozess beschleunigen. Bei der beschleunigten Vulkanisation entstehen Produkte, die bessere Eigenschaften aufweisen als die mit reinem Schwefel vernetzten Produkte. Reiner Schwefel ist ein bei normaler Temperatur sehr wenig reaktiver Vernetzer, dessen Reaktivität erst ab ca. 160°C zunimmt. Es gibt jedoch keinen besseren Vernetzer. Die Schwefelhomologen Selen und Tellur eignen sich zwar ebenfalls als Vernetzer, sind aber ihres höheren Preises wegen nur bei Spezialanwendungen sinnvoll. Der Grund für die geringe Reaktivität des Schwefels liegt in dessen Ringstruktur. Schwefel liegt bei Raumtemperatur in Form von gelben, rhombischen Kristallen vor, welche aus S_8-Ringen aufgebaut sind.
Erwärmt man Schwefel, so geht dieser bei 95,6°C zunächst in eine gelbe, monokline Form über, die bei 119°C in eine gelbe, leicht flüssige Schmelze übergeht. Bis zu ca. 160°C sind sowohl Festsubstanz als auch Schmelze aus S_8-Ringen aufgebaut. Erst oberhalb dieser Temperatur werden die S_8-Ringe thermisch aufgespalten. Die entstehenden Biradikale polymerisieren, sodass die Schmelzviskosität steigt. Erst bei noch wesentlich höheren Temperaturen sinkt das Molekulargewicht durch thermische Crackprozesse, und bei 444,6°C beginnt der Schwefel zu sieden, wobei bei dieser Temperatur S_8-Moleküle vorliegen, die bei noch weiterer Erhitzung in kleinere Moleküle übergehen.
Da der S_8-Ring keine Reaktion mit Kautschuk eingehen kann, muss die Ringverbindung zunächst in eine Form überführt werden, die reaktionsfähig ist. Versucht man Kautschuk mit Schwefel bei ca. 160°C zu vernetzen, so findet zwar wegen der bei dieser Temperatur erfolgenden Ringspaltung eine Vernetzung statt, doch sind die Vernetzungsbrücken selber relativ lang und es ist eine grosse Menge Schwefel für die Vulkanisation erforderlich. Optimale Vernetzungsverfahren führen zu wenig intramolekularer Vernetzung und insbesondere zu kurzen Schwefelbrücken. Vernetzungsbrücken mit nur einem Schwefelatom bewirken die günstigsten Gummieigenschaften. Produkte, in denen die Ketten ohne Schwefelbrücken miteinander verknüpft sind, weisen teilweise noch bessere Eigenschaften auf. Die besseren Eigenschaften können durch die höheren Bindungsenergien erklärt werden.
Die reine C-C-Verknüpfung muss demnach zu den temperaturstabilsten Produkten führen. Die Schwefelvernetzung ist ein dynamischer Prozess, bei dem polysulfidische Vernetzungsbrücken selber wieder in den Vernetzungsprozess eingreifen können. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine bereits vorhandene Vernetzungsbrücke wieder gelöst wird, steigt mit der Kettenlänge der Brücke, also mit der Zahl der Schwefelatome. Sehr kurzkettige Schwefelbrücken sind daher stabiler. Die bei der technischen Schwefelvulkanisation mitverwendeten Aktivatoren reagieren mit dem Schwefel zu Zwischenverbindungen, welche den Schwefel in offenkettiger niedermolekularer Form verfügbar machen können. Die Aktivatoren bewirken zweierlei: erstens reduzieren sie die Aktivierungsenergie für den Vernetzungsprozess und zweitens spalten sie den S_8-Ring in geeignet grosse Bruchstücke auf. Die Reaktivität der Dienpolymere (des Isoprens) beruht auf den in ihnen enthaltenen Doppelbindungen, sowie auf der leichten Abspaltbarkeit der in α-Stellung zur Doppelbindung befindlichen Wasserstoffatome. Die Doppelbindung ist sowohl ionischen, als auch radikalischen Additionsreaktionen zugänglich:

© 1998 A. Buder und M. Langer



Das Reaktionsverhalten des Dienpolymers richtet sich nach dem angreifenden Reagenz. Ist dieses ionisch, so reagiert das Polymere nach (a); ist es radikalischer Natur, so verhält sich das Dienpolymer gemäss (b) und (c), wobei Reaktion (c) eine sehr grosse Bedeutung hat. Die Vulkanisationsfähigkeit beruht zwar auf dem Gehalt an ethylenisch ungesättigten Gruppen, doch muss mit der Vulkanisation nicht unbedingt eine Abnahme in der Konzentration dieser Gruppe verbunden sein.

Schwefel kann ebenfalls ionisch und radikalisch reagieren. Bei der rein thermischen Aufspaltung der S_8-Ringe entstehen Diradikale. Die Einwirkung ionischer Komponenten bewirkt eine Polarisierung der Schwefelmoleküle.

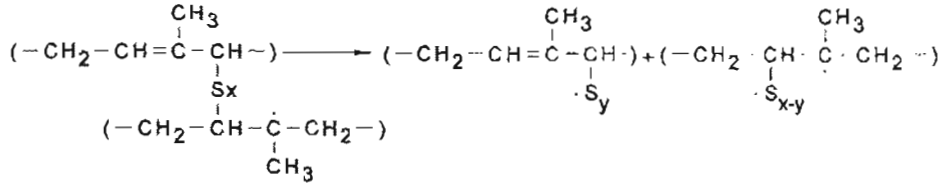


Über den chemischen Mechanismus der Schwefelvulkanisation mit und ohne Beschleuniger sind verschiedene Theorien geschrieben worden, die z.B. in [1][52] zusammengefasst sind. Möglicherweise haben alle Theorien in unterschiedlichen Ausmass Gültigkeit.

Wesentliche Reaktionen bei der Vernetzungsreaktion sind am Beispiel Polyisopren:

Die rein thermische Schwefelvernetzung erweist sich somit im wesentlichen als radikalische Kettenreaktion. Das beim Kettenstart gebildete $\cdot S_xH$-Radikal (Gleichung (a) ist in der Lage, selbst Kettenradikale zu bilden, wobei Thioschwefelwasserstoff entsteht, oder aber sich an eine Kette anzulagern. Da bei der Reaktion von $\cdot S_8$ reaktionsfähige $\cdot S_x$-Bruchstücke entstehen, ist die Kettenlänge der Vernetzungsbrücken sehr unterschiedlich.

Da die Aktivierungsenergie für die Spaltung der S_8-Moleküle mit der Aktivierungsenergie für die Spaltung von langkettigen Schwefelbrücken in etwa übereinstimmt, können diese Vernetzungsbrücken wieder aufgespalten werden und neue Bindungen eingehen.



Die Vernetzungsreaktion des Kautschuks läuft bevorzugt radikalisch ab. Bei der Vernetzung reagieren bevorzugt die H-Atome, die in Nachbarstellung zur Kettendoppelbindung stehen. Sie werden teilweise abstrahiert, und die entstehenden Polymerradikale reagieren unter Bildung von Vernetzungsbrücken mit Schwefel

© 1998 A. Buder und M. Langer

bzw. schwefelhaltigen Komponenten. Es entsteht hierbei eine Vernetzungsbrücke aus x Schwefelatomen.
Das Mischungsverhältnis zwischen Kautschuk und Schwefel hängt von verschiedenen Faktoren ab. Mit steigendem Schwefelgehalt ist in erster Näherung eine stärkere Vulkanisation zu erwarten. Da der Vulkanisationsgrad aber von der Länge der Schwefelbrücke abhängt, können unter Umständen niedrige Schwefelgehalte bessere Vulkanisationsgrade als hohe Schwefelgehalte bewirken, je nach der Wirksamkeit des Beschleunigers." [53]

Anmerkungen

[50] "Enzyme (alt: Fermente): hochmolekulare Eiweissverbindungen, Proteine und Proteide, die biochemische Vorgänge (als Biokatalysatoren) beschleunigen, oder erst ermöglichen und im allgemeinen nur von lebenden Zellen gebildet werden. Sämtliche in Lebewesen ablaufenden Stoffwechselvorgänge sind allein durch das Wirken von Enzymen möglich...." [Meyers Konversationslexikon]

[51] Für Hartgummi wurde die Formel C_5H_8S mit theoretisch 32,0% Schwefel postuliert [Heinisch 1977], S. 230ff

[52] [Hofmann]

[53] [Kircher 1982] S. 234 ff

5.6. Literatur

Brockhaus AG	'Meyers grosses Taschenlexikon', © Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim 1992)
Gnauck/Fründt 1991	B. Gnauck/P. Fründt, 'Einstieg in die Kunststoffchemie', 3. Aufl. © Carl Hanser Verlag München Wien 1991, S. 26
Heinisch 1977	Dr. Techn., Dipl.-Ing., F.P.R.I. Kurt F. Heinisch, 'Kautschuk-Lexikon', A. W. Gentner Verlag Stuttgart, 1977
Hofmann	Hofmann, W., 'Vulcanisation and Vulcanizing agents', MacLaren and Sons Ltd., London; Palmeton Publishers Co., New York
Kircher 1982	Klaus Kircher, 'Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung', Carl Hanser Verlag München Wien, 1982 (S. 234 ff)
Nadgi 1981	Dr. phil. K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender' Vogel Verlag, Würzburg 1981
Ostromow 1981	Hermann Ostromow, 'Analyse von Kautschuken und Elastomeren', Springer Verlag 1981
Wolters 1994	Jochem Wolters, 'Der Gold- und Silberschmid, Bd. 1 Werkstoffe und Materialien', © by Rühle-Diebener-Verlag GmbH+Co.KG, 2. durchgesehene Auflage 1984

© 1998 A. Buder und M. Langer

6. Latex

6.1. Naturlatex, seine Weiterverarbeitung und Zusatzstoffe

Bisher wurde vorrangig von der Herstellung, Weiterverarbeitung und Vulkanisation von Kautschuk, der Festkautschuktechnologie gesprochen. Gummiartikel können jedoch auch aus dem Latex, also dem Ausgangsprodukt des Festkautschuks, hergestellt werden, ohne dass deshalb die sonst üblichen, schweren maschinellen Einrichtungen benötigt werden, wodurch die Weiterverarbeitung kostengünstiger ist. Der folgende Abschnitt basiert im wesentlichen auf dem Kapitel 'Direkte Verarbeitung von Latex' [Nagdi 1981] mit eigenen Ergänzungen.

Latex bzw. Kautschukmilch ist eine allgemeine Bezeichnung für alle Wasserdispersionen des natürlichen und synthetischen Kautschuks, die man entweder in dieser Form direkt, oder zur Gewinnung von Festkautschuken durch Koagulation (Gerinnung) verwendet.

Die direkte Herstellung von Gummiartikeln aus Latex stellt eine eigene Verarbeitungstechnologie dar, wobei Latex sich auf vielen Gebieten gut behauptet hat. Neben der Herstellung von Schaumgummi, Vliesstoffen, Gummifäden, Dispersionsklebstoffen, Tauch- und Formartikeln (z.B. chirurgische Handschuhe, Haushalts-, Industrie-, und Elektrikerhandschuhe, Flaschensauger, Schnuller, Spielzeuge, Spiel-, Wetterballons, Fussballblasen, Präservative und Regenüberschuhe), entwickelten sich weitere bedeutsame Anwendungsmöglichkeiten, wie z.B. Teppichrückenbeschichtungen, Papier- und Gewebeveredelung, Bindung von Kork- und Lederabfällen, Vergütung von Strassenbitumen u.s.w. Die aus Latex hergestellten Vulkanisate weisen im wesentlichen das gleiche Eigenschaftsbild auf, wie solche aus den entsprechenden Festkautschuktypen.

Naturlatex stellt ein kolloidales System dar, bestehend aus einer wässrigen Phase, dem Serum und einer festen Phase, den feinverteilten Kautschuk-, bzw. Isoprenteilchen, sowie den Nichtkautschukbestandteilen, also Proteine, Harze, Mineralstoffe und Kohlenhydrate (vorrangig Disaccharose). Die Isoprenteilchen selbst haben eine negative Ladung und sind durch eine äussere Schutzschicht aus Proteinen und natürlich vorkommenden Harzseifen stabilisiert.

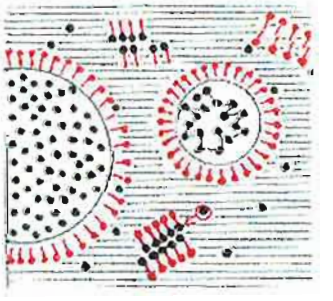
Für eine direkte Verschiffung und Weiterverarbeitung, nicht zuletzt zur Gewichtsreduzierung und somit Senkung der Transportkosten, muss der Latex, damit er nicht koaguliert, durch Zentrifugieren, Eindampfen oder Aufrahmen aufkonzentriert und mit Ammoniak stabilisiert werden.

- 'Zentrifugieren', hier wird der ursprüngliche Kautschukgehalt von durchschnittlich 35% auf etwa 60% erhöht wird. Durch das Zentrifugieren werden viele der vorhandenen Nichtkautschukanteile mit dem Serum entfernt. Ein erneutes Verdünnen mit Wasser und die Wiederholung des Zentrifugierens ist mit einer Art 'Spülung' vergleichbar, wodurch die Reinheit verbessert wird. Desto niedriger der Anteil an Nichtkautschukbestandteilen durch das doppelt, bzw. mehrfach zentrifugieren, umso transparenter können später Artikel hergestellt werden.
- Durch 'Eindampfen' erhält man Latices mit etwa 72% Trockensubstanz, also einem vergleichsweise hohen Kautschukanteil. Bei dieser Methode verbleiben alle Nichtkautschukbestandteile im Konzentrat, wodurch spätere Produkte leicht hygro-

© 1998 A. Buder und M. Langer

skopisch, aber äusserst stabil gegen mechanische und chemische Einflüsse werden und sich somit insbesonders zur Herstellung von Dispersionsklebern eignen.

- Beim 'Aufrahmen' werden dem Latex Aufrahmungsmittel zugesetzt, die eine reversible Agglomeration der Kautschukteilchen bewirken, analog der Rahmbildung bei der Milch. Die Kautschukteilchen steigen aufgrund ihres niedrigen, spezifischen Gewichtes an die Oberfläche und nach dem Ablasen der unteren Serumschicht erhält man ein Konzentrat von etwa 66% Kautschukgehalt. Es zeichnet sich durch geringe Nichtkautschukbestandteile aus.
- Bei 'vorvulkanisiertem Latex' erfolgt die Vorvulkanisation durch Erwärmen mit Vulkanisationsmitteln. Anschliessend wird der Latex zentrifugiert, wodurch die nicht in die Brückenbildung involvierten Vulkanisationsagenzien entfernt werden. Mit einem vorvulkanisierten Latex erspart man sich eine spätere Vulkanisation des Endproduktes - nach dem Austrocknen, das schon bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann, erhält man bereits einen vulkanisierten Film. Vorvulkanisierte Latices werden zur Herstellung von Tauchartikeln, vorallem Spielzeugballons verwendet.
- 'Gepfropfter Latex', bekannt unter der Handelsbezeichnung Hevea plus MG, besteht aus Naturlatex, der mit Methylmethacrylat propfpolymerisiert[51] wurde. Dabei lagert sich das Monomer Methylmethacrylat an die Isoprenmoleküle im Latex an. Der Methacrylanteil beträgt meistens 30 oder 49%. Gepfropfter Latex wird für spezifische Anwendungen, z.B. bei Klebstoffen eingesetzt.



Ein geringer Teil des Monomeren ist in der wässrigen Phase gelöst und lagert sich dort bevorzugt in Micellen des überschüssigen Emulgators ab. Diese Molekülhäufung wird durch Angriff eines Radikals des wasserlöslichen Katalysators, z.B. Kaliumpersulfat, durchpolymerisiert. Da eine Abbruchreaktion durch Zusammentreffen zweier Radikalketten nur schwer erfolgen kann, ist der Polymerisationsgrad sehr hoch. Die Kettenmoleküle lagern sich dann zu Partikelchen von 0,002 bis 0,04 mm Durchmesser zusammen, diese bilden eine milchartige Dispersion (Latex). Das der wässrigen Phase entzogene Monomere wird aus den grossen Monomertröpfchen nachgeliefert, bis diese aufgezehrt sind. [Biederbick 1977]

Zur Herstellung von Latexmischungen werden Rührwerke benötigt. Alle Komponenten, die man dem Latex zur Herstellung einer Mischung zusetzt, werden als seperat hergestellte wässrige Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen eingerührt. Wasserunlösliche, flüssige Produkte, wie Weichmacher, werden mit Hilfe der wässrigen Lösung eines Emulgators in eine Emulsion verwandelt und dann dem Latex direkt, unter Rühren, zugegeben. Es gibt drei Gruppen von Emulgatoren – anionische, kationische und nichtionische. Bei der Emulsionspolymerisation[52] von Monomeren hängt die spätere Ladung der Kautschukteilchen im Latex von diesen Spezifikationen ab. Bei Verwendung von anionischen Emulgatoren, dies sind u.a. Alkalisalze von Fett- und Harzsäuren, sowie von aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuren, werden sie elektrisch negativ aufgeladen, durch kationische Emulgatoren, etwa Hydrochloride von langkettigen Fettaminen oder Reaktionsprodukten von Fettsäuren mit Dialkylaminoalkoholen, erhalten sie eine positive elektrische Ladung. Bei nichtionischen Emulgatoren handelt es sich hauptsächlich um Kondensationsprodukte aus langkettigen Alkoholen oder Fettsäuren mit Alkylenoxiden, vornehmlich Äthylenoxid.

Wachs- und harzartige Mischungsbestandteile werden aufgeschmolzen, oder in einem geeignetem Lösungsmittel aufgelöst und dann in einer Emulgatorlösung unter kräftigem Rühren emulgiert. Wasserunlösliche Feststoffe werden dem Latex in dispergierter Form zugesetzt. Zur Herstellung einer wässrigen Dispersion wird der zu dispergierende Feststoff mit einem geeignetem Dispergiermittel in wässrigem Medium gemahlen. Die Mahldauer der Pasten beträgt ca. 24 bis 48 Stunden, danach liegt eine Dispersion vor, die dem Latex zugegeben werden kann.

Nachfolgend soll ein Überblick über die wichtigsten Beigaben zu Latexmischungen und deren Funktionen gegeben werden, ohne dabei einen Anspruch auf Vollstän-

© 1998 A. Bucher und M. Langer

digkeit zu erheben, vielmehr ist beabsichtigt die Komplexität möglicher Kompositionen zu verdeutlichen.

• Dispergatoren

Ein Dispergator oder Dispergiermittel hat die Aufgabe, in Form seiner wässrigen Lösung und in möglichst geringer Konzentration die Zusammenballung der Füllstoffe oder anderer Feststoffe zu verhindern. Als Dispergiermittel setzt man u.a. eine 1,0 bis 2,5%ige ammoniakische Lösung des Kaseins ein.

• Stabilisatoren

Dies sind Hilfsstoffe, die eine vorzeitige Koagulation der Latexmischung verhindern sollen. Die meisten Emulgatoren sind gleichzeitig gute Stabilisatoren. Die Stabilisatoren von Latexmischungen sind nicht zu verwechseln mit Oxidationsschutzmitteln bzw. Antioxidantien, die nach Abschluss der Emulsionspolymerisation dem Latex zugegeben und ebenfalls als Stabilisatoren bezeichnet werden, weil sie den koagulierten Kautschuk vor den schädlichen, oxidierenden Einflüssen des Luftsauerstoffes wirkungsvoll schützen.

• Verdickungsmittel

Dies sind meist hochmolekulare Hilfsstoffe, die natürlich oder synthetisch sein können, und eine Erhöhung der Viskosität von Latexmischungen bewirken sollen (z.B. Streichmischungen zur Beschichtung von Textilien). Natürliche Verdickungsmittel sind Leim, Gelatine, Agar-Agar usw., als synthetische kommen u.a. Natrium- und Ammoniumpolyacrylat, sowie Polyvinylalkohol in Betracht. Viele Verdickungsmittel sind gleichzeitig Aufrahmungsmittel und können bei weniger konzentrierten Latexmischungen eine Aufrahmung bewirken.

• Koaguliermittel

Koagulation ist eine wichtige Verarbeitungsstufe bei vielen Herstellungsprozessen, etwa von Tauch- und Schaumartikeln. Es gibt starke, spontan wirkende Koaguliermittel wie z.B. Carbonsäuren (Ameisen-, Essig-, oder Milchsäure), Salze mehrwertiger Metalle (Calcium- und Aluminiumchloride oder -nitrate) oder organische Salze (Cyclohexylaminacetat). Desweiteren gibt es schwache, allmählich oder bei Erwärmung wirkende Koaguliermittel wie Ammoniumsalze, Zinkoxid, Natriumsilicofluorid, Polyvinylmethyläther sowie bestimmte Siloxane.

• Netzmittel und Schaumbildner

Sie werden benötigt, wenn Latexmischungen zur Beschichtung von Geweben und anderen Materialien eingesetzt werden. Als Netzmittel, die gleichzeitig als Schaumbildner verwendet werden, dienen Alkylsulfonate. Häufig werden Alkalisalze der Fettsäuren als Schaumbildner eingesetzt.

• Schaumstabilisatoren

Bei der Herstellung von Latexschaum tritt häufig die Schwierigkeit auf, dass der Schaum bereits vor Eintritt der Koagulation zusammenfällt, wobei sich die Poren vergrössern und schliesslich platzen. Mit Hilfe eines Schaumstabilisators, z.B. Polyätherpolythioäther, lässt sich dies vermeiden.

• Vulkanisationsagenzien

Für die Vulkanisation von Latexmischungen wird am häufigsten Schwefel in Verbindung mit Beschleunigern und Zinkoxid benutzt. Normaler Schwefel lässt sich schwer dispergieren, da er leicht zur Klumpenbildung neigt, es kann daher nur äusserst feinteiliger Schwefel, sogenannter Kolloidschwefel verwendet werden, der

© 1998 A. Buder und M. Langer

durch seine gleichmässige Verteilung eine einwandfreie Vulkanisation ermöglicht. Als Vulkanisationsbeschleuniger dienen rasch wirkende 'Ultrabeschleuniger', die bei möglichst niedriger Temperatur eine schnelle Ausvulkanisation erreichen (vergleiche Kapitel 5.5., S. 29). Höhere Temperaturen und längere Zeiten können schädigend auf die Vulkanisateigenschaften wirken. Zinkoxid dient als 'Aktivator' für die Beschleuniger.

• Alterungsschutzmittel

Zur Verbesserung des Alterungsverhaltens von Latexartikeln, setzt man den Latexmischungen Alterungsschutzmittel zu. Bei den meist hellen, nicht gefärbten Artikeln kommen vorwiegend nichtverfärbende Mittel in Betracht, während dies bei z.B. meteorologischen Ballons und technischen Artikeln eine untergeordnete Rolle spielt. Bei der Herstellung von Schaumgummiartikeln, wo grosse Oberflächen mit Luft in Berührung sind, ist der Einsatz hochwirksamer, nicht verfärbender Alterungsschutzmittel besonders wichtig.

• Füllstoffe

Mit wenigen Ausnahmen weisen aktive Füllstoffe[53] in Latexmischungen nicht die von der Festkautschuktechnologie bekannte verstärkende Wirkung auf, deshalb werden normalerweise nur helle inaktive Füllstoffe wie Kreide, Kaolin und Kieselkreide eingesetzt. Mit zunehmenden Füllstoffmengen werden die Vulkanisate härter, weniger elastisch, dafür aber beständiger gegenüber chemischen Einwirkungen und quellenden Medien.

• Farbmittel

Zum Einfärben von Latexartikeln verwendet man hauptsächlich lichtechte organische Farbstoffe, die speziell auf die Verwendung in Latexmischungen eingestellt sind. Anorganische Farbstoffe, wie sie bei der Festkautschukverarbeitung Verwendung finden, werden nur selten in Latexmischungen eingesetzt, da sie wegen ihres hohen spezifischen Gewichtes schnell sedimentieren und durch einen eventuellen Elektrolytgehalt[54] Koagulation in der Mischung hervorrufen können.

• Weichmacher

Auch die Weichmacher haben für Latexmischungen ganz allgemein nicht die gleiche Bedeutung wie für die Festkautschukmischungen, denn sie sind hier nicht unbedingt erforderlich und werden nur bestimmten Latexmischungen zur Erzielung niedriger Spannungswerte zugegeben. So wird helles Mineralöl gelegentlich bei der Herstellung von Spielballons verwendet, um den Spannungswert zu senken und durch ein leichtes Aufblasen zu ermöglichen. Die Weichmacher bewirken aber bei Vulkanisaten grundsätzlich eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

• Flammwidrigmacher

Durch die gestiegenen Sicherheitsanforderungen an verschiedene Gummiartikel, wie etwa Schaumgummi oder gestrichene und imprägnierte Stoffe setzt man vielfach den Latexmischungen Chlorparaffine in Kombination mit Antimon-III-oxid zu.

• Klebrigmacher

Zur Verbesserung der Klebeeigenschaften von Latexmischungen ist vielfach der Zusatz sogenannter klebrigmachender Stoffe erforderlich. Geeignete Klebrigmacher sind z.B. bestimmte Cumaronharze[55], Kolophonium oder Kolophoniummodifikationen.

© 1998 A. Buder und M. Langer

6.2. Produktionsverfahren

Die hier aufgeführten Verfahren sollen einen groben Überblick grundsätzlicher Methoden zur Herstellung von Massenartikel aus Latex bieten. Die Verbindung zu künstlerischen Techniken wird hierbei nicht angestrebt, jedoch gibt es z.B. beim Giessverfahren durchaus Parallelen die den Gedanken nahelegen, dass sich der eine oder andere Künstler auch an industriell angewandten Techniken orientiert und inspiriert hat.

Die Verwendung von Latex zur Herstellung 'nahtloser Artikel' ist eines der ältesten Verarbeitungsverfahren, dessen Grundprinzip darin besteht, dass Aluminium-, Porzellan- oder Glasformen in der Gestalt des herzustellenden Artikels in eine vulkanisationsfähige Latexmischung getaucht und langsam herausgezogen werden, wobei sich die Form mit einem dünnen Film überzieht, den man trocknen lässt. Der Tauchvorgang samt Trocknung wird so oft wiederholt, bis der herzustellende Artikel die gewünschte Wandstärke besitzt. Durch anschliessende Vulkanisation in Heissluft wird der Film verfestigt und von der Form entfernt. Zur Herstellung sehr dünnwandiger Artikel verwendet man das Verfahren des 'einfachen Tauchens' ohne Zusatz von Koaguliermitteln, um eine gleichmässige Filmstärke zu bekommen wird die Form mit dem noch flüssigen Film unter langsamen Drehen getrocknet. Wird eine Form zunächst in Koagulierlösung getaucht, getrocknet und anschliessend in die Latexmischung gesenkt, erhält man, durch Koagulation einen Film von gleichmässiger Dicke, der sich durch die Konzentration der Koagulierlösung und die Tauchzeit variieren lässt. Alle koagulierten Filme enthalten eine Reihe von Wasserlöslichen Stoffen, wie Koagulliermittel, Dispergiermittel, Elektrolyte usw., die später beim Artikel die Alterung ungünstig beeinflussen, weswegen Tauchartikel normalerweise vor der Vulkanisation ausgewaschen werden.

Beim Giessverfahren wird die Latexmischung in eine Gipsform gegossen, wobei der Gips einen grossen Teil des Wassers absorbiert. Es bleibt dann ein Film, der bereits nach der unvollständigen Trocknung entfernt werden kann. Nach diesem Prinzip werden hohle Formartikel, durch die Verwendung zwei- oder mehrteiliger Hohlformen aus einem porösem Material, in der Regel Gips, hergestellt (wie z.B. Spielzeugtiere und Dekorationsfiguren). Die Gipsform wird mit der Latexmischung gefüllt, wobei sich an der Innenwand durch den Wasserentzug bald ein immer stärker werdender Film bildet. Nach Erreichen einer bestimmten Wandstärke wird die überschüssige, noch flüssige Latexmischung ausgegossen und die Form samt Latexschicht bei 70 bis 100°C getrocknet. Anschliessend kann die Form entfernt und der Hohlkörper durch Heissluft vulkanisiert werden. Dieses Herstellungsverfahren erlaubt die Verwendung eines hohen Füllstoffgehaltes (z.B. bis zu 300 Teilen Kreide oder Kaolin auf 100 Teile Kautschuk-Trockensubstanz), wodurch sich Artikel von sehr unterschiedlicher Härte herstellen lassen.

Zur Herstellung von Gummifäden wird eine vulkanisationsfähige Latexmischung durch Glasdüsen in ein Koagulationsbad (z.B. wässrige Essigsäurelösung) gespritzt. Hier wird der aus der Düse austretende Strahl koaguliert und zu einem Faden verfestigt. Dieser wird in einem Bad mit fliessendem Wasser gründlich gewaschen, anschliessend getrocknet und in Heissluft vulkanisiert.

Schaumgummi müsste eigentlich Schaumlatex heissen. Das meist verbreitete Her-

© 1998 A. Buder und M. Langer

stellungsverfahren ist das Schaumschlagverfahren, wobei eine vulkanisationsfähige und mit Seifen versetzte Latexmischung mechanisch aufgeschäumt wird. Nachdem ein Koagulationsmittel hinzugegeben wurde, wird der giessfähige Schaum schnell in eine Form gegossen. Ist die Koagulation abgeschlossen, erfolgt die Vulkanisation in offenem Dampf oder mittels Hochfrequenzheizung. Das Vulkanisat wird gewaschen, durch Zentrifugieren entwässert und getrocknet. Beim sogenannten 'Talatay-Verfahren' wird zur Herstellung von Latexschaum Wasserstoffperoxid und ein Katalysator zugegeben. Durch die Sauerstoffentwicklung wird die Latexmischung aufgeschäumt und der Schaum anschliessend mittels Einfrieren zum Erstarren gebracht und Kohlendioxid hindurch geleitet. Nach dem Auftauen ist die Koagulation eingetreten und es kann wie üblich vulkanisiert, gewaschen und getrocknet werden. Nach diesem Verfahren erhält man einen sehr weichen Schaumlatex, der eine besonders feine und gleichmässige Porenstruktur besitzt.
Weiterhin existieren Verfahren zum Imprägnieren und Beschichten von Textilien, Teppichrücken und Papieren auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Latex als Bindemittel kommt mit verschiedenen Materialien zum Einsatz. Es werden beispielsweise Fasern, Haare, Kork, Leder und Papier mit einer Latexmischung befeuchtet, getrocknet und anschliessend zu beliebigen Gegenständen verpresst. Abschliessend sei noch die Verwendung von Latex als Klebstoff erwähnt, der durch seinen hohen Festkörpergehalt, der Nichtentflammbarkeit und vorallem der geringen Toxizität immer mehr Verbreitung findet. Ferner sind die Latex- bzw. Dispersionskleber billiger, weil das aufwendige Lösen der Kautschukmischungen entfällt und weil das Wasser mit Abstand das preisgünstigste Lösungsmittel ist.

6.3. Syntheselatices

Syntheselatices sind wässrige kolloidale Dispersionen synthetischer Kautschuktypen (z.B. SBR, NBR und CR), die durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt werden. Der Polymerisationsansatz enthält neben dem bzw. den Monomeren und Wasser noch eine Reihe von Zusätzen, wie Emulgatoren, Aktivatoren, Regler, Abstopper und andere Chemikalien. Nach Abbruch der Polymersation werden die nicht umgesetzten Monomere entfernt und durch anschliessende Zugabe von Stabilisatoren die Latices vor den oxidierenden Einflüssen des Luftsauerstoffs geschützt. Nach der Polymerisation liegen die synthetischen Latices in einer Konzentration von ca. 25 bis 35% vor, dies reicht für eine direkte Verarbeitung noch nicht aus, eine Aufkonzentrierung ist notwendig. Grosstechnisch geschieht dies entweder durch Aufrahmen oder Eindampfen, da die anderen Verfahren, wie Zentrifugieren, Elektrodekantation und Filtration, durch die im Gegensatz zum Naturlatex viel kleinere Teilchengrösse bei synthetischen Latices, gar nicht oder nur unbefriedigend eingesetzt werden können.
Durch Aufrahmen (Zugabe von Ammoniumalginat, Gelatine, Polyvinylalkohol, Natrium und Ammoniumpolyacrylat) erfolgt eine Trennung des Latex in zwei Schichten – Serum und aufkonzentrierter Latex. Auf diesem Wege lassen sich Konzentrationen von 50 bis 60% herstellen.
Die meisten Syntheselatices sind anionisch und somit für die Beschichtung elektro-

© 1998 A. Buder und M. Langer

negativ geladener Textilien oder Papiere ungeeignet, da ihre negativ geladenen Teilchen sich abstossen, wohingegen kationische Latices gut funktionieren. Wenngleich verschiedene Spezialmischungen den Naturlatex durch ihre besseren, gezielt abgestimmten Eigenschaften verdrängt haben, weisen die meisten synthetischen Latices deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit, Spannungswert oder Widerstand gegen Weiterreissen auf.

6.4. Zusammenfassung

Naturlatex wird bei der Weiterverarbeitung zu einem sehr komplexen Materialgefüge zusammengestellt. Im Vergleich zu Kautschukmischungen ist die Anzahl der Zuschlagstoffe aber noch überschaubar.
Die verschiedenen Zuschlagstoffe haben Einfluss auf die späteren Eigenschaften der Endprodukte, also auch auf deren Alterung. Die genaue Kenntniss über diese Stoffe ist deswegen von grosser Bedeutung, vor allem auch für zeitgenössische Künstler, die mit dem Material Latex als künstlerisches Medium arbeiten.
Synthetische Latexmischungen können zwar für bestimmte technische Artikel sehr gut modifiziert werden, haben aber in ihren Endprodukten schlechtere mechanische Eigenschaften als Naturlatex.

Anmerkungen

[51] Man versteht darunter das Aufpfropfen einer Polymerkette an ein schon vorhandenes andersartiges Gerüstpolymer. Dies geschieht entweder durch eine Übertragungsreaktion zwischen einem zweiten Monomer an das fertige Kettenmolekül (Extremfall der Copolymerisation) oder durch Aufpfropfen des zweiten Monomeren an vorgebildete Knüpfstellen. [Biederbick 1977]

[52] Emulsionpolymerisation ist eines der bedeutendsten grosstechnischen Verfahren der organischen Chemie. Durch seifenartige, grenzflächenaktive Verbindungen wird das in Wasser weitgehend unlösliche Monomere unter Rühren zu feinen Tröpfchen in Wasser emulgiert. [Biederbick 1977]

[53] Je grösser die Verstärkung der Zugfestigkeit von Kautschukartikeln ist, basierend auf den Wechselwirkungen zwischen Füllstoffteilchen und Kautschukmolekülen, klassifiziert man aktive und inaktive Füllstoffe [Nagdi 1981]

[54] Alle Stoffe, die der elektrolytischen Dissoziation unterliegen und demzufolge in der Schmelze oder in Lösungen den elektrischen Strom leiten, werden als Elektrolyte bezeichnet. Zu den Elektrolyten gehören die Salze, Säuren und Basen [Schröter/Lautenschläger/Bibrack 1992]

[55] Cumaronharze sind Polymerisationprodukte der ungesättigten Bestandteile Inden, Cumaron, Cyclopentadien u.a., die daraus durch Einwirkung von Katalysatoren wie Schwefelsäure, Metallchloriden, Borfluorid oder Aktiverden hervorgehen. Man erhält weiche bis harte Harze mit nicht sehr hohen Molekulargewichten. Sie sind mehr oder weniger hell; Verwendung zur Herstellung von Anstrichfarben, in Klebemassen und Kautschukmischungen [dtv-Brockhaus 1986]

6.5. Literatur

Biederbick 1977 — Karlheinz Biederbick, 'Kunststoffe' Kamprath-Reihe 'Technik, kurz und bündig', 4. Auflage 1977, © 1964 by Vogel-Verlag, Würzburg

Schröter/ Lautenschläger/ Bibrack 1992 — Dr. paed. habil. Karl-Heinz Lautenschläger, Werner Schröter, Ing. Hildegard Bibrack, 'Chemie – Fakten und Gesetze', © Fachbuchverlag GmbH Leipzig 1992

dtv-Brockhaus — © 1982, 1986 F. A. Brockhaus GmbH, Mannheim, und Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH&Co. KG, München

© 1998 A. Buder und M. Langer

7. Schadensphänomene

Latexobjekte unterliegen einer Vielzahl von Alterungsphänomenen, wobei die genauen Mechanismen der Materialalterung noch keineswegs vollständig erforscht sind, denkt man etwa an den Verbräunungseffekt. Es soll versucht werden, die verschiedenen Phänomene und deren Auswirkungen zu veranschaulichen. In diesem Kapitel stehen, neben einer kurzen Einführung, dabei die konkreten Auswirkungen auf die Objekte im Vordergrund und sollen anhand von Beispielen veranschaulicht werden, wohingegen in Kapitel 8. die physikalischen und chemischen Reaktionen näher erläutert werden.
Entscheidend für die Alterungsprozesse sind primär Sauerstoff und sekundär der UV-Anteil des Tageslichtes, vereinfacht kann gesagt werden, dass es unter Sauerstoffausschluss keine UV bedingte Alterung geben kann, diesem also eine katalytische Rolle zukommt[56].
Aber was bedeutet 'Alterung' in Zusammenhang mit Latex?
Generell handelt es sich um Veränderungen in den Strukturen der Polymerketten, also des Polyisoprens. Die wichtigsten Materialveränderungen, vorrangig das Weich- bzw. Sprödewerden, basieren auf einem Kettenabbau, bzw. einer fortschreitenden Vernetzung der Ketten untereinander.
Die auffälligsten Veränderungen im Verlauf der Alterungsprozesse von Latex lassen sich stark vereinfacht wie folgt beschreiben:

elastisch, beginnende Verfärbung	→	Verhärtung, geringere Verfärbung	→	spröde-porös, Zerfall

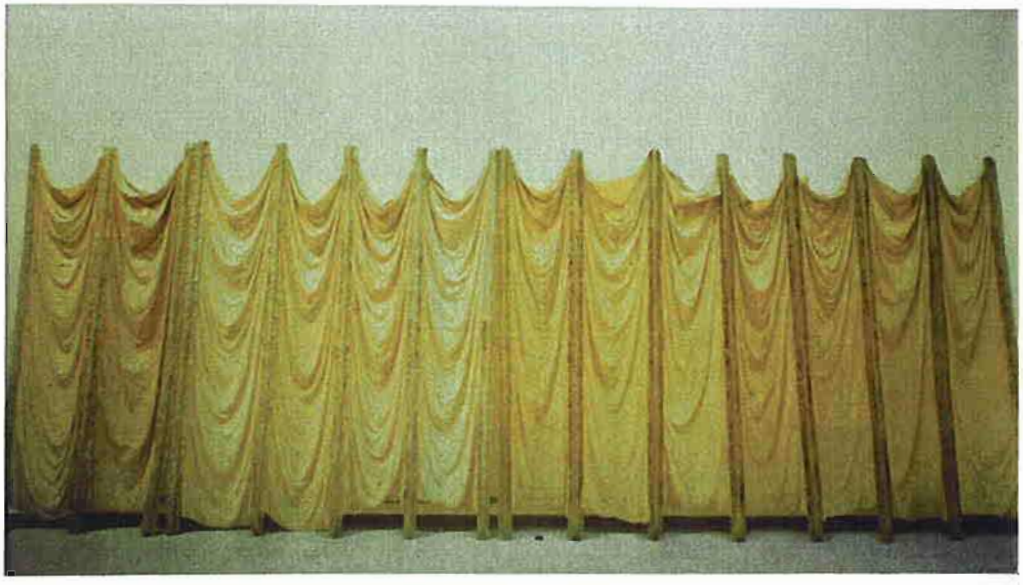
7.1. Verfärben/Verbräunen von Latexobjekten

Frisch hergestellte, noch feuchte Objekte aus Latex erscheinen milchig, opak, von hell-beiger Farbe. Mit abnehmendem Wassergehalt, also während dem Trocknungsprozess, werden sie zunehmend transparenter. Dieser optische Wandel tritt etwa bei einem Prozent Wassergehalt ein[57]. Sind sie vollständig durchgetrocknet, erscheinen sie zunächst sehr hell und transparent, mit einem leichten gelb-ocker Ton. Mit der Zeit, was von verschiedenen Faktoren abhängt, fangen die Objekte an dunkler zu werden, es setzt ein Verbräunungsprozess ein.
Die fortschreitende Verbräunung kann Objekte aus Latex in ihrer ästhetischen Wirkung drastisch verändern. Unter den Arbeiten Eva Hesses existiert ein Objekt, '*Testpiece for* Contingent' (1969), das nach 30 Jahren noch seinen annähernd ursprünglichen Farbton und -helligkeit zeigt[58]. Es handelt sich hierbei um eine Probearbeit, ein Modell für 'Contingent', das durch seine Dimension (365,8 x 111,8 cm)[59] und Ausdruckskraft heute als selbstständiges, vollwertiges Objekt angesehen wird. Eva Hesse verschenkte es zu Lebzeiten an ihre Freundin Naomi Spector, einer New Yorker Kunstkritikerin, heute gehört es zur Sammlung der National Gallery in Washington. Es vermittelt einen Eindruck der Helligkeit und Geschmeidigkeit, bzw. Flexibilität und damit der Leichtigkeit, wie sie Latexobjekten nach ihrer Herstellung eigen waren. Nicht zuletzt durch das Materialbewusstsein von Naomi Spector, die '*Testpiece for* Contingent' nicht zu Ausstellungsvorhaben verliehen hatte[60] und

Eva Hesse
'Testpiece for Contingent' 1969
© Hesse Estate

© 1998 A. Buder und M. Langer

unter Lichtauschluss in einer Kiste lagerte, konnte diese Arbeit so gut erhalten werden. Die meisten Arbeiten jedoch zeigen deutliche Verbräunungsspuren. Von mancher Arbeit lässt sich, berücksichtigt man die anderen, alterungsbedingten Veränderungen wie etwa Verspröden, ein Eindruck dieser farblichen Veränderungen nur noch durch den Vergleich mit früheren Photos gewinnen. Ein Beispiel ist die, zur Sammlung des Solomon R. Guggenheim Museum in New York gehörende Arbeit 'Expanded Expansion' (1969), siehe Abbildung.



Eva Hesse
'Expanded Expansion' 1969,
früher Zustand
Guggenheim Museum New York
© Hesse Estate

Für die Verbräunungseffekte sind zwei verschiedene Faktoren bekannt, zum einen basierend auf chemischen Veränderungen der Antioxidationsmittel, die in geringen Mengen den verschiedenen Latexdispersionen zugegeben werden und zum anderen durch die fortschreitende Vernetzung der olefinischen Brücken, was zu einer Intensivierung der gold-gelben Färbung führt.

Bezüglich der als nichtverfärbend eingestuften Antioxidationsmittel schreibt Loadman[61], dass diese durchaus zur Farbveränderung gealterter Latices beitragen können.

Eva Hesse
'Expanded Expansion' 1969,
heutiger Zustand
Guggenheim Museum New York
© Hesse Estate

Etwa um die Jahrhundertwende entdeckte man, dass Amine und von diesen abgeleitete Verbindungen als Schutz vor oxidativen Abbaureaktionen fungieren können. Ein Problem aber war, dass obwohl man sie in sehr reiner Form und in hellgelber Farbe herstellen konnte, sie selbst sehr schnell zur Oxidation und damit zum Verfärben neigten.

1940/50 wurden die sogenannten 'nicht färbenden', phenolischen Antioxidationsmittel produziert. Jedoch merkte man auch hier bald, das diese sehr wohl Einfluss auf das Vergilben verschiedener Produkte haben. Die Wirkungsweise der Phenole (C_6H_5 Benzolderivat mit einer Hydroxylgruppe) erfordert es nicht, dass sie an die Oberfläche auswandern, sondern sie können im Inneren des Materials aktiv werden. Jedoch besagt die konventionelle Diffusionstheorie, dass wenn zwei Stoffe miteinander in Kontakt sind und einer enthält Bestandteile die der andere nicht besitzt, werden diese von einem zum anderen wandern und sich so verteilen, bis ein Gleichgewicht vorliegt.

Eine verbreitete Ursache für organische Verfärbungen sind die Vernetzungsrückstände der Dithiocarbamate (Beschleuniger[62]) in Anwesenheit von Kupfer und in

© 1998 A. Buder und M. Langer

geringerem Masse Eisen. Selbst bei kleinsten ppm-Mengen kann in relativ kurzer Zeit eine gelblich-braune Verfärbung eintreten. Nachdem man die Mechanismen bis zu den Antioxidationsmitteln zurückverfolgt hatte, wurden dafür zunächst Verunreinigungen verantwortlich gemacht, wobei jedoch schnell deutlich wurde, dass es das Alterungsschutzmittel selbst war, welches ein gelbliches Derivat produzierte. Offensichtlich kann ein Vergilben bzw. Verbräunen entweder auf das Auswandern dieses gelblichen Derivats, oder dem Auswandern des nicht oxidierten Antioxidationsmittel, gefolgt von dessen Zerfall, zurückgeführt werden.
Es ist auch beobachtet worden, dass der Verbräunungseffekt in städtischen, bzw. industriellen Gebieten verstärkt stattfindet, was zu der Vermutung geführt hat, dass die Zunahme der Oxidation durch die Oxide des Stickstoffs, als zentrale atmosphärische Verschmutzung, verursacht wird. Die wichtigsten Oxide hierbei sind NO_2 und N_2O_4. NO wird zwar auch produziert (Industrie und Kfz-Abgase), reagiert jedoch sofort mit dem Sauerstoff der Luft zu NO_2. Diese Stickoxide (allg. NO_x's) haben die Fähigkeit, durch das Einbringen zweier Chromophoren (Lichtabsorptive Gruppen), Verfärbungen zu erzeugen. Je mehr von diesen chromophorischen Gruppen ein Material besitzt, umso intensiver wird seine Verfärbung sein, während die Quantität von Auxochromen, wie den OH-Gruppen, ebenfalls forciert wird, jedoch ohne dass dabei eine Verfärbung entsteht. [Loadman]

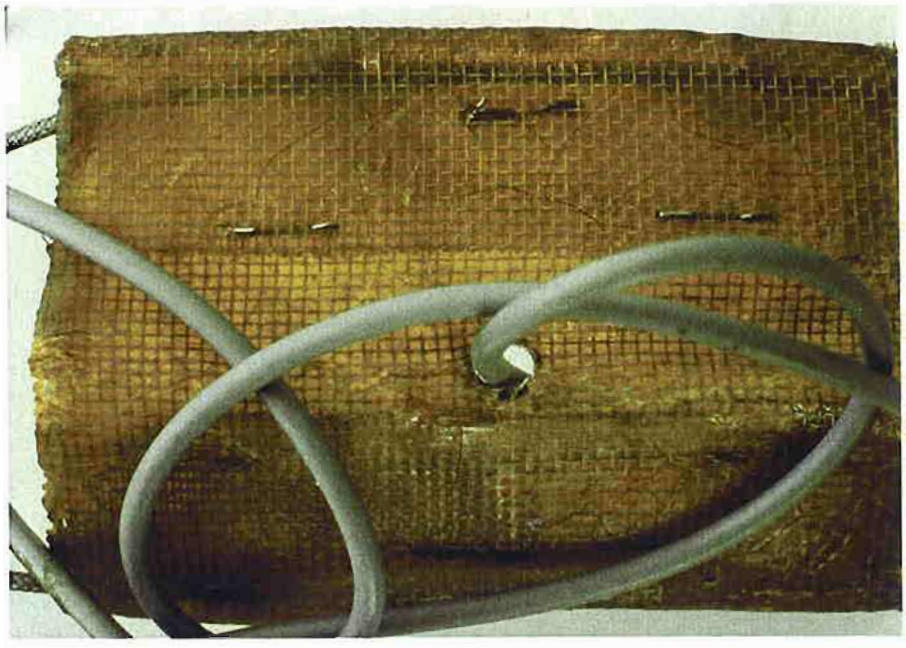
7.2. Erweichen und Verhärten

Wenngleich Zusammenhänge zwischen bestimmten, für die Verbräunung mitverantwortlichen Faktoren, gemeint ist der quantitative Einfluss der olefinischen Bindungen, und den Mechanismen des Verhärtens bestehen, soll hier eine separate Betrachtung durchgeführt werden.
Generell kann gesagt werden, dass im Gegensatz zu den Kettenspaltungsprozessen beim Erweichen, ein Verhärten als fortschreitende Vernetzung der Kohlenstoffketten im Zuge der material-inherenten Alterung zu sehen ist. Verschiedene äussere Einflüsse wirken hierbei katalytisch, so führen etwa erhöhte Temperaturen (siehe auch Kap. 8) bei vulkanisierten Kautschuken zu einer Oberflächenverhärtung, während nicht-vulkanisierte Kautschuke erweichen [McCord/Daniels].
Die Alterung durch Wärme, hält sich in etwa die Waage mit den Reaktionen zwischen Sauerstoffs und Elastomer, sowie dessen Diffusion in das Materialinnere. Ist die Temperatur relativ niedrig, wird bei einem ungeschütztem Elastomer davon ausgegangen, dass die Diffusion überwiegt und es deshalb zu einer langsameren Oxidation des Produktes kommt, während bei höheren Temperaturen (> 80°C) das Ausmass der Oxidation gegenüber der Diffusion wesentlich grösser ist, sodass es zu einer substanziellen Oberflächenoxidation und der Bildung einer verhärteten Aussenhaut kommt. [Loadman]
Diese oxidierte 'Schale' ('shelf-aging') bildet sich, auch ohne jegliche katalytische, externe Forcierung, wie etwa energiereiche Strahlung oder Wärme. Sie findet selbst bei Dunkelheit statt und wird als Autooxidation bezeichnet.
Wenngleich sehr langsame, autooxidative Vernetzungsprozesse, also durch Radikale ausgelöste, fortschreitende Kettenreaktionen, stets auch vom Inneren einer

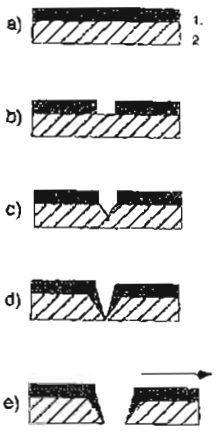
© 1998 A. Buder und M. Langer

Kautschukschicht ausgehen, spielt eine nicht abgeschlossene Schwefelvernetzung ebenfalls eine wichtige Rolle (auch nach einem längeren Zeitraum, welcher in der vorliegenden Fachliteratur nicht näher definiert ist. Hierbei muss man sich jedoch einmal mehr vor Augen halten, dass viele chemische Vorgänge nachwievor auf einem theoretischen Fundament basieren und die quantitative Übertragung exemplarischer Denkmodelle viele Unbekannte birgt). Insgesamt verlangsamt sich der Oxidationsprozess im Materialinneren durch die Schutzfunktion der Aussenhaut. Diese schützt das Innere vor übermässiger Sauerstoffeinwirkung, sowie teilweise vor den schädlichen UV-Strahlen, wenngleich die Diffusion nicht vollständig unterbunden wird. Hierdurch wird die Bedeutung einer intakten, unversehrten Aussenhaut, sowie der Vermeidung von mechanischen Belastungen und sei es nur temporärer Druck, ersichtlich. Dies würde zu feinen Rissen der Schale führen. Rissbildungen, wie verschiedene Formen der Craquelébildung ermöglichen das tiefere Eindringen von Sauerstoff. In den Kantenbereichen der Risse lässt sich eine verstärkte Verbräunung feststellen (vergleiche Alt.-Tests/Rest. Arbeit), weitere Oxidation führt zur tiefergehenden Verhärtung und Versprödung. In der Folge kommt es insbesondere in den Randbereichen, zum Absplittern kleinerer Schollen, ein Schadensbild das häufig festzustellen ist. Die schematische Darstellung rechts, soll die Mechanismen bei der Oberflächenoxidation veranschaulichen. Beispiele hierfür lassen sich an 'Vinculum II' oder *'Testpiece for* Contingent' feststellen. Abhängig von der Dicke eines Latexobjektes variieren die Schadensbilder. Bei sehr dünnen Latex-objekten kann es u.U. zu grossflächigen Ausbrüchen kommen. Ein Beispiel hierfür ist die Arbeit *'Test Unit for* Repetition Nineteen II', 1967[63] von Eva Hesse. Die dünnen, nicht verstärkten Wände brechen bereits unter geringem Druck ein. Aufgrund der fortgeschrittenen Versprödung kann es zum Lösen grösserer Schollen kommen, wobei durchaus Fehlstellen mit Dimensionen von mehreren Quadratzentmetern entstehen können.
Setzt sich die Oxidation fort, kann dies zum Kettenzerfall führen und eine zuvor 'harte' Oberfläche wird weich und

Eva Hesse 'Vinculum' 1969
Museum of Modern Art New York
© Hesse Estate



Einseitige Oxidation der Oberfläche:

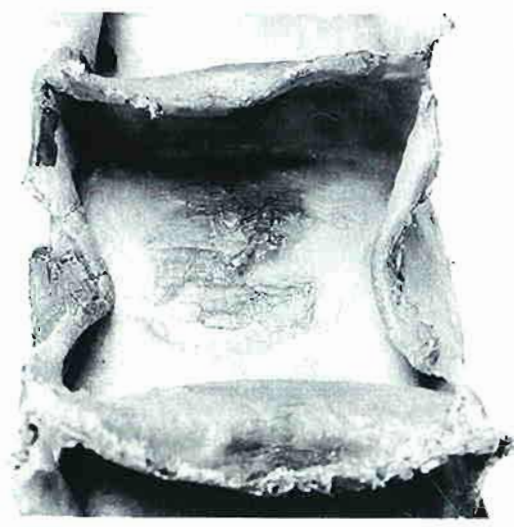


1. oxidierte Oberfläche
2. Materialinneres ('Bulk')

Eva Hesse 'Sans III' 1969
© Hesse Estate

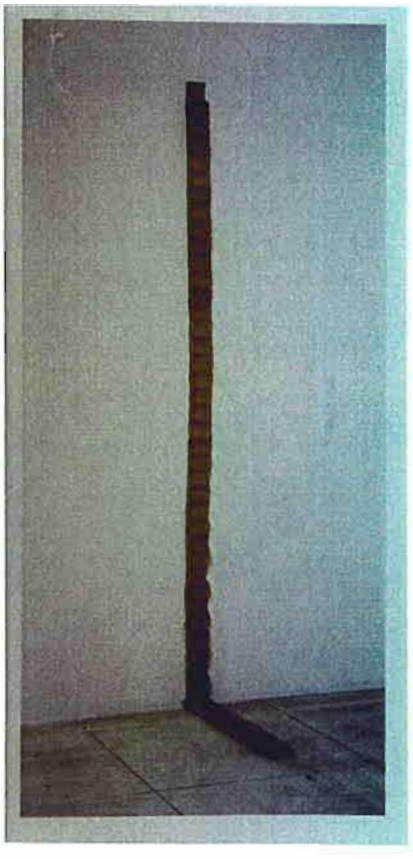
© 1998 A. Buder und M. Langer

klebrig. Um die Dinge weiter zu verkomplizieren, kann sich diese Abfolge unter bestimmten Voraussetzungen auch umdrehen und eine anfänglich klebrige Oberfläche verhärtet sich. Ein solches Phänomen kann an ein und dem selben Objekt nebeneinander auftreten [Maltby 1988/Loadman 1993].



Eva Hesse 'Sans III' 1969
© Hesse Estate

Bei Eva Hesse ist dies beispielsweise bei 'Sans III' festzustellen. Diese Arbeit aus dem Jahr 1969 ist nicht mehr ausstellungsfähig, sie ist in mehrere Abschnitte zerfallen und zeigt ausgeprägte Formen der Alterung und des Materialzerfalls. Verschiedentlich sind einzelne Bereiche hart und spröde, während andere weich und klebrig erscheinen. Hier wird auch der Zusammenhang zwischen der fortschreitenden Vernetzung der Kohlenstoffketten untereinander, also der Verringerung der Doppelbindungen, und damit der Intensivierung der Verbräunung dieser Bereiche deutlich, harte, versprödete Partien erscheinen dunkler. Ein weiteres Beispiel ist ihre Arbeit 'Aught' im University Art Museum von Berkeley, Kalifornien. Der dortige Sammlungsmanager berichtet[84], dass er an verschiedenen Stellen dieses Wechselspiel zwischen weichen und harten, bzw. härteren Zuständen beobachtet hat. Er erzählt sogar, dass ein kleinerer Riss sich ohne jegliche Additive oder sonstige Massnahmen wieder verbunden und geschlossen hat, was sich für den Restaurator als schaurig-schönes Märchen anhören mag, jedoch aufgrund der beschriebenen Materialcharakteristika zumindestens vorstellbar erscheint. Ein weiterer Faktor spielt hier eine wichtige Rolle, inbesonders in Zusammenhang mit der Verformung mancher Objekte.



Eva Hesse 'Sans III' 1969
© Hesse Estate

7.3. Verformen

Die Deformation spielt bei vielen Objekten eine zentrale Rolle. In extremen Fällen können dabei gänzlich neue Formen entstehen, die sich von der ursprünglichen künstlerischen Intension weit entfernen und dieser schliesslich auch widersprechen können.

Latex ist grundsätzlich durch seine makromolekularen Eigenschaften (s. Kap. 5.1.) nicht dazu konzipiert, ohne sekundäre Hilfskonstruktionen ein formstabiles Verhalten an den Tag zu legen. Das Eigengewicht und die Schwerkraft sind hierbei definitiv als Stressfaktoren zu kategorisieren, die mittelfristig für die Deformationen verantwortlich zu machen sind. Diese Kräfte sind selbst bei einem vergleichsweise geringen Eigengewicht eines Objektes keineswegs zu unterschät-

© 1998 A. Buder und M. Langer

zen. Es ist in diesem Zusammenhang kein Zufall, dass die ursprünglich hängende Hesse Arbeit 'Sans I' (1967-68)[65] nicht mehr existiert und 'Sans III' (1969) aufgrund fortgeschrittenen Zerfalls nicht länger für ausstellungswürdig gehalten wird.

Prinzipiell anders verhält es sich bei auf dem Boden liegenden, flachen Objekten, wie etwa '*Study for* Schema' (1967), 'Schema' (1967), 'Sequel' (1967), oder 'Augment' (1968). Hier mag dies eine untergeordnete Rolle spielen, wenngleich beispielsweise die zur Arbeit 'Schema' gehörenden Hemisphären weitere Überlegungen bezüglich ihrer Lagerung erforderlich machen.

Nicht nur sind Unterschiede in Aufbau und Konstruktion verschiedener Arbeiten festzustellen, die interessante Aspekte zur Entwicklung eines Künstlers von der Malerei zur Plastik liefern können, sondern auch Hinweise zu deren fundamentalen Überlegungen bezüglich der Installation manch einer Arbeit. Hierzu sei auf den Zusammenhang von Träger- bzw. Stützmaterialien in Latexarbeiten und den Wand- bzw. Bodeninstallationen hingewiesen. Die Schwachpunkte einer nicht verstärkten, für die Wand konzipierten Arbeit, wurden auch dem Künstler schnell bewusst, was in der Konsequenz zur Verwendung verschiedener Einlagen als prophylaktische Massnahme gegen schwerkraftbedingte Verformungen führte und eine Hängung überhaupt erst ermöglichte. Man stelle sich z.B. die Hesse Arbeit 'Aught' ohne enggewebte, schwere Textileinlage vor!

Eva Hesse 'Sans III' 1969
© Hesse Estate

7.4. Zusammenfassung

Die verschiedenen Schadensphänomene lassen sich kategorisch erfassen und gliedern. Es zeichnen sich dabei deutliche Übereinstimmungen zu den standardisierten Degradationsprozessen ab, sodass ansatzweise eine makroskopische Beurteilung der quantitativen molekularen Strukturveränderungen gemacht werden kann. Gekoppelt mit den naturwissenschaftlichen Untersuchungen können die variierenden Schadensbilder einzelner Latexobjekte definiert werden.

[56]Anmerkungen

[56] Viele grundsätzliche Erkenntnisse über die verschiedenen Zusammenhänge verdanken wir einem Gespräch mit Herrn Dr. Willfried Bez, Dipl. Chemiker am 24.10.1996 (Synthomer GmbH, Frankfurt a. Main, heute im Ruhestand)

[56] Die Prozentangabe entstammt einem Briefwechsel mit John Loadman, (Head, Materials Characterization Group), Tun Abdul Razak Research Centre, Malasian Rubber Producers' Research Association, Brickendonbury, Hertford SG13 8NL, United Kingdom. Oktober 1997

[58] 'Testpiece for Contingent' wurde von Martin Langer in der Wohnung Naomi Spectors und Stephen Antonakos in New York im Juni 1994 und im September 1996 gesichtet und begutachtet,

© 1998 A. Buder und M. Langer

wobei makroskopisch keine Veränderungen festgestellt werden konnten

[59] Die Grössenangaben stammen aus [Barrette 1989] S. 224, mit dessen freundlicher Genehmigung

[60] Eine Ausnahme hierbei war die Retrospektive 1992/93, organisiert von der Yale Universifty Art Gallery in New Haven, wo '*Testpiece for* Contingent' ausgestellt wurde

[61] [Gleeson/Loadman 1996], freundlicherweise von J. Loadman zur Verfügung gestellt

[62] Beschleuniger, genauer Vulkanisationsbeschleuniger bewirken eine Verkürzung der Vulkanisationsdauer, damit eine Verringerung der Vulkanisationstemperatur und eine Reduzierung der Schwefeldosierung möglich wird, worauf eine Verbesserung der Vulkanisationseigenschaften und der Alterungsbeständigkeit basiert (vorrangig Kautschukverarbeitung). Dithiocarbamate gehören zu den sauren Beschleunigern [Nagdi/Ostromow]

[63] '*Test Unit for* Repetition Nineteen II', 1967 gehört der Hesse Estate (Nachlassverwaltung), die Arbeit wurde von Martin Langer in der Robert Miller Gallery in New York am 9.10.1996 gesichtet. Sie ist massiv verbräunt, vielfach sind die Wände eingerissen und durch Abplatzungen Fehlstellen entstanden. Der, aus dem Inneren herausragende, Gummischlauch ist versprödet und eingerissen.

[64] Gespräch mit Barney Bailey im University Art Museum, Berkeley, Kalifornien am 11. 10.1996. Hierbei wurden von Martin Langer ein Teilstück der Arbeit 'Aught', und die dort verwahrten Versuchsobjekte und Modelle gesichtet.

[65] [Barrette 1989] S. 162

7.5. Literatur

Gleeson/ Loadman 1996 — J.D. Gleeson and John Loadman, 'An Investigation into the Yellowing of Supposedly Non-staining Antioxidants', Beitrag zum 'ACS Polymer Chemistry Division Meeting', Orlando, Florida, August 1996 (bisher unveröffentlichter Artikel

Barrette 1989 — 'Eva Hesse, Sculpture', Catalogue Raisonné by Bill Barrette. © Timken Publishers, INC., New York 1989

Biederbick 1977 — Karlheinz Biederbick, 'Kunststoffe' Kamprath-Reihe 'Technik, kurz und bündig', 4. Auflage 1977, © 1964 by Vogel-Verlag, Würzburg

Gnauck/ Fründt 1991 — B. Gnauck/P. Fründt, 'Einstieg in die Kunststoffchemie', 3. Aufl. © Carl Hanser Verlag München Wien 1991, S. 28

Hornsby 1974 — A.S. Hornsby, 'Oxford Advanced Learners Dictionary of Current English', © Oxford University Press 1974

Nadgi 1981 — Dr. phil. K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender', Vogel Verlag, Würzburg 1981

Lippard 1976 — Lucy Lippard, 'Eva Hesse', First Da Capo Press edition 1992 New York, Originally published: New York University Press, 1976

© 1998 A. Buder und M. Langer

8. Einwirkung verschiedener Medien

8.1. Grundsätzliches

Kontaktmedien, ob dies Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten sind, können in den Kautschuk oder Gummi eindringen und auf ihn Einfluss nehmen. Ob diese dann positive oder negative Effekte zeigen, muss im einzelnen geprüft werden. In den Vorschriften nach DIN 53521 und ISO 1817 wird die Beständigkeit von Elastomeren gegenüber unterschiedlichen Medien genau definiert und durch Versuche ausgewertet. Dabei muss zwischen zwei Arten unterschieden werden.
Bei der physikalischen Einwirkung laufen zwei Vorgänge gleichzeitig ab. Zum einen kann das Objekt das Medium absorbieren und zum anderen können sich lösliche Mischungsbestandteile (insbesondere Weichmacher) aus dem Objekt extrahieren.
Das Ergebnis ist in jedem Fall eine Volumenänderung, das heisst eine Quellung oder Schrumpfung der betroffenen Stelle. In welchen Masse das Objekt auf solche Stoffe reagiert, hängt von ganz unterschiedlichen Faktoren ab.
Zu aller erst von der Art des einwirkenden Mediums, vom Mischungsaufbau des Latex bzw. Kautschuk, von der Temperatur und natürlich auch von der Materialbeschaffenheit, wie zum Beispiel der Dicke des Objektes.
Die Volumenänderung ist durch die vernetzte Struktur der Elastomere allerdings begrenzt, so dass eine völlige Auflösung, ausser bei unvulkanisierten Kautschukmischungen, durch physikalische Einwirkung nicht möglich ist. In jedem Fall bedeutet aber eine Quellung oder Schrumpfung eine Änderung der mechanischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften können zum Beispiel Härte und Elastizität sein, wodurch eine ernsthafte Gefährdung der Objekte eintreten kann.
Die Beurteilung solch einer physikalischen Einwirkung kann mit der Kenntnis der Polarität bzw. der chemischen Struktur der jeweiligen Partner, in diesem Fall des Elastomers und des Mediums, erleichtert werden. So gilt auch hier die Regel "Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst". Das bedeutet, dass die unpolaren Kohlenwasserstoff-Elastomere, zu denen der Naturkautschuk (NR) gehört, stark in Kohlenwasserstoffmedien (Mineralöle und Benzine) quellen aber gegenüber polaren Medien (Alkohole und Ketone) eine gute Beständigkeit zeigen.
Polare Elastomere, wie zum Beispiel Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) reagieren dagegen genau umgekehrt.
Interessant ist in jedem Fall, dass die durch Vulkanisation erhaltenen Elastomere, wie bereits erwähnt, nur quellbar sind und dies sogar, durch die Erhöhung der Vernetzungsdichte, noch zu verringern ist.

Wenn das Elastomer chemisch reagiert, wie beispielsweise durch eine Weitervernetzung oder ein Abbau, dann wird von einer chemischen Einwirkung des Mediums gesprochen. Diese Strukturveränderungen, auch in geringen Masse, führen zu Veränderungen der physikalischen Eigenschaften und können so Brüchigkeit und Klebrigkeit hervorrufen.
Wenn von einer Beständigkeit eines Elastomers gesprochen wird, muss uns klar sein, dass es eine absolute Unempfindlichkeit gegenüber einwirkenden Medien nicht gibt. Sie bedeutet lediglich eine geringere Eigenschaftsveränderung, die wiederum von der Zusammensetzung des Elastomers und von den Einwirkungsbedin-

© 1998 A. Buder und M. Langer

gungen abhängig ist. Ein sehr wichtiger Faktor ist hier die Temperatur, denn bei steigender Temperatur können harmlos wirkende Medien zu aggressiven Substanzen werden.
Die Beurteilung der chemischen Beständigkeit hängt hier ebenfalls entscheident von der chemischen Zusammensetzung des Elastomers und des Mediums ab. Durch die Anwesenheit von Doppelbindungen im Makromolekül ist die Beständigkeit von zum Beispiel Naturkautschuk stark verringert. Dagegen sind die gesättigten Kohlenwasserstoff-Elastomere (Äthylen-Propylen-Kautschuk) sehr gut gegen Säuren und Alkalien beständig.
Wegen der gewaltigen Vielzahl der möglichen Medien, die auf ein Objekt einwirken können, soll im folgenden nur von solchen die Rede sein, die bei Kunstobjekten in Betracht kommen, wobei gerade hier die Objekte von Heidi Bucher interessante Phänomene aufweisen, die bei ihren 'Häutungen'[66] von den unterschiedlichsten Stoffen herrühren können.

8.2. Einwirkung von öl- oder fettartigen Medien

Die interessanteste Gruppe ist hier ohne Zweifel die der Siliconöle. Diese organischen Polysiloxane sind, als einzige der öl- und fettartigen Medien, mit Naturkautschuk und allen anderen Elastomeren (ausgenommen die Silicon-Elastomere) verträglich, dass heisst sie verursachen kaum eine Quellung, sondern eher, aber nur bei weichmacherhaltigen Elastomeren, eine Schrumpfung. Eine mögliche Anwendung der Siliconöle wäre das Aufbringen einer dünnen Schutzschicht. Hier kämen wässrige Emulsionen von Siliconölen, die sehr gut aufgesprüht werden können in Frage. Die Filme würden dann einen Schutz gegen Sauerstoff und vor allem gegen höhere Temperaturen bieten.

Silicone
$$\left[-R_2SiO-\right]_n$$

Silicon-Polymere mit vernetzter Struktur bilden dagegen sogenannte Silicon-Harze, die duch Polykondensation gewonnen werden. Das Aufbringen solcher Schichten wäre eine weitere Anwendungsmöglichkeit, die aber wie die Anwendung der Siliconöle zu prüfen ist.
Die Einwirkung anderer Öle und Schmierfette kann sehr komplex sein, da diese stark unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Entscheidend ist hier die Basis des Grundöles, weniger die des Verdickungsmittel.
Unproblematisch sind hier wieder die Schmierfette auf Siliconbasis. Dagegen sind jene auf Mineralölbasis oder auf Basis von Esterölen und Polymerprodukten schon bedenklicher, denn sie können starke Schrumpfungen und Verhärtungen hervorrufen. Die verwendeten Verdickungsmittel können organischer oder anorganischer Natur sein. Am gebräuchlichsten sind hier organische Verdickunsmittel, wie Kalium- und Calciumseifen.
Pflanzliche und tierische Öle und Fette, die hauptsächlich aus Glycerin-Estern von höheren Carbonsäuren bestehen, können bei Naturkautschuk eine Volumenquellung von 50 bis 90 % hervorrufen.
Zudem können Alterungsschutzmittel oder Reste von Vulkanisationsagenzien extrahiert werden.

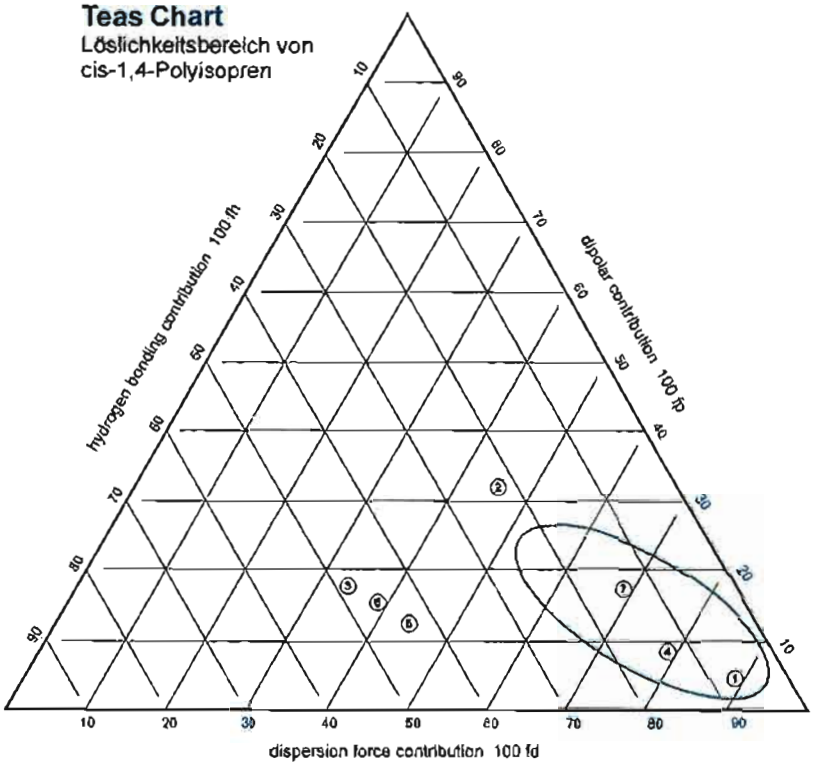
© 1998 A. Buder und M. Langer

8.3. Einwirkung von organischen Lösungsmitteln

Bei organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Alkohol, Aceton oder Leichtbenzin ist die Löslichkeit eines Stoffes im wesentlichen durch die Anwesenheit von polaren oder unpolaren Gruppen bestimmt. Dies bedeutet wenn Elastomer und Lösungsmittel gleichartige Gruppen aufweisen, kommt es in der Regel zur Quellung oder Auflösung, die anschliessend nach der Austrocknung eine Schrumpfung zur Folge haben kann.

Die Polarität hängt von den Anziehungskräften der Atome auf das gemeinsamme Elektronenpaar ab. Zwei gleiche Atome AA, die gleiche Anziehungskräfte ausüben bilden eine unpolare Bindung. Dagegen ist ein Molekül AB, das zwar nach aussen elektrisch neutral ist, mehr oder weniger polar, wenn die Ladungen ungleichmässig verteilt sind.

Naturkautschuk gehört zu den unpolaren Elastomeren, die in chemisch ähnlichen also unpolaren Lösungsmitteln, wie Pentan, Hexan, Leichtbenzin u.a. stark gequollen werden. Dagegen sind polare Lösungsmittel, wie Methanol, Aceton, Essigsäureäthylester u.a. weniger agressiv und es kommt zu einer wesentlich geringeren Quellung.



Lösungsmittel	fd	fp	fh
1 Testbenzin	90	4	6
2 Aceton	47	32	21
3 Ethanol	36	18	46
4 Toluol	80	7	13
5 Butanol	43	15	42
6 Propanol	40	16	44
7 Trichloräthan	70	19	11

Polare Elastomere (z.B. Acrylnitril-Butadien-Kautschuk) verhalten sich dementsprechend umgekehrt. Sie werden in polaren Lösungsmitteln stark gequollen, jedoch in unpolaren wesentlich weniger.

Neben der Polarität spielt auch die Grösse und Struktur der Moleküle im Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Zudem kommt, dass in bestimmten Reinigungsmitteln Lösungsmittelgemische (meist unbekannter Zusammensetzung für den Anwender) eingesetzt werden, die ebenfalls zu einer Quellung führen können.

Wesentlicher Faktor ist ausserdem die Umgebungstemperatur, sowie die Einwirkzeit auf das Objekt, sodass hier in jedem Fall sehr vorsichtig mit organischen Lösungsmitteln umgegangen werden muss. [Banik/Krist 1984]

8.4. Einwirkung von Wasser und wässrigen Lösungen

Bei der Einwirkung von Wasser gibt es, die schon genannten zwei Wirkungsmechanismen, die physikalische und die chemische Einwirkung.

Die Wasseraufnahme, die eine physikalische Einwirkung darstellt, bedeutet in jedem Fall eine Volumenquellung für das Objekt, die aber im Gegensatz bei organischen Lösungsmitteln nach der Trocknung praktisch unverändert zurückgeht.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Weiterhin werden vom Wasser kaum Zusätze des Elastomers physikalisch extrahiert, da diese meist wasserunlöslich sind.
Die Beständigkeit der Elastomere bei chemischer Einwirkung hängt vor allem von der Hydrolysierbarkeit dieser und von der Wassertemperatur ab.
So können unterhalb des Siedepunktes des Wassers fast alle Kohlenwasserstoff-Elastomere als beständig eingestuft werden.
Bei höheren Temperaturen kann es allerdings bei der Anwesenheit von hydrolysierbaren Zusatzstoffen zur Schrumpfung oder zur Verhärtung kommen. Vor allem auf polare Elastomere wirkt heisses Wasser oder Wasserdampf zerstörend, indem hier durch Hydrolyse die Polymerkette abgebaut bzw. zerstört wird.

8.5. Einwirkung von Säuren und Laugen

Anorganische Säuren, wie zum Beispiel Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure reagieren auf Naturkautschuk sehr aggressiv und können ihn bis zur völligen Zersetzung angreifen. Zudem kann es zusätzlich zu Reaktionen mit eingebrachten Füllstoffen kommen.
Bei den organischen Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure hängt das Reaktionsverhalten von der Struktur und Grösse der Moleküle ab. Naturkautschuk gilt aber eher als unbeständig.
Eine gute Beständigkeit gegenüber organischen und anorganischen Säuren bieten EPDM-Elastomere[67]. FPM-Elastomere[68], die ebenfalls gut beständig gegen anorganische Säuren sind, werden dagegen von organischen Säuren stark angegriffen.

Bei Laugen muss ebenfalls zwischen anorganischen und organischen Basen unterschieden werden.
Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid zum Beispiel, die zu den anorganischen Basen gehören, greifen die meisten Elastomer-Typen chemisch an. Ähnlich verhält es sich bei den organischen Basen, wobei hier die Einwirkung von der Struktur und Grösse der Moleküle abhängig ist und somit nicht konkret definiert werden kann.
Allgemein kann aber gesagt werden, dass Naturkautschuk gegenüber Säuren und Laugen in den meisten Fällen eine geringe Stabilität zeigt und schon nach relativ kurzer Zeit chemisch zersetzt wird, dies aber von sehr vielen Faktoren, wie Reaktionsbedingungen abhängig ist.

8.6. Einwirkung von Gasen und Dämpfen

Wenn im folgenden über die Einwirkung von Gasen und Dämpfen gesprochen wird, so muss hier in jeden Fall, in Hinblick auf mögliche Konservierungsmassnahmen an Latex-Objekten, ein Schwerpunkt gesetzt werden[69].
Wenn man Gase definieren will, so muss man als erstes davon ausgehen, dass zwischen Gasen und Dämpfen grundsätzlich keine Unterschiede bestehen, da Dämpfe lediglich mit ihrer eigenen Flüssigkeit in Berührung stehen.
Gase bestehen aus räumlich weit voneinander getrennten Molekülen oder Atomen

© 1998 A. Buder und M. Langer

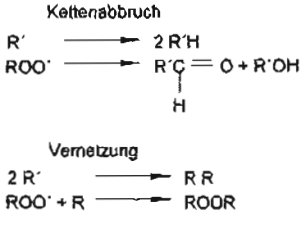
in schneller Bewegung. Man versteht unter ihnen allgemein eine Erscheinungsform eines Stoffes. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten können Gase untereinander immer in jedem Verhältnis völlig homogen vermischt werden.
Gase können grundsätzlich in drei Gruppen aufgeteilt werden. Als erstes Gase der Elemente, wie zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Helium, Neon u.a., Gase als chemischen Verbindungen, wie Kohlendioxid, Methan oder Dämpfe von Wasser und Alkohol und Gase als Stoffgemische, wie zum Beispiel Luft oder Benzindämpfe.
Die Einwirkung und somit die Reaktion mit Gasen kann physikalischer oder chemischer Natur sein. Physikalisch wirkende Gase, wie Stickstoff, Argon, Methan oder Benzin- und Benzoldämpfe bewirken eine Quellung und/oder eine Diffusion durch das Elastomer.

Sauerstoff, Ozon, Chlor oder Dämpfe von Salzsäure u.a. wirken chemisch auf das Elastomer und können erhebliche Strukturveränderungen bewirken, die dann mit gravierenden Veränderungen der mechanischen Eigenschaften verbunden sind.
Bei der physikalischen wie auch bei der chemischen Einwirkung ist die Gasdurchlässigkeit (Permeabilität) der Elastomere entscheidend. Der Permeationsvorgang beruht auf der Löslichkeit von Gasen in natürlichen- und synthetischen Kautschuken. Das gelöste Gas diffundiert durch die Schicht und tritt auf der Gegenseite unter verdampfen wieder aus.
Die Gasdurchlässigkeit hängt von der Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit des jeweiligen Gases ab und wird durch den Permeationskoeffizienten Q beschrieben. Dieser gibt an, wieviel cm^3 Gas in 1 Sekunde durch eine Probe von 1cm Dicke und $1cm^2$ Oberfläche dringen.
Bei zunehmender Temperatur nimmt der Permeationskoeffizient allerdings stark zu, ist aber zudem von anderen Faktoren, wie Druckverhältnisse im Raum, Vernetzungsdichte und Zusatzstoffe im Latex abhängig. Interessanterweise nimmt der Permeationskoeffizient bei steigendem Druck ab, was wahrscheinlich auf eine Materialverdichtung zurückzuführen ist.

	LUFT		STICKSTOFF		KOHLENDIOXID	
	60 °C	80 °C	60 °C	80 °C	60 °C	80 °C
Naturkautschuk	250	400	180	330	1600	2100
Butylkautschuk	20	50	15	35	130	280

Dargestellt ist der Permeationskoeffizient Q im Vergleich [Nagdi 1981]

Naturkautschuk, der zu den ungesättigten Elastomeren gehört, reagiert leicht mit Sauerstoff und Ozon (Bestandteil der atmosphärischen Luft) und zeigt somit in diesem Bereich eine schlechte Alterungsbeständigkeit.
Abhängig ist diese von der Anzahl der Doppelbindungen in den Kettenmolekülen. Liegen zahlreiche Doppelbindungen vor, so verringert sich die Alterungsbeständigkeit.
Da die Alterung durch Sauerstoff einen Oxidationsprozess darstellt (siehe Kap. 9.3.), ist sie durch Wärme beeinflussbar. Wird die Temperatur erhöht so wird der Oxidationsvorgang beschleunigt und es kommt zur Erhärtung oder Erweichung.
Bei normalen Bedingungen (Raumtemperatur) tritt dieser Vorgang in der Regel erst nach längerer Zeit ein.
Die Oxidation wird als eine durch freie Radikale verursachte autokatalytische Kettenreaktion betrachtet. Die Kettenreaktion wird dadurch eingeleitet, dass aus ur-



© 1998 A. Buder und M. Langer

sprünglich einem freien Kautschukradikal drei neue freie Radikale hervorgehen. Die Aufnahme von Sauerstoff bewirkt dabei entweder einen Kettenabbruch (Erweichen) oder eine Vernetzung (Verhärtung). Beide Reaktionen verlaufen gleichzeitig, wobei eine Reaktion, durch unbekannte Faktoren beeinflusst, in stärkerem Masse überwiegt.
Bei Naturkautschuk ist interessant, dass in der Anfangsphase die Molekülspaltung überwiegt und somit zunächst ein Erweichen des Materials zu beobachten ist. Mit fortschreitender Alterung nehmen aber auch hier die Härte und die Spannungswerte zu und die Zerreissfestigkeit und Bruchdehnung ab. Ergebnis ist meist ein sehr hartes und brüchiges Objekt.

Im Zusammenhang mit der Sauerstoffalterung ist die Beobachtung bei mechanischer Beanspruchung sehr interessant. Ermüdungsrisse treten bei einer ständig wechselnden Biege-, Dehnungs- oder Stauchungsbeanspruchung auf. Die Rissbildung ist senkrecht zur Spannungsrichtung orientiert und führt in den meisten Fällen zu Bruch.
Durch den Einfluss von Sauerstoff und Wärme wird dieser Effekt verstärkt und man kann davon ausgehen, dass es sich hier nicht nur um einen rein physikalischen Prozess handelt, sondern gleichzeitig eine beschleunigte Oxidation einsetzt.
Das stärkste Oxidationsmittel ist das Ozon (O_3). Es stellt eine besonders reaktionsfähige Form des Sauerstoffes dar. Da es in höheren Luftschichten gebildet wird schwankt die Ozonkonzentration erheblich und ist zusätzlich von der Jahreszeit und der geographischen Lage abhängig.
Voraussetzung sind hier auch wieder ungesättigte Elastomere, die bei einer gleichzeitigen statischen Spannung senkrecht zu deren Richtung sogenannte Ozonrisse ausbilden. Neben dem Ozongehalt der Luft und des Spannungszustandes des Objektes ist wiederum die Temperatur aber auch die Feuchtigkeit entscheidend[70].
Ohne mechanische Beanspruchung können so Oberflächenveränderungen eintreten, die als 'Frosting' bezeichnet werden.
Hier entstehen an der Oberfläche mikroskopisch feine Risse, die sich durch das charakteristische Mattwerden äussern.
Gerade Naturkautschuk neigt zu dieser 'Belagbildung', bei der an der Oberfläche die Polymerketten oxidativ zerstört werden.
Kautschukmischungen mit dunklen Füllstoffen zeigen interessanterweise diesen Effekt nicht.

Der gesamte Mechanismus der Ozoneinwirkung ist aber bis heute nicht genau bekannt nur so viel, dass die gebildeten Peroxide oder Isoozonide sehr unbeständig sind und nach ihrer Zersetzung einen Kettenabbruch verursachen. Die eingesetzten Schutzmittel müssten entweder die Bildung der Peroxide oder aber ihre Zersetzung verhindern und somit die Kettenreaktion stillzusetzen.
Einen guten Schutz gegen Ozoneinwirkung bilden mikrokristalline Wachse, welche an die Oberfläche migrieren und dort einen dünnen Schutzfilm bilden. Allerdings sind sie durch ihre geringe Flexibilität nur begrenzt einsetzbar.

© 1998 A. Buder und M. Langer

8.7. Elastomere in Kontakt mit Metallen

Wenn Elastomere mit Metallen in Kontakt stehen, kann es zum einen zur Korrosion der Metalloberfläche und zum anderen zu einer beschleunigten Autooxidation von Naturkautschuk und dessen Vulkanisaten kommen.
Ersteres wird meist duch die Anweseheit von freiem Schwefel oder durch elektrochemische Vorgänge hervorgerufen und führt zu ebenmässiger Korrosion, Lochfrass, Spaltkorrosion u.a. auf der Metalloberfläche.
Wichtiger ist aber hier der direkte Einfluss auf das Elastomer der im folgenden näher betrachtet werden.
Schon geringe Spuren von Kupfer und Mangan, sowie höhere Konzentrationen von zweiwertigem Eisen, Kobalt oder Nickel (sogenannte Kautschukgifte) führen zu Verharzungen oder zur Depolymerisation. Verantwortlich dafür sind die im Kautschuk enthaltenen, löslichen Metallseifen, Sulfate, Chloride und Azetate.
Kupfer wirkt stark katalytisch und beschleunigt den Abbau des Kautschuk, allerdings ist hier der Anteil an höheren Fettsäuren (Stearat, Oleat) und Harzen in der Kupferverbindung entscheidend. So zeigen zum Beispiel anorganische Kupferverbindungen oder komplex gebundene Kupferverbindungen, wie sie in den Phthalocyaninfarbstoffen vorkommen, einen viel geringeren katalytischen Effekt.
Im Naturkautschuk sind Spuren von Kupfer als Bestandteil von Enzymen enthalten. Plantagenkautschuk hat einen mittleren Gehalt von ca. 0,1 bis 0,5 mg. Latex dagegen kann bis zu 1,2 mg Kupfer enthalten, der aber zum grössten Teil bei der Koagulation im Serum gelöst und entfernt wird.
Das Dunkelwerden der scraps wird auf den Kupfergehalt zurückgeführt, der hier bis zu 2 mg betragen kann. Das Kupfer in diesem Kautschuk ist schwer löslich und es wird als Brown Crepe gehandelt.
Mangan kann in Verbindung mit höheren Fettsäuren ebenfalls eine stark oxidative Wirkung ausüben. Im Gegensatz zum Kupfer verursacht es aber eher eine starke Klebrigkeit.

Chemikalienbeständigkeit von Naturkautschuk (NR), Butadienkautschuk (BR) und Buthylkautschuk (IIR)

	NR	BR	IIR		NR	BR	IIR
Aceton	+	+	+	Methanol	+	+	+
Äthanol	+	+	+	Öle allg.	-	-	-
Ammoniak (liquid)	~	~	+	Paraffinwachs	-	-	-
Benzin	-	-	-	Salpetersäure 10%	-	-	+
Dampf bis 150 °C	-	-	+	Salzsäure 10%	~	~	+
Essigsäure	~	-	~	Schwefelsäure 20%	-	-	+
Fett (mineralisch)	-	-	-	Siliconfette	+	+	+
Fett (pflanzlich)	-	-	-	Siliconöle	+	+	+
Fett (tierisch)	-	-	-	Spiritus	+	+	+
Isobutylalkohol	~	~	+	Stickstoff	+	+	+
Iso-octan	-	-	-	Testbenzin	-	-	-
Isopropanol	+	~	+	Toluol	-	-	-
Isopropylalkohol	+	~	+	Vaseline	-	-	-
Königswasser	-	-	-	Wasser (kalt)	+	+	+
Knochenleim	+	+	+	Wasser bis 100 °C	-	~	+
Leinöl	-	-	-	Wasserstoff	+	+	+
Luft	~	~	+	Xylol	-	-	-
Luft bis 100 °C	-	-	~	Zitronensäure	+	+	+
Luft bis 200 °C	-	-	-				

+...verträglich ~...bedingt verträglich -...nicht verträglich (im nichtgealterten Zustand)

© 1998 A. Buder und M. Langer

8.8. Biologische Schädigung durch Mikroorganismen

Nur bei sehr hoher Feuchtigkeit kommt es vor, dass Bakterien oder Pilze Elastomere angreifen.
Naturkautschuk bietet gegenüber synthetischen Produkten allerdings günstigere Lebensbedingungen, die aber durch die Beimischung von Konservierungsstoffen zeitweilig unterbunden werden können.
Unter Museums- oder Galerie-Bedingungen dürften allerdings keine Schädigungen zu erwarten sein. [Nagdi 1989]

8.9. Zusammenfassung

Die Einwirkung von Kontaktmedien auf Naturkautschuk kann sehr vielschichtig sein und zu extremen Veränderungen der mechanischen Eigenschaften führen.
Allerdings muss hier auch bedacht werden, dass Extremfälle besprochen wurden und es im 'Normalfall' zu Kontakten mit Säuren zum Beispiel, nicht kommen sollte.
Die Einwirkung von Gasen, wie zum Beispiel Ozon, kann nur mit extremen Aufwand unterbunden werden und so sind die meisten Latexobjekte diesen ausgesetzt. Um rechtzeitig und effektiv dagegen ankämpfen zu können, müssen die Oxidationsmechanismen genau studiert werden.

Anmerkungen

[66] Die Objekte der 'Häutungen' in der Villa Bleuler zeigen eine Vielzahl von Schadensphänomenen, da sie durch die Technik Heidi Buchers bedingt mit den unterschiedlichsten Medien in Kontakt kommen können.

[67] Äthylen-Propylen-Dien-Kautschuk

[68] Fluorkautschuke

[69] Gemeint sind hier mögliche Konservierungsmassnahmen, bei der ein Objekt in einer inerten Athmosphäre aufbewahrt werden kann, wie zum Beispiel in einer geschlossenen Vitrine.

[70] Eine schöne Zusammenfassung gibt dazu: 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/1, 'Ozonreaktionen an ungesättigten Polymeren I', 42. Jahrgang (1989); Teil 1/3, 'Ozonreaktion an Polyisopren (IR) mit reaktiven Zusätzen', 43.Jahrgang (1990), Teil 2, 'Reaktionen von Luftsauerstoff mit Naturkautschuk', 45. Jahrgang (1992), L. Vogel und D. Gross in: 'Kautschuk+Gummi-Kunststoffe, 1989 bis 1992.

8.10. Literatur

Banik/Krist 1984	G. Banik/G. Krist, 'Lösungsmittel in der Restaurierung', Verlag Der Apfel, Wien 1984.
Schramm/Hering	H.-P. Schramm/B. Hering, 'Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung', Bücherei des Restaurators, Band I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1995.
Braun 1986	D. Braun, 'Erkennen von Kunststoffen, Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln', Carl Hanser Verlag München, Wien, 2. Auflage 1986
Dolezel 1978	B. Dolezel, 'Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi', Carl Hanser Verlag, München 1978

© 1998 A. Buder und M. Langer

9. Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden

9.1. Einleitung

Ziel der verschiedenen Untersuchungsmethoden ist es gewesen, bessere Beurteilungskriterien zu bekommen, welche Methode geeignet, bzw. ungeeignet ist, was natürlich von der jeweiligen Fragestellung abhängt. Neben der grundsätzlichen Frage der Durchführbarkeit und damit nicht zuletzt auch nach den vorhandenen finanziellen Mitteln, stand für uns die Suche nach einer Möglichkeit zur Quantifizierung der Degradation im Vordergrund. Hierdurch wird nicht nur beabsichtigt die einzelnen Degradationsmechanismen und -phänomene besser zu verstehen, sondern auf der Suche nach geeigneten Konservierungs- und Restaurierungsansätzen eventuelle Erkenntnisse in die Diskussion einbringen zu können. Für eine solche Fragestellung erwies sich die Infrarot-Spektroskopie als gut geeignet (siehe Kap. 9.3.), die Röntgenfluoreszenzanalyse liefert Hinweise für eventuell vorliegende anorganische Zuschlagstoffe (siehe 9.4.), die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie liefern nicht nur Daten über die Oberflächenbeschaffenheit der Proben (siehe Kap. 9.9.). Insgesamt ist es gelungen die Degradationsprozesse dank der verschiedenen Untersuchungsmethoden besser zu verstehen und teilweise auch quantifizieren zu können.

9.2. Probenentnahme und Extraktion

Bei der Probenentnahme muss sicher gegangen werden, dass diese repräsentativ für das zu untersuchende Material sind. Je nach Fragestellung sollte eine Probe stets unter dem Mikroskop präpariert werden und eine Differenzierung zwischen Oberfläche und Materialinneren, wegen der verschiedenen Oxidationsmechanismen vorgenommen werden. Für die Probennahme haben DIN, ASTM und British Standard (BS) besondere Arbeitsvorschriften ausgearbeitet. Die maximale Kantenlänge sollte demnach etwa 1,5 mm betragen, unsere Erfahrung ist es, dass auch Proben unterhalb einem Millimeter Kantenlänge, also etwa 0,5 mg, ausreichend sein können (je nach Untersuchungsmethode).
Ostromow empfiehlt Latexproben in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 Torr und 70 bis 100°C (NR-Latex), oder bei 100 bis 125 °C (Latices synthetischer Kautschuke) bis zur Gewichtskonstante einzutrocknen (DIN 53563).
Eine Extraktion mit Lösemitteln soll die vollständige Abtrennung aller löslichen Bestandteile vom Kautschuk erreichen. In Extrakten aus Kautschuk, Kautschuk-Mischungen, Elastomeren und deren Regeneraten sowie aus Hartgummi befinden sich die ursprünglich vorhandenen sowie eventuell zugesetzten natürlichen, bzw. künstlichen Harze, Mineralöle, Paraffin- bzw. andere Wachse, Stearinsäure, Weichmacher und/oder Streckmittel, Beschleuniger, Alterungsschutzmittel, Schwefel und Schwefelspender. Für die Extraktion benützt man nach DIN 53553 ein Extraktionsgerät nach Soxhlet oder von Twisselman.
Für die Fragestellung nach der Bestimmung des Oxidationsgrades ist eine Extraktion nicht sinnvoll, da die Stratigraphie der Probe aufgehoben wird. Hierbei

© 1998 A. Buder und M. Langer

ist jedoch die genaue Fragestellung zu berücksichtigen, sowie die Komplexität des zu untersuchenden Materials.

9.3. Infrarot-Spektroskopie (Fourier Transform-IR)

Einleitung

Bei der Infrarot-Spektroskopie werden einzelne Moleküle organischer Stoffe durch elektromagnetische Strahlung angeregt. Die Moleküle, besonders deren funktionelle Gruppen, absorbieren Strahlen im infraroten Wellenlängenbereich (ca. 640 bis 750 nm), und werden dadurch zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Die energetische Absorbtion kann gemessen und in einem IR-Spektrum dargestellt werden. Die Lage der Absorbtionsbanden, den sog. Peaks, liefert Hinweise auf atomare Bindungstypen (ein-, zwei- oder dreifach Bindungen), molekulare Zusammensetzungen (O-H, C-O und C-H Verbindungen) und Feinstrukturen.
Die Lage der einzelnen Banden in einem Spektrum werden entweder in Wellenlängen [µm], oder, und diese Form hat sich heutzutage durchgesetzt, in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Umrechnungsformel lautet:

$$\text{Wellenzahl } [cm^{-1}] = \frac{10^4}{\text{Wellenlänge } [\mu m]}$$

Die funktionellen Gruppen organischer Moleküle zeigen in angeregtem Zustand spezifische Schwingungen und damit identifizierbare Absorbtionsbanden, wodurch zu erkennen ist, inwieweit ein Alkohol, Amin, Keton, eine aliphatische oder aromatische Verbindung vorliegt. Umfangreiche Datenbanken mit Vergleichsspektren (Stand 1991: ca. 100.000 Spektren) ermöglichen häufig die Zuordnung und Identifizierung unbekannter Proben.
Die Anregung der Atome eines Moleküls erfolgt durch Absorbtion einer bestimmten Anzahl von Lichtquanten (Photonen), dies hängt u.a. quantitativ vom Dipolmoment des jeweiligen Moleküls ab. IR-Strahlen werden nur absorbiert, wenn sich das Dipolmoment in den unterschiedlichen Schwingungslagen verlagert, während im Falle eines Symethriezentrums keine Absorbtion erfolgen kann, die Moleküle also IR-inaktiv sind[71]. Das Spektrometer enthält als Lichtquelle meist einen weissglühenden Nernst-Stift (Zirkonoxid, mit Zusatz an seltenen Erden), oder einen 'Globar' aus Siliciumcarbid. Beim klassischen Doppelstrahl IR-Gerät wird die kontinuierliche Strahlung in zwei Lichtbündel gleicher Intensität aufgeteilt, von denen eines durch die zu messende Probe tritt, das zweite Lichtbündel als Vergleichsstrahl dient. Im angeschlossenen Photometer findet der optische Nullabgleich beider Lichtbündel statt. Ein Monochromator (ein Prisma oder Beugungsgitter) zerlegt die resultierende Strahlung, die anschliessend vom Detektor empfangen wird. Dieser wandelt die optischen Signale in elektrische um, wodurch diese, nachdem sie verstärkt wurden, von einem Schreiber als Spektrum aufgezeichnet werden können.
Die entscheidende Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie kam Mitte der Achtziger Jahre durch die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie, kurz FT-IR. Bei dieser Technik wird das Spektrum völlig anders generiert als beim Gitter-Spektrometer, Grundlage ist dabei die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferometerplatte (IP). Diese fungiert als Strahlenteiler und reflektiert eine Hälfte der Strahlung zum Spiegel S_f, während die andere Hälfte auf den beweglichen Spiegel S_b

© 1998 A. Buder und M. Langer

trifft. Die reflektierte Strahlung interferiert bei IP, so dass der Detektor eine Überlagerung aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen aufzeichnet, das sog. Interferogramm.
Die Vorteile dieser Methode sind ihre hohe Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Wellenzahlpräzision. Benötigte ein konventionelles Spektrometer zur Aufnahme eines Spektrums noch 10 bis 15 Minuten, so leistet das FTIR-Verfahren das gleiche in etwa einer Minute.
Messungen können sowohl in der Gasphase, als Flüssigkeit, sowie in festem Zustand erfolgen. Die Messungen der Latices und Kautschuke wurden an Proben in festem Zustand gemessen. Hierbei kommen verschiedene Methoden in Betracht - als Suspension in Öl, als KBr-Pressling oder unpräpariert in einer Messzelle.
Bei der Suspension in Öl wird etwa ein Milligramm der Festsubstanz in einem Tropfen Parafinöl mit dem Achat-Mörser zerrieben. Die entstandene Paste wird dann so zwischen zwei Natriumchlorid-Platten gepresst, dass sich ein blasenfreier Film bildet. Diese Methode hat den Vorteil, dass es im unpolaren Parafinöl weniger zu Störungen kommt, wie beim stark polaren Kaliumbromid. Vor allem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen können auf diese Weise gut präpariert werden.

Herstellung von Kaliumbromid-Presslingen und deren spektroskopische Vermessung

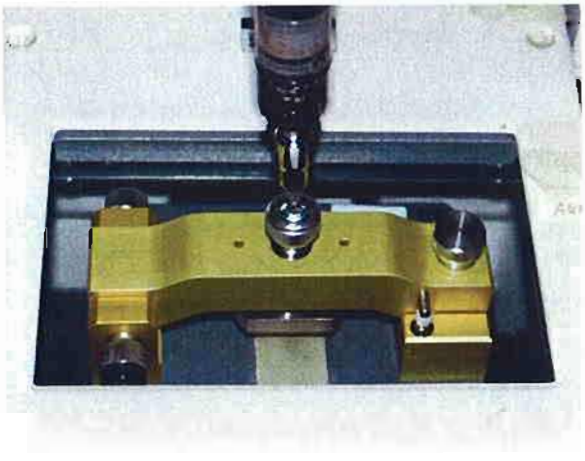
Für die Untersuchung an Elastomeren ist die Messung von KBr-Presslingen von grösserer Bedeutung. Da ihre Herstellung Festsubstanzen erfordert, müssen elastomere Proben stark gekühlt und anschliessend pulverisiert werden[72].
Um elastische, weiche Materialien wie Latex zermahlen zu können, müssen diese auf Temperaturen unterhalb ihres Glasübergangspunktes gekühlt (bei Latex: -70°C) und in einer Schwingmühle zerkleinert werden. Hierzu wird flüssiger Stickstoff benötigt[73], der eine Temperatur von –196°C hat (dies kann mit einem Pentanthermometer nachgemessen werden).
KBr-Presslinge lassen sich u.a. in 1 cm, 0,5 cm und 0,3 cm Durchmesser herstellen. Für 1 cm Durchmesser werden 300 mg KBr und 1 mg Probematerial gebraucht.
Der flüssige Stickstoff wird in ein Thermogefäss gekippt. Ein Milligramm Probematerial wird, zusammen mit einer Chromstahlkugel, in eine Stahlkapsel gegeben und verschlossen. Die Kapsel wird in den Klemmarmen der Schwingmühle (Perkin Elmer) fixiert und beide so plaziert (verkehrt herum, auf einem Unterbau neben dem Thermobehälter), dass die Kapsel in den Stickstoff ragt. Nach ca. 10 Minuten wird das Schüttelgerät samt Kapsel von der Hilfskonstruktion genommen, umgedreht und angeschaltet. Bei einer Schwingungsfrequenz von ca. 100 Hz wird die Probe zerkleinert, die schliesslich als feinverteiltes Pulver am Kapselrand haftet. Der Kapsel werden 300 mg KBr (ein weisses Pulver) zugegeben und eine emeute Kühlung durchgeführt. Es folgt ein weiterer Durchlauf mit der Schwingmühle, wobei sich Probe und Kaliumbromid feinst vermengen. Das Pulvergemisch wird in das Presswerkzeug gegeben, einem Hohlzylinder mit Boden und Anschluss für den Vakuumschlauch, und ein Druckbolzen eingesetzt. Beides kommt in eine elektrohydrauli-

© 1998 A. Buder und M. Langer

sche Presse (Perkin Elmer, bis 10t/cm^2), der Sauerstoff herausgepumpt und Druck angelegt (ca. 2t/cm^2). Nach ungefähr 10 Minuten wird der Druck entspannt und, nach Entfernen des Druckbolzens, kann der im optimalen Fall[74] glasklare Pressling herausgenommen und IR-spektroskopisch gemessen werden.
Für die Reihenuntersuchungen von Latexproben an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin, stand ein IR-Gerät 'System 800' der Fa. Nicolet Analytic Instruments (Madison, Wi., USA) zur Verfügung[75]. Bei diesem Gerät kann mit Reflexionsmessungen gearbeitet werden, genauer gesagt mit abgeschwächter Totalreflexion - kurz ATR genannt. Die für die Oberflächenuntersuchungen entwickelten speziellen Reflexionstechniken nutzen die Tatsache, dass elektromagnetische Wellen an allen Grenzflächen reflektiert werden, bei denen die angrenzenden Medien unterschiedliche Brechungsindices aufweisen. Die reflektierte elektromagnetische Welle enthält nur die Strukturinformation der durchdrungenen Phase und nicht die der darunter liegenden Volumenphase.

ATR-Spektroskopische Messungen

Fällt Licht durch ein Medium mit einem relativ hohen Brechungsindex (dem ATR-Kristall) unter einem grösseren als dem kritischen Einfallswinkel auf die Grenzfläche zu einem Medium mit kleinerem Brechungsindex (der Probe), so wird die Strahlung in das optisch dichtere Material zurückreflektiert. Ein Teil der Strahlung dringt aber trotzdem geringfügug in das optisch dünnere Material der Probe ein. Wird der Lichtstrahl wieder vollständig in das optisch dichtere Material zurückreflektiert, so spricht man von Totalreflektion, die ATR-Technik jedoch beruht auf dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflektion. Hierbei wird ein Teil der Strahlung von der Probe absorbiert und fehlt im reflektierten Strahl. Diese Identitätsänderung des einfach bzw. Mehrfach reflektierten Strahls in Abhängigkeit von der Wellenlänge/Wellenzahl wird dann als Absorbtionsspektrum aufgezeichnet. Die Eindringtiefe der Lichtwelle in die Probe ist eine Funktion von Kristallmaterial und Einfallswinkel. Je kleiner der Einfallswinkel und je niedriger der Brechungsindex des Kristalls, desto grösser die Eindringtiefe. Die Eindringtiefe erhöht sich ebenfalls mit der Wellenlänge. Das ATR-Spektrum ist also im Gegensatz zu dem Transmissionsspektrum von mehreren Faktoren abhängig. Zusätzlich weisen sie andere Intensitätsverhältnisse auf: die Intensität ist im langwelligen Bereich grösser. Hinsichtlich der Bandenlage können ATR- und Transmissionsspektren aber miteinander verglichen werden. Voraussetzung für ATR-Messungen ist ein guter Kontakt zwischen Kristall und Probe. Insbesonders bei quantitativen Messungen muss darauf geachtete werden, dass der Kontakt zwischen Probe und ATR-Kristall vom Anpressdruck bzw. von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängt. Der Anpressdruck muss bei quantitativen Messungen reproduzierbar sein[76].
Das Spektrum ist ebenfalls davon abhängig, ob die Probendicke grösser als die Eindringtiefe ist. Die Eindringtiefe der Strahlung in die Probe variiert mit der Wellenlänge. Grössere Wellenlängen (kleinere Wellenzahlen) dringen tiefer in die Pro-



Messeinrichtung des FTIR-Gerätes, sog. 'Golden Gate'. Der Anpressdruck auf die Proben wurden mit einem Drehmomentschlüssel definiert. (BAM-Berlin im März 1998)

© 1998 A. Buder und M. Lenger

be ein. Dies hat den Effekt, dass sich die relative Intensität entlang des Spektrums ändert. Die Absorbtionsbanden werden zu grösseren Wellenlängen hin breiter und intensiver, was jedoch mittels Computerprogrammen gut korregiert werden kann. Da der IR-Strahl in die Probe eindringt, aber auch wieder zurückreflektiert wird, ist der Weg des Strahls durch die Probe länger bzw. grösser als die Eindringliefe in die Probe. Diese Messgrösse nennt man die 'Effektive Schichttiefe'. Die 'Effektive Schichttiefe' ist von der Anzahl der Reflexionen, sowie von der Polarisation abhängig und ist meistens wesentlich grösser als die Eindringtiefe.
Bei extrem dünnen Filmen kann die Dicke des Films geringer als die Eindringtiefe sein. In diesem Fall ist die effektive Schichttiefe proportional zur aktuellen Dicke der Probe und nicht proportional zur Eindringtiefe. Dies hat den Effekt, dass die Absorbtionsbanden bei grösseren Wellenlängen nicht wesentlich intensiver sind, wie es bei dickeren Proben der Fall wäre. Die relative Intensität entlang des Spektrums ändert sich nicht bzw. nur gering. Bei dünnen Folien ist das interne Reflexionsspektrum dem des Transmissionsspektrums sehr ähnlich.
Bei dickeren Proben ist die Dicke der Probe wesentlich grösser als die Eindringtiefe. In diesem Fall ist die effektive Schichttiefe proportional zur Eindringtiefe. Bei grösseren Wellenlängen ist die relative Intensität der Absorbtionsbanden also intensiver[77].

Auswertung der Spektren unter den Gesichtspunkten der thermischen Oxidation und der radikalischen Photooxidation

Basis für die Auswertung und Interpretation der Spektren sind u.a. die Ergebnisse der ausführlichen FTIR-Untersuchungen an Polymeroberflächen von L. Vogel und D. Gross[78].
Zur einfacheren Erfassung der strukturellen Molekülveränderungen wurden die, in den o.g. Untersuchungen festgestellten Bandenlagen unter den Gesichtspunkten der thermischen Oxidation, der radikalen Photooxidation und der Ozonisierung geordnet (siehe Klarsichtfolien). Es wurde anschliessend versucht, die Spektren der eigenhändig durchgeführten Messungen unter den so gewonnen Kriterien zu interpretieren und Möglichkeiten für quantitative Aussagen zu suchen.
Zusammenfassung der allgemeinen Ergebnisse [Vogel/Gross] über die Abbaumechanismen an NR:
Es überwiegt der oxidative Abbau; Vernetzungsreaktionen sind von untergeordneter Bedeutung, wohl auch weil die Sauerstoffdiffusion bei NR grösser als bei jedem anderen Kautschuk ist. Die Reaktionsrate steigt mit abnehmender Wellenlänge und zunehmender Temperatur[79].
Im Polyisopren kommt es zunächst zu einer Bildung von Radikalen, wobei diese in dickeren, sauerstoffarmen Schichten (dazu zählen mehrere Hesse-Arbeiten) unter Bildung von C-C Netzwerken rekombinieren können.
Bei NR (cis 1,4-Polyisopren) tritt ein H-Atom der α-ständigen CH_2-Gruppe, benachbart zur Doppelbindung, aus. Das so entstandene Radikal bildet bei Anwesenheit von O_2-Peroxiradikale und durch weitere H-Übertragung Hydroperoxide (-OOH). Diese zerfallen aufgund ihrer Instabilität an den O-O-Bindungen. So kommt es zur Entstehung von OH- und OC-Radikalen, die eine Kettenreaktion auslösen. Es

© 1998 A. Buder und M. Langer

kommt zur Bildung von Methylketonen und Aldehyden, bzw., als deren Oxidationsprodukte, zu Säurebildung. In Nebenreaktionen, entstehen durch Rekombination der ·OC- Radikale Ether und Peroxide.

Thermische Oxidation:

- OH Bande bei 3465 cm^{-1}
- C=O- Keton-Bande bei 1718 cm^{-1}, mitSchulter bei 1760 cm^{-1}, sowie zwei weiteren Schultern bei 1680 cm^{-1} und 1630 cm^{-1}
- C-O Einfachbindungen bei 1250 cm^{-1}, 1165 cm^{-1} und 1070 cm^{-1}, die 1070 cm^{-1} Bande hat zwei Schultern bei 1030 cm^{-1} und 980 cm^{-1}
- breitere Absorbtionsbande bei 875 cm^{-1}
- trans-ständige Doppelbindung bei 800 cm^{-1}

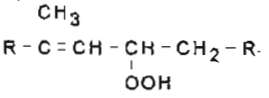
Im Bereich der OH-Valenzschwingungen überwiegen schon nach kurzer Zeit die Hydroxyl-Banden. Ein Verlauf wie bei der Photooxidation ist hier nicht zu beobachten. Es scheint das zeitliche Angebot von Radikalen zur Bildung von Hydroperoxiden ist geringer als bei der Photooxidation, mit gleichzeitig verstärktem Zerfall.
Beim Zerfall entstehende Aldehyde werden bei der thermischen Oxidation zu Säuren und Peroxisäuren oxidiert, erkennbar an der Schulter bei 1760 cm^{-1} (Carbonylbande). Weitere ungesättigte Carbonylverbindungen sind im CH-'wagging'-Bereich[80] bei 903 cm^{-1} zu erkennen. Die stärkste C-O Schwingung liegt bei 1075 cm^{-1}, sie gehört zu den primären Alkoholen.

Photooxidation:

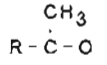
- OH Bande bei 3410 cm^{-1}
- C=O Keton-Bande mit Maximum bei 1718 cm^{-1}, mit zwei nur noch angedeuteten Schultern bei 1660 cm^{-1} und 1620 cm^{-1}
- Die Banden im längerwelligen Teil des Spektrums entsprechen denen der thermischen Oxidation zwischen 1450 cm^{-1} und 1075 cm^{-1}, jedoch strukturierter, mit kleinen nicht aufgelösten Banden bei 1035 cm^{-1}, 1020 cm^{-1}, 976 cm^{-1}, 903 cm^{-1}, und 870 cm^{-1}
- trans-ständige Doppelbindung bei 800 cm^{-1}

Die radikalische Oxidation mit molekularem Sauerstoff setzt am Radikal an. Durch Addition von Sauerstoff entsteht ein Peroxidradikal, dass sich mit einem anderen ·C- Radikal zum Peroxid vereinigen kann. Den Spektren ist dies nicht zu entnehmen, da diese Reaktion von untergeordneter Bedeutung ist, es überwiegt statt dessen die Wasserstoffübertragung. Diese führt zur Bildung von neuen ·C-Radikalen und Hydroperoxiden -OOH (Absorbtion unterhalb von 3400 cm^{-1}). Nicht zu beobachten bei der thermischen Oxidation (3455 cm^{-1} Hydroxylgruppen des Alkohols). Nach Umsetzung der Doppelbindungen bleibt im Bereich der OH-Valenzschwingungen eine unsymmethrische Bande, die sich bei nachfolgender thermischer Lagerung nahezu verliert. Banden knapp oberhalb von 1100 cm^{-1} weisen auf Ether oder sekundäre Alkohole hin.

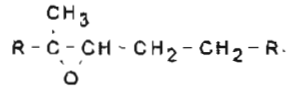
Hydroperoxid



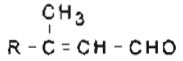
Methylketon



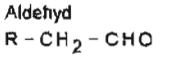
Epoxid



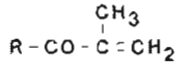
Enaldehyd



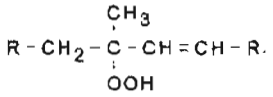
Aldehyd

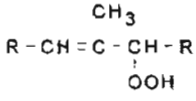


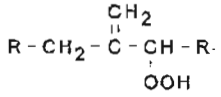
Enmethylketon



Enhydroperoxide

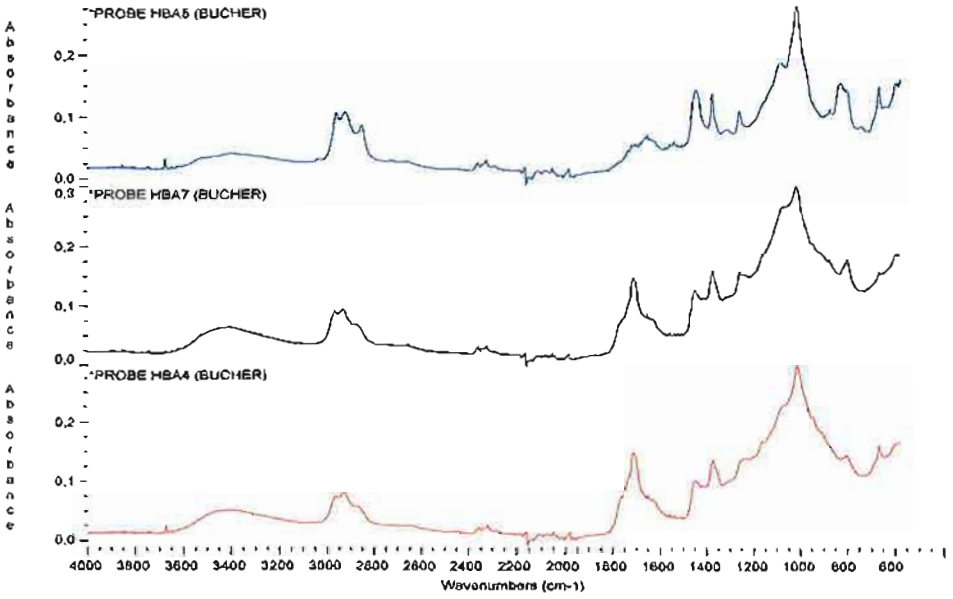




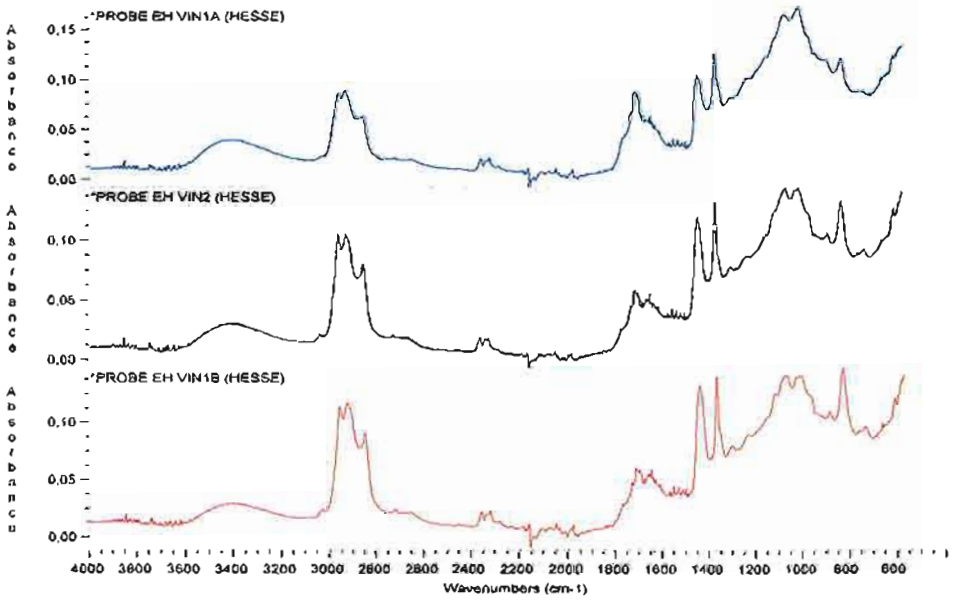


Reaktionsprodukte bei der Oxidation von Naturkautschuk
© L. Vogel/D. Gross

© 1998 A. Buder und M. Langer

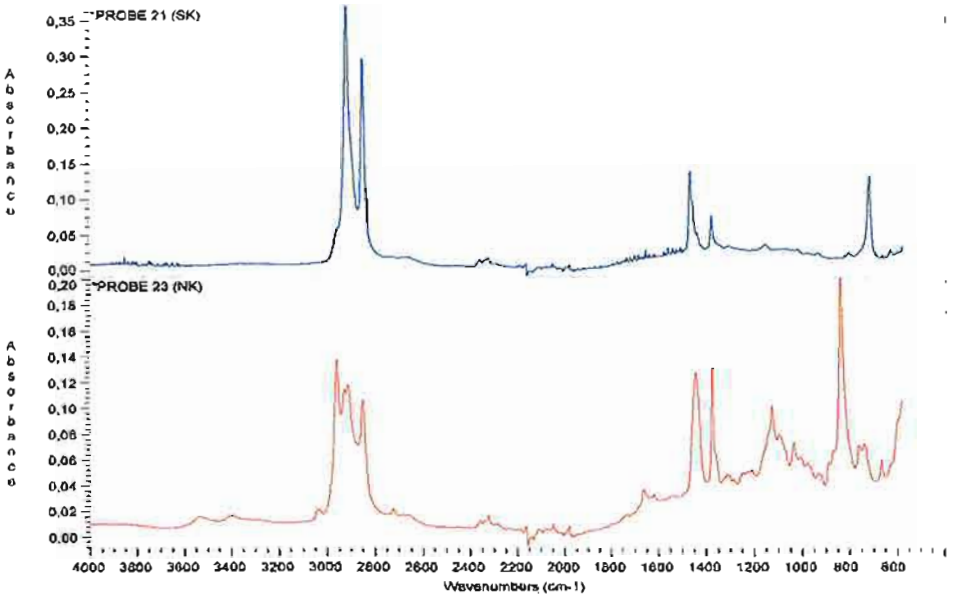


Die Spektren zeigen die Ergebnisse von Messungen an drei Proben von Heidi Buchers Objekt 'Pompeji'. Die Konsistenz der Proben reicht von sehr weich, klebrig (oben) über teilelastisch (mitte) bis zu sehr spröde (unten). Gut zu erkennen ist die Veränderungen der OH-Bande (3465 cm^{-1}), die sich mit steigender Oxidation zum grösseren Wellenbereich hin verlagert. Die Abnahme der Intensität der olefinischen Doppelbindungsbanden (3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1}) sagt aus, dass in der unteren Probe weniger Doppelbindungen vorhanden sind, als in der Oberen, was sich in der klebrigen Konsistenz gut zeigt. Der Wechsel der Dominanz des Peaks bei 1450 cm^{-1} (CH_2) auf den Peak bei 1375 cm^{-1} (CH_3) kann auf den Ozoneinfluss der Probe zurückzuführen sein. Bei zunehmender Oxidation (Photooxidation) entstehen weiterhin Epoxide (870cm^{-1}), Peroxide und Säuren (erkennbar an der Schulter der Carbonylbande bei 1760cm^{-1}). Ganz prägnant ist bei allen gemessenen Proben, die Abnahme der Intensität der Banden (CH-Valenzschwingungen) bei 2880 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} und 2970 cm^{-1}.

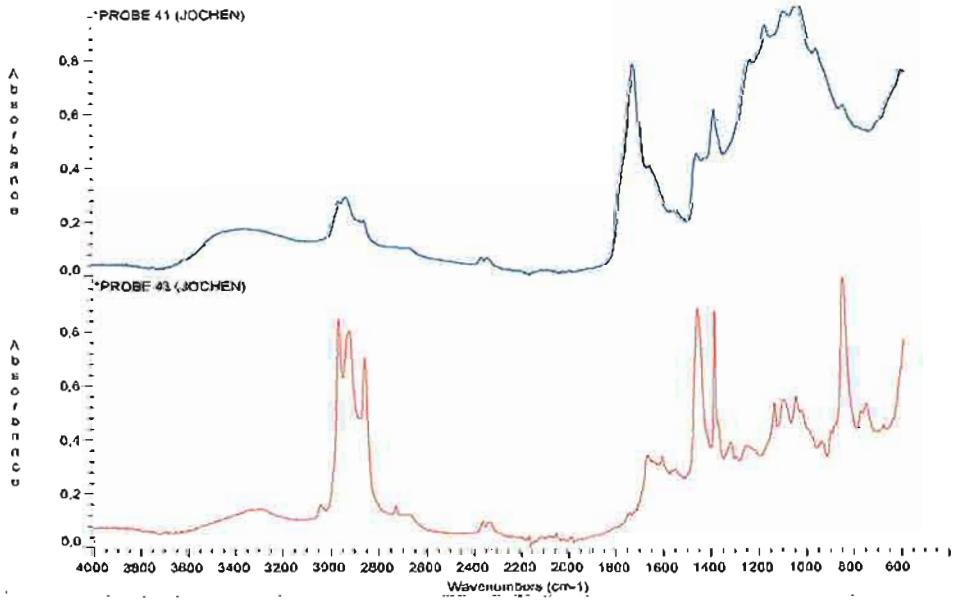


Die Spektren zeigen die Ergebnisse von Messungen an drei Proben von Eva Hesses 'Vinculum II'. Die Konsistenz der Proben reicht von weich, klebrig (unten) über teilelastisch (mitte) bis zu spröde, hart (oben). Gut zu erkennen ist die Veränderungen der OH-Bande (3465 cm^{-1}). Die Abnahme der Intensität der olefinischen Doppelbindungsbanden (3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1}) sagt aus, dass in der oberen Probe weniger Doppelbindungen vorhanden sind, als in der Unteren, was sich in der klebrigen Konsistenz gut zeigt. Bei zunehmender Oxidation (Photooxidation) entstehen weiterhin Epoxide (870cm^{-1}), Peroxide und Säuren (erkennbar an der Schulter der Carbonylbande bei 1760cm^{-1}). Ganz prägnant ist hier auch wieder, die Abnahme der Intensität der Banden (CH-Valenzschwingungen) bei 2880 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} und 2970 cm^{-1}.

© 1998 A. Buder und M. Langer



Der Vergleich zwischen synthetischen Kautschuk (oben) und natürlichen Kautschuk, zeigt das Fehlen der Doppelbindungsbanden (3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1}) und der OH-Valenzschwingung (3465 cm^{-1}), wobei im unterem Spektrum des NR diese auch sehr gering ausgebildet ist.



Die Spektren zeigen die Ergebnisse von Messungen an zwei Proben - oben eine im UV-Licht künstlich gealterte Probe, unten dagegen eine nicht gealterte Probe. Sehr deutlich sind hier die Veränderungen der OH-Bande (3465 cm^{-1}), die sich mit steigender Oxidation zum grösseren Wellenbereich hin verlagert, zu erkennen. Hier wird auch die Reduzierung der Doppelbindungen deutlich, die an der Abnahme der Intensität der olefinischen Doppelbindungsbanden (3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1}) zu erkennen ist. Sehr prägnant ist ebenfalls, die Abnahme der Intensität der Banden (CH-Valenzschwingungen) bei 2880 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} und 2970 cm^{-1}.

© 1998 A. Buder und M. Langer

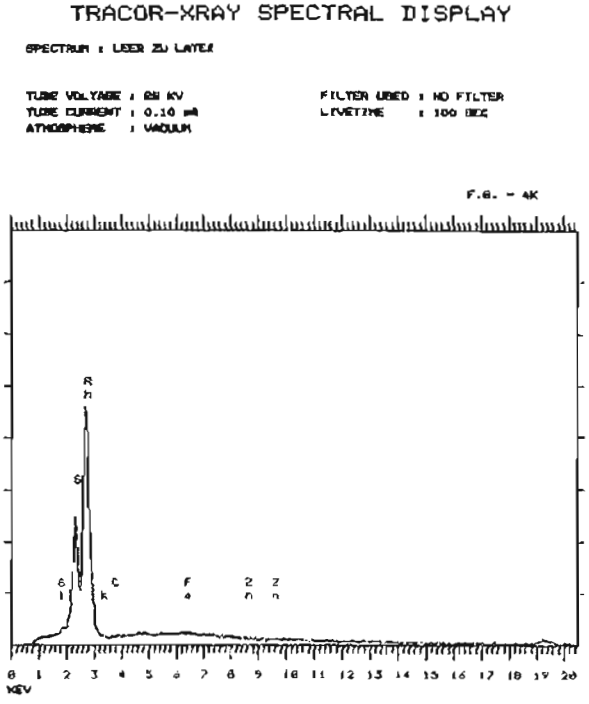
9.4. Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse[81] ermöglicht qualitative Elementanalysen von anorganischen Materialien, da leichte Elemente wie Wasserstoff und Kohlenstoff nicht erfasst werden können.
Die Methode beruht auf dem Grundprinzip der Fluoreszenz, dabei werden die Atome des Elementes einer Probe ionisiert, das heisst, aus kernnahen Elektronenniveaus werden Elektronen herausgeschlagen und in höhere angehoben. Dabei können für jedes chemische Element charakteristische Fluoreszenzen beobachtet werden, die über Wellenlänge und Intensität der Strahlung eindeutig bestimmbar sind. In der Praxis sind so bei qualitativen Analysen Messungen im Spurenbereich (bis zu wenigen ppm) möglich. Quantitative Analysen sind dagegen weniger genau und sehr viel aufwendiger.
Durch die Mobilität moderner Anlagen ist es heute möglich, direkt am Objekt Messungen durchzuführen, also zerstörungsfreie Untersuchungen.
Bei Untersuchungen mit dieser Methode muss aber in jedem Fall bedacht werden, dass nur Aussagen zu oberflächennahen Schichten gemacht werden können, da nur diese durch die Primärstrahlung erfasst wird.
Bei der Interprätation der Ergebnisse, die in diesem Fall die ermittelten Elemente sind, ist es die Schwierigkeit diese bestimmten Substanzen zuzuordnen, denn in der Regel liegen hier Mischungen unbekannter Zusammensetzung vor, die gerade bei Latexobjekten sehr komplex sein kann.
Bei der technologischen Untersuchung von Objekten aus Latex, insbesondere deren Alterungsmechanismen und Erscheinungen, ist es notwendig die genaue Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zu erfassen.
Die Röntgenfluoreszenzanalyse kann vor allem für die Identifizierung von Füllstoffen, anorganischen Zuschlägen und Pigmenten wertvolle Hinweise geben.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen.
Die exemplarisch ausgewählten Proben wurden auf einem Trägermaterial[82] fixiert und gemessen. Als erste Messung (hier 'Leer zu Latex') wurde eine 'Blindmessung' durchgeführt, die nur das Tape-Material analysierte.
Alle anderen Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen (Zeit und Energie) ausgeführt. Zum Schluss wurde zur Überprüfung nochmals eine Blindmessung gefahren.
Die Elementanalysen zeigen gerade bei diesen Beispielen sehr deutlich, dass sie ohne weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel durch Polarisationsmikroskopie, keiner genauen Stoffgruppe zuzuschreiben sind.
Rhodium und Schwefel können aus den Interpretationen vollständig elliminiert werden, da sie in gleicher Intensität vorkommen und somit als Bestandteil vom Tape-Streifen zu sehen sind.
Das Element Zink, das bei allen Latexproben zu messen war kann entweder einem Zn-Pigment (z.B. Zinkweiss) oder aber einem sogenannten 'Aktivator'[83] (z.B. Zinkoxid) zugeschrieben werden.
Ähnlich verhält es sich mit dem Element Calcium. Hier kann es sich entweder um ein Calcium-Pigment (z.B. Kreide, $CaCO_3$) oder aber wieder um einen 'Aktivator'

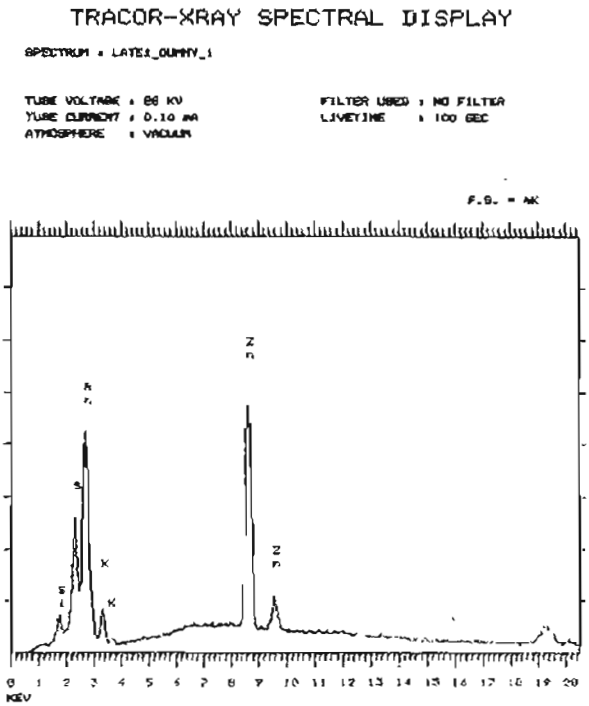
© 1998 A. Buder und M. Langer

(z.B. Calciumhydroxid) handeln.
Die Probe 'Latex EH EXEX' zeigt einen sehr hohen Anteil von Silizium, hier handelt es sich wahrscheinlich um mögliche Kieselsäureprodukte, die ebenfalls als 'Aktivatoren' zugesetzt werden.
Das Element Eisen in den Proben 'Latex HB B5' und 'Latex EH EXEX' könnte allerdings einem färbenden Pigmentbestandteil zugeordnet werden, da es unter den Füllstoffen kaum Eisen-Verbindungen gibt.



TRACOR-XRAY (Leer zu Latex)	
Elemente nach Intensität	Hinweis auf
Rhodium (Rh)	Tape
Schwefel (S)	Tape
Silizium (Si)	Tape

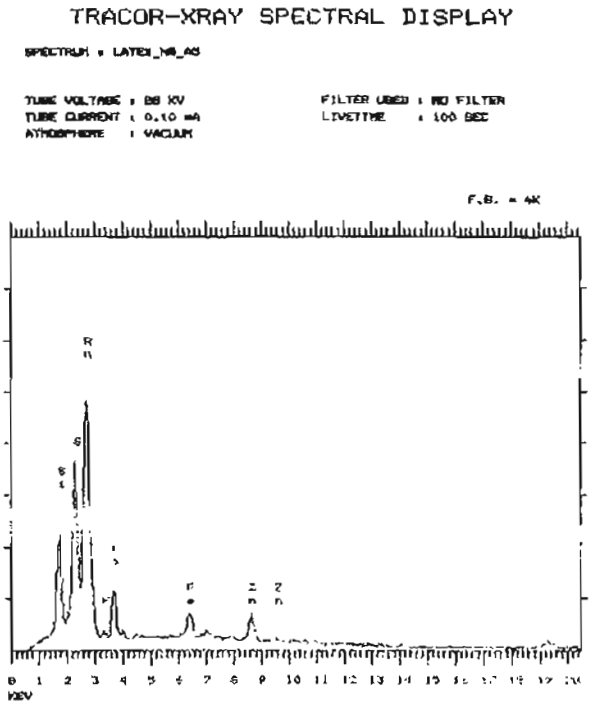
Das Spektrum zeigt die Ergebnisse der Elementanalyse der Probe 'Leer zu Latex'.
Gemessen wurde bei 28 KV.



TRACOR-XRAY (Latex Dummy 1)	
Elemente nach Intensität	Hinweis auf
Zink (Zn)	Zinkweiss oder Zinkoxid
Rhodium (Rh)	Tape
Schwefel (S)	Tape
Kalium (K)	

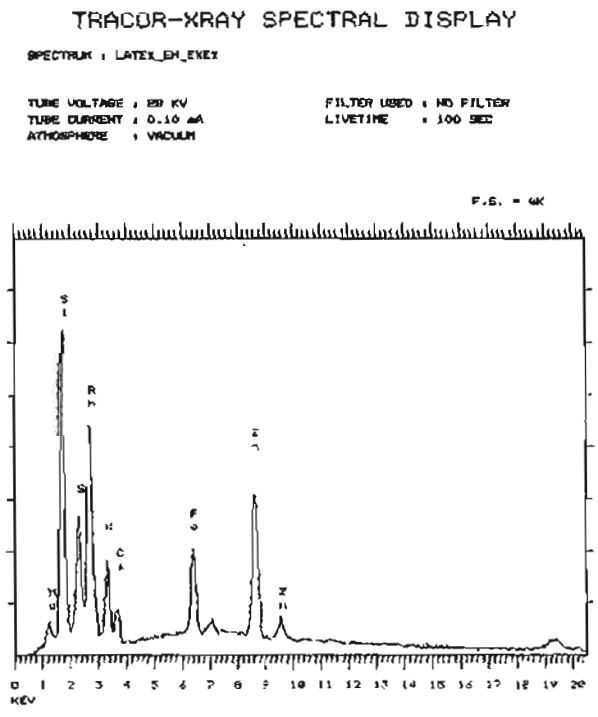
Das Spektrum zeigt die Ergebnisse der Elementanalyse der Probe 'Latex Dummy 1'.
Gemessen wurde bei 28 KV.

© 1996 A. Buder und M. Langer



TRACOR-XRAY (Latex HB A5)	
Elemente nach Intensität	**Hinweis auf**
Rhodium (Rh)	Tape
Schwefel (S)	Tape
Silizium (Si)	Tape und mögliche Kieselsäureprodukte
Calcium (Ca)	Kreide oder Calciumhydroxid
Zink (Zn)	Zinkweiss oder Zinkoxid
Eisen (Fe)	Eisen-Pigmente

Das Spektrum zeigt die Ergebnisse der Elementanalyse der Probe 'Latex HB A5'.
Gemessen wurde bei 28 KV.



TRACOR-XRAY (Latex EH EXEX)	
Elemente nach Intensität	**Hinweis auf**
Silizium (Si)	Tape und mögliche Kieselsäureprodukte
Rhodium (Rh)	Tape
Zink (Zn)	Zinkweiss oder Zinkoxid
Schwefel (S)	Tape
Eisen (Fe)	Eisen-Pigmente
Kalium (K)	
Calcium (Ca)	Kreide oder Calciumhydroxid
Magnesium (Mg)	Magnesiumoxid oder Magnesiumcarbonat

Das Spektrum zeigt die Ergebnisse der Elementanalyse der Probe 'Latex EH EXEX'.
Gemessen wurde bei 28 KV.

9.5. Dünnschicht-Chromatographie (DC)

Die chromatographischen Methoden beruhen in erster Linie auf der Trennung von Stoffgemischen in ihre Einzelbestandteile. Dabei kommt es vor allem auf die unterschiedliche Affinität von Stoffen zu einer sogenannten stationären (Sorptionsmittel)

© 1998 A. Buder und M. Langer

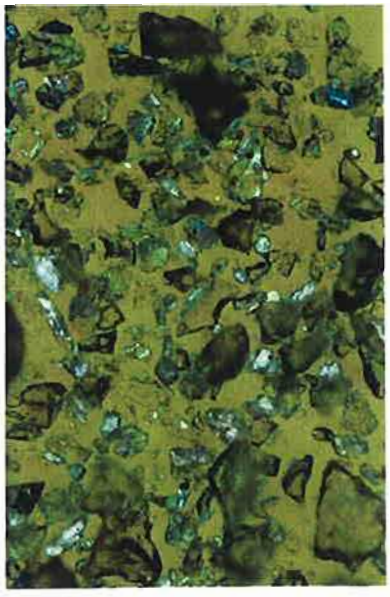
und einer mobilen (Elutionsmittel) Phase an. Die eigentliche Trennung beruht dann auf dem Grundprinzip der selektiven Adsorption. Die Methode zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit aus.
Da im Naturkautschuk ein Proteinanteil von etwa 2,5-3,5 % enthalten ist, kann die Dünnschichtchromatographie[84] zur Identifizierung der proteinogenen Aminosäuren herangezogen werden. Diese müssen durch Hydrolyse aus den Proteinen aufgespalten werden.
Für die Präparierung[85] wurden 1,5 mg Probenmaterial eingewogen und folgendermassen hydrolysiert.

- auf den Boden eines Exsikkators werden 2 ml halbkonzentrierte Salzsäure (HCl, 37 % 1:1 H_2O) gegeben
- die Probe wird mit einem offenen Probefläschchen in den Exsikkator gestellt, nach der ersten Evakuierung wird mit Stickstoff gespült und das Vakuum aufgehoben (dieser Vorgang wird 3x wiederholt, um den Sauerstoff möglichst vollständig zu entziehen)
- die so vorbereitete Probe wird 24 Stunden bei 120 °C in einen Wärmeschrank hydrolysiert
- anschliessend wird der Probe 400 µl Salzsäure (0,1 N) zugegeben
- Aufbewahrung im Kühlschrank

Die hydrolysierte Probe wurde dann auf einer cellulosebeschichteten DC-Platte mit Referenzproben aufgetragen und anschliessend entwickelt.
Nach dem Trocknen wurde die Platte mit dem Nachweisreagenz Ninhydrin besprüht und ausgewertet.
Das Ergebnis konnte selbst bei Konzentrationserhöhung des Ausgangsproduktes nicht befriedigen. Auch ein zweites aufgesprühtes Zink(II)-nitrat-Reagenz brachte kein verwertbares Resultat.
Da die Erfassungsgrenze der DC sehr hoch ist, sind mögliche Fehlerquellen hier wahrscheinlich bei einer unvollständig abgelaufenen Hydrolyse zu suchen. Weiterhin kann die Trennung der verschiedenen Komponenten der Probe durch zahlreiche andere Faktoren, wie zum Beispiel die Materialien der stationären und der mobilen Phase, der Kammertyp und deren Sättigung u.a. gestört worden sein, so dass in jedem Fall ein zweiter 'Anlauf' unternommen wird.

9.6. Licht- und Elektronenmikroskopische Untersuchungen Untersuchung im sichtbaren Hell- und Dunkelfeld (VIS)

Zu den wichtigsten Untersuchungstechniken in der Restaurierung gehört ohne Zweifel die Lichtmikroskopie[86] im sichtbaren VIS-Licht.[87]
Sie wird für die Erfassung und Klassifizierung von mikromorphologischen Strukturen eingesetzt und kann zum Beispiel Informationen über optische Kenndaten, sowie Grösse und Form von Teilchen, die als Füllstoffe dem Latex zugesetzt werden, geben.
Grundsätzlich muss hier zwischen der Mikroskopie direkt am Objekt (Technoskop) und an präparierten Proben (Mikroskop) unterschieden werden.
Die Arbeit mit dem Technoskop hat den Vorteil, dass diese ohne Probenentnahme



Mikrophotografie einer Latexprobe mit diversen Füllstoffen und Pigmenten im normalen Durchlicht. (Vergrösserung ca. 200fach)

also direkt am Objekt durchgeführt werden kann und deshalb für eine erste Orientierung unerlässlich ist.
Beim Übergang zu stärkeren Vergrösserungen (150 bis 500fach) ist es in der Regel notwendig, an absolut planen Oberflächen zu arbeiten, was die unmittelbare Untersuchung am Objekt meist ausschliesst.
Querschnittechniken, wie zum Beispiel Anschliff, Dünnschliff oder Dünnschnitt, erlauben es, Informationen über Stratigraphie und Materialzusammensetzung der Proben zu erhalten. Wird mit durchscheinenden Präparaten gearbeitet stehen eine Vielzahl von Mikroskopietechniken zur Verfügung. Grob kann hier zwischen der Beobachtung im reflektierenden Auflicht und im Durchlicht (Transmission) unterschieden werden, wobei die verschiedenen Durchlichtverfahren, wie Hellfeld-, Dunkelfeld-, Polarisations-, Fluoreszenz-, Phasenkontrast- und Interferenzmikroskopie erst die Grundlage für die mikroanalytische Arbeit bilden.

Lichtmikroskopische Verfahren [Ostromow]				
	Transmission			
Komponenten	Hellfeld	Dunkelfeld	PLM	Fluoreszenz
Russ	+++	+	+	
Kreide	+	+	+++	
Kaolin	+		++	
Talkum	++		+++	
Kieselsäure				+++
Glasfasern	++		+	
Textilfasern	++		+++	
+++ gut erkennbar ++ erkennbar + schlecht erkennbar				

Bei der Mikroskopie an Kunstobjekten aus Latex im makroskopischen Bereich ist es in erster Linie wichtig, Strukturunterschiede innerhalb der Oberfläche zu erkennen, um so gefährdete Bereiche zu erfassen und zu lokalisieren.
Die Kartierung solcher Informationen kann zum besseren Verständnis von z.B. Schadensphänomenen eine grosse Rolle spielen, wobei sie aber bei der Dokumentation des 'Istzustandes' eigentlich selbstverständlich sein sollte.
Will man Aussagen zur Materialzusammensetzung, wie zum Beispiel über zugesetzte Pigmente treffen, so muss im mikroskopischen Bereich gearbeitet werden. Die Polarisationsmikroskopie bietet hier eine Möglichkeit, mit relativ einfachen Mitteln analytisch zu arbeiten.

9.7. Untersuchung im Polarisierten Licht (PLM)

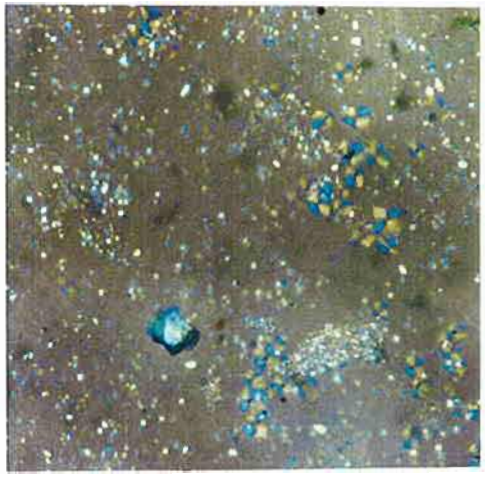
Anders als bei der normalen Lichtmikroskopie, bei der sich das Licht in allen Richtungen voneinander unabhängig und ungeordnet ausbreitet, schwingen die Lichtwellen im polarisierten Licht nur auf einer definierten Ebene. Spezielle Polarisationsfilter erzeugen (transmittieren) hierfür Licht einer einzigen Schwingungsebene. Wenn nun in den Strahlengang eines polarisierten Lichtstrahles ein zweiter Polarisationsfilter, der dann als Analysator bezeichnet wird, oberhalb des

© 1998 A. Buder und M. Langer

Objektives eingeschoben wird, so kann das polarisierte Licht nur dann passieren, wenn die Ausrichtung der beiden Filter genau 0° beträgt. Analysator und Polarisator müssen somit parallel zueinander stehen.
Ist die Ausrichtung des Analysators hingegen um 90° gedreht, kann kein polarisiertes Licht mehr passieren und wird dann als Auslöschung oder gekreuzte Polarisatoren beschrieben.
Objekte die zwischen dieser Filteranordnung eingeschoben werden, können so in unterschiedliche Systeme eingeordnet werden.
Drehen sie die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes, so handelt es sich um optisch anisotrope Substanzen und es kommt zur teilweisen Aufhebung der ursprünglichen Auslöschung.
Diese meist doppelt brechenden Substanzen erscheinen beim Drehen zwischen gekreuzten Polarisatoren abwechselnd hell und dunkel, wobei alle 90° eine Auslöschung erreicht wird.
Ein sehr schöner und auch analytisch wertvoller Effekt, sind hier die Sphäritenkreuze (besondere Art der Auslöschung), die bei allen Polymeren zu beobachten sind.
Optisch isotrope Substanzen dagegen zeigen in allen Richtungen dieselben optischen Eigenschaften und erscheinen deshalb zwischen gekreuzten Polarisatoren dunkel.
Ein weiteres wichtiges Unterscheidungskriterium ist die Bestimmung der Brechungsindizes. Hier stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, die an dieser Stelle aber nur genannt werden sollen.
Mit Hilfe der sogenannten Becke Linie und der van der Kolk`sche - Methode lässt sich der Unterschied der Brechungsindizes zwischen Probe und Einschlussmedium bestimmen, der bei der Zuordnung der Pigmente in den meisten Fällen ausreichend ist. Mit geeichten Immersionsflüssigkeiten kann aber auch eine präziese Bestimmung erfolgen.
Zudem kommen weitere Eigenschaften, wie Doppelbrechung, Arten der Auslöschung, Interferenzphänomene u.a., die wie auch die Wirkung von Spezialfiltern (z.B. Chelsea-Filter™)[88] und Kompensatoren (z.B. Lambda-Platte)[89] die die Proben charakterisieren können.
Da die Polarisationsmikroskopie durchscheinende Präparate erforderlich macht, ist eine spezielle Präparierung notwendig.
Diese stellte sich auf Grund der besonderen Eigenschaften des Materials als äusserst schwierig heraus. Versuche Dünnschliffe bzw. Dünnschnitte anzufertigen schlugen fehl. Selbst spröde kristalline Proben liessen sich mit unseren Möglichkeiten nicht optimal schleifen. Hier müssen aber weiterführende Versuche noch zu Ergebnissen führen, da gerade die unterschiedliche Schneidkonsitenz, der zum Beispiel verstärkend wirkenden textilen Gewebeeinlagen, einen An- oder Dünnschliff unerlässlich macht.
Ähnliche Schwierigkeiten gab es bei der Herstellung von Dünn-

Mikrophotografie einer Latexprobe im normalen Durchlicht. Mit sehr schwachen Habitus sind die Polymerstrukturen zu erkennen. (Vergrösserung ca. 200fach)

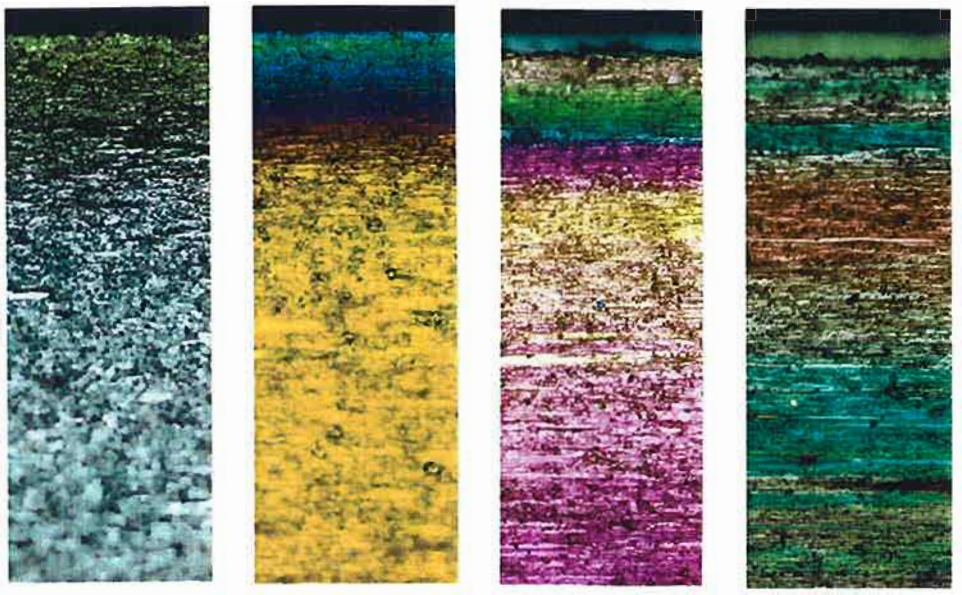
Mikrophotografie wie oben aber im polarisierten Durchlicht. Das Polymer zeigt sich hier sehr deutlich durch eine besondere Art der Auslöschung (Sphäritenkreuze) (Vergrösserung ca. 200fach)



Mikrophotografie wie oben aber mit zusätlichen Lambda-Filter. Die Polymerstrukturen werden noch deutlicher. (Vergrösserung ca. 200fach)

© 1999 A. Buder und M. Langer

schnitten. Um Kautschuk schneiden zu können muss der Glasumwandlungspunkt[90] ('glass transition') erreicht werden, was somit den Einsatz von Spezialmikrotomen bedingt. [Campbell/White] Sogenannte Kyromikrotome sind in der Lage Probe und Messer auf sehr tiefe Temperaturen herunterzukühlen. Versuche an Mikrotomen, die eine maximale Temperatur von etwa -55 °C erreichten schlugen auf Grund der noch zu hohen Elastizität der Probe fehl.
Ein weiterer Versuch anstatt eines Kyromikrotoms ein Vibrationsmikrotom, das ebenfalls zum Schneiden von biologischen Präparaten genutzt wird, einzusetzen um so die Kühlung zu umgehen, schlug ebenfalls fehl.
Um überhaupt mikroskopische Bilder zu erhalten wurden einfache Experimente durchgeführt, die alle zum Ziel hatten durchscheinende Präparate herzustellen, ohne dabei auf die Objekt- und Verteilungsstrukturen zu achten.
So konnte das Probenmaterial der RFA-Untersuchung weitergenutzt werden und wurde versuchsweise in Meltmount®[91] eingeschlossen. Diese sehr porösen Proben konnten einfach zerstossen und ähnlich einem 'Streupräparat' eingebettet werden.



Veränderung der Interferenzfarben eines Latexstreifens unter Zugspannung. (Vergrösserung ca. 100fach) Diese Methode der Sichtbarmachung von Deformationskräften ist in der Kunststoffindustrie eine bewährte Prüfmethode.

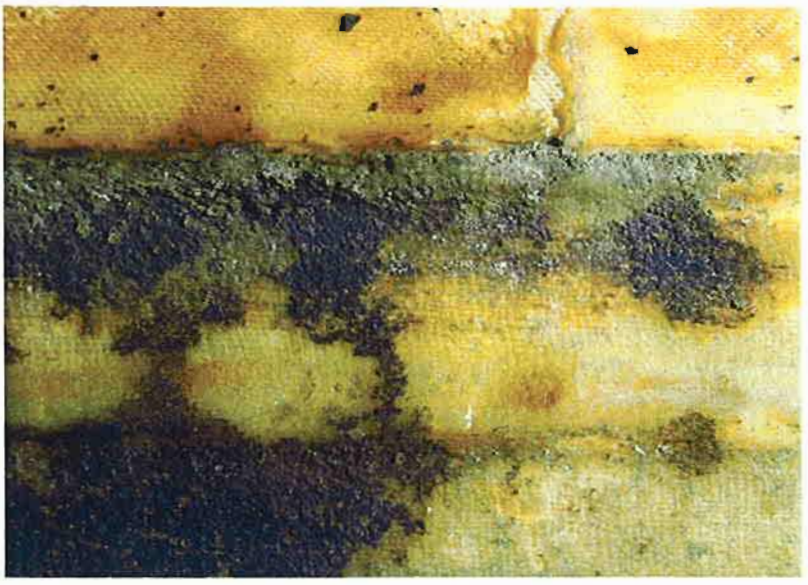
Analytische Hinweise: Russe lassen sich selbst im normalen Durchlicht gut erkennen und in inaktive grobteilige und in aktive feinteilige Russe unterteilen. Die Inaktiven erscheinen durch die Absorbtion des eingestrahlten Lichtes schwarz bis blau-grau, dagegen die Aktiven eher rotbraun.
Weiss- und Farbpigmente erscheinen ebenfalls schon im normalen Hellfeld als dunkle Teilchen und können von den grobteiligen Russen gut unterschieden werden. Im Dunkelfeld leuchten sie meist mit ihrer spezifischen Pigmentfarbe hell auf. Selbst einige Metalloxide können im Dunkelfeld als rot reflektierende Partikel lokalisiert werden.
Andere anorganische Füllstoffe, wie Kaolin oder Talkum aber auch textile und mineralische Fasern lassen sich im polarisierten Licht gut lokalisieren und mit etwas Übung auch identifizieren.
Weiterhin sind im Polarisationsmikroskop Vernetzer, Beschleuniger, Alterungsschutzmittel und andere organische Komponenten durch eine hohe Doppelbre-

© 1998 A. Buder und M. Langer

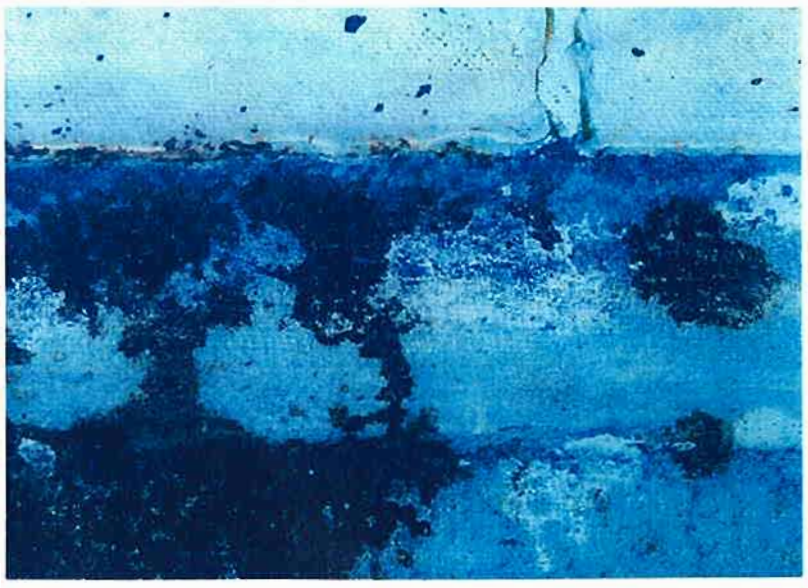
chung gekennzeichnet. Für eine Identifizierung reicht dies allerdings nicht aus. Aufschmelzversuche (Heiztischmikroskop) an Dünnschnittpräparaten können einen Anhaltspunkt auf das Elastomergefüge geben und bietet somit eine weitere Beurteilungsmöglichkeit.

9.8. Untersuchung im sichtbaren ultravioletten Licht (VIS-UV)

Im makroskopischen wie auch im mikroskopischen Bereich kann die Untersuchung im sichtbaren ultravioletten Licht[92] wichtige Informationen liefern.
Eine Reihe von Substanzen zeigen bei Anregung im ultravioletten Licht charakteristische Fluoreszenzerscheinungen.
Diese ermöglichen eine optisch verbesserte Differenzierbarkeit der Oberflächenstruktur. Gerade hier muss aber daruaf hingewiesen werden, dass selbst eine grobe Materialzuordnung ohne weiterführende Untersuchungen kaum möglich ist. Sie stellt lediglich eine optische Erweiterung dar.
Das gezeigte Beispiel einer UV-Aufnahme im makroskopischen Bereich macht dies sehr deutlich. Das Detail, aus dem Objekt 'Pompeji'[93], zeigt eine Art Laufspuren, die aber im normalen Licht nicht sichtbar sind. Zu Beschaffenheit und Zusammensetzung dieser kann aber keine weitere Aussage gemacht werden.
Im mikroskopischen Bereich zeigen im anregenden UV-Licht zum Beispiel viele Weisspigmente artspezifische Fluoreszenzen, so kann bei Titandioxiden die Rutil- von der Anatas-Form unterschieden werden.
Bei sehr guten Dünnschnitten ist es sogar möglich, Penetrationserscheinungen innerhalb der Elastomermatrix sichtbar zu machen, wobei hier allerdings auch wieder die Interprätation sehr fragwürdig ist.
Fluorochrome bieten zudem die Möglichkeit nachträglich am Dünnschnitt selbst Färbungen vorzunehmen, die dann eine bessere Kontrastierung zeigen können.



Detailansicht ('Pompeji') im normalen Tageslicht



Detailansicht ('Pompeji') im UV-Licht

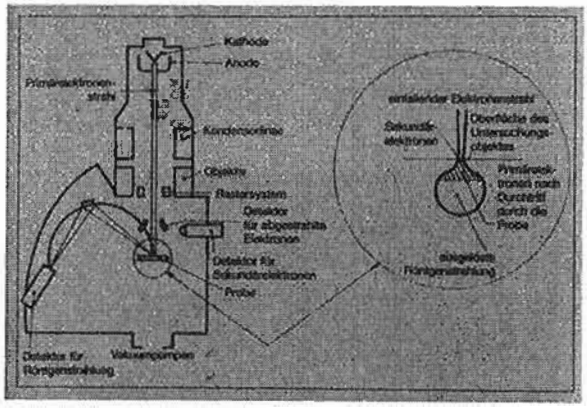
© 1998 A. Buder und M. Langer

9.9. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Zuge der Auseinandersetzung mit der Frage welche naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden an Latexobjekten verwertbare Informationen liefern können, wurden am Bundeskriminalamt BKA in Wiesbaden u.a. REM-Untersuchungen durchgeführt[84].

Zur näheren Beurteilung der Oberflächenphänomene, vorallem der Craquelé- und Schalenbildung, sowie der verschiedenen weichen und spröden Materialzustände, wurden mehrere Proben untersucht. Hierfür standen, neben künstlich thermisch gealterten, mehrere Proben von Hesse-Objekten zur Verfügung[85].

Bei der Probenpräparierung in der Abteilung KT 22, zuständig für Werkstofftechnik, hierbei u.a. für Bruchflächenuntersuchungen an Gläsern, metallischen Werkstoffen und Kunststoffen, wurde versucht die Materialstrukturen zu erfassen und zu vergleichen.



Zur Technik: Die KT 22 verfügt über die Möglichkeit durch zwei miteinander vernetzte REM-Geräte 'vergleichende Untersuchungen' durchführen zu können, was hauptsächlich für forensische Untersuchungen von Bedeutung ist. Beide Geräte sind mit Photo- und PC-Hardware gekoppelt, sodass an zwei Monitoren gleichzeitig zwei unterschiedliche Proben begutachtet und deren Abbildungen bearbeitet werden können. Die Abbildungen können direkt auf Disketten transferiert, oder über einen Fotoprinter ausgedruckt werden. Der Leistungsbereich der Geräte reicht von maximal 30 Kilovolt (kV) bis zu niedrigen Primärelektronenenergien, die unterhalb einem 1 kV liegen. Durchschnittlich wird mit 15 bis 20 Kilovolt gearbeitet, die Vergrösserungsmöglichkeiten reichen von 5- bis 100.000fach. Bei der Untersuchung von Kunststoffen ist es von Vorteil mit niedrigen Primärenergien arbeiten zu können, wodurch das Aufdampfen einer Metallschicht entfällt, Proben werden direkt auf einer doppelseitig klebenden, kohlenstoffhaltigen, schwarzen Folie plaziert, die zuvor auf den Probenteller aufgebracht wird. Für alle Beteiligten war vor Beginn der Untersuchungen unklar, wie sich das als Naturprodukt vorliegende Latex im

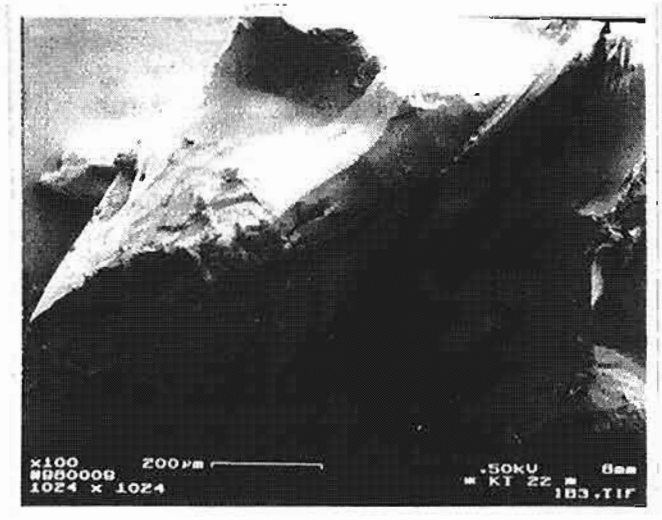


Abb. Nr. 1-IB3

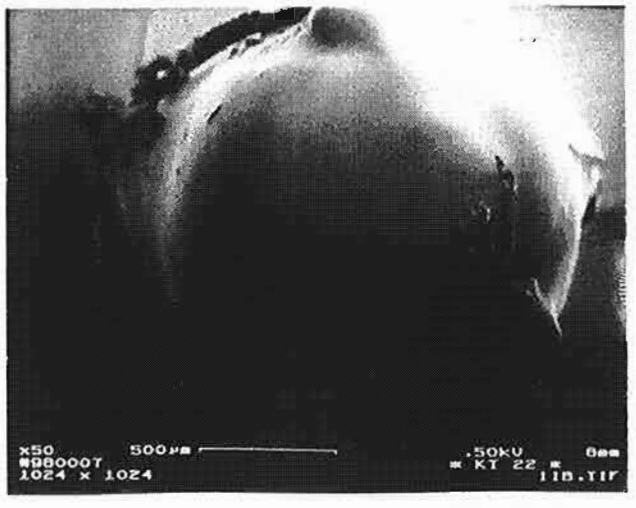


Abb. Nr. 2-IIB

© 1998 A. Buder und M. Langer

Niedrigenergiebereich verhalten würde, bzw. ohne vorherige Bedampfung abbilden lässt. Es zeigte sich sehr bald, dass bei 0,5 kV gute Ergebnisse erzielt werden können und die Probe auch bei längerem Beschuss nicht zerstört wird.

Anhand fünf ausgewählter Beispiele sind die Ergebnisse nachfolgend zusammengefasst. Härtere, spröde und weiche Materialzustände sind bei 50 bis 100 facher Vergrösserung deutlich zu unterscheiden (Abb. Nr. 1-IB3 und 2-IIB). Die vom Polymerkettenabbau betroffene, weiche Probe (Abb. 2-IIB) zeigt praktisch keinerlei Kontur mehr, wohingegen die durch fortgeschrittene Vernetzung spröde Probe kantig und brüchig erscheint (Abb. Nr. 1-IB3).

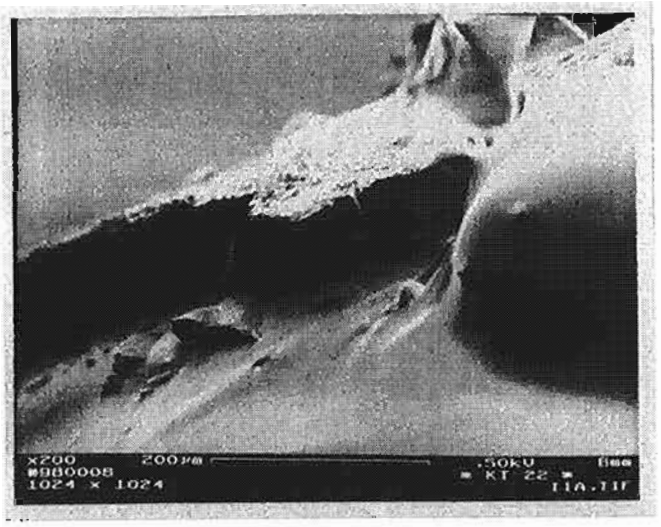


Abb. Nr. 3-IIA

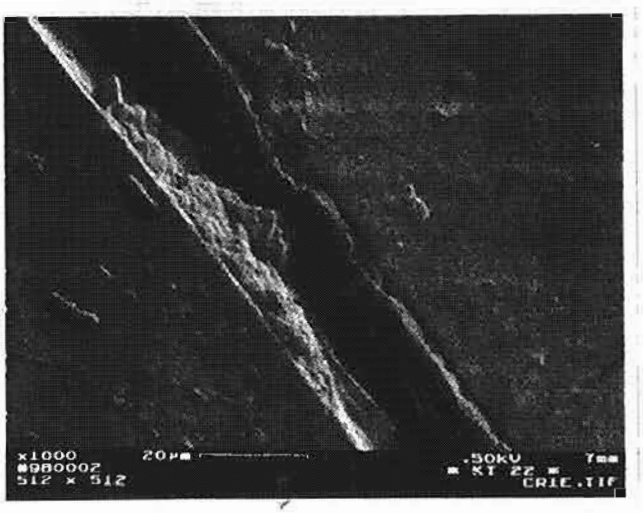


Abb. Nr. 4-CR1E

Abbildung Nr. 3-IIA lässt mehrere Phänomene erkennen. Zunächst ist zu erkennen, wie sich die oxidierte Oberfläche vom noch weichen, strukturlosen Inneren ('bulk') differnzieren lässt. Hierdurch können Erkenntnisse über den Grad der Oxidation durch 'Schalen'-Diffusion, sowie durch Autooxidation gewonnen werden (vergleiche auch Abb. Nr. 5-ExP2). Weiterhin wird am Craquelé-Riss (Seitenansicht) deutlich, dass zunächst nur der spröde, äussere Bereich betroffen ist, während das Material im Inneren aufgrung seiner noch vorhandenen Flexibilität verschont bleibt. Einen weiteren Beleg für den oxidativen Ablauf von aussen nach innen liefert Abbildung Nr. 4-CR1E. Die Craquelé-Draufsicht zeigt einen akkuraten, nahezu geraden Rissverlauf an der Oberläche, wohingegen in den Tiefen konfuse Formen zu sehen sind, die erkennen lassen, dass hier mehr Flexibilität vorhanden ist, bzw. war.
Abbildung Nr. 5-ExP2 untermauert nochmal deutlich die Schalenbildung. Im Unterschied zu Abbildung Nr. 3-IIA jedoch ist hier die Oxidation im Inneren weiter fortgeschritten und der Bereich zeigt sich wesentlich konturreicher und damit spröder. Die 'Terrassen'-förmigen Linienstrukturen im Vordergrund werden als 'Wallner-Linien' bezeichnet. Es handelt sich hierbei um Bruchflächenstrukturen, die insbesonders bei Gläsern, mitunter auch bei Metallen und in jüngerer Zeit auch bei Kunststoffen, Hinweise über Bruchentstehung und Bruchverlauf liefern können[96].

© 1996 A. Buder und M. Langer

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes an Naturlatexproben ohne Aufdampfen einer Metallschicht durchgeführt werden können, wenn mit niedriger Primärelektronenenergie gearbeitet wird. Es können Informationen zum Grad der Oxidation, bzw. der Alterung gewonnen werden, wobei Craquelés und Bruchstellen hierfür geeignet erscheinen.

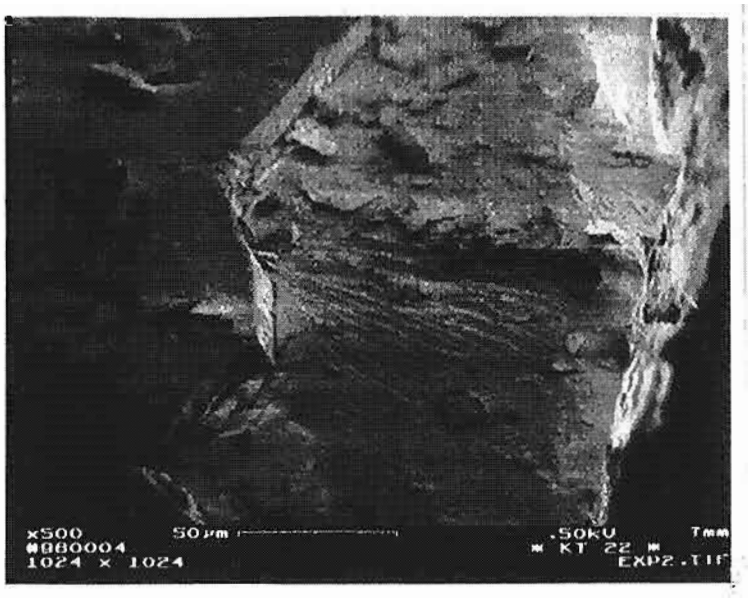


Abb. Nr. 5-ExP2

9.10. Zusammenfassung

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, stand bei den naturwissenschaftlichen Untersuchungen die Beurteilung der Degradations- bzw. Oxidationsprozesse an Latexobjekten im Vordergrund.
Zwar ist der Reaktionsmechanismus bei der Alterung von Naturkautschuk weitgehend geklärt, doch ist die Umsetzung und Interpretation, gerade auch im Bezug auf Kunstobjekte aus Latex, erst mit der modernen FTIR-Spektroskopie möglich geworden. Im Gegensatz zur Messung am Extrakt (z.B. der Nachweis von Antioxidationsmitteln) ist hier eine Messung an der 'intakten' Oberfläche möglich. Die Ergebnisse können bei entsprechender Interpretation zur Beurteilung und Quantifizierung des Oxidationsprozesses wichtige Informationen geben. So wäre es zum Beispiel möglich, ein Objekt nach Oxidationsgraden zu differenzieren und nicht sichtbare gefährdete Bereiche zu lokalisieren.
Bei der Oxidation von Naturkautschuk werden durch die gebildeten Radikale Kettenreaktionen ausgelöst, die entsprechende Oxidationsprodukte entstehen lassen. So werden von •OH- und •OC-Radikalen in einer Kettenreaktion über die Bildung von Methylketonen und Aldehyden resp. als deren Oxidationsprodukte, Säuren gebildet.
Thermische und photochemische Oxidation sind durch deren Reaktionsprodukte voneinander zu trennen, so entstehen zum Beispiel bei der photochemischen Reaktion mehr Radikale und somit auch mehr Hydroperoxide.
Die Auswertung der Spektren zeigte, dass unterschiedliche Oxidationsstufen messbar sind, die sich in der Intensität der Peaks niederspiegeln. So zeigen die ersten zwei Spektrenblöcke der FTIR-Untersuchung unterschiedliche Oxidationsgrade an jeweils ein und demselben Objekt.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Eine Messreihe an konstant gealterten und gemessenen Proben könnte die Darstellung (z.B. in einem X-Y-Diagramm) eines Oxidationsverlaufes möglich machen, der aber natürlich nicht unmittelbar übertragbar wäre.
Im Gegensatz zur FTIR-Untersuchung liefert die Röntgenfluoreszenz-Analyse wichtige Hinweise zu Pigment- und Füllstoffen. Zur Oxidation kann hier keine Aussage gemacht werden, allerdings ist durch diese Untersuchung eine 'Zuschreibung' von Schadensphänomenen auf spezielle Füllstoffe möglich. Weiterhin ist die RFA eine schnelle und kostengünstige Untersuchungsmethode, die zudem auch sehr verbreitet ist.
Die Dünnschichtchromatographie ist in unserem Fall nicht so erfolgreich gewesen. Wie relevant diese Methode zur Auftrennung (für weiterführende Untersuchungen, wie z.B. FTIR) der unterschiedlichen Bestandteile von Naturkautschuk sein kann, müssten weitere Versuche zeigen.
Die Licht- und Elektronenmikroskopischen Untersuchungen decken den grössten Bereich ab. Neben der Erfassung von Schadensphänomenen und Alterungsprozessen sind auch qualitative und quantitative Analysen von Kautschukkomponenten möglich. Gerade die Polarisationsmikroskopie bietet hier sehr viele Möglichkeiten, die wir im Rahmen dieser Arbeit aber leider nicht ausschöpfen konnten, da uns die Möglichkeit der Dünnschnittherstellung fehlte.

Anmerkungen

[71] IR-inaktive Moleküle sind Raman aktiv und umgekehrt. Das Raman-Spektrometer arbeitet mit monochromatischen Licht aus einer sehr intensiven Lichtquelle (Laser), dessen Wellenlänge zwischen dem UV- und IR-Bereich liegen muss. Diese Messmethode eignet sich besonders zur Charakterisierung unpolarer oder wenig polarer Bindungen (z.B. C≡C, C=C, N=N, C–C, 0–0, S–S). [Hesse, Meier, Zeeh 1991]

[72] Die Herstellung eines KBr-Presslings konnte während eines Besuches des Bundeskriminalamtes in Wiesbaden am 19.02.98, in der Abteilung Kt. 14 - Materialuntersuchung Organik, studiert werden. Unser besonderer Dank dafür richtet sich an Dr. Thomas Schäfer und Herrn Henning.

[73] Ein Liter flüssiger Stickstoff kostet etwa 70 Pfennig.

[74] Durch das stark hygroskopische Kaliumbromid besteht die Gefahr, dass sich weisse Schlieren im Pressling bilden. Eventuell sollte eine Probe in Lösemittel gelöst werden um den H_2O-Peak im Spektrum zu vermeiden. Eine längerfristige Aufbewahrung muss diese Materialeigenschaften berücksichtigen.

[75] Für die Möglichkeit die Untersuchungen an der BAM durchzuführen sei Fr. Dr. Vogel und Prof. Dr. Schulz herzlich gedankt.

[76] Bei unseren Reihenuntersuchungen an der BAM in Berlin wurde hierfür ein Drehmomentschlüssel benützt. Mit ihm wurde die 'Golden-Gate-Zelle', nachdem die Probe plaziert worden war, zugeschraubt.

[77] 'ATR - Abgeschwächte Totalreflexion' ist eine Zusammenfassung der Technik aus: 'Informationsmappe zum ATR-Workshop', L.O.T.-Oriel GmbH, Bereich Optische Filter und Analytikzubehör, Berlin 18./19. November 1996.

[78] 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/1 - 'Ozonreaktionen an unge-sättigten Polymeren I', 42.Jg. (1989) S. 659; Teil 1/3 - 'Ozonreaktion an Polyisopren (IR) mit reaktiven Zusätzen', 43.Jg. (1990) S. 1055; Teil 2 - 'Reaktionen von Luftsauerstoff mit Naturkautschuk', 45.Jg. (1992) S. 609, L. Vogel und D. Gross in: Kautschuk + Gummi·Kunststoffe, 1989 bis 92.

© 1998 A. Buder und M. Langer

[79] 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 2. 'Reaktionen von Luftsauerstoff mit Naturkautschuk', L. Vogel und D. Gross in: Kautschuk + Gummi·Kunststoffe, 45. Jahrgang, Heft 8/92, Seite 609

[80] 'wagging'- oder Kippschwingung, ist eine Form der nichtebenen, sog. 'out of plane' Deformationsschwingung, wie sie z.B. an den drei Atomen der Methylen-Gruppe definiert sind [Hesse, Meier, Zeeh 1991, S. 35].

[81] Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA bzw. XRF, X-ray fluorescence).
Die Untersuchungen wurden am 20.11.1997 im Schweizerischen Institut für Kunstwissenschaften in Zürich von Dr. Stefan Wülfert durchgeführt. An ausgewählten einzeln präparierten Proben wurden mit einem Tracor Spectrace (Mod. 6.000/50, Rh-Target, Röhrenspannung max. 30 kV) unterschiedliche Messungen vorgenommen.

[82] Einfaches Scotch-Tape wurde unterhalb eines ausgestanzten Kreises befestigt und die Probe oberhalb fixiert.

[83] Aktivatoren sind Füllstoffe die zugesetzt werden, um den Vulkanisationsvorgang zu beschleunigen.

[84] Dünnschichtchromatografie (DC bzw. TLC, thinlayer chromatography)

[85] Die Untersuchung wurde innerhalb eines DC-Bindemittel-Praktikums an der Fachhochschule Hildesheim/Holzminden, Studiengang Restaurierung im Februar 1998 durchgeführt.

[86] Genaue Besprechungen zur Lichtmikroskopie finden sich in den Lehrbüchern der Optik. Zu den einzelnen Spezialtechniken, gerade auch im Bezug zur Mikroskopie an Kulturgut gibt es ebenfalls zahlreiche Publikationen, von denen hier nur einige genannt seien. Eine allgemeine Einführung zur Lichtmikroskopie gibt [Falk/Brill/Stork 1989] und [Göke 1988]. Überlegungen zur Mikroskopie an Kulturgut gibt [Wülfert 1994], dies sind leider unveröffentlichte Unterlagen der Fachklasse für Konservierung und Restaurierung in Bern. Zur Polarisationsmikroskopie gibt es Literatur von [McCrone/McCrone/Delly 1987], zur UV-Mikroskopie sei hier nur [Bäschlin 1994] genannt.

[87] VIS, nach dem engl. Wort für sichtbar 'visible' (Wellenlängen zwischen etwa 400 nm und 750 nm).

[88] Chelsea Colour Filter™ der Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain, Saint Dustan`s House, Carey Lane, London EC2V 8AB, England.

[89] Lambda-Platte (550 nm), verschiebt die Interferenzfarben um eine Ordnung.

[90] Glasumwandlung ist der Übergang eines Polymers von einem viskosen oder elastischen in einen spröden, glasartigen Zustand. Der Übergang wird durch die Temperatur charakterisiert, bei der eine plötzliche Änderung von primären thermodynamischen Eigenschaften auftritt. Naturkautschuk hat eine Glasumwandlungstemperatur von -73 °C, Naturkautschuk-Vulkanisate (mit ca. 4 % gebundenen Schwefel) von -60 °C.

[91] Meltmount® der Firma R.P. Cargille Laboratories Inc. mit einem Brechungsindex von n_D= 1,662 (bei 25 °C).

[92] Interessant ist hier der Bereich des Nahen UV (NUV), der bis etwa 320 nm hinab reicht. Unter 320 nm sind heutige optische Gläser kaum noch durchlässig.

[93] 'Pompeji', Heidi Bucher (1991), siehe auch Kap. 3.4.

[94] Besonders gedankt sei an dieser Stelle Prof. Dr. Leo Gros, FH Fresenius Idstein, für viele gute Ratschläge, sowie die Kontaktherstellung und Dr. Horst Katterwe, Abteilungsleiter BKA Wiesbaden für die Erlaubnis, Aline Körschgen für die Umsetzung.

[95] Es stand eine Probe der Arbeit 'Expanded Expansion, 1969' des Solomon R. Guggenheim Museum in New York, und mehrere Proben der, zur Nachlassverwaltung gehörenden Arbeit 'Sans III, 1969' zur Verfügung

[96] [Katterwe/Radke/Körschgen 1992]

© 1998 A. Buder und M. Langer

9.10 Literatur

ATR-Workshop 1996 'Informationsmappe zum ATR-Worshop', L.O.T.-Oriel GmbH, Bereich Optische Filter und Analytikzubehör, Berlin 1996

Allen/Edge 1992 N.S. Allen/M. Edge, 'Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation', Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York 1992

Bäschlin 1994 N. Bäschlin, 'Fluoreszenzmikroskopie - Möglichkeiten und Grenzen dieser Untersuchungsmethode bei der Auswertung von Schichtquerschliffen', Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 8, 1994.

Falk/Brill/Stork 1990 D.S. Falk/D.R. Brill/D.G. Stork, 'Ein Blick ins Licht', Birkhäuser Verlag, Basel und Springer Verlag, Berlin 1990.

Kircher 1982 K. Kircher, 'Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung', Carl Hanser Verlag, München, Wien 1982

Maltby 1988 S.L. Maltby, 'Rubber, the Problem that becomes a Solution', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988

Matteini/Moles 1990 M. Matteini/A. Moles, 'Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung', Verlag Georg D.W. Callwey GmbH & Co., München 1990

McCrone/McCrone/Delly 1987 W.C. McCrone/L.B. McCrone/J.G. Delly, 'Polarized Light Microscopy', McCrone Research Institute, Chicago 1987

Mortimer 1987 C E. Mortimer, 'Chemie', Georg Thieme Verlag Stuttgart 1987.

Nagdi 1981 Dr.phil.K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender', Vogel Verlag, Würzburg 1981

Nicholson J.W. Nicholson, 'The Chemestry of Polymers', The Royal Society of Chemistry, Turpin Distribution Services Limited, Blackhorse Road, Letchworth, UK

Ostromow 1981 H. Ostromow, 'Analyse von Kautschuken und Elastomeren', Springer Verlag 1981

Vogel/Gross 1989 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/1 Ozonreaktionen an ungesättigten Polymeren, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 42. Jahrgang, Heft 8/89, S. 659-662, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1989

Vogel/Gross 1990 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/2 Ozonreaktionen an Polybutadien und Polychloropren mit reaktiven Zusätzen, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 43. Jahrgang, Heft 12/90, S. 1055-1059, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1990

Vogel/Gross 1992 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/3 Ozonreaktion an Polyisopren (IR) mit reaktiven Zusätzen, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 44. Jahrgang, Heft 6/91, S. 509-513, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1991

Vogel/Gross 1992 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 2 Reaktionen von Luftsauerstoff mit Naturkautschuk, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 45. Jahrgang, Heft 8/92, S. 609-613, Dr Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1992

Vollhardt 1990 K.P.C. Vollhardt, 'Organische Chemie', VCH Verlagsgesellschaft nbH, Weinheim 1990

Wülfert 1994 S. Wülfert, 'Methodische Aspekte bei der Untersuchung von Kulturgut', Unterlagen zum gleichnamigen Blockkurs an der Fachklasse für Konservierung und Restaurierung HFG Bern vom 17.02.1994, Fachklasse für Konservierung und Restaurierung, CH-3004 Bern 1994.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Gesamtliteraturverzeichnis

AdR-Seminar 1995 — AdR-Seminar, 'Polymere Werkstoffe, Problematisch in der Restaurierung', AdR-Geschäftstelle, Fürstenbergstrasse 7, 79199 Kirchzarten-Zarten, 1995

ATR-Workshop 1996 — 'Informationsmappe zum ATR-Worshop', L.O.T.-Oriel GmbH, Bereich Optische Filter und Analytikzubehör, Berlin 1996

Akasaka 1997 — H. Akasaka, 'Wolfgang Stiller 94-97', © Röntgen-Kunstraum, Katsuya IKEUCHI galerie AG, Tokyo 1997

Allen/Edge 1992 — N.S. Allen/M. Edge, 'Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation', Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York 1992

Allington 1988 — C. Allington, 'The Treatment of Social History Objects made of Natural Rubber', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988

Banik/Krist 1984 — G. Banik/G. Krist, 'Lösungsmittel in der Restaurierung', Verlag 'Der Apfel', Wien 1984

Barrette 1989 — B. Barrette, 'Eva Hesse, Sculpture', Catalogue Raisonné by Bill Barette, © Timken Publishers, INC., New York 1989

Bayer AG — Internet web site der Bayer AG-Geschäftsbereich Kautschuk, http:// www.bayer.com/rubber/deutsch/hist/his.htm

Bäschlin 1994 — N. Bäschlin, 'Fluoreszenzmikroskopie-Möglichkeiten und Grenzen dieser Untersuchungsmethode bei der Auswertung von Schichtenquerschliffen', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 8/1994, Wernersche Verlagsgesellschaft mbH, Worms 1994

Biederbick 1977 — K. Biederbick, 'Kunststoffe', Kamprath-Reihe 'Technik, kurz und bündig', 4. Auflage 1977, © by Vogel-Verlag, Würzburg 1977

Blank 1988 — S.D. Blank, 'Rubber in Museums-A Conservation Problem', AICCM Bulletin, Volume 14, December 1988

Braun 1986 — D. Braun, 'Erkennen von Kunststoffen, Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln', Carl Hanser Verlag München, Wien, 2. Auflage 1986

Brockhaus AG — 'Meyers grosses Taschenlexikon', © Bibliographisches Institut & F. B. Brockhaus AG, Mannheim 1992

Buder/Wülfert 1997 — A. Buder/S. Wülfert, 'Herstellung und Auswertung von Dünnschliffen im Rahmen kunsttechnologischer Untersuchungen', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 11/1997, Wernersche Verlagsgesellschaft mbH, Worms 1997

Campbell/White — D. Campbell/J.R. White, 'Polymer Characterization', Chapman & Hall, London

Christen 1972 — H.R. Christen, 'Einführung in die Chemie', Verlag Diesterweg/Salle, Frankfurt a. M. 1972

Cooper 1992 — H.A. Cooper, 'Eva Hesse: A Retrospective', Exhibition and catalogue organized by Helen A. Cooper, Yale University Art Gallery, New Haven 1992

Dolezel 1978 — B. Dolezel, 'Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi', Carl Hanser Verlag, München 1978

dtv-Brockhaus — © 1982, 1986 F.A. Brockhaus GmbH, Mannheim und Deutscher Taschenbuchverlag GmbH & Co. KG, München

Ellermeyer 1997 — J. Ellermeyer, 'Vom Kautschuk zum Gummi', Museum der Arbeit, Katalog S. 93-112, Christians Verlag Hamburg 1997

Falk/Brill/Stork 1990 — D.S. Falk/D.R. Brill/D.G. Stork, 'Ein Blick ins Licht', Birkhäuser Verlag, Basel und Springer Verlag, Berlin 1990

Franke 1994 — G. Franke, 'Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen', Band 3:Spezieller Pflanzenbau-Genussmittel liefernde Pflanzen; Kautschuk liefernde Pflanzen; Gummi liefernde Pflanzen;..., Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart 1994

Franzke 1939 — L. Franzke, 'Vom Kautschuk zum Buna', Wilhelm Limpert Verlag, Berlin 1939

Geiser/Biermann/ Nyffenegger 1993 — C. Geiser/U. Biermann/B. Nyffenegger, 'Heidi Bucher-Häutungen', © Galerie 'ImWeissen Haus', Winterthur 1993

Gleeson/ Loadman 1996 — J.D. Gleeson/J. Loadman, 'An Investigation into the Yellowing of Supposedly Non-Staining Antioxidants', ACS Polymer Chemistry Division Meeting, Orlando, Florida, August 1996, Publication 1570, Malaysian Rubber Producer's Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom

Gnauck/Fründt 1991 — B. Gnauck/P. Fründt, 'Einstieg in die Kunststoffchemie', 3. Auflage © Carl Hanser Verlag München, Wien 1991

Gohr/Gachnang 1989 — S. Gohr/J. Gachnang, 'Bilderstreit, Wiederspruch, Einheit und Fragment in der Kunst seit 1960', Ausstellungskatalog 1989, Museum Ludwig Köln, Dumont Buchverlag Köln 1989

Grattan 1987 — D.W. Grattan, 'Rubber Deterioration: Can Antioxidants help save Artifacts', IIC Newsletter, June 1987

Halim Hamid/Amin/ Maadhah — S. Halim Hamid/M.B. Amin/A.G. Maadhah, 'Handbook of Polymer Degradation', Research Institute King Fahd University of Petroleum & Minerals Dharan, Saudi Arabia, Marcel Dekker, Inc.

Heinisch 1992 — K.F. Heinisch, 'Kautschuk- und Elastomer-Wörterbuch', Giesel-Verlag für Publizität GmbH, Isernhagen 1992

Heinisch 1977 — K.F. Heinisch, 'Kautschuk Lexikon', A.W. Gentner Verlag Stuttgart 1977

Hesse 1979 — 'Eva Hesse 1936-1970: Skulpturen und Zeichnungen', Ausstellung der Kestner Gesellschaft Hannover, Katalog 4/1979

Hesse 1979 — '1936-1970 Eva Hesse: Sculpture', Ausstellungskatalog © Whitechapel Art Gallery, London 1979

Hesse 1994 — 'Eva Hesse-Drawing In Space, Bilder und Reliefs', Ausstellungskatalog, Ulmer Museum 1994

Hofmann — W. Hofmann, 'Vulcanisation and Vulcanizing agents', MacLaren and Sons Ltd., London, Palmeton Publishers Co., New York

Horie 1987 — C.V. Horie, 'Materials for Conservation', Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford 1987

Hornsby 1974 — A.S. Hornsby, 'Oxford Advanced Learners Dictionary of Current English', © Oxford University Press 1974

Jacobs 1992 — A.N. Jacobs, 'Horror Vacui-Amor Vacui: 'A Really Big Nothing', bei Eva Hesse', Wissenschaftliche Hausarbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines Magister Artium der Universität Hamburg 1992

Jentzsch 1994 — J. Jentzsch, 'Gummi-elastische Materialien aus Natur- und Synthesekautschuk', Restauro, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, S. 314-319, Verlag Georg D.W. Callwey, München 1994

Kaminitz 1988 — M. Kaminitz, 'Amazonian Ethnographic Rubber Artefacts', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988

Kestner-Gesellschaft Hannover 1982 — 'New York Now', Kestner Gesellschaft Hannover, Ausstellungskatalog 1982

Kircher 1982 — K. Kircher, 'Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung', Carl Hanser Verlag, München, Wien 1982

Kittel 1971 — H. Kittel, 'Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen', Band I, Teil 1 Grundlagen-Bindemittel, Verlag W.A. Colomb 1971, S. 247ff

Langer 1996	M. Langer, 'Die New Yorker Kunstszene zwischen 1940 und den 70er Jahren- Künstlerische Tendenzen, Materialien und Aspekte zu deren Erhaltung, verdeutlicht anhand der Kunst von Eva Hesse', Kunstgeschichte Facharbeit, FH Hildesheim/Holzminden, Studiengang Restaurierung, SS 96 (unveröffentlicht)
Langer 1996/97	M. Langer, 'Ein Relief der deutsch-amerikanischen Künstlerin Eva Hesse', Untersuchungen zu technischen Aufbau und Schadensphänomene, sowie konservatorische Überlegungen, Diplomvorprüfung, FH Hildesheim/ Holzminden, Studiengang Restaurierung, SS 96 (unveröffentlicht)
Lefaux 1966	R. Lefaux, 'Chemie und Toxikologie der Kunststoffe', Krausskopf Verlag Mainz 1966
Leinz 1987	G. Leinz, 'Die Malerei des 20. Jahrhunderts', Karl Müller Verlag 1987
Lengerke 1986 (?)	C.v.Lengerke, 'Museum der Malerei-Malerei heute, von Pollock bis Warhol', © Schuler Verlag, Herrsching 1986 (?)
Lippard 1976	L. Lippard, 'Eva Hesse', First Da Capo Press Edition 1992, New York, Originally published: New York University Press 1976
Livingstone 1992	M. Livingstone, 'Pop Art', Mit Beiträgen von D. Cameron, C.W Glenn, T. Kellein, M. Livingstone, S. Maharaj, A. Pacquement, E. Weiss, Prestel Verlag München 1992
Loadman	J. Loadman, 'The Exploitation of Natural Rubber', Publication 1531, Malaysian Rubber Producer´s Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom (English version of chapter from 'Gummi-die elastische Faszination', Ulrich Giersch and Ulrich Kubisch, Berlin: Nicolai 1995)
Loadman	J. Loadman, 'Rubber: Its History, Composition and Prospects for Conservation', Malaysian Rubber Producers Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom, in 'Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials', CCI Ottawa, Canada 1993
Lucie-Smith/Hunter/ Vogt 1985	E. Lucie-Smith/S. Hunter/A.M. Vogt, 'Kunst der Gegenwart, 1940-1980', Propyläen Kunstgeschichte, Propyläen Verlag 1985
Madge 1962	E.W Madge, "Latex Foam Rubber', MacLaren & Sons LTD, Interscience Publishers, London 1962
Maltby 1988	S.L. Maltby, 'Rubber, the Problem that becomes a Solution', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988
Matteini/Moles 1990	M. Matteini/A. Moles, 'Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung', Verlag Georg D.W. Callwey GmbH & Co., München 1990
McCord/Daniels 1988	M. McCord/V. Daniels, 'The Deterioration & Preservation of Rubber in Museums: a Literature Review and Survey of the British Museum´s Collections', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988
McCrone/McCrone/ Delly 1987	W.C. McCrone/L.B. McCrone/J.G. Delly, 'Polarized Light Microscopy', McCrone Research Institute Chicago 1987
Moncrieff/Weaver 1992	A. Moncrieff/G. Weaver, 'Cleaning', Science for Conservators, Volume 2, The Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission, London 1992
Mortimer 1987	C.E. Mortimer, 'Chemie-Das Basiswissen der Chemie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
Museum Wiesbaden 1993	'Kunst+Design-Donald Judd, Preisträger der Stankowski-Stiftung 1993', Katalog, Stankowski-Stiftung/Museum Wiesbaden 1993
Nagdi 1981	Dr.phil.K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender', Vogel Verlag, Würzburg 1981

Newey/Boff/Daniels/ Pascoe/Tennant 1992 C. Newey/R. Boff/V. Daniels/M. Pascoe/N. Tennant, 'Adhesives and Coatings', Science for Conservators, Volume 3, The Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission, London 1992

Nicholson J.W. Nicholson, 'The Chemestry of Polymers', The Royal Society of Chemistry, Turpin Distribution Services Limited, Blackhorse Road, Letchworth, UK

Nierhoff 1995 W. Nierhoff, 'Wolfgang Stiller', in 'Ursula-Blickle Kunstpreis 95', © Ursula-Blickle-Stiftung und Autoren

Ostromow 1981 H. Ostromow, 'Analyse von Kautschuken und Elastomeren', Springer Verlag 1981

Pasch/Disselhoff 1994 H. Pasch/R. Disselhoff, 'FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen an Gummioberflächen', in KGK, Kautschuk-Gummi-Kunststoffe, 47. Jahrgang, Nr. 2/94, S. 90ff

Phoenix AG Internet web site der Phoenix AG, http:// www.phoenix-ag.com

Randby/Rabek 1992 B. Ranby/J.F. Rabek, 'Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Principles and Applications', UMI-Out of Print Books on Demand, 1992

Richter 1990 H. Richter, 'Geschichte der Malerei im 20. Jahrhundert, Stile und Künstler', 8. ergänzte Auflage 1990, DuMont Verlag Köln 1990

Rinne/Berek 1973 F. Rinne/M. Berek, 'Anleitung zur allgemeinen und Polarisations-Mikroskopie der Festkörper im Durchlicht', E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1973

Rotzler 1977 W. Rotzler, 'Perlmutterhaut', Ausstellungskatalog der © Galerie 'Maeght', Zürich 1977

Scheidemann 1996 C.M. Scheidemann, 'Paul Thek, "Fishman", 1968', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 10/1996, Heft 2, S. 286ff

Schramm/Hering 1995 H.-P. Schramm/B. Hering, 'Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung', Bücherei des Restaurators, Band I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1995

Schröter/ Lautenschläger/ Bibrack 1992 Dr.paed.habil.Karl-Heinz Lautenschläger, W. Schröter, Ing.H. Bibrack, 'Chemie-Fakten und Gesetze', Fachbuchverlag GmbH Leipzig 1992

Spector 1992/93 N. Spector, 'Eva Hesse', Galeries Magazine, Dec. 92/Jan. 93, Cover Story, S 62ff, 1992/93

Stevens/Stevens 1933 H.P. Stevens/W.H. Stevens, 'Rubber Latex', issued by The Rubber Growers Association, INC, London 1933

Vogel/Gross 1989 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/1 Ozonreaktionen an ungesättigten Polymeren, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 42. Jahrgang, Heft 8/89, S. 659-662, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1989

Vogel/Gross 1990 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/2 Ozonreaktionen an Polybutadien und Polychloropren mit reaktiven Zusätzen, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 43. Jahrgang, Heft 12/90, S. 1055-1059, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1990

Vogel/Gross 1992 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/3 Ozonreaktion an Polyisopren (IR) mit reaktiven Zusätzen, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 44. Jahrgang, Heft 6/91, S. 509-513, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1991

Vogel/Gross 1992 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 2 Reaktionen von Luftsauerstoff mit Naturkautschuk, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 45. Jahrgang, Heft 8/92, S. 609-613, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1992

Vollhardt 1990 K.P.C. Vollhardt, 'Organische Chemie', VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990

Waldman 1993 D. Waldman, 'Collage und Objektkunst vom Kubismus bis heute', DuMont Verlag, Köln 1993

Wildermuth 1983 B. Wildermuth, 'Hauträume', Ausstellungskatalog des Kunstmuseums Winterthur, Waser Druck AG, Buchs ZH 1983

Wolf-Czapek 1920 K.W. Wolf-Czapek, 'Der Kautschuk', Seine Gewinnung und Verarbeitung, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1920

Wolters 1994 J. Wolters, 'Der Gold- und Silberschmied', Band 1, Werkstoffe und Materialien, © by Rühle-Diebener-Verlag GmbH & Co. KG, 1984

Wülfert 1994 S. Wülfert, 'Methodische Aspekte bei der Untersuchung von Kulturgut', Unterlagen zum gleichnamigen Blockkurs an der Fachklasse für Konservierung und Restaurierung HFG Bern vom 17.02.1994, Fachklasse für Konservierung und Restaurierung, CH-3004 Bern, 1994

Ziesche 1995 A. Ziesche, 'Das Schwere und das Leichte, Künstlerinnen des 20. Jahrhunderts, Skulpturen-Objekte-Installationen', DuMont Verlag, Köln 1995

© 1998 A.Buder und M. Langer

Fachlexikon (deutsch-englisch)

A

A.D.S., air dried sheets (luftgetrocknete Sheets)
Abbot test, Abbotsche Dauerprüfung von Gummiproben
Abbauindex von Kautschuk, break down index (BI)
abbauen, degrade, decompose, fragment
Abbaugrad, degree of degradation
abblättern, flake off, scale-off
abbinden, setting
Abbruch, breaking off
Abfärbung, staining
abgebauter Kautschuk, degraded rubber
abgelagert, conditioned
ABC-Koagulation, assisted biological coagulation
ABR, acrylate butadiene rubber (ASTM D-1418)
Ablösung, peeling, separation
abnutzen, wear
Abnutzung, attrition
Abrieb, (Abnutzung durch Reibung) abrasion
Absolute Luftfeuchtigkeit, absolute humidity
absorbieren, absorb
ACM, acrylate rubber
auflösen, dissolve
Aufnahmefähigkeit, absorbency
Alter, age
Alterung (beschleunigte), accelerated ageing
Licht-**Alterungsprüfung**, accelerated light ageing test
Alterungsrisse, ageing cracks
Alterungsmethode, ageing method
Alterungsschrank, ageing oven
Alterungsvorgang, ageing process
Alterungsschutzmittel, ageing protective agent, anti-ager
Alterungsbeständigkeit, ageing resistance
Alterungszeit, period of ageing
Ammoniakvulkanisation, ammonia cure
Anlaufen, blush
Anstieg, rise
aufsaugen, resorb
auftragen, apply
Ausbleichen, colour fading
Ausblühung, bloom
Schwefel-**Ausblühung**, blooming of sulphur
Ausgangsmaterial, base material
Aushärtung, setting
Aussehen, appearance
Autoklav, autoclave (potheater)
Autoklavvulkanisation, autoclave curing

B

Ballen (Kautschukballen), bale
Ballenformat, bale size
BC, brown crepe
benetzbar, wettable
Benetzbarkeit, wettability
Beschleuniger, accelerator, activator
Beschichtung, application, coat
Beschichtungsgewebe, backing cloth
beschichtetes Gewebe, coated fabric
Beständigkeit, constancy
beständig, permanent, proof, resistant
Beimischung, addition, admixtion
Bereich, area
bernsteinfarben, amber
Beurteilung, evaluation
Blasen, blow, blister
biegen, bend, flex
Biegerissbildung, flex-cracking
Bindung (C-C), carbon-carbon bond
bleibende Verformung, permanent deformation, permanent set
Blindprobe, blank
Bodensatz, sludge
BR, butadiene rubber
Bräunen, browning
bräunlich, brownish
Brechungsindex, refractive index
Bruch, fracture
Bruchfestigkeit, breaking strength
bruchfest, breakproof
Brüchigkeit, brittleness

C

chemisch angreifen, affest, attack
chemische Degradation, chemical degradation
Chemikalienbeständigkeit, chemical resistance
cis-trans-Isomerie, cis-trans isomerism
Crazing-Effekt, crazing

D

Dauerbeanspruchung, permanent stress
Dauerbelastung, steady load
Deformation, deformation
deformierter Zustand, deformed state
Dehnbarkeit, ductility
Dehnung, elongation
dehnen, stretch
Dehnungsrisse, expansion cracks
Dispergierbarkeit, dispersability
dispergieren, disperse
Dispersion, dispersion
Dosierung, metering
Doppelbindung, double bond
drahtverstärkt, wire reinforced
Druckfestigkeit, compression strength
Druckverformung (bleibende), compression set (Comset)
dubblieren, double
durchdringen, penetration
durchlässig, permeable
durchsichtig, limpid
Duroplast, thermosetting material
dünnwandig, thin-walled
dynamische Belastung, dynamic load

E

Ebonit, ebonite
Eindringtiefe, penetration depth
Einfluss, influence
Eigenklebrigkeit, inherent tack
Eigenschaft, property
elastisch, elastic
elastische Verformung, elastic deformation
Entspannung, stress release
Entwurf, mould design
Ermüdung, fatigue
Ermüdungsrissbildung, fatigue cracking
Ermüdungsschutzmittel, anti-fatigue agent
Erweichen, fluxing, soften
Erweichungspunkt, fusion point

F

Faltenbildung, buckle
Farbton, shading

© 1998 A.Buder und M. Langer

Faservlies, non-woven fabric
Fehlstelle, flaw
Festkautschuk, dry rubber, solid rubber
Feuchtigkeit, moisture
fleckenfrei, stainless
flüchtig, volatile
Flüchtigkeit, volatility
Flüssigphase, liquid phase
formen, model
Füllstoff, extender
füllstoffreich, heavily loaded
füllstoffreie Kautschukmischung, unloaded rubber mix (pure rubber mix)

G

gesättigt, saturated
gestaucht, buckled (warped)
gepresst, compacted
gequollen, swollen
geräucherte Sheets, smoked sheets
Geruch, odour
geruchlos, odourless
getrockneter Latexfilm, dried latex film
Gewebe, cloth, fabric
giessen, cast
Gipsform, plaster mould
Glasumwandlung, second-order transition
glasartig, vitreous
glasartiger Zustand, vitreous state
glasig, vitrified
glänzend, glossy
grobkörnig (Füllstoffe), coarse
Grundgewebe, backing fabric
Grundplatte, backing plate
Grundmischung, base compound
Gummigift, rubber poison
Gussartikel, cast products
Guttapercha, guttapercha

H

Haarrissbildung, crack-crazing, hair crack
Haltbarkeit, durability, tread life
Harzgummi, gum
hell, pale
Herkunft, source
Höchstwert (Kurvenmaximum), peak
hydrophob, water repellent

I

IIR, isobutene-isoprene rubber (butyl rubber)
Installation, mounting

K

Kalander, calender
Kalanderwalze, bowl
Kaltvulkanisation, cold cure
Katalysator, catalyst
katalytischer Einfluss, catalytic influence
katalytische Polymerisation, catalytic polymerization
Kautschuk, rubber
Kautschukballen, rubber bale
Kautschukbaum, rubber tree
Kautschukchemikalien, rubber chemicals
Kautschukalterung, ageing of rubber
kautschukartig, rubbery
Kautschuksorten, types (grades) of rubber
Kette, chain
Kettenverzweigung, chain branching
Kettenabbruch, chain cleavage
Kettenabbruchreaktion, terminating reaction
Kettenwachstum, chain growth
Kettenspaltung, chain scission
kinetische Energie, vis viva
kleben, adhere
klebend, adherent
Klebfilm, adhesive film
Klebrigkeit, adhesiveness, stickiness, tack
klebrig, sticky, tacky
Klimakammer, environmental chamber
klumpen, clot
Knäuelmolekül, coiled molecule
kneten, squeeze
Koagulationsschutzmittel, anti-coagulant
koaguliert (spontan), auto-coagulated
Konfektionierung, building
Konservierung, preservation
Kratzer, scratch
kräuseln, crimp
Kreppkautschuk, crepe rubber

L

Lagerung, mount, storage
lagern, store
Langzeitverhalten, long-term behaviour
Latex, latex
leicht verfärbend, slightly staining
Lichtechtheit, colour stability
Lichtechtheitsprüfung (Xenotest), xeno test
lichtempfindlich, photosensitive
Lichtrissbildung, sun checking (sun crakking)
Lichtschutzmittel, anti-check agent
Lichtrisschutzmittel, anti-sun checking agent
löslich, soluble
Lösung, solution
Lösungsmittel, solvent
Lufteinschluss, air bubbles
Luftfeuchtigkeit, moisture of the air

M

marmoriert, mottled
Mastizieren (Abbau von Polymeren), breakdown
matt, dull
Matrize, cavity
mechanische Ermüdung, mechanical fatigue
mechanische Eigenschaften, mechanical properties
Menge, amount
Migration (Wanderung), migration
mischen, blend
mittlere Lebensdauer, mean lifetime
Molekülkette, chain

N

Nachvulkanisation, after-cure, post-vulcanization
Nachwirkung, after-effect
Nachschrumpfung, after-shrinkage
natürliche Alterung, natural ageing
Naturlatex, natural latex
Naturkautschuk, natural rubber
NBR, acrylonitrile butadiene rubber
Netzmittel, wetting agent
Netzwerk (Vernetzung), network
nicht verfärbend, non-discolouring

O

Oberfläche, surface, surface area
Oberflächenbeschaffenheit, surface appearance, surface texture
Oberflächenverfärbung, surface blush (discolouration)
Oberflächenbehandlung, finish, surface treat-ment

© 1998 A.Buder und M. Langer

Oberflächenrissbildung, surface cracking
Oberflächenzerstörung, surface deterioration
Oberflächenglanz, surface gloss
Oberflächenklebrigkeit, surface tackiness
oberste Schicht (Deckschicht), top layer
Ozon, ozone
Ozonalterung, ozone ageing
Ozonrissbildung, ozone cracking
Ozonschutzmittel, antiozonant
Oxidationsgrad, degree of oxidation
Oxidationsmittel, oxidant
oxidieren, oxidize, to

P

Parakautschuk, para rubber
Peroxid, peroxide
photochemischer Abbau, photochemical de-gradation (decomposition)
photo - oxidative Alterung, photooxidative ageing
Plantagenkautschuk, estate rubber
Polarität, polarity
polares Lösungsmittel, polar solvent
Polymerkette, backbone
Polymer-Primärkette, basic polymer chain
porös, porous
Probe, sample
Probenahme, sampling
Probestück, test sample
Pyrolyse, pyrolysis

Q

quellen, swell
Quellung, swelling
Quellfähigkeit, swelling capacity
quer verlaufend, transverse

R

Radikal, radical
Rauheit, roughness
Raumtemperatur, ambient (room) temperature
Reinigung, cleaning
reissen, tear (crack)
Rest, remainder
Riss, crack
Rissanfang, tear initiation
Rissende, tip of b crack
Rissdichte, crack density
Risstiefe, crack depth
Rissbildung, crack formation
Rissbildung (atmosphärisch bedingt), atmospheric cracking; (Beginn der Rissbildung) onset of cracking
Rissmuster, craze pattern
Risswachstum, crack growth
Rissbildungsschutzmittel, anti - cracking agent
Rohcrepefelle, blankets
Rohkautschuk, caoutchouc (rubber)
Rohkautschuk, crude (raw) rubber
Rohschwefel, brimstone
Rosaverfärbung, pinking
Röntgenstrahlung, X-ray
runzlig (faltig), wrinkeled
Russ, carbon black
russfrei, non-black

S

Sauerstoff, oxygen
Säurefestigkeit, acid fastness
säurefest, acid proof
Schichtstärke, deposit thickness
Schichtdicke, ply gauge
Schichtbildung, layer formation
Schichtenablösung, ply looseness
Schleifapparat, abrador
Schmelzcharakteristik, melt characteristic
Schmelzpunkt, melting point
Schmutzgehalt, dirt content
Schrumpfung, contraction, shrinkage
schrumpfen, shrink
Schrumpfrisse, shrinkage cracks
Schutz, protection
schützen, protect
Schutzmittel, protective agent
Schutzschicht, protective coating
schuppig, scabby
Schwefel (aktiver), active sulphur
Schwefel (gebundener), bound sulphur
Schwefelbrücke, sulphur bridge
Schwundmass, measure of contraction
Selbstvulkanisation (während der Lagerung), bin cure
Silikon, silicone
Spannung, tension
spannungsfrei, strainless
Spannungsrisse, stress cracks, tension cracking
Spritzbeschichtung, spray coating
Sprung (Riss), crevice
spröde (brüchig), brittle
Sprödigkeit, rigidity
Stadium, stage
standhalten, withstand
Stärke, starch
steif, stiff
Streichfähigkeit, brushability
Struktur, structure
Synthesekautschuk, synthetic rubber, man-made rubber

T

tauchen, dip
Tauchbeschichtung, dip coating
Tauchartikel, dipped goods
teilweise, partially
Temperaturbeständigkeit, temperature resistance
temporär, transient
thermische Zersetzung, thermal decomposition
thermischer Abbau, thermal degradation
thermische Oxidation, thermal oxidation
thermischer Schwund, thermal shrinkage
thermoplastisches Elastomer, thermoplastic elastomer
Topfzeit, can life (pot life)
transparent, translucent, transparent
Transparenz, transparency
Trennmittel, anti-adhesive agent
Trocknungsmittel, siccative

U

undurchsichtig, opaque
uneben, uneven, coarse
ungealtert, unaged
ungesättigt, unsaturated
Unlöslichkeit, insolubility
unlöslich, insoluble
unpolar, non-polar
unverzweigt, unbranched
unvulkanisiert, uncured

V

Verbundstoff, combined material
verdreht (verwunden), wry

© 1998 A.Buder und M. Langer

Verfärbung im Sonnenlicht, sunlight discolouration
Vergilbung, yellowing
verhärten, harden
Verlust, loss
Verpackung, wrapping
Verschleisszahl, abrasion figure (wear index)
verseifbar, saponifiable
Vernetzung, crosslink
Vernetzungsdichte, crosslink density
Vernetzungsmittel, crosslinking agent
Verschmutzung, pollution, soiling
verstärken, reinforce, strengthen
Verstärkung (Armierung), reinforcement
verstärken, reinforce
verträglich, compatible
Verziehen, warping
verzögern, retard
Verzögerung, retardation
verzweigte Kette (chemisch), branched chain
Verzweigungsgrad, branching degree
Viskosität, viscosity
viskos, viscous
visuelle Beurteilung, visual rating
Vlies, fleece
Vormischung, batch
vorvulkanisierter Latex, prevulcanized latex
Vulkanisation, cure, (Vulkanisation bei Raumtemperatur) room-temperature curing
Vulkanisationsbeschleuniger, cure acceleration
Vulkanisationsmittel, curing agent
Vulkanisationsgeschwindigkeit, curing rate
vulkanisierter Latex, vultex

W

Wandstärke, wall thickness
Warenkennzeichen, brand mark
wärmebeständig, heat proof
wässrig, aqueous
Weichgummi, soft rubber
weisslich, whitish
Wellenlänge, wave length
Wildkautschuk, wild rubber

Z

zapfen (von Kautschukbäumen), tap
Zapfschnitt, tapping cut
zähe (fest), tough
Zähigkeit, toughness
zentrifugierter Latex, centrifuged latex
Zersetzung, decomposition
Zusatzstoff, additive
Zustand, state
zerstörungsfreie Prüfung, non - destructive test
Zwischenlage, inlay
Zwischenschicht, interlayer

Inhaltsangabe/Vorwort:

Jeder in der 'Modernen Welt', ist mit Gummi und seinen Eigenschaften vertraut. Vielleicht ist es genau diese Gewohnheit, die, wenngleich keine Mißachtung, zumindestens aber unreflektierte Akzeptanz des Materials und seiner Stellung in unserer Zivilisation hervorruft. Der Begriff 'Gummi' wird für jedes Polymer das elastische Eigenschaften hat, oder zu haben scheint, benützt und es gibt auf dem heutigen Markt viele solcher Polymere, sowohl natürlichen, wie auch synthetischen Ursprungs. In einem 'Gummi' Produkt kann der Elastomeranteil durchaus weniger als 50% seiner Gesamtmasse sein, da zur Produktion eines haltbaren Artikels, viele Chemikalien hinzugefügt worden sein können, die wiederum aus hundert Möglichen ausgesucht wurden.
Es wird in diesem Artikel nicht beabsichtigt, zu tief auf die naturwissenschaftlichen Details der Gummiprodukt-Rezepturen einzugehen, aber es ist von wesentlicher Bedeutung, bevor jegliche Konservierungsmaßnahmen eingeleitet werden können, daß der Restaurator sich des Materials, mit dem er/sie zu tun hat, bewußt ist und daß eine unsachgemäße Handhabung mehr Schaden als Verbesserung bringen kann.
Die Geschichte der elastomeren Materialien wird, unter besonderer Berücksichtigung der Entwicklungen im 20. Jahrhundert betrachtet, um gegebenenfalls den Restaurator bei der Klassifizierung und Datierung eines elastomeren Produktes zu unterstützen. Weiterhin wird eine kurze Beschreibung einiger einfacher, analytischer Methoden zu diesen Materialien gegeben.
Optische Oberflächenveränderungen eines elastomeren Produktes sind ein verbreitetes Phänomen und können manchmal auf einen Oberflächenabbau hinweisen, wenngleich das nicht immer der Fall sein muß - einige Oberflächenveränderungen sind beabsichtigt und unterstützen die Haltbarkeit eines Materials. Denkbare Ursachen und Erscheinungsbilder der Oberflächenveränderungen werden diskutiert und Möglichkeiten der Differenzierung aufgezeigt. Durch das Wissen um das Material und, durch dessen Oberflächenbeschaffenheit, was bisher während seiner Existenz mit ihm *[Material]* passiert ist, kann überlegt werden wie die Rahmenbedingungen optimiert werden können. Da es keine einheitliche Lösung für alle Elastomere und deren Produkte geben kann, leiden viele an Alterungserscheinungen durch eine Reihe von gängigen Faktoren: Sauerstoff, Ozon, Wärme, Licht (UV), mechanische Belastung, oxidationsfördernde Metalle, Bakterien und selbst durch die 'gefürchtete' Chemie; Kombinationen dieser Faktoren haben oftmals eine steigernde Wirkung. Es wird der Versuch gemacht, einen Weg durch dieses 'Minenfeld' aufzuzeigen, sodaß die bestmöglichen konservatorischen Maßnahmen für jedes der verschiedenen, ausgestellten elastomeren Produkte gewählt werden können.

Einleitung:

Es kann niemanden, der in der 'modernen' Welt lebt geben, der nicht mit Gummi und seinen Eigenschaften vertraut ist, aber vielleicht ist es genau diese Gewohnheit, die, wenngleich keine Mißachtung, zumindestens aber unreflektierte Akzeptanz des Materials und dessen Stellung in unserer Zivilisation erzeugt. Das natürliche Material wird seit mindestens 2000 Jahren genutzt. Es kann, selbst heutzutage, unbehandelt für Kreppsohlen hochwertiger Schuhe benützt oder, im Latexstadium mit Chemikalien vermengt, um Produkte wie Babysauger, Kondome oder chirurgische Handschuhe herzustellen. Das kombinierte Latex kann auch zur Herstellung eins Latexzwirns für die feinste Unterwäsche dienen, während andererseits der getrocknete Gummi mit mehreren Chemikalien versetzt, oftmals durch Zusatz von Rußschwarz, zur Herstellung der widerstandsfähigsten, konstruktiven Erzeugnisse, wie etwa Fundamentlager für Gebäude in Erdbebengebieten, Förderbänder und, als größtes Einsatzgebiet von Elastomeren, zur Herstellung von Flugzeug- und Autoreifen genützt werden. Sollten Sie die bemerkenswerten Eigenschaften dieses Materials anzweifeln, seien Sie an ihr Vertrauen erinnert, welches Sie den vier Laufflächen ihrer Autoreifen auf der Straße entgegenbringen.
In den letzten 150 Jahren sind dem Gummi hunderte von Chemikalien beigemischt worden, um das Polymer, bzw. dessen Eigenschaften zu modifizieren. Zahlreiche synthetische Elastomere wurden erfunden und produziert, durchliefen dieselben chemischen Mischvorgänge wie auch der natürliche Gummi und darüberhinaus noch weitere. Immer noch ist es, für die allgemeinen Anwendungsbereiche und natürlich viele spezielle, der Saft des tränenden (weinenden) Baumes, der ursprünglich aus Brasilien stammte, welcher dem Gummi seine unvergleichlichen Eigenschaften verleiht. Bei solch einer breiten Pallette an Endprodukten und chemischen Bestandteilen ist es unmöglich etwas anderes zu tun, als zu verallgemeinern, trotzdem gibt es ein paar sinnvolle Beobachtungen, die gemacht werden können.

Ausgestellte Objekte müssen gut aussehen, ob sie im Schaufenster eines Geschäftes für den Verkauf werben, oder sich in einer Museumsausstellung befinden. Alterungserscheinungen der Oberflächen sind ein verbreitetes Phänomen innerhalb beider Umfelder und können manchmal den Oberflächenabbau vorhersagen, wenngleich das nicht immer der Fall sein muß - manche Oberflächenveränderungen sind beabsichtigt und für die Haltbarkeit des Materials von Vorteil. Die möglichen Ursachen und Erscheinungsformen werden diskutiert und Wege ihrer Differenzierung aufgezeigt.

Wissend, um welches Material es sich handelt und, durch dessen Oberflächenzustand, was während seiner bisherigen Existenz mit ihm geschehen ist, soll anschließend erwogen werden, was zur Verbesserung der Ausstellungsbedingungen getan werden kann. Viele Ideen sind entwickelt worden, einige realisierbar und andere definitiv kontraproduktiv. Es kann keine allgemein gültige Lösung für alle Elastomere und deren Produkte geben, so leiden viele an Zerfallserscheinungen durch eine Reihe häufig vorkommender Phänomene: Wärme, Licht, mechanische Beanspruchung, oxidationsfördernde Metalle, Bakterien, Sauerstoff, Ozon und selbst durch die 'gefürchtete' Chemie; Kombinationen dieser Faktoren haben oftmals steigernde Wirkung.

Die Geschichte des natürlichen Gummis, NR (Natural Rubber) wie er gewöhnlich bezeichnet wird, von einem Spielgegenstand von vor 2000 Jahren bis hin zum Gründungsmitglied einer der bedeutensten Materialiengruppe der heutigen Zeit, ist faszinierend, nicht vergleichbar mit einem anderen Material. Die jüngeren Entwicklungen synthetischer Elastomere ist vergleichbar interessant, ihre Entstehung aus einer Mischung an Grundbedürfnissen der Chemiker, die Natur nachahmen und verbessern zu wollen, sowie der Notwendigkeit für Deutschland und die Vereinigten Staaten während dem Zweiten Weltkrieg NR synthetisch zu ersetzen. Höhepunkte der Gummigeschichte, wie sie mir am wichtigsten, bzw. interessantesten innerhalb der Entwicklung der heutigen Gummiindustrie erscheinen, sind im Anhang aufgeführt *[nicht übersetzt]*. Die zwar ausführliche Auflistung bleibt oberflächlich und subjektiv, aber noch kürzer ist die hier aufgeführte Zusammenfassung.

Obwohl der älteste, bekannte Gummi versteinert und etwa 60 millionen Jahre alt ist, beginnt die detaillierte, neuere Geschichte mit der Beteiligung der 'Neuen Welt' am Gummi, gewonnen vom 'tränenden Baum', vor etwa 2000 Jahren. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß der erste Gummi von der 'Castilloa elastica' und nicht der 'Helvea brasiliensis' stammte, die im Grunde heutzutage die komplette Menge an Naturgummi liefert. Die Hinweise auf Columbus und Torquemada überspringend, war die wirklich erste europäische Beteiligung, die der Franzosen Mitte des 18. Jahrhunderts, als Condamine und Fresneau erfolglos versuchten, eine Gummi-Fabrik in Europa zu gründen. Ihr Hauptinteresse galt der Latexmilch, aber sie konnten das Latex nicht nach Europa transportieren ohne das es koagulierte - ein optischer Effekt, vergleichbar der Gerinnung von Milch!

Über 50 Jahre passierte kaum etwas, außer das Priestly den Namen 'Gummi' *[rubber]* für ein Material prägte, das fähig war, Bleistiftmarkierungen auszuradieren. Dann, während einer sehr kurzen Zeitspanne zwischen 1820 und 1839, kam es zu einem ungeheurem Interessensanstieg, als Hancock in Großbritannien seine Maschine zur Umwandlung fester Gummiklumpen in weiterverarbeitbaren, homogenen Gummi erfand (einen Prozeß den er 'pickling' *[einlegen]* nannte, um die Konkurrenz zu verwirren) und Macintosh sein dreilagiges, wasserabweisendes Gewebe entwickelte. In Nord-Amerika entstand zur selben Zeit ein beträchtlicher Markt für 'getauchte' Gummischuhe, während Chaffee sein Walzwerk und den Kalander erfand, deren Bauweise im Prinzip bis heute unverändert ist. Chaffee gründete ebenfalls die erste, amerikanische Gummifabrik. Bis 1839 waren die amerikanische Gummiziele zerplatzt, vorallem durch den Geruch des rohen, unstabilisierten Gummis der sich während der Sommerhitze abbaute, aber auch durch den wirtschaftlichen Kollaps des Landes. In Großbritannien überlebten Hancock und Macintosh dank ihrer Firma 'Macintosh's wasserdichtes Doppelgewebe'. Wenngleich das Produkt besser als alle anderen waren, neigte es trotzdem dazu sich abzubauen und obwohl auf dem neuesten technischen Stand, konnte es nicht als perfekt bezeichnet werden.

Im selben Jahr 1839, endeckte Goodyear per Zufall, daß durch das Erhitzen einer Mischung aus Gummi, Bleiweiß und Schwefel ein hochelastisches Material entstand, ein Gummi, von seinen Schwächen befreit. Er wurde bei Kälte nicht mehr spröde und bei Wärme nicht mehr weich, noch schien er sich so leicht abzubauen. Die Erwärmung des Gummis mit Schwefel wurde sowohl als Trocknungs- wie als Vulkanisationsvorgang bekannt, eine Bezeichnung die wahrscheinlich etwas später durch den ansonsten unbekannten Freund von Hancock, Herrn Brockedon geprägt wurde. 1857 veröffentlichte Thomas Hancock seinen klassischen Führer über die Gummiindustrie in Großbritannien und seine Illustrationen zeugen von den unzähligen Artikeln, die aus Gummi hergestellt wurden. Nur wenige sind aus dem heutigen Angebot verschwunden, genannt werden luftdichte Produkte, Reifen und Schläuche, Nautische -, Haushalts - und Reiseartikel,

sowie eine Reihe von Verschlüssen und Dichtungen.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts suchten Forscher rund um die Welt nach Planzen, die fähig waren Gummi zu produzieren. Diese wurden in politisch und klimatisch akzeptable Gebiete verfrachtet, in der Hoffnung einen Platz zu finden, der eine profitable Ernte ermöglicht. Tatsächlich hat sich außer der Helvea brasiliensis keine bewähren können, obwohl die amerikanische Regierung ihre Forschung mit Guyaule bis zum vergangenen Jahr *[1990]* fortsetzte und die Russen Löwenzahn als Materialquelle benutzen, da sie zu nichts anderem Zugang hatten.

1873 tauchte Henry Wickham auf, womit die Geschichte der Verschiffung von 70.000 Samen der Hevea brasiliensis nach Kew Gardens in London Bestandteil der Gummiüberlieferungen wurde, besonders durch die Ausschmückungen Wickhams und Anderer in Tagebüchern und Notizen, die dieser auf seiner Reise sammelte. Bekannt ist, daß 2397 Samen in Kew keimten, davon 1919 nach Sri Lanka, 18 nach Java und ein paar nach Singapore verschickt wurden. Bis heute wird vernachlässigt, daß die britische Regierung vergessen hatte Frachtgebühren zu bezahlen und die meisten Setzlinge eingegangen sind!

An dieser Stelle werden die Angaben ungenau, aber einen Monat später wurden erneut 100 Setzlinge von Kew nach Sri Lanka geschickt und weitere 100 im darauffolgendem Jahr (1877). 1878 wurden 22 Setzlinge von Sri Lanka nach Singapor geschickt. Ridley, der Direktor des Botanischen Gartens von Singapore und jener Mann, der zurecht behaupten kann der Vater der Gummi-Plantagen in Malaysia zu sein, verweisen darauf, daß diese Setzlinge von einer Gruppe brasilianischer Samen stammte, die von einem anderen Sammler, Robert Cross, nach Kew geschickt worden waren. Es waren diese Setzlinge, von denen die meisten Gummibäume der Welt abstammen. Dadurch ist es denkbar, daß Cross und nicht Wickham, als der wahre Vater der Gummi-Industrie angesehen werden sollte. 1899 wurde der erste Plantagengummi von Sri Lanka aus verschifft und die gummiverarbeitende Industrie ward geboren. Für weitere 50 Jahre kam aus Brasilien 'wilder Gummi' *[Latex]*, nicht unbedingt von der 'Helvea brasiliensis'. Dieser wurde, nach dem Hafen Para, von wo aus er verschifft wurde, als 'Paragummi' bezeichnet. Folgenden Leuten kann die Gründung der Gummiindustrie zugeschrieben werden: Goodyear, der Idealist und Fanatiker opferte seine Familie, sein Einkommen und seine Gesundheit für seine Experimente alles nur Erdenkliche aus Gummi herzustellen; Hancock, an erster Stelle pragmatischer Geschäftsmann, aber auch Ingenieur, schaffte es Gummi zu mastizieren; Chaffee, den meisten bis heute unbekannt, aber der Erfinder des noch heute üblichen, mit zwei Geschwindigkeitsstufen und zwei Rollen ausgestatteten Walzwerk, wie seiner Erweiterung, dem Kalander. Im Bereich der Gummiproduktion ist der berühmte Wickham (oder der vielleicht weniger bekannte Cross), Hooker und Markham in Kew Garden und Ridley im Botanischen Garten von Singapore zu nennen. Abschließend sollte vielleicht das Automobil genannt werden, zur Zeit der oben Genannten zwar noch kaum vorstellbar, aber unzweifelhaft der Katalysator, der die Gummiindustrie in zunehmenden Maße ins 20. Jahrhundert katapultierte. In diesem Jahrhundert lassen sich ein paar entscheidende Daten aus der Masse der wissenschaftlichen Errungenschaften herauspicken:

1921 - 23	die Entwicklung der meisten Chemikalien zur Beschleunigung und Durchführung der Schwefelvulkanisation
1925	kann als Beginn der synthetischen Gummiherstellung angesehen werden
1930	die Einführung von Derivaten der Amine als Antioxidationsmittel
1933 - 45	die Entwicklung vergleichbarer synthetischer Stoffe wie Polybutadien, Styrolbutadien, Nitril, Chloropren (Neopren), Polyurethan und Silikon
1950	die Einführung nicht färbender, phenolischer Antioxidationsmittel
1958	die Einführung von Fluorelastomeren
1962	Weltproduktion an natürlichen und synthetischen Gummi erreicht jeweils zwei Millionen Tonnen pro Jahr
1990	Weltgummiertrag liegt um die 15 Millionen Tonnen pro Jahr, 2:1 (synthetisch - natürlich)

Es ist erwähnenswert, daß wenngleich für Anwendungsbereiche in denen natürlicher Gummi nicht zufriedenstellend funktionieren würde, viele spezielle Elastomere entwickelt worden sind, jedoch keiner der für allgemeine Anwendungen konzipierten Elastomere eine Verbesserung der Walzeigenschaften, verglichen mit NR, bieten konnte. Diese Elastomere für die allgemeinen Anwendungsbereiche machen zusammen mit NR ca. 80% des gegenwärtigen Elastomermarktes aus. Meines *[Loadman]* Wissens, sind die wichtigsten Aspekte dieser zusammenfassenden Überschau, aus konservatorischer Sicht, die folgenden:

- jeder, vor 1840 hergestellte Artikel, wurde nicht vulkanisiert
- die Identifizierung der Trocknungszusätze kann bei der Datierung von Produkten, die zwischen 1840 und 1920 hergestellt worden sind , hilfreich sein

- die Identifikation des Polymers ist nach 1930 von grundlegender Bedeutung
- Produkte ohne schwärzende Zuschlagstoffe, wurden vor Mitte der 50er Jahre nicht mit Alterungsschutzmitteln versehen

Wahrscheinlich können gezieltere Datierungen erfolgen, wenn alle vorgefundenen Zuschlagstoffe berücksichtigt werden, wodurch es sinnvoll erscheint, darüber nachzudenken, was in diesem Bereich noch getan werden kann. Ich *[Loadman]* gehe an dieser Stelle nicht auf wissenschaftliche Details ein, da es wichtig ist zu wissen, was getan werden kann und nicht, wie dies getan werden kann, analytische Details werden nicht benötigt, um einen Experten danach zu fragen etwas herauszufinden.

Analytische Aspekte:

Ohne Oberflächenphänomene zu berücksichtigen, die später betrachtet werden, können sinnvolle Informationen durch die folgenden, drei Fragen erzielt werden:

- Um welches Polymersystem handelt es sich?
- Was kann über die Vernetzungs- und Schutzmittel gesagt werden?
- Welche anorganischen Materialien sind vorhanden?

Die erste Frage läßt sich am einfachsten durch Pyrolyse, gefolgt von entweder IR-Spektroskopie (P-IR), oder Gaschromatographie (P-GC) beantworten. Charakteristische Hinweise auf die einzelnen Polymere können durch Einsatz beider Techniken gewonnen werden, wenn die analytischen Bedingungen stimmen. Typische Banden für NR sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Bedauerlicherweise besitzen diese Techniken den einen Nachteil, sie können nicht als zerstörungsfrei eingestuft werden. Demnach benötigt P-IR etwa 10 mg Probematerial, während P-GC etwa 100 ug benötigt, was bei den meisten Materialien entbehrt werden kann. Abbildung drei zeigt eine fertige Probe zur gaschromatischen Untersuchung; der Babysauger vermittelt einen Eindruck der Größenordnung. Die Ausrüstung muß nicht sehr anspruchvoll sein und die Kosten belaufen sich etwa auf 10.000 bis 15.000$. Die Untersuchung der Vernetzungs- und Schutzmittelsysteme ist potentiell die billigste der analytischen Methoden, vorrausgesetzt ein oder zwei Gramm des Materials können entbehrt werden, da mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (TLC) die möglichen Chemikalien getrennt und visuell sichtbar gemacht werden können. Die Probe wird in einem geeigneten Lösemittel extrahiert, die Lösung eingedampft und anschließend im unteren Bereich der TLC-Platte punktförmig aufgetragen. Diese wird dann in einem geeigneten Gefäß, indem sich eine geringe Menge einer Flüssigkeit befindet, plaziert und von Dieser die einzelnen Komponenten unterschiedlich hoch auf der Platte hinaufbefördert. Die Behandlung der 'fertig entwickelten' Platte mit bestimmten Chemikalien, läßt von den vorliegenden Komponenten verschieden farbige Punkte entstehen, welche mit hoher Genauigkeit, durch vorhandene Referenzdaten, die Identifikation der Materialien ermöglicht. Dadurch kann für ein paar Pfennige, viel sinnvolle Information gewonnen werden. Es mag ebenfalls von Interesse sein, daß eine bestimmte Markierung in Form eines orangen Punkt und Streifens, für den oxidativen Abbau von NR relativ spezifisch ist, während eine andere die Unterscheidung zwischen NR und einem Material, das strukturell das synthetische Pendant darstellt und allgemein als PI (Polyisopren) bezeichnet wird, möglich macht. Wenn die Probengröße auf Milligramm beschränkt ist, wäre die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) die ultimative analytische Methode. Sie kann ebensoviele quantitative Daten liefern, kostet aber mehr - 30.000$ aufwärts.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß ich nur von der Schwefelvulkanisation gesprochen habe und nicht von irgendeiner anderen Form. Seit der Entdeckung moderner Beschleuniger 1920 hat die Schwefelvulkanisation die Vernetzung von Polyolefinen dominiert und bestimmt zu über 95% den Markt. Peroxide, Urethane und die quervernetzten Polyolefine können als geeignete Bereiche mit sehr spezifischen Eigenschaften bezeichnet werden. Betrachtet man den gesamten Elastomerbereich, einschließlich den Pseudoelastomeren, gibt es zwei signifikante Ausnahmen der Schwefelvulkanisation, die Polyurethane und die Silikone. Diese besitzen in einigen Molekülen multifunktionale Gruppen mit niedriger molarer Masse, die eine dreidimensionale Vernetzung während der Polymerisation erlauben. Hier ist der Begriff 'Vulkanisation' nicht angebracht, während 'Vernetzung' eher passen würde. Tatsächlich wird dieser Begriff von der Harz- und Lackindustrie vielfach gebraucht, sinnvollerweise, da die Quervernetzungsprozesse auch die Klebe- und Fließprobleme des Ausgangsmaterials verhindern. Schlußendlich muß jedes vorhandene, anorganische Element berücksichtigt werden und somit der gesamte Schwefel, als Hinweis auf ein vernetztes Produkt. Zur Vereinfachung und als Möglichkeit einer tatsächlich zerstörungsfreien Untersuchungsmethode, sollte die Rasterelektronenmikroskopie (SEM *secondary electron microscopy*) mit eingebauter, elektronenmikroskopischer Röntgenanalyse in Betracht gezogen werden. Das Röntgenspektrum wird die vorhandenen Elemente umgehend identifizieren und deren

quantitative Bestimmung ermöglichen. Abbildung 4 zeigt das Spektrum eines Vulkanisats mit Zink und Schwefel, sowie Aluminium und Silikon, die letzten beiden Ausschläge deuten auf einen lehmigen Füllstoff hin. Die charakteristischen Peaks des Bariums deuten auf Bariumsulfat hin, das die Dichte bestimmter Materialmischungen erhöht und es liegen Eisenpuren vor. Abbildung 5 zeigt einen Fremdkörper, der als Korossion identifiziert werden kann, es muß jedoch betont werden, daß es sich um eine Oberflächentechnik mit einer Probendurchdringung von 10 um handelt. Dieser Aspekt ist für den nächsten Abschnitt relevant; in Zusammenhang mit der Identifizierung von Elementen muß darauf geachtet werde, eine Probe ohne Oberflächenverschmutzung zu benutzen, oder noch besser, einen Bereich aus dem Materialinneren. Diese Instrumentarien sind nicht billig, aber meine Erfahrung in Großbritannien ist, daß die meisten Museen sich ihrer Möglichkeiten bewußt sind und i.d.R. eine örtliche Universität oder industrielle Organisation, wie etwa die meine, überzeugen können, Proben zu untersuchen.

Solch eine Technik war vor ein paar Jahren von unmittelbarer Bedeutung, als ich gebeten wurde ein 'elastisches' Material zu identifizieren, das man in einer verschlossenen Ampore bei Ausgrabungen im Mittleren Osten gefunden hatte. Es wurde vermutet, daß es sich um eine Art Siegel handelt, das trotz einer spröden Oberfläche offensichtlich etwas elastisches oder gummiartiges darunter hat. Ein protokollierter Splitter wurde entnommen und per P-GC als NR identifiziert. Dies war interessant nachdem es keine Aufzeichnungen darüber gab, daß Gummi außerhalb der 'Neuen Welt' vor 1500 benutzt wurde, wenngleich es durch das Vorkommen von Löwenzahn und Hunderten von anderen gummihaltigen Pflanzen, nicht unmöglich erschien. SEM und Röntgenanalyse machte diese Vermutung zunichte, da es Zink, ebenso wie Schwefel als 'moderne' Zuschlagstoffe identifizierte. Die HPLC-Untersuchung eines weiteren Splitters zeigte das Vorhandensein von Mercaptobenzothiazolen (MBT) *[saurer Beschleuniger]*. Dieser Umstand rückte den Gegenstand in die Zeit nach 1920 und löste damit Zweifel an den anderen, in der Umgebung der Ampore gefundenen Gegenständen aus. Es führte tatsächlich zu einigen roten Köpfen, verhinderte aber wenigstens eine noch größere Verlegenheit. Es gibt viele verschiedene Schriftquellen über analytische Techniken, die zur Untersuchung von Elastomeren genutzt werden können und eine, wovon ich Co-Autor bin und die in der Bibliographie aufgeführt ist, bespricht dies detailliert. Viele brauchbare Kniffe werden darin erwähnt und vielleicht gibt es Einen der hier genannt werden sollte, da er sehr kostengünstig ist. Alles was benötigt wird, ist eine Presse, deren Platten auf 175°C aufgeheizt werden können. Das heiße Pressen nichtvulkanisierter Gummis wird einen weichen Film erzeugen, während vulkanisierter Gummi sich strecken und reißen würde, bevor er sich auch nur annähernd auf seine Originalgröße zurückformt. Eine wichtige Anwendung dient zur Unterscheidung zwischen Vulkanisaten und solchen Materialien wie geformten PVC (fragwürdigerweise 'Gummi' genannt *[Rubber im Englischen!]*) und den thermoplastischen Elastomeren, welche einen zunehmenden Anteil am derzeitigen Elastomermarkt haben.

Oberflächenphänomene

Die Betrachtung der Oberfläche eines Gummiproduktes oder Kunstgegenstandes zeigt sehr schnell, ob die Oberfläche intakt und respektabel aussieht, oder ob etwas mit ihr nicht stimmt. Sollte dies der Fall sein, kann es mehrere Ursachen geben, die im einzelnen geklärt werden müssen, bevor jedwege Behandlung erfolgen kann. Die folgenden Kategorien von Oberflächenerscheinungen lassen sich definieren, doch bevor sie im einzelnen diskutiert werden, muß auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß davon mehr als eine gleichzeitig auftreten können.

'Echte' Ausblühung

Bei der 'echten' Ausblühung handelt es sich um eine dünne Schicht auf der Oberfläche eines Gummiartikels, vor oder während der Vulkanisation *[also der Schwefelvernetzung]*. Die Chemikalie wandert vom inneren des Materials durch einen Mechanismus an die Oberfläche, der hier nicht weiter diskutiert werden soll, außer daß eine Chemikalie zu einem bestimmten Grad im Gummi löslich sein muß und in einer Ebene oberhalb dieser Löslichkeit vorliegen muß. Chemikalien die auswandern können, sind Schwefel, Zink-dialkyldithiocarbamate, Mercaptobenzthiazole und Zink-mercaptobenzimidazole *[Beschleuniger]* Mit Ausnahme des letzteren, sollten sie in korrekter Zusammensetzung nicht auswandern. Ein Mittel, das auswandern soll ist Wachs, wobei die Grundüberlegung dessen Beimengung darin besteht auszuwandern und dabei auf der Gummioberfläche einen Ozon undurchlässigen Film auszubilden.

'Modifizierte' Ausblühung

Sie stammen von Schutzmitteln auf oder nahe der Gummioberfläche, die mit der Umwelt reagieren wobei eine chemische Umwandlung stattfindet. Die im Inneren des Materials nicht reaktiven Chemikalien wandern an die Oberfläche um

der Konzentrationsverschiebung entgegen zuwirken, reagieren dort weiter, wobei sie eventuell eine Schutzhaut ausbilden können. In diesem Stadion setzt der Auswanderungsmechanismus aus, bis die Haut entfernt oder zerstört wird und 'Ausbesserungen' nötig werden. Klassische Beispiele hierfür liefern die Alterungsschutzmittel Paraphenylendiamine.

'Pseudo' Ausblühungen

nenne ich*[Loadman]* trüb erscheinende Oberflächen, die aussehen als leiden sie an Ausblühungen, jedoch bei genauerer Untersuchung, oftmals mit dem Elektronenmikroskop, als Oberflächenabbau des Gummis zu erkennen sind. In sehr extremen Fällen, manchmal als 'Chalking' *[abkreiden]* oder 'Frosting' *[vereisen]* bezeichnet, wird der Gummi vollständig abgebaut und eine puderige Oberfläche aus anorganischen Füllstoffen bleibt zurück. Dies hat dazu geführt, daß einige Leute behaupten, Füllstoffe könnten auswandern, was aber unmöglich ist, da sie in Gummi unlöslich sind. Sie erscheinen lediglich an der Oberfläche, weil Diese abgebaut wird. Ebenfalls zu dieser Kategorie ist das sogenannte Oberflächen-'crazing' zu zählen, auf das ich später zurückkommen werde.

Oberflächenverschmutzung, Fleckenbildung und Verfärbung

Sie stellen immer Probleme dar, besonders bei jenen Materialien die Restauratoren eventuell untersuchen. Diese müssen identifiziert werden, gegebenenfalls durch SEM, bevor weitere Schritte zur Konservierung des Materials eingeleitet werden können, wobei jede Reinigungsmaßnahme die Oberflächeneffekte oder Defekte berücksichtigen muß, um weitere Schäden zu vermeiden.

Die letzte Kategorie des 'hazing' *[Schleierbildung]* betrifft nur transparente oder durchscheinende Produkte und wird entweder durch unlösliche Kristalle, Partikel oder durch eingelagerte, aus dem Inneren des Gummis aufgeschwemmte, flüssige Tröpfchen hervorgerufen. Diese können ebenfalls auswandern oder auch nicht, aber wenig kann dagegen unternommen werden. Wenngleich keine Oberflächenerscheinung, ist es nicht immer möglich zwischen den Beiden durch eine flüchtige Untersuchung zu unterscheiden. Tabelle I und II illustrieren einige einfache Tests, die Informationen über mögliche Oberflächenerscheinungen liefern können. Es ist in der Regel möglich ein Bruchstück eines Artikels zu finden an dem experimentiert werden kann, aber wie ich bereits vorher erwähnt habe, kann mehr als ein Effekt auf einmal auftreten, wodurch sämtliche Schlußfolgerungen mit äußerster Vorsicht zu ziehen sind. Die Tests selbst sind sehr zielorientiert und benötigen keine weiteren Ausführungen.

Nach Möglichkeit sollte eine anspruchsvollere Untersuchungsmöglichkeit eingesetzt werden und es ist offensichtlich, daß die SEM- und Röntgenanalytische Untersuchung gewählt werden sollte, wenngleich einige Informationen von chemischen Punktuntersuchungen und IR-Spektroskopie, sowie von IR-Mikroskopie gewonnen werden können. Einmal mehr gibt es viele Tricks, die eine Untersuchung erleichtern können, aber das würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Für weitere Einzelheiten auf diesem Gebiet verweise ich auf das Buch 'The Analysis of Rubber and Rubber-like Materials', das in der Bibliographie aufgeführt ist.

Alterung

Bei jeder Betrachtung zur Alterung ist es erhellend Hancock's klassisches Buch 'The Origin and Progress of the CAOUTCHOUC, or India-Rubber Manufacture in England' zu zitieren, welches 1857 veröffentlicht wurde. Die folgende Beobachtung scheint irgendwann zwischen 1825 und 1826 gemacht worden zu sein: "Die zerstörenden Wirkungen der Sonnenstrahlen auf dünne Gummischichten haben wir entdeckt und Vorsorge dagegen getroffen, bevor viel Schaden entstehen konnte. All diese Dinge sind heutzutage denen die uns nachgefolgt sind, durch Männer, die aus unserem Betrieb ausgeschieden sind und den technischen Daten unserer Patente, wenig bekannt, aber sie mußten alle mit enormen Kosten, viel Ärger und Kummer während unserer Anfangszeit durchlaufen werden und keiner, außer jenen, die diese Qualen am eigenen Leib verspürt haben, können sich die Beschämung, die in jenen Jahren erfahren wurde, vorstellen."

Es scheint, als gäbe es nichts neues unter der Sonne! Unglücklicherweise ist es ein großer Unterschied, ob man etwas lediglich kennt, oder auch weiß wie damit umgegangen werden muß - insbesonders für die Zeitspanne welche Museen interessiert.

Die Faktoren, die für die Haltbarkeit eines elastomeren Produktes relevant sein können, unterteilen sich in zwei Kategorien, die ich als 'Produkteigenschaften, die nicht beeinflußt werden können' und 'Alterungseigenschaften, gegen die etwas unternommen werden kann' bezeichnen möchte.

Produktkennzeichen beschreiben einen Artikel wie er hergestellt wurde und beeinhalten Variable wie: welches Elastomer wurde benutzt, wurden Füllstoffe hinzugefügt oder nicht und wenn ja, ist es schwarz, farbig oder weiß? Vulkanisations- und Schutzmittelsysteme, Faktoren der Zusammensetzung, ist es sinnvoll konzipiert, oder wurde es mit immanenten Stressfaktoren hergestellt, sowie Größe und Form

All diese Faktoren haben Einfluß auf den Umgang und die Lagerung eines Produktes, aber unglücklicherweise gibt es einen Widerspruch zwischen der Intension des Herstellers, die Haltbarkeit eines Produktes während einer bestimmten Zeitspanne, einschließlich einer gewissen 'Vor-Gebrauchszeit' zu optimieren, nicht aber diese Dauer auf einige hundert Jahre für ein Museumsdasein auszudehnen.

Diese Effekte können auch gemeinsam auftreten, wobei mit Ausnahme der Alterungsschutzmittel, keine im Detail besprochen werden sollen. Ihre Bedeutung wird im weiteren Verlauf der Ausführungen deutlich.

Alterungsprozesse beeinhalten drei verschiedene Verläufe, die sich wie folgt beschreiben lassen:

- fortlaufende Schwefelvulkanisation
- Oberflächenalterung
- atmosphärische Alterung

Die Schwefelchemie ist besonders wichtig bei vulkanisierten Produkten, die verformenden Kräften ausgesetzt sind. Die chemischen Prozesse sind nicht beendet wenn sich die Vulkanisationstemperatur von 150°C auf die Umgebungstemperatur reduziert hat, sie verlangsamt sich lediglich. Eines der Verhaltens-muster eines Vulkanisats ist bekannt als dessen 'set'*[festwerden/Verfestigung]*, was damit zusammenhängt, daß die C-S_x-C Bindungen, welche die chemischen Brücken zwischen den Polymerketten bilden, zwischen Schwefelatomen zerbrechen können und sich die losen Enden daraufhin entweder mit ihren ursprünglichen Partnern oder einem anderen, losen Ende verbinden. Wenn auf ein Vulkanisat verformende Kräfte wirken, dann bewirkt die Elastizität der Polymerkette wenn die Bindungen brechen, daß es sich entgegen diesen Kräften entspannt, sodaß sich die Bindungen weiter entlang der Kette erneut bilden. Das Resultat ist eine interne, langsame 'Ver-schiebung' des Vulkanisats, die nicht reversibel ist. Dies kann durch eine entsprechende Wahl an Vernetzungsmittel minimiert werden, da die sogenannten 'effizienten' Vulkanisationssysteme, welche wenig Schwefel und viel Beschleuniger aufweisen, einen wesentlich höheren Anteil an molekularen Schwefelverbindungen als konventionelle Vernetzungssysteme haben. Nachdem die C-S stärker als die S-S-Bindung ist, wird sie nicht so leicht brechen, aber ist erstmal ein Vulkanisat entstanden, kann seine Neigung sich zu 'verfestigen' *[set]* nicht verhindert werden. Es ist von entscheidender Bedeutung, daß vulkanisierte Gegenstände (und natürlich nicht vulkanisierte) mit möglichst geringen, verformenden Kräften gelagert und ausgestellt werden. Fahrzeuge sollten beispielsweise nicht auf aufgeblasenen Reifen stehen, sondern hochgebockt und der Reifendruck (psi) verringert werden. Obwohl die chemischen Prozesse in einem entspannt gelagerten Objekt weitergehen und durch den Gebrauch eines Produktes charakteristisch sind, werden sie das Erscheinungsbild eines Ausstellungsobjektes nicht wesentlich beeinträchtigen. Beim 'shelf-aging' *[Oberflächen-/Hautalterung]* handelt es sich grundsätzlich um eine oxidative Alterung und neben dem offensichtlichen Einfluß von Sauerstoff, müssen die katalysatorische Wirkung von Wärme, Lichtstrahlung (UV) und oxidationfördernden Metallen bedacht werden. Würde man die Chemie der Alterung durch Oxidation detailiert erläutern wollen, würde das ein oder zwei Lebzeiten erfordern und immer noch unbeantwortete Fragen lassen, jedoch läßt sich in vereinfachter Form sagen, daß die Oxidation eines Schwefelvulkanisats zumindestens mit einer Reaktion pro Kettenglied erfolgt. Dies bedeutet grundsätzlich, daß C-C und C-O-O-C Brücken zwischen Polymerketten vorhanden sind, sowie C-O-O-C Ringe innerhalb derselben Ketten, während eine andere Reihe von Reaktionen zwischen den Schwefelbrücken und Sauerstoff stattfindet, die diese dabei zerstören. Die Mechanismen der Kettenverschiebung (des Scherens) sind immer noch nicht vollständig erforscht, aber Theorien sprechen sowohl von einer Beteiligung der ketteninternen C-O-O-C Gruppen, als auch der C-O-O-C Brücken. Es sind die Reaktionen zwischen Schwefel und Sauerstoff, die eventuell zur Bildung von Schwefelsäure führen können, ein typisches Problem bei Ebonit.

Es gibt also eine ganze Reihe sowohl von Folge- bzw. Kettenreaktionen als auch konkurrierende Reaktionen, wobei eine Dominanz von Faktoren wie der Zusammensetzung des Vulkanisats, den Einflüssen von Wärme, UV-Strahlung und der katalytischen Wirkung von Metallen abhängt.

Die Alterung durch Wärme hält sich die Waage mit den Reaktionen zwischen Sauerstoff und Elastomer, sowie der Sauerstoffdiffusion in das Material. Ist die Temperatur relativ niedrig, wird bei einem ungeschützten Elastomer davon ausgegangen, daß die Diffusion überwiegt und es deshalb zu einer langsameren Oxidation des Produktes kommt, während bei höheren Temperaturen (>80°C) das Ausmaß der Oxidation, verglichen zur Diffusion wesentlich größer wird,

sodaß es zu einer substanziellen Oberflächenoxidation und der Bildung einer verhärteten Außenhaut kommt. Wenn die Oxidation sich fortsetzt, weitet sich der Kettenzerfall aus und eine zuvor 'harte' Oberfläche wird weich und klebrig. Um die Dinge weiter zu verkomplizieren, kann sich diese Abfolge unter bestimmten Voraussetzungen auch umdrehen und eine anfänglich klebrige Oberfläche verhärtet sich mit fortgesetzter Oxidation.

Im alltäglichen Leben scheinen Vulkanisate, besonders wenn sie schwarze Füllstoffe enthalten, weniger dem Einfluß von Sauerstoff ausgesetzt zu sein und, weiter als etwa 0,5 mm von der Oberfläche entfernt, bleibt das Innere des Gummis in ausgezeichnetem Zustand. Es ist diese experimentelle Erkenntnis, die es den Konservierungswissenschaftlern ermöglicht, mit Zuversicht eine Haltbarkeit von bis zu 100 Jahren für technische Produkte, etwa den Fundamentisolierungen für Gebäude, oder den Brückenverbindungen, wie sie zur Kompensation von Ausdehnung und Schrumpfung an den meisten, modernen Brücken vorkommen, zu gewährleisten.

Durch UV-Strahlung geförderte Oxidation wird besonders in ungestreckten, hellfarbigen Produkten ohne Füllstoffe festgestellt und äußert sich in einer unelastischen Haut die, wenn sie dicker wird, in unkoordinierter Richtung aufreißt und Muster, die als 'crazing' bezeichnet werden, ausbildet - gezeigt in Abbildung 7. An dünnen Folien wurde dieser Effekt als 'UV-(Licht)härtung' bezeichnet, während bei stark mit Füllstoff versetzten Produkten, die Alterung mit dem vollständigen Abbau des verharzten Elastomeres enden kann, bis hin zu dem bereits von mir erwähnten 'chalking' Effekt. Durch die lichtabsorbierenden Eigenschaften schwarzer Materialien, ist dieser Effekt normalerweise nicht zu sehen, obwohl behauptet wird, daß bei einigen sehr glatten Produkten mit schwarzer Oberfläche, ein 'Bronzierungseffekt' durch die UV-Alterung verursacht wird. Ich muß betonen, daß Licht ansich nicht zum Abbau von Gummi führt - dazu muß Sauerstoff vorhanden sein, sodaß eine UV unterstützte Oxidation stattfindet. Die Auswirkungen variieren mit der Wellenlänge, die UV-Strahlen sind dabei am gefährlichsten, der rot-orange Bereich gefahrloser. Die Wirkungen dünner Schichten oxidationsfördernder Metalle, wie etwa Kupfer und Mangan, waren seit Jahren bekannt und wurden von Goodyear 1837 dazu benutzt, seinen klebrigen, rohen Gummi zu verbessern, indem er die Formen mit einer konzentrierten Lösung aus Kupfernitrat bestrich. Die vermeintliche 'Verbesserung' war tatsächlich eine verhärtete, oxidierte Haut! Die Metalle beschleunigen die oxidative Alterung, sowohl von rohem, unbehandelten als auch von vulkanisierten Gummi, wobei es neben den spröden Oberflächenhäuten auch zum Klebrigwerden eines Elastomeres kommen kann, wie an den Babysaugern in Abb. 8 zu sehen ist.

Es hat viele Diskussionen gegeben, wieviel Kupfer ein nicht mit Füllstoffen versetztes Vulkanisat ohne besondere Schutzmittel vertragen kann. Es gibt keine Zweifel über den Zusammenhang mit dem jeweiligen 'Kupferzustand', was sich wahrscheinlich auf dessen chemische Form und Löslichkeit bezieht. Sicherlich sind 10 ppm Cu ausreichend um ein Produkt zu zerstören, wie in Abbildung 8 zu sehen ist.

Die atmosphärische Alterung unterscheidet sich von der des 'shelf-aging' dadurch, daß es sich hierbei um die Auswirkung von Ozon auf Gummi handelt. Sie wird oft als 'flex-cracking' oder 'ozon-cracking' bezeichnet, da detaillierte Untersuchungen der Risse die selben Muster gezeigt haben. Es ist interessant zu erwähnen, daß diese Art der Rißbildung eher nachts als tagsüber auftritt, da UV-gestützte Oxidation dazu tendiert die Ozon-Rißbildung zu überlagern. Daraus folgt, daß die Ozon-Risse sich vorrangig in Materialien mit schwarzen Füllstoffen bilden, wo die UV-gestützte Oxidation gering ist. Abbildung 9 zeigt ein klassisches Photo von einem Flugzeugreifen, dessen oberer, schwarzer Bereich die typische Ozon-Rißbildung, senkrecht zur Druckrichtung zeigt, während der weiße Streifen der Seitenwand, der eine entsprechende Lebensdauer hinter sich haben muß, die unkoordinierten Rißverläufe der oxidativen Alterung aufweist. Ich habe, abgesehen vom sogenannten 'flex-cracking', die Alterung durch Belastung/Stress nicht erwähnt habe, da für die meisten Ausstellungsstücke dies nicht von Bedeutung ist. Kommt es jedoch zu Bewegungen des Elastomers, können Komplikationen auftreten, die keineswegs vorteilhaft für den Alterungsprozeß eines Objekts sind. Die beiden Gefahren für jedes Ausstellungsstück das dynamischen Konditionen ausgesetzt wird, sind erstens das mögliche Reißen schützender Schichten aus oxidiertem Gummi, Alterungsschutzmittel oder Wachs, wobei die weitere Oxidation sehr schnell von diesem Rißbereich aus fortschreiten wird, und zweitens kann bei dickeren Gummistücken durch wiederholt einwirkende Verformungskräfte eine Erwärmung auftreten, die eventuell mit einem katastrophalen Zusammenbruch aus dem Inneren des Materials heraus endet, wie Abbildung 10 zeigt. Offensichtlich sollte dies, vor der Planung einer 'kinetischen' Ausstellung, berücksichtigt und untersucht werden. Tatsächlich mag es in einer solchen Ausstellung angebracht sein, die sich bewegenden, elastomeren Bauteile/Objekte durch moderne Repliken zu ersetzen. Bezüglich einem wesentlich umfangreicheren Bericht

über die Alterung von Gummi, wenden Sie sich bitte an die Malaysian Rubber Producers Research Association und deren Veröffentlichung 'Natural Rubber, Science and Technology', wie in der Bibliography aufgeführt.

Konservatorische Gesichtspunkte

Nach diesem kurzen Einblick in die Vorgänge während der Existenz, bzw. Lagerung eines Elastomers, kann nun abgewogen werden, was zu tun ist um die Ausstellungsfähigkeit zu verlängern. Die Wahrheit ist, daß Maßnahmen darauf beschränkt sind, entweder Schutzmittel hinzuzufügen, den Artikel mit einer undurchlässigen Membran zu überziehen, oder die Schadensursachen, Sauerstoff und Ozon zu beseitigen. Vorrausgesetzt das Licht ist wie besprochen reguliert, die Temperatur niedrig und sämtliche, unnötigen Stressfaktoren beseitigt, würden diese Maßnahmen nicht alle Schwefelreaktionen verhindern. Jedoch, wie bereits im Vorfeld erwähnt, würden die Schwefelreaktionen selbst, dem Ausstellungsstück für mehrere Jahrzehnte nicht schaden.

Es sind in Zusammenhang mit Schutzmittel für Gummivulkanisate mehr als 1000 Patente registriert worden, Antioxidations- und Antiozonmittel, aber es sind relativ wenig auf dem Markt. Die Situation ist, durch die vielen Handelsnamen die in Gebrauch sind, schwierig, wenngleich die Zahl der chemisch unterschiedlichen Mittel wahrscheinlich nicht höher als 100 ist. Durch die Kosten für die Einführung eines neuen Mittels und die für den Verbraucherschutz notwendigen Testverfahren, ist die Einführung eines neuen Mittels sehr unwahrscheinlich. Derzeitige Bemühungen zielen darauf ab den Marktbedürfnissen durch Schutzmittelmischungen nachzukommen, aber diese sind nicht die eines Museums!

Grundsätzlich können die heute gebräuchlichen Alterungsschutzmittel in zwei Gruppen unterteilt werden - jenen, die von aromatischen Aminen hergeleitet werden und Substanzen mit phenolischen Gruppen. Es gibt ein paar andere, wie etwa die Phosphate, die durch gemeinsame Wirkungsmechanismen, zusammen mit Phenolen im Kunststoffbereich eingesetzt werden und Mercaptobenzimidazol (MBI), welches gegen metallische katalysatoren wirkungsvoll ist. Dieses wiederum wird in Verbindung mit einem konventionellen Alterungsschutzmittel eingesetzt.

Zur Vereinfachung werden in diesem Abschnitt Handelsnamen benutzt. Diese sind einfacher wie viele chemische Bezeichnungen, die zum Schreiben ein oder zwei Zeilen benötigen, haben aber den Nachteil, daß ein Mittel ein halbes Dutzend Handelsnamen haben kann. Die von mir benutzten, sind mir so in Großbritannien geläufig, während in Büchern, wie etwa dem, in der Bibliographie aufgeführten BRMA, Gefahrstoffführer für Gummi-Chemikalien, diese mit den entsprechenden Mitteln anderer Hersteller verwandt sein können. Der Hauptunterschied zwischen den Aminen und Phenolen ist, daß die zuerst genannten mehr oder weniger zum Verfärben neigen, was letztere, wiederum mit Einschränkungen, nicht tun (Tabelle III). Sollte die Absicht bestehen, eines dieser Mittel einem Vulkanisat zuzuführen, gibt es kaum eine andere Möglichkeit, wie es in einem entsprechenden Lösemittel zu lösen, das Vulkanisat einzutauchen und darauf zu warten, daß eine Diffusion stattfindet. Bis etwa 1931 wurde diese Methode vorgeschlagen, um Objekten ohne Alterungsschutzmittel einen Schutz zu bieten, fand aber nie kommerzielle Verbreitung und, obwohl ich keine Ergebnisse experimenteller Alterungstests kenne die auf dieser Methode basieren, überrascht es mich nicht. Die übliche Vorgehensweise ist es, ein Lösemittel für das Alterungsschutzmittel zu benutzen, das die Gummioberfläche quillt und damit das Hineindiffundieren des Alterungsschutzmittels ins Gummiinnere ermöglicht. Dies ist vielleicht für ein neues Vulkanisat denkbar, ist das Objekt jedoch unvulkanisiert oder gealtert und somit die Oberfläche strukturell geschwächt, wird es die Oberfläche anlösen, bzw. soweit anschwellen, daß sie zerstört werden würde. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Alterungsschutzmitteln ist ziemlich langsam - dies ist wichtig für ihre Funktionalität, sodaß sie auch im Gummi eine lange Zeit benötigen und währenddessen der Vernetzung großen Schaden zufügen können, besonders da das Lösemittel während es einwandert, was immer es kann vom Vulkanisat extrahieren wird. Sollte diese Methode für einen langfristigen Schutz angewendet werden, sollte ein Nichtlösemittel für Gummi gewählt werden, etwa Methanol, da die Alterungsschutzmittel trotzdem in den Gummi diffundieren werden, während das Auswandern von Chemikalien aus dem Inneren des Gummis geringer ausfällt. Es wird natürlich trotzdem eine gewisse Zersetzung von löslichen Schichten geben und, sollte es bereits eine stabile Oberflächenhaut entweder von oxidiertem Gummi oder unlöslichen Alterungsschutzmittelresten geben, könnte diese für das eingesetzte Alterungsschutzmittel undurchlässig sein! Sollte entschieden werden, keine Schutzmittel in den ungeschützten *[Schutzmittelfreien]* Gummi eindiffundieren zu lassen, gibt es immer noch die Option, einen Schutzfilm aufzubringen, aber bevor die verschiedenen Möglichkeiten in Erwägung gezogen werden, muß folgende Feststellung gemacht werden. Alterungs-

schutzmittel arbeiten mit physikalischen Mechanismen, chemischen Reaktionen oder beiden. Es ist entscheidend zu verstehen, daß die verschiedenen Alterungsschutzmittel auf differenzierte Art und Weise funktionieren, wodurch optisch unterschiedliche Oberflächen entstehen.

Die p-Phenylendiamine (PPDs) wirken sowohl als Antiozon-, sowie als Antioxidationsmittel und zu ihren Wirkungsmechanismen gehört es, an die Oberfläche eines Produktes auszuwandern oder auszublühen, wo sie mit dem Sauerstoff und/oder Ozon reagieren und eine spröde Haut ausbilden, deren Durchmesser wächst, bis eine Gasundurchlässige Barriere entsteht. Jegliche Verletzung der Haut, wie etwa eine Rißbildung, wird durch weitere Ausblühungen 'repariert'. Es gibt viele verschiedene PPDs und eine der Hauptgründe für die Wahl eines bestimmten Mittels, ist seine Löslichkeit innerhalb des Polymersystems das geschützt werden soll. Dies beeinflußt die Quantität der Ausblühungen, was entscheidend für einen Langzeitschutz ist. PPDs oxidieren und verfärben sich zu blau/violett/schwarzen Materialien, was bei schwarzen Produkten, die nicht mit Hellfarbigen kombiniert sind, kein Problem darstellt, aber katastrophal für, sagen wir 'mal, Unterwäsche aus weißem Zwirn wäre. Eine Oberflächenhaut kann durch äußere Applikation aufgebaut werden, vorausgesetzt die damit verbundene Verringerung des Reißens, 'Reparierens' und der Oberflächenveredelung werden berücksichtigt.

Die phenolischen Alterungsschutzmittel werden nicht als Antiozonmittel betrachtet, sondern lediglich als Antioxidationsmittel. Wenn Sauerstoff ein Gummimolekül angreift, treten verschiedene Kettenreaktionen auf, die unter anderem zum Auseinanderbrechen der Polymerketten, sowie zur Entstehung weiterer Brückenbindungen führen. Die Phenole bieten einen Alternativen Weg innerhalb des Reaktionsverlaufes zur Verhinderung weiterer Kettenabbrüche. Sie verhindern nicht den Start der Kettenreaktionen, ihre Wirkung beschränkt sich bestenfalls darauf, den oxidativen Zusammenbruch um etwa ein Fünftel zu verlangsamen. Sie bilden, wenn sie an der Gummioberfläche oxidiert werden, keinen Schutzfilm aus und sie müssen im Gummi vollständig gelöst sein, um zu funktionieren. Jede physikalische Barriere wird die Sauerstoff-/Ozondiffusion in den Gummi verhindern, bzw. mindern und kann reißen oder nicht reißen, abhängig von dessen Sprödigkeit. Seine Fähigkeit sich selbst zu 'kurieren' wird davon abhängen, ob es aus dem Inneren auswandern kann, oder ob es sich um eine hinzugefügte Oberflächenschicht handelt.

Ein weiteres Problem betrifft die schwach gefärbten Artikel und die UV-gestützte Oxidation. Wie bei Kunststoffen können UV-Stabilisatoren in das Innere eines Produktmaterials, oder als Oberflächenendbehandlung hinzugefügt werden. Wie bereits erwähnt, läßt UV-Strahlung allein, einen Gummi nicht altern, es unterstützt die oxidative Alterung lediglich.

Schlußendlich gibt es den 'Aufmotz-' oder Kaschierfaktor. Eine Behandlung mit Wachspolitur oder Silikonöl kann eine stark gealterte Oberfläche verschönern, indem es die Lichtstreuung verringert. Das Überzugsmaterial wird auch eine Art Schutzhüllenfunktion haben und so die Haltbarkeit ein wenig verbessern, aber einen großartigen Langzeiteffekt wird es nicht geben.

Eine Warnung bezüglich jeglicher Oberflächenüberzüge muß, wie bereits erwähnt, nochmal ausgesprochen werden. Eine jede Oberflächenmanipulation durch Lösemittelquellung oder Trocknung wirkt zerstörerisch und kann mehr Schaden anrichten als verhindern. Ist der Gegenstand schwarz und durch PPDs geschützt (d.h. von vor 1930) oder nicht schwarz und nach Mitte der 1950er hergestellt, wodurch es wahrscheinlich phenolische Antioxidationsmittel beeinhaltet, könnte eine Schutzschicht durch Lösemittel weggespült werden, was keine gute Idee wäre. Sollte beabsichtigt werden irgendein Material aufzutragen, sollte es eine möglicht milde Emulsion auf Wasserbasis sein, oder ein relativ trockenes Spray eines Lösemittelhaltigen Systems.

Eine andere, weitverbreitete Methode ist es, ein Produkt mit einem Öllack zu überziehen, bevor es dann vulkanisiert wird. dieser Vorgang wird detailliert von Gottlob beschrieben und Abbildung 11 zeigt 70 Jahre alte Gummischuhe, die so behandelt wurden und noch heute tadellos sind; sie waren unter Wasser gelagert, was von Bedeutung sein könnte. Die Elektonenmikroskopaufnahme in Abb. 12 zeigt deutlich die Lackschicht an der Oberfläche (vertikal verlaufend, leicht links der Mitte) und nachdem diese Schicht älter als 70 Jahre und immer noch perfekt ist, müßte ein weiterer Erhalt in derselben Umgebung viele hundert Jahre möglich sein. Es wird deutlich, daß keine dieser Methoden den Ansprüchen des Restaurators gerecht wird, an den Objekten keine irreversiblen Maßnahmen durchzuführen, aber zumindestens im chemischen Bereich gibt es ein paar Möglichkeiten. Ist das Objekt hellfarbig und dünn, kann eine zusätzliche, stützende Schicht aus einem vulkanisierten Überzug eventuell ein Verbesserung bringen, die in erwägung gezogen werden kann. Immerhin werden alte Meisterwerke überfirnist, warum nicht alte Elastomere?

Da die Alterung, die verhindert werden soll, durch Sauerstoff erzeugt wird und in geringerem Maße durch Ozon, muß es die Konsequenz sein, diese Faktoren vom Elastomer fern-

zuhalten. Ohne eine Sperrschicht, muß das Ausstellungsstück in einem geschlossenem Behältnis sein, aus dem entweder der Sauerstoff entfernt, oder ein neutrales Gas eingefüllt werden kann. Das Eliminieren von O_2 sollte, durch die zwei potentiellen Gefahren, einerseits des Implodierens, andererseits der Verflüchtigung von Chemikalien aus dem Inneren des Gummis, die an der Gefäßwand kondensieren können, nicht forciert werden. Stickstoff ist kostengünstig, einfach zu bekommen und mit Hilfe eines Niederdruck-Meßgerätes, welches anzeigt wenn der Druck ein oder zwei psi oberhalb des atmosphäischen Druckes liegt, lassen sich Undichtigkeiten einfach kontrollieren.

Die im Vorfeld erwähnten Schuhe sind keineswegs das einzige Beispiel für Gummi der aus dem Wasser geborgen wurde. Die Reifen und Innenschläuche eines Wellington Bombers, der während dem Zweiten Weltkrieg in einem Meeresarm verschollen war, wurden geborgen und die Schläuche ohne Schwierigkeiten aufgeblasen. Ähnlich wurde eine Lukendichtung des ersten, britischen Unterseebootes 'Holland I', während seinem Probelauf 1901 gesunken, in perfektem Zustand unter einer oxidierten Oberflächenschicht gefunden. Das älteste industrielle Beispiel das ich *(Loadman)* jemals untersucht habe, war die 1891 eingebaute Dichtung eines Abwasserkanals, die 1963 beim Auswechseln verrosteter Rohre entfernt wurde. Der Kanal ist in Abbildung 13 zu sehen, die Dichtung als leichter Bogen unterhalb der Trümmer im Vordergrund. In Anbetracht der unwirtlichen Umgebung und der mechanischen Oberflächenbeeinträchtigung, war es immer noch eine funktionstüchtige Dichtung und hätte noch viele Jahre überdauert, wenn nur die Rohre gehalten hätten. Lagerung in kaltem Wasser könnte eine überlegenswerte, konservatorische Maßnahme sein, obwohl ich noch nie gehört habe, daß es ernsthaft in Erwägung gezogen worden ist. Der grundlegende Aspekt, egal welcher konservatorische Weg gegangen wird, ist es, das Objekt in der Form wie es ausgestellt werden soll zu stützen, möglichst rasch nach oder selbst schon vor der Behandlung und es danach weder zu berühren, biegen oder sonstwie zu verdrehen. Jegliche stützende Maßnahme sollte so spannungsfrei wie möglich sein.

Zusammenfassung:

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die einzig wirkliche Gefahr im Museum für elastomere Objekte der Sauerstoff ist, obwohl Licht, Wärme und Ozon in manchen Umgebungen eine Rolle spielen. Es gibt weder ein Wundermittel das die Oxidation verhindern, noch bei allen Elastomeren eingesetzt werden könnte und wird es wahrscheinlich auch nicht geben.

Das Günstigste was durch den Einsatz phenolischer Alterungsschutzmittel erreicht werden kann, ist eine Verlangsamung der Oxidationsprozesse um das Fünffache. Was dies genau bedeutet, hängt von dem einzelnen Produkt und dessen Lebenserwartung ab. Schwarze Produkte einer entsprechenden Stärke (d.h. > 5mm) sollten über mehrere Dekaden, möglicherweise Jahrhunderte, hinweg keine Probleme erzeugen, auch wenn die Oberfläche gealtert erscheinen mag. Es kann von Vorteil sein, diese Objekt mit einem Überzug aus Wachs und aminischen Alterungsschutzmitteln zu versehen. Hellfarbige und nicht vulkanisierte Produkte sind stark gefährdet und sollten durch eine Sperrschicht geschützt werden. Dabei sollte um einen langfristigen Schutz zu erzielen, die bestmögliche Methode gewählt werden, was ein Behälter mit neutraler Atmosphäre wäre. Vorteilhaft für die Lagerung, wäre die Reduzierung der Temperatur auf 2 bis 5°C.

Anmerkungen:

Der Autor dankt dem Vorsitz der Malaysian Rubber Producers' Research Association für die Erlaubnis am Symposium 1991 teilzunehmen und diesen Artikel zu veröffentlichen.

Fachhochschule Hildesheim/Holzminden

Latex in der Kunst des XX. Jahrhunderts

Überlegungen zur Restaurierbarkeit von Kunstwerken aus Latex

Facharbeit zur Diplomprüfung
im Studienfach 'Restauratorische Techniken'
Dozentin: Prof.J. Lehmann

Andreas Buder
Martin Langer

Studiengang Restaurierung
Studienrichtung Holzobjekte mit gefasster Oberfläche

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung ... 1

2. Ethische Aspekte ... 3
2.1. Künstleraussage und Überlegungen zur Intension ... 4
2.2. Festigungs- und Ergänzungsmassnahmen an Latexobjekten ... 9
2.3. Überlegungen zur Reversibilität ... 10

3. Zur Durchführung von Test- und Versuchsreihen an Naturlatexproben ... 14
3.1. Künstliche Alterung ... 15
3.1.1. Lichtalterung (Photooxidation) ... 15
3.1.2. UV-Alterung ... 18
3.1.3. Thermische Alterung (therm. Oxidation) ... 20
3.2. Zusammenfassung ... 23

4. Überlegungen zu Konservierung und Restaurierung ... 28
4.1. Oberflächenverschmutzungen an Latexobjekten ... 30
4.2. Schutzschichten ... 30
4.3. Lagerung und Transport ... 32
4.4. Zusammenfassung ... 33

Gesamtliteraturverzeichnis ... 36

5. Anhang ... 41
5.1. Abbildungsverzeichnis ... 41
5.2. Informationen zu Materiallieferanten, verarbeitende Firmen, Institute, Verbände, Zeitschriften u.a. (Auswahl) ... 41
5.3. Versuchs- und Arbeitsprotokolle ... 43

© 1998 A. Buder und M. Langer

1. Einleitung

Es ist offenkundig, dass sich einige Bereiche der zeitgenössischen Kunst immer mehr der Konservierung und Restaurierung entziehen. Sei es durch die Vergänglichkeit der Materialien oder das Interesse der Künstler weg vom abgeschlossenen Werk hin zur künstlerischen Aktion, dem Prozesshaften. An die Stelle der Konservierung tritt dann in den meisten Fällen die Dokumentation, wie zum Beispiel in Form von Film und Fotografie. Konservieren und Restaurieren liessen sich dann lediglich übriggebliebene 'Reliquien' der Künstleraktion. Also keine 'Kunst für die Ewigkeit' ?
Für Joseph Beuys[1] z.B. ist Kunst für die Ewigkeit kein Thema, in seinen Augen ist es sogar ein Aspekt aus dem vorigen Jahrhundert und dazu ein falscher Aspekt. Seine Vergänglichkeit der Kunst drückt sich vorallem in der Wahl, der von ihm verwendeten Materialien sehr deutlich aus. Ein erhaltendes und von ihm akzeptiertes Dokumentationsmittel ist die Fotografie.
Günther Uecker[2] dagegen, ist bei der Wahl seiner Materialien schon auf eine möglichst weitgehende Haltbarkeit bedacht, denn für ihn ist nur das Kunstwerk allein Zeuge und Beweis der künstlerischen Wahrheit.
Jaroslav Adler[3] geht noch einen Schritt weiter und übergibt die Verantwortung des Erhalts des 'materiellen Bestandes' dem Sammler oder den Museen. Für ihn hat das künstlerische Schaffen eine Tendenz zur Immaterialität und wäre somit auch den Händen von Restauratoren völlig entzogen.
Nur diese drei kurzen Beispiele zeigen, wie wichtig es ist die Künstlerintention, gerade auch bei einer Restaurierung, zu erörtern und zu verstehen.
Im ersten Kapitel dieser Arbeit soll daraufhin versucht werden, auf Grund von Äusserungen Eva Hesse´s zu Fragen der Intention und zur Beständigkeit ihrer Latexobjekte Antworten zu finden.
Bei den knappen Recherchen um Heidi Bucher[4], die sich auch nur um einzelne Projekte konzentrierten, konnte festgestellt werden, dass es ihr mehr um die Aktionskunst ging. Ob nun daraus auf eine gewisse Gleichgültigkeit gegenüber ihren Objekten zu schliessen ist, ist sehr fragwürdig und soll an dieser Stelle auch nicht weiter besprochen werden.
Eine zweite Frage, die hier zuvor gestellt werden muss, ist die eigentliche Akzeptanz von moderner Kunst und deren Restaurierung, zum Beispiel in der Bevölkerung oder auch bei Restauratoren. Eine Frage, die nicht ganz leicht und das ist hier sehr bedauerlich, zu beantworten ist. Man könnte es auch anders formulieren und fragen: 'Wer hat Angst vor moderner Kunst?'
Berichte über Anschläge, Vandalismus und einfaches Vernachlässigen von Kunstwerken tauchen immer wieder auf und sind schwer zu erklären.
Am 13. April 1982 zum Beispiel, zerstörte ein 29jähriger Student in der Neuen Nationalgalerie in Berlin ein Gemälde von Barnett Newman ('Who´s Afraid of Red, Yellow and Blue IV'), indem er es mit einem stumpfen Gegenstand attakierte. Am nächsten Morgen waren unter anderem folgende Meinungen der Berliner Presse zu entnehmen: "Dieses Werk hätte jeder Anstreichlehrling

© 1998 A. Buder und M. Langer

ebensogut anfertigen können. Nur dann hätte es lediglich das Material und die paar Arbeitsstunden gekostet."
"Für mich heisst Kunst Rubens, Rembrandt, Tizian." Es wurde auch angeboten, statt einer Restaurierung eine Renovierung durchzuführen und das Bild neu malen zu lassen. [Gamboni 1989]
Ist das unser Verständnis von zeitgenössischer Kunst? Natürlich waren auch die 'alten Meister' nicht immer gleichermassen in ihrer Zeit akzeptiert, aber sollten wir nicht gerade aus diesen Fehlern lernen?
Im Bereich der Restaurierung von moderner Kunst ist massgeblich, dass es bis heute im deutschsprachigen Raum keine anerkannte Ausbildung zum Restaurator für moderne Kunst gibt und wenn man davon ausgeht, dass nach unseren Wertvorstellungen erst dann ein Objekt als Kunstwerk betrachtet wird, wenn es seine geschichtliche Anerkennung erfahren hat, dann muss hier an 'Aufklärungsarbeit' noch sehr viel geleistet werden.
Ist also ein historischer Abstand bei der Restaurierung so wichtig oder ist einfach 'Altes' wichtiger und deshalb restaurierungswürdiger?
Diese und andere Fragen haben uns sowohl vor, als auch während dieser Arbeit beschäftigt und auch wir sind zum Teil zu unterschiedlichen Meinungsansätzen gelangt, so dass hier tatsächlich noch sehr viel getan werden muss.
In letzter Zeit sind verstärkt Tagungen und Seminare eben zu diesem Thema abgelaufen, was für uns Grund zur Hoffnung gibt, denn ein verlorenes Kunstwerk ist ein Stück verlorene Zeit.
Die folgende Arbeit soll nicht nur im Bezug auf Latexobjekte zu diesen Problemen Lösungsansätze erbringen. Die konkreten Konservierungs- und Restaurierungsvorschläge müssen geprüft und modifiziert werden. Natürlich darf auch hier kein überstürztes Handeln zu Schäden führen, aber gerade bei diesen 'temporären' Objekten sitzt uns, wie man so schön sagt, die Zeit im Nacken.

Hannover, den 27.07.1989

Anmerkungen

[1] Joseph Beuys (1921-1986), setzte sich mit Fragen der Mythologie, der Religion und der Anthroposophie künstlerisch auseinander. Bekannt wurde er als Mitglied der 'Fluxus-Bewegung' in den 60er Jahren und durch seine Aktionen und Happenings, die eine Einheit von Kunst und Leben vermitteln sollten.

[2] Günther Uecker (geb. 1930, lebt in Düsseldorf), bekannt ist er durch seine monochromen Nagelbilder. Die Teilnahme an der documenta III in Kassel und Ausstellungen in London und New York verhalfen ihm zum internationalen Durchbruch, so dass er heute zu den bekanntesten deutschen Gegenwartskünstlern gehört.

[3] Jaroslav Adler (geb. 1946), ist mit seinen Projektionen und Installationen bekannt geworden, in denen er sich gegen eine materialistische Kunstform ausspricht.

[4] Heidi Bucher (1926-1994), siehe auch Facharbeit Konservatorische Verfahren.

© 1998 A. Buder und M. Langer

2. Ethische Aspekte

Es fällt in der Auseinandersetzung mit zeitgenössischer Kunst schwer, die konservatorischen und restauratorischen Aufgabenstellungen unter denselben ethischen Aspekten zu diskutieren, wie für historische Kunstwerke heute allgemein üblich. Dafür spielen mehrere Gründe eine zentrale Rolle, wobei zunächst über den Stellenwert der vom Künstler verwendeten Materialien nachgedacht werden muss.

In den historischen Kunstwerken vergangener Jahrhunderte, sowohl in der Malerei wie auch in der Bildhauerei, war man bestrebt, nicht zuletzt in Abhängigkeit vom Geldbeutel des Auftraggebers, bestmögliche Materialien zu benutzen. Dies betrifft die für Holztafeln ausgewählten Bretter, die Schnitzblöcke für Skulpturen und schliesslich auch die textilen Bildträger, sowie die beim Fassungs- bzw. Malschichtaufbau verwendeten Materialien. Bewährte Werkstoffe und Techniken wurden schon frühzeitig in Traktaten niedergeschrieben und weitergegeben, wenngleich zunächst auch spärlich. Erfolgversprechende Techniken wurden verfeinert und optimiert, die vergleichsweise überschaubare Materialvielfalt, verglichen mit der des 20. Jahrhunderts, hielt das Tempo der künstlerisch-technischen Weiterentwicklungen in gewissen Grenzen. Das damals die Zeit generell langsamer verstrichen sein mag, soll hier nicht näher erläutert, geschweige denn argumentativ gewichtet werden.

Im ausgehenden 20. Jahrhundert haben sich verschiedene Aspekte verlagert. Heutzutage führen etablierte Künstler, also jene deren Werk einen gewissen Bekanntheitsgrad besitzen, zwar auch noch Arbeiten vergleichbar den früheren Auftragsarbeiten durch, die Regel jedoch ist das schon lange nicht mehr. Viel eher scheint es so zu sein, dass die einzelnen Künstler/innen eigene Ausdrucksformen entwickeln, auf die dann gegebenenfalls der Kunstsammler oder die Institution reagieren kann. Zum Ende des 19. Jahrhunderts standen den Künstlern ca. 500 Farbtöne zur Verfügung, von denen etwa 20 bis 30 als chemisch stabil und ausreichend lichtecht eingestuft werden konnten[5]. Das Entwicklungstempo moderner Materialien, besonders ab dem Ende der 40er, Anfang der 50er Jahre dieses Jahrhunderts, bietet den heutigen Künstlern eine nicht mehr zu überblickende Palette und es ist nicht zuletzt dieser Materialreichtum, welcher auch die Technikvielfalt hat entstehen lassen.

Die materiellen Anforderungen mussten sich dabei zwangsweise verschieben. Das Vergeistigte individueller, künstlerischer Expressivität kann so unterschiedlich sein, dass auch der materielle Stellenwert entsprechend, bis hin zur völligen Belanglosigkeit materieller Qualität, variieren kann. Aber wie und vorallem unter welchen Prämissen lässt sich künstlerisches Gedankengut konservieren und restaurieren? Wo ist die Grenze zwischen Materialität und Immaterialität, wo dabei die Stellung des Restaurators? Um diese Fragen, denen auch in Zusammenhang mit Latexobjekten eine zentrale Rolle zukommt, beantworten zu können, müssen zunächst primäre Aspekte berücksichtigt werden. Hierzu zählen: Wie ist die Materialität gegenüber der intellektuellen, ästhetischen künstlerischen Aussage zu gewichten? Hat der Künstler dazu in der

© 1998 A. Bucer und M. Langer

Vergangenheit Stellung genommen, oder kann er/sie gegebenenfalls befragt werden? In welchen Faktoren findet die mentale Idee ihren Ausdruck am Objekt oder anders gefragt, welcher ästhetische Moment spiegelt die geistige Idee am deutlichsten wieder, bzw. dokumentiert diese? Welche Rolle etwa kommt der Farbigkeit, der Form und welche der Präsentation eines Objektes zu? Inwieweit kann Alterung und Zerfall, bzw. generell Veränderungen gegenüber dem ursprünglichen Erscheinungsbild überhaupt Bestandteil der künstlerischen Aussage sein, waren diese vorhersehbar? Ist eine Arbeit als Dokument, als Zeugnis eines Prozesses zu sehen?
Diese und andere Fragen bilden die Grundlage, auf der konservatorische und restauratorische Überlegungen aufgebaut werden müssen.

2.1. Künstleraussagen und Überlegungen zur Intention

Nachfolgend soll der Versuch unternommen werden, anhand der Künstlerin Eva Hesse die Fragen bezüglich Intention und Stellenwert eines Kunstwerkes zu erörtern, wobei der Umstand ihres frühen Ablebens Rekonstruktionsansätze entsprechend schwierig macht (Eva Hesse †1970). Verwertbare Informationen können, ausser in der veröffentlichen Literatur, in festgehaltenen Interviews, in Tagebüchern, Notizen, sowie durch Recherchen im ehemaligen Umfeld eines Künstlers[6] gewonnen werden, wobei die Gefahr besteht, dass Gespräche in Bekanntenkreisen ein stark subjektives Moment beinhalten[7]. Trotzdem lässt sich im Fall Eva Hesse einiges zusammentragen, eine Auswahl relevanter Auszüge aus Veröffentlichungen, geordnet nach ihren Quellen, sind nachfolgend im englischen Original wiedergegeben[8], eine Übersetzung ins Deutsche befindet sich am Ende des Kapitels in den jeweiligen Anmerkungen.

Abb. 1
Eva Hesse
© Hesse Estate New York

•[1] '...For all of Hesse's determined testing and experimentation with materials, she knew latex was not a permanent substance...'[9] [Lippard S. 115]
•[2] '...She *[Eva Hesse]* anticipated that the sleeves would collapse, as they have, but said it would be allright....'[10] [Lippard S. 123]
•[3] '...I *[Lucy Lippard]* remember one or more lying on the floor of her studio covered by a much thinner and paler layer of delicate, powdery, very soft and skinlike rubber (the powder was a preservative)...'[11] [Lippard S. 135]
•[4] '...these *[the latex-multiples]* Hesse described in a note dated November 2, 1968, as: "a gauze-like tape dipped in liquid rubber is applied. At some point

© 1998 A. Bader und M. Langer

during drying stage, balloon is burst; and another application of rubber is applied. At some point process is completed. Then powdered."..."[12] [Lippard S. 150]

•[5] '...Expanded Expansion: Completed February 28, 1969, it was made by laying cheesecloth on plastic, mixing the rubber, spreading it by brush one layer thick on the cloth, drying it, and peeling it off the plastic so chance determined the irregular edges...."[13] [Lippard S. 151]

•[6] '...They made five or six sections, with Johns *[Doug]* advising them on the right amount of ultra violet inhibitor (so the latex would deteriorate as slowly as possible)..."[14] [Lippard S. 164]

•[7] '...Hesse originally did not want an even number of units *[for Contingent]*, but Johns told her it was too late to add to it; a different batch of rubber would change it to much...."[15] [Lippard S. 164]

•[8] '...And then the rubber only lasts a short while. I am not sure where I stand on that. At this point I feel a little guilty when people want to buy it. I think they know but I want to write them a letter and say it's not going to last. It doesn't matter. .."[16] [Johnson S. 193]

•[9] '...It's a scetch - just a quicky to develop it in the process rather than working out a whole small model and following it. That doesn't interest me. I am not even interested in casting. The materials I use are really casting materials. I don't want to use them as casting materials. I want to use them directly at the moment out of some material. In that sense I'm interested in process...."[17] [Johnson S. 195]

•[10] '...Fiberglass and rubber are layers. Fiberglass less, but it builds up and if I need any thickness it is one fine layer over the other. And rubber is certainly that way. The rubber that I've been using, you can't pour on very thick..."[18] [Johnson S. 195]

•[11] '...[Sept. 4]· Some of my work is falling apart. 2 pieces. 2 other pieces are discolored from the varnish.If and when I can repair. If not, so what. They are not wasted. I went further in the work that followed. I take more care technically. I plan and figure out more wisely...."[19] [Cooper S. 39]

•[12] '...[Sept. 15-16] Almost finished piece, beautiful [Metronomic Irregularity II for "Eccentric Abstraction" show]. Crash. Fell of the wall. Now midnight again, I can't believe it. So I am drunk on librium and stuck. I must pull through... 1:30 a.m. I am tired, scared. It's up but might not be long. I am running bad luck streak...Where it is my own fault, my making it this way, I must learn and change.... That I let Sol *[LeWitt]* and Mel *[Bochner]* help me when neither are technicians is wrong...."[20] [Cooper S. 40]

•[13] '...[Sept. 21] Sold piece, big one to Texas collectors [Metronomic Irregularity II; sale later fell through]. Dependent now on making piece permanent, packing wise, and shipment. Good coming from bad...."[21] [Cooper S. 40]

•[14] '...Following the manufacturer's instructions, Hesse heated these in her oven to ensure a proper cure. Soon she began experimenting by adding fillers and pigments to the latex for greater painterly effect, as in 'Stratum' and 'Aught'. And she moved away from casting latex to using it as a coating material, as in 'Area', 'Seam' and 'Augment'. In the Nemser Interview, Hesse remar-

© 1998 A Buder und M Langer

ked, "I don't want to use them [latex and fiberglas] as casting materials. I want to use them directly, eliminating molds and casts. I am interested in the process in a very direct connection." But this way of using latex – omitting the steps of drawing off water and heating – increased the chance that the latex would not cure properly. Also the thin layers she used would oxidize more rapidly, change color and become brittle. Hesse was aware that latex as she was using it was a fugitive material, and Doug Johns recalls that when he tried to discourage her from using it she lectured him and said that she considered ist instability an attribute. By late 1968 Hesse felt free to incorporate the instability of latex into the ongoing dialogue of opposed qualities that had characterized her sculpture from the beginning. In earlier work the forms and techniques suggest decay. Latex was to make these qualities literal.[22] [Barrette S. 14/15]
•[15] '...While the primary motive behind having the work fabricated was permanence, by 1969 Hesse willfully chose to make some of her pieces ephemeral. This change in thinking can be explained partially by the influence of the "anti-form" and "process" movements with which Hesse was becoming associated....'[23] [Barrette S. 14 oben]

Aufgeführt sind u.a. Statements zu Techniken und Haltbarkeit, sowie zu ästhetischen und ethischen Aspekten, aus deren Inhalt sich für die Überlegungen zum Künstlerstandpunkt verschiedene Anhaltspunkte ergeben (die Zahlen in den eckigen Klammern verweisen auf den jeweiligen Textauszug):
Obwohl Eva Hesse auf die charakteristischen Alterungseigenschaften von Naturlatex wiederholt hingewiesen worden ist, etwa durch ihren Mitarbeiter und Freund Doug Johns [14], betonte sie die übergeordnete Bedeutung des prozesshaften ihrer Arbeit [1, 8, 14], sowie die Materialästhetik. Sie war sich zweifelsohne über das schnelle Altern ihrer Latexarbeiten bewusst, wiederholt erwähnt sie die materialbedingten Veränderungen als erwünschten, positiven Aspekt, den sie akzeptiert.
Bill Barrette[24] schliesslich spricht davon, dass sie diese Eigenschaften zum integralen Bestandteil der Arbeiten werden lässt [14, 15].
Trotzdem wurde die unumgänglich scheinende Degradation nicht einfach nur hingenommen. Verschiedene Äusserungen zeugen von ihren Bemühungen die Arbeiten gleich nach ihrer Fertigstellung, bzw. noch während der Verarbeitung zu konservieren, so ist wiederholt vom Einpudern (vermutlich mit Talg[25] zur Vermeidung des Anklebens) die Rede, sowie von der Zugabe von UV-Schutzmitteln [3, 4, 6].
Hier wird der Zwiespalt spürbar, indem Eva Hesse sich durch die Verwendung von Naturlatex als künstlerisches Medium befand.

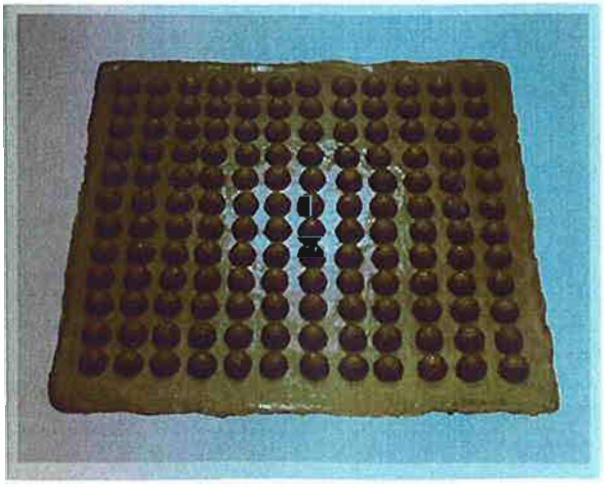
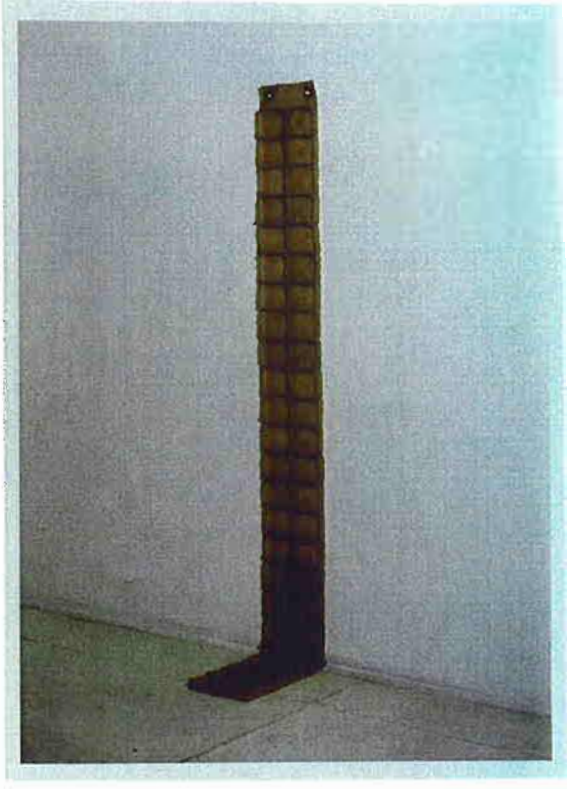


Abb. 2
'Schema' 1967, Latex
106,7 x 106,7 cm [Barrette S. 156]
© Hesse Estate New York

© 1998 A. Buder und M. Langer

sowie die leichte Verarbeitung und andererseits die schlechte Haltbarkeit. Zu diesen ästhetischen Faktoren kommt ein Moment hinzu, dass in diesem Zusammenhang von Bedeutung ist – das Prozesshafte. Was soll man sich darunter vorstellen? Eigene Ansätze in Umgang und Verarbeitung von Naturlatex lassen erahnen was damit gemeint sein kann. Die Herstellung vieler ihrer Arbeiten, Rekonstruktionsversuche haben dies deutlich werden lassen[26], war eine ausgesprochen zeitaufwendige Angelegenheit. Hierbei spielt nicht nur der materialbedingte, in der Regel sehr dünne Auftrag eine entscheidende Rolle[27], sondern auch die Dimension und die sich häufig wiederholende, modulhafte Bauweise mancher Arbeiten. Nicht nur sind es zahlreiche Schichten (Hesse spricht von bis zu 15 Schichten) die notwendig sind, um einen Körper von etwa drei Millimeter Stärke herzustellen, vielfach weisen manch serielle Arbeiten bis zu 50 Einzelbausteine auf ('Sans I', 'Sans III' oder 'Schema'). Hier kann nicht mehr von Stunden, als vielmehr von Tagen, ja Wochen gesprochen werden. Wochen der monotonen, sich wiederholenden Abläufe – auftragen – trocknen – auftragen – trocknen[28]. 'Sans I' besteht aus achtundvierzig Kuben. Unter der Annahme, dass mindestens zehn Schichten pro Einheit notwendig waren um die gewünschte Wandstärke zu erzielen, ergibt das einen knapp fünfhundertfachen Latexauftrag. Grossflächige, ein- oder zweischichtige Arbeiten auf Träger- bzw. Stützmaterialien (Bsp. 'Expanded Expansion' oder '*Testpiece for* Contingent'), bergen einen weiteren Aspekt. Gemeint ist der Abbinde- bzw. Polymerisationvorgang, welcher aus der milchigweissen Latexdispersion eine zunächst hell-beige opake, im weiteren Verlauf zunehmend transparente Schicht entstehen lässt. Hinzu kommt, neben diesem optischen Wandel, die Hautbildung und die damit einsetzende Elastizität. Diese Veränderungen, sowie der zuvor geschilderte Wiederholungs- bzw. Zeitfaktor, machen bei den Latexarbeiten das prozesshafte aus. Vergegenwärtigt man sich diesen, von der Künstlerin selbst übergeordneten Stellenwert, wird die dokumentarische, vom Entstehungsprozess zeugende Bedeutung vieler Arbeiten, erfahrbar.



'Sans I', 1967-68
Latex und Metallösen
182,9 x 17,8 x 2,5 cm (Barrette S. 162)
(Arbeit existiert wahrscheinlich nicht mehr)
© Hesse Estate New York

In diesem Zusammenhang sind auch die reduzierten Haltbarkeitsansprüche des Künstlers zu sehen, wobei die Überlegungen zum Charakter des prozesshaften durchaus auf andere Latexkünstler, wie etwa Heidi Bucher, übertragbar erscheinen, man denke etwa an den Prozess des Abziehens ganzer Räume

© 1998 A. Buder und M. Langer

(siehe FA Konservatorische Verfahren, Seite 18). Hierdurch ergeben sich weitere Hinweise zur Beurteilung der ästhetischen Eigenschaften, die als Folge der Degradation das Erscheinungsbild eines Objektes mehr oder weniger stark verändern können, die wichtigsten sind dabei Form, Farbe und Flexibilität (FFF).

Zunächst zur Veränderung von Formen Beispiele gibt es genug, man denke etwa an einige der Probearbeiten in den sogenannten 'pastry-cases'[29], oder die bereits genannte Arbeit aus dem Jahr 1969, 'Sans III' (siehe FA Konservatorische Verfahren, Seite 45). Unabhängig vom 'Wieso' und 'Warum', dazu sei auf die FA Konservatorische Verfahren, Kapitel 7.2. verwiesen, sind die ursprünglichen Formen vielfach nur noch zu erahnen. Trotzdem sind von den neunundvierzig Kuben bei 'Sans III' noch der eine oder andere in akzeptablen 'Formzustand' und es bleibt der Phantasie des Betrachters überlassen das fragmentarisch erhaltene auf kollabierte Bereiche zu übertragen. Die Dimension der Arbeit, als Bestandteil der Form, wäre im Falle einer Präsentation weiterhin für den Betrachter erfahrbar. Die Dimension schliesslich spielt auch bei der Arbeit 'Expanded Expansion' eine zentrale Rolle. Neben den anderen hier relevanten Kriterien, Flexibilität und Transparenz, ist sie vergleichsweise unverändert geblieben und obwohl mir persönlich nur ein Element von dreien zur Begutachtung zur Verfügung gestanden hat[30], glaube ich sagen zu können, dass die Expressivität der Grösse auch im gealterten Zustand beeindruckend ist.

Der Flexibilität kommt nicht bei allen Latexobjekten die gleiche Bedeutung zu. Bei dünnen, flächigen Arbeiten ist diese ungleich grösser, während kleinere, dickwandigere Objekte bei reduzierter Flexibilität, oder anders herum, fortgeschrittener Versprödung, weniger ästhetische Einbussen davontragen.

Bleibt als dritter Punkt die Farbigkeit, welche stets auch in Verbindung mit der Transparenz steht. Hierbei muss deutlich sein, dass bei Arbeiten aus Naturlatex eine vollständige, 100%ig klare Transparenz eigentlich nie wirklich existiert, was teilweise mit den natürlichen Bestandteilen, aber auch mit den Zuschlagstoffen der Hersteller zusammenhängt. Die Verbräunungsmechanismen (vergl. FA Konservatorische Verfahren, S. 44 ff) setzen im Gesamtspektrum der Alterungsprozesse mit als erste ein. Deren Intensität hängt dabei von mehreren Faktoren ab und kann allein aufgrund des variierenden, natürlichen Kupfergehaltes einer Latexdispersion[31], auch ohne forcierende, externe Beeinflussung, ganz unterschiedlich ausfallen. Auch hier gilt, dass grosse Objekte einem intensiveren ästhetisch-optischen Wandel unterliegen als kleinere. Es kann davon ausgegangen werden, wie das schnelle Verbräunen eigener Versuchsobjekte aus Naturlatex zeigen, dass die oder der Künstler bereits nach kurzer Zeit mit farbigen Veränderungen ihrer Arbeiten konfrontiert waren.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass unter den prozessdokumentarischen Gesichtspunkten und der Berücksichtigung der Künstlerintention, bei vielen, keinesfalls aber allen[32] Latexarbeiten, den drei wesentlichen ästhetischen Merkmalen, Form, Farbe und Flexibilität, eine reduzierte Bedeutung zu-

© 1998 A. Buder und M. Langer

kommt. Bei individueller Objektbetrachtung führt dies dazu, dass auch bei Veränderungen einer der FFF's, keineswegs von nicht mehr präsentablen, aussagelosen Arbeiten geredet werden kann. Weiterhin wird an dieser Stelle die herausragende Bedeutung der Konservierung von Kunstwerken aus Latex deutlich. Unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse ergeben sich für eine eventuelle Behandlung von Latexobjekten gewisse Anhaltspunkte. Durch die Gewichtung des prozessdokumentarischen Charakters und davon ausgehend, dass zumindestens im Fall Eva Hesse, die Alterung als Teil der vom Künstler mit eingebundenen Intention zu sehen ist, lassen sich Massnahmen vielfach auf das Konservieren beschränken, während restauratorische Eingriffe nur im Fall einer notwendigen strukturellen Verbesserung gefährdeter Bereiche ausgeführt werden müssten.

2.2. Festigungs- und Ergänzungsmassnahmen an Latexobjekten

Vergleicht man die verschiedenen Schadensphänomene wie sie in Kapitel 7 der Facharbeit 'Konservatorische Verfahren', auf den Seiten 40 bis 46 beschrieben sind, lässt sich zusammenfassend sagen, dass der für ein Objekt substanziell am gefährlichste Alterungsprozess das Versprö-den und Absplittern ist. Der Materialverlust kann dabei Dimensionen annehmen, welche die Ästhetik eines Objektes massgeblich verändern und im Extremfall nur ein Fragment aus Latexresten und Trägermaterial, sofern vorhanden (bei mehr als der Hälfte aller Hesse Arbeiten) übrig lässt. Grösser dimensionierte Objekte sind nicht nur bei ausstellungsbedingten Installationsarbeiten massiv gefährdet, sondern generell bei jedem Objektkontakt oder -bewegung und sei es nur im Depot eines Museums. Von einem solch schleichenden Materialverlust betroffen, gibt es unter den Arbeiten Eva Hesses bedauerlicherweise nicht nur einen Fall. Als Beispiel sei auf die Arbeit 'Expanded Expansion', 1969 (siehe hierzu FA Konservatorische Verfahren, Seite 41) hingewiesen. Diese Arbeit ist so stark betroffen, dass an zahlreichen Stellen der Träger (hier ein Baumwollgewebe) zum Vorschein kommt und das versprödete Latex grossflächig am absplittern, mit zahlreichen Fehlstellen ist.

Detail
(siehe auch FA Konservatorische Verfahren, S. 22)
Untitled ('Clothspin Piece'), 1968
Baumwollgewebe und Plastikwäscheklammer, 107,9 x 15,2 cm (Barrette S. 196)
© Hesse Estate New York

Ähnlich, wenngleich noch nicht so fortgeschritten, geht es der einen oder anderen Arbeit auf feinmaschigen Metallgitter (wire-mesh), wie etwa 'Vinculum' oder 'Area'. Dank der eingeschränkten Beweglichkeit des zwar biegsamen, aber unter normalen Umständen, abhängig von dessen Grösse, halbwegs starren Träger, sind die tatsächlichen Materialverluste hier geringer, obwohl die Gefährdung dieser Objekte ohne festigende, konservierende Massnahmen trotzdem sehr gross ist. Bei der Arbeit 'Area' sind es zehn Segmente aus 'wire-mesh' und Latex, die mit Draht zusammengefügt worden sind. Die 'Beweglichkeit' dieser Verbindungen stellt beim 'handling'[33] ein grosses Problem dar (siehe auch Kap. 4.3.)

'Area', 1968
Latex auf feinem Metallgitter
609 x 91,4 cm (Barrette S. 186)
Wexner Center for the Visual Arts, Ohio State University
© Hesse Estate New York

2.3. Überlegungen zur Reversibilität

Die in jedem Fall unumgängliche Diskussion um die Reversibilität einer solchen Handlung soll an dieser Stelle näher betrachtet werden. Hierzu muss der vorliegende Zustand eines Objektes, das zu erwartende, weitere Alterungsverhalten und damit die Entwicklung ohne konservierende Eingriffe berücksichtigt werden. Unabhängig von einem bestimmten Objekt, leider gibt es mehrere akut gefährdete, muss deutlich werden, dass ein fortschreitender Materialverlust allein mit externen Präventivmassnahmen, also der Optimierung der Lagerbedingungen, von etwaigen Ausstellungs- bzw. Installationsüberlegungen mal ganz abgesehen, nicht erreicht werden kann. Ein Museumsdepot, oder sonstige Lagerstätte, in dem ein Objekt in seiner Kiste früher oder später nicht bewegt werden muss, gibt es unseren Wissens nicht. Weit über 50% aller Objektkisten entsprechen nicht, einerseits wegen der Komplexität, also Form und Grösse, andererseits wegen der z.T. erforderlichen hohen Investitionen, dem nach heutigem Wissen als annähernd günstig zu beurteilenden Lagerbedingungen. Objekte aus Naturlatex befinden sich in Kisten, die weder ihrer Form noch Grösse (häufig beeinflusst durch die Depotpolitik) nach, dem charakteristischem Alterungsverhalten, genannt seien hier etwa das formgebende Versteifen oder die Ozonempfindlichkeit, bzw. der Neigung zu Geruch-, bzw. Säureabsonderung, gerecht werden. Jegliche Bewegung eines spröden, krümelnden Objektes, selbst in seiner Lager- oder Schutzkiste, ist als mechanischer Stress, der unweigerlich weiteren Materialverlust mit sich bringt, einzustufen. Damit ist das alleinige Entfernen aus dem Ausstellungsbetrieb und die dauerhafte Einlagerung in ein Depot keine Lösung. Das Einbringen eines Festigungsmittels ist in jedem Fall

© 1998 A. Buder und M. Langer

als irreversible Massnahme einzustufen, entsprechend muss eine vorangehende Diskussion geführt werden und entsprechend hoch sind die Anforderungen an ein solches Material zu formulieren. Wie auch Loadman feststellt[34] wäre das Ein- oder Aufbringen einer dünnen Schicht aus Naturlatex wenig sinnvoll oder effektiv, da Diese, entsprechend ihrer Doppelbindungsnatur, sehr schnell altern und somit der Aufgabe nicht gerecht werden würde.

Ist ein Objekt so massiv versprödet und der Materialverlust absehbar, muss abgewogen werden, ob der weitere Abbau ebenfalls als vom Künstler gewünschte Alterungsform akzeptiert werden muss, oder die damit einhergehende ästhetische Veränderung unaktzeptabel ist, etwa weil ein Objekt nach und nach so reduziert wird, dass es keinerlei Aussagekraft mehr besitzt, als Latexobjekt gar nicht mehr erkennbar ist und somit seiner dokumentarischen Aufgabe auch nicht mehr gerecht werden kann. Soll eine betroffene Latexarbeit weiterhin als Zeugnis dienen können und einen Betrachter einen zumindestens ansatzweisen Eindruck des Materialcharakters vermitteln, sind Festigungsmassnahmen unerlässlich. Oder ist es in der heutigen schnellebigen Zeit genug, als Kunstwerk knapp fünfzig Jahre zu überdauern? Wenn eine irreversible Festigung, man stelle sich krümelndes, sprödes Material umgeben von einem festigendem, fixierendem Film vor, die Möglichkeiten bietet vielleicht weitere fünfzig Jahre in einem Zustand zu überdauern, der für den Betrachter einen informativen Gehalt besitzt – ist es dann zulässig? Feststeht, dass durch unterlassene Festigungsmassnahmen in einem frühen Stadium, also partielle Verluste etwa in Randbereichen, oder vereinzelt in den Flächen wirklich grossflächige Schäden entstehen können.

Durch Oxidation versprödetes Naturlatex zerplittert in kleinste Bruchstücke (mm-Massstab)

Desto früher also Massnahmen durchgeführt werden, umso langsamer kann der letztendlich unaufhaltsame Degradationsprozess fortschreiten. Letztendlich müssen Restauratoren und Kuratoren diese Entscheidungen stets aufs neue für ein Objekt diskutieren und abwägen. Bleibt zu hoffen, dass die sicherlich nicht einfache Entscheidungsfindung aufgrund der komplexen Problematik nicht zum Anlass genommen wird Antworten auf die lange Bank zu schieben – für manche Arbeiten könnte es dann zu spät sein.

Anmerkungen

[5] Hans Nolpa, 'Die Tempera-Malerei und ihre Anwendung in Handwerk und Kunst', Ravensburg 1913.

© 1998 A. Buder und M. Langer

[6] Material für Recherchen zur Künstlerin Eva Hesse ist im American Archiv of Art (Smithsonian Institution) in New York City zu finden, siehe auch Facharbeit Kunstgeschichte, Martin Langer

[7] Gespräche mit mehreren Leuten aus dem ehemaligen Umfeld Eva Hesses, darunter Bill Barrette, Helen Charash, Tom Doyle, Naomi Spector und Giola Timpanelli, haben gezeigt, dass die persönliche Stellung gegenüber der Verstorbenen häufig objektive Rekontruktionsbemühungen überlagert und im übrigen das Thema der Alterung und Erhaltung zu Lebzeiten keine so zentrale Rolle gespielt hat

[8] Für die Auswahl wurde folgende Literatur ausgewertet: 'Eva Hesse' [Lippard 1976], 'Eva Hesse: A Retrospective' [Cooper 1992], 'Eva Hesse Sculpture' [Barrette 1989], 'American Artists on Art, from 1940 to 1980' [Johnson 1982], sowie ein Interview mit Cindy Nemser in 'Art Talk: Conversations with Twelve Woman Artists', New York 1975'.

[9] ...'Trotz allen entschlossenen Versuchen und Experimenten mit Materialien, wusste sie dass Latex keine haltbare Substanz war.'...

[10] ...'Sie sah voraus, dass die 'Ärmel' zusammenfallen würden, was sie auch taten, sagte jedoch es wäre in Ordnung.'...

[11] ...'Ich erinnere mich an ein oder mehrere auf dem Atelierboden Liegende, von einer wesentlich dünneren und helleren Schicht eines feinen, pudrigen, sehr weichen und hautähnlichen Gummis *[Latex]* bedeckt (das Puder war ein Schutzmittel)'...

[12] ...'diese beschreibt Hesse in einer Notiz vom 2. November, 1968, als: "ein gazeähnliches, in flüssigen Gummi [Latex] getauchtes Klebeband wird appliziert. An einem bestimmten Punkt während der Trocknungsphase wird der Luftballon zerplatzt und eine weitere Schicht Gummi aufgetragen. An einem bestimmten Punkt ist der Prozess abgeschlossen. Dann gepudert."...'

[13] '...Expanded Expansion' Fertiggestellt am 28 Februar, 1969, wurde gemacht indem 'Käseleinen' auf Plastik gelegt, der Gummi *[Latex]* angerührt, mit dem Pinsel eine Schichtstärke auf den Stoff verteilt, und dies vom Plastik abgezogen wurde, sodass der Zufall die unregelmässigen Kanten ermöglichte...'

[14] '...Sie stellten fünf oder sechs Abschnitte her, wobei Johns sie über die richtige Menge an UV-Schutzmittel unterwies (sodass der Latex so langsam wie möglich altern würde). .'

[15] '...Hesse wollte ursprünglich keine gerade Anzahl von Teilstücken, aber Johns sagte ihr es wäre zu spät um ein Weiteres hinzuzufügen, eine unterschiedliche Gummimischung würde sich zu sehr abheben...'

[16] '...Und dann ist es so, dass der Gummi nur eine kurze Zeit haltbar ist. Ich bin nicht sicher wie ich dazu stehe. In diesem Punkt fühle ich mich ein wenig schuldig wenn die Leute etwas kaufen wollen. Ich glaube sie wissen es, aber ich will ihnen einen Brief schreiben und sagen, dass es nicht beständig ist. Es ist nicht so wichtig...'

[17] '...Es ist eine Skizze – nur eine flüchtige, um es während dem Prozess zu entwickeln, anstatt ein vollständiges, kleines Modell herzustellen, an das man sich dann hält. So etwas interessiert mich nicht. Ich bin nicht einmal am Giessen interessiert. Die Materialien mit denen ich arbeite sind eigentlich Gussmaterialien. Ich will sie nicht als solche benutzen. Ich möchte sie direkt, spontan aus dem Material heraus, einsetzen. In gewissem Sinne bin ich am Prozess interessiert....'

[18] '...Fiberglas [Epoxydharz] und Gummi sind Schichten. Fiberglas weniger, aber es baut sich auf und wenn ich eine gewisse Stärke benötige, ist es eine dünne Schicht über die Andere. Und Gummi verhält sich definitiv so. Der Gummi denn ich benützt habe, lässt sich nicht sehr dick auftragen...'

[19] '...[4. Sept.]: Teile meiner Arbeit fallen auseinander. Zwei Arbeiten. Zwei weitere Arbeiten haben sich durch den Firnis verfärbt. Falls und wann ich sie reparieren kann. Wenn nicht, na und. Sie waren nicht umsonst. Ich bin in den darauffolgenden Arbeiten weiter gegangen. Ich bin technisch vorsichtiger. Ich plane und überlege mehr ausführlich....' [hierbei bezieht Hesse sich nicht auf Latexarbeiten, sondern auf frühere Arbeiten, wahrscheinlich 'Metronomic Irregularity'. Es soll Einblick in ihre technischen Überlegungen bieten, die ihren künstlerische Entwicklung mit geprägt haben]

[20] '...[15.-16. Sept.] Fast eine Arbeit vollendet, wunderschön [Metronomic Irregularity II für "Eccentric Abstraction"-Ausstellung]. Absturz. Ist von der Wand gefallen. Jetzt ist es wieder Mitternacht, ich kann es nicht glauben. So bin ich ausgepufft und stecke fest. Ich muss durchhalten... 1:30 morgens. Ich bin müde, habe Angst. Sie hängt, aber vielleicht nicht lange. Ich durchlaufe eine Pech-

© 1998 A. Buder und M. Langer

strähne...obwohl es meine Schuld ist, mein eigenes Tun, ich muss dazulernen und dieses ändern.... Dass ich mir von Sol und Mel helfen lasse, obwohl beide keine Techniker sind ist falsch....'

[21] '...[21. Sept.] Habe eine Arbeit verkauft, eine Grosse an einen texanischen Sammler [Metronomic Irregularity II, der Verkauf platzte später]. Hängt jetzt davon ab die Arbeit beständig zu machen, gut durchdacht zu verpacken und zu transportieren. Das Schlechte hat auch was Gutes...

[22] '...Den Herstellerangaben entsprechend erhitzte Hesse diese *[Latexarbeiten]* in ihrem Ofen um so eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten. Bald begann sie, durch die Zugabe von Füllstoffen und Pigmente, zu experimentieren um so einen grösseren malerischen Effekt zu erzielen, wie in 'Stratum' und 'Aught'. Und sie wandte sich vom Gebrauch als Giesslatex ab, hin zur Anwendung als Überzugsmaterial wie in 'Area', 'Seam' und 'Augment'. Im Nemser Interview bemerkt Hesse, "Ich will sie [Latex und Epoxydharze] nicht als Giessmaterialien benützen. Ich will sie direkt benützen, ohne Formen und Abgüsse. Ich bin am Prozess in einer sehr direkten Art und Weise interessiert." Aber diese Form der Latexverwendung - ohne die Schritte des Wasserentzugs und des Erhitzens - erhöhte die Wahrscheinlichkeit dass der Latex nicht vollständig vernetzen könnte. Desweiteren oxidierten die von ihr hergestellten dünnen Schichten schneller, änderten ihre Farben und wurden spröde. Hesse war sich darüber bewusst, dass das Latex so wie sie es benutzte, ein vergängliches Material war und Doug Johns erinnert sich, dass beim Versuch sie von dessen Verwendung abzuhalten, sie ihn belehrte und sagte sie würde die Instabilität von Latex als Attribut sehen. Ende 1968 zog Hesse die Instabilität von Latex in den fortdauernden Dialog um die gegensätzlichen Qualitäten, welche ihre Skulpturen von Anfang an geprägt hatten, mit ein. In früheren Arbeiten spielen die Formen und Techniken auf den Zerfall an. Latex würde diese Merkmale manifestieren....'

[23] '...Während der Grundgedanke bei der Herstellung ihrer Arbeiten durch andere die Haltbarkeit war, entschloss sich Hesse 1969 bewusst einige der Arbeiten vergänglich zu gestalten. Dieser Wandel lässt sich teilweise durch den Einfluss der "Antiform-" und "Prozess-" Bewegungen, mit denen Hesse verbunden war, erklären....'

[24] Bill Barrette arbeitete für Eva Hesse während dem letzten Jahr ihres Lebens und war nach eigenen Angaben an der Herstellung der letzten fünf Skulpturen beteiligt [Barrette S. 7]

[25] Talg; Steatit, Mineral $Mg_3[(OH)_2 - Si_2O_{10}]$; [dtv Brockhaus]

[26] Es wurde damit begonnen die Arbeit 'Sans III' etwa im Masstab 2:1 nachzubauen, um weitere Aspekte für die anhaltende Diskussion über diese Arbeit zu bekommen.

[27] Werden dem Latex wie es im Handel erhältlich ist keine Füllstoffe zugegeben, besitzt es bei der Verarbeitung ein Konsistenz die an fettreiche Milch erinnert. Die Firma Cementex in New York, bei der laut Bill Barrette Hesse ihr Latex bezogen hat und die heute noch existiert, bietet zur Herabsetzung der Viskosität einen sogenannten Filler #64 an. Dieser besteht zu 80% aus Ton, über die übrigen Zutaten wollte der heutige Firmeneigentümer, Arthur Gononsky, keine Auskunft erteilen, jedoch versichert er, dass weder das Latex L-200 noch der Filler #64 in ihrer Zusammensetzung seit den 60er Jahren verändert worden sind. Der Filler macht einen dickeren Auftrag möglich, jedoch wird die Tranparenz, sowie die Elastizität des Latex drastisch reduziert. Die Stärke einer einzelnen Schicht ohne Zusatz ist vergleichbar der Hautstärke eines Luftballons.

[28] In diesem Zusammenhang sei an Eva Hesse's Neigung zu sich wiederholenden, stereotypen Arbeitsabläufen erinnert, wie sie etwa beim Einfädeln der zigtausend Schläuche bei den 'Accession'-Arbeiten notwendig waren.

[29] 'pastry-case', siehe auch Facharbeit Konservierung Seite 21.

[30] Eine Begutachtung der sich im Solomon R. Guggenheim Museum in New York befindenden Arbeit fand im Praxissemester 1997 satt.

[31] Der Präsident der Firma Cementex, Arthur Gononsky, unterstreicht in einem Gespräch am 22.06.1998 die Bedeutung des variierenden Eisengehaltes der Hevea brasiliensis und sieht darin einen Erklärungsansatz für das abweichende Alterungsverhalten, besonders der Verbräunungsgeschwindigkeit.

[32] Vorwiegend beziehen sich diese Feststellungen auf die seriellen, vom Minimalismus inspirierten Arbeiten mit modularen Strukturen.

[33] handling [engl.]; Handhabung, Umgang; hier: bei jeglicher Bewegung eines Objektes

[34] Briefwechsel mit J. Loadman 1998

© 1998 A. Buder und M. Langer

3. Zur Durchführung von Test- und Versuchsreihen

Grundsätzliche Überlegungen

Ziel unserer Test- und Versuchsreihen ist es gewesen, eine Möglichkeit zur Prüfung von in Frage kommenden Festigungs- bzw. Kittungsmaterialien oder farbgebenden Substanzen zu entwickeln. Dies bildet die Grundvorraussetzung für jede Restaurierung, da Wechselwirkungen zwischen eingebrachtem Material und Objekt, sowie das Alterungsverhalten sehr unterschiedlich sein können. Das zu prüfende Material war in unserem Fall ungefärbter Naturlatex[35], sowie Dummys mit verschiedenen Farbmitteln und anderen Zuschlägen, die später im Text erläutert werden.

Abb. 7
Ungefärbte Naturlatexprobe ungealtert.
(Abmessungen 38x26 mm)

Aber wie hat ein Latex-'Dummy' auszusehen, um übertragbare Ergebnisse zu erzielen und welchen Einflüssen muss er ausgesetzt werden, die einer natürlichen Alterung/Degradation nahe kommen?

Bei der Gestaltung der Dummys war eine Form schnell gefunden. Die Abmessungen eines Objektträgers aus der Chemie, die mit 76 x 26 mm normiert sind schienen ausreichend und gut handhabbar. Bei der Dicke der Testkörper konnten wir uns an Objekten von Heidi Bucher und Eva Hesse orientieren und legten einen Bereich von 1 bis 3 mm fest.

Zur Herstellung der Dummys wurden Gipsformen gefertigt, in denen der Latex ausgegossen und verstrichen wurde. Die Emulsionsmenge wurde dabei vorher abgewogen. Die unterschiedliche Schichtstärke ist auf die unregelmässige Trocknung sowie die relativ hohe Viskosität der Emulsion zurückzuführen und variierte im angegebenen Bereich. Da wir es an den originalen Objekten ebenfalls mit sehr unterschiedlichen Schichtdicken zu tun haben wurde dieser Punkt vernachlässigt, bzw. eher noch verstärkt, um eventuelle Unterschiede in der Alterung sichtbar zu machen.

Die Trocknungszeit der ausgegossenen Proben lag bei ca. 1 bis 3 Stunden und wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Auswertung einer solchen Versuchsreihe steht natürlich immer die Frage der Übertragbarkeit auf das Original im Vordergrund, zumal bei einer künstlichen Alterung extreme Einflüsse simuliert werden, die so in der Natur nicht vorkommen.

Da aber bei Latexobjekten vorrangig zwischen zwei Oxidationsarten, nämlich der thermischen Oxidation und der Photooxidation, unterschieden wird und die Ergebnisse hauptsächlich

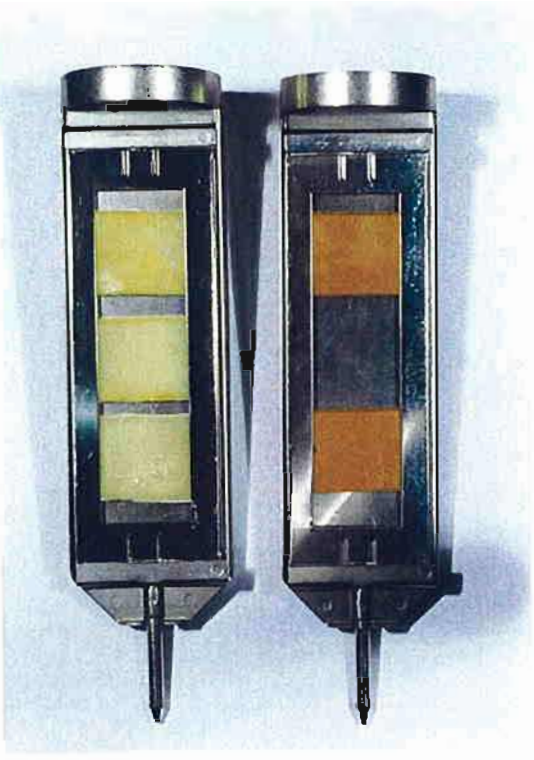


Abb. 8
Präparierte Proben für die Lichtalterung ('Xeno-Test').

© 1998 A. Buder und M. Langer

für vergleichende Beurteilungen herangezogen wurden, hatten wir bei der Interpretation keine Bedenken.
So war die Frage nach dem Alterungsverfahren auch schnell geklärt und es wurden Licht- und Wärmealterungstests, die zusätzlich unterschiedlich modifiziert wurden, durchgeführt. Die Ozon-Alterung ('ozon-cracking') wurde bewusst aus dieser Untersuchung herausgelassen, da es hierzu ausführliche Beschreibungen bei [Vogel/Gross 1989, 1990, 1992] gibt.
In der Industrie werden neben diesen beiden auch andere Prüfungen, wie z.B. Luft-Druckalterung oder Luft-Dampf-Druckalterung durchgeführt. Da wir nach der Alterung keine Eigenschaftsprüfungen der Proben durchführen wollten, konnten wir auf die DIN-Normen zur künstlichen Alterung von Gummierzeugnissen verzichten. [Heinisch 1977]
Einziges Problem bei unseren Versuchsreihen ist die Frage nach der Konzentration des Ozons, welches bei der Oxidation von Latex eine nicht unwichtige Rolle spielt. Wir hatten keine Möglichkeit die Konzentrationen während der Licht- bzw. Wärmealterung zu messen, so dass hier über den Einfluss keine konkrete Aussage gemacht werden kann.

3.1. Künstliche Alterung

3.1.1. Lichtalterung (Photooxidation)

Die Lichtalterung[36] wurde am Schweizerischen Institut für Kunstwissenschaften in Zürich durchgeführt.[37] Im sogenannten 'Xenotest'-Verfahren[38] wurden Naturlatexproben und eingefärbte Proben bei 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55% für 240 Stunden bestrahlt.
Mitgelaufen ist ein 'Blue Wool Standard'[39], der Angaben über den Alterungszeitraum, also die von uns simulierte Zeit, geben sollte. Er eignete sich allerdings hierfür nur sehr bedingt, da die Alterung von vielen anderen Umweltparametern, die nicht berücksichtigt werden konnten, abhängig ist.

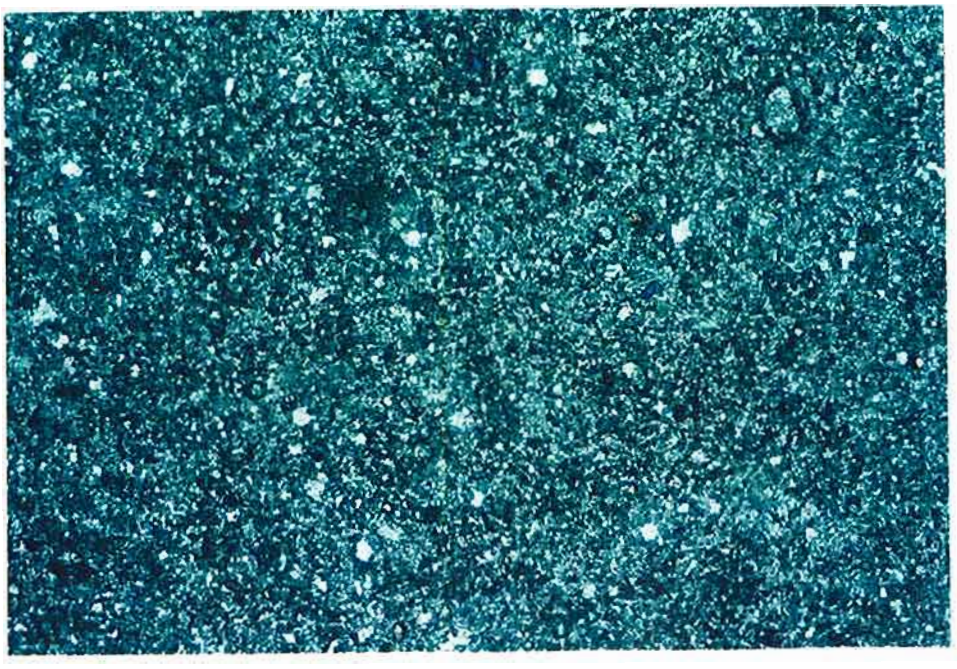


Abb. 8
Ungefärbter Naturlatex im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca. 50 fach).
Zu erkennen sind neben den polymeren Strukturen diverse Füllstoffe und Zuschläge (hohe Doppelbrechung).

© 1998 A. Buder und M. Langer

Zur Durchführung der Versuchsreihe wurden die entsprechenden Proben halbiert, so dass ein Teil für den Versuch präpariert und der andere unter Lichtausschluss gelagert werden konnte. Nach der Bestrahlung wurden die Proben miteinander verglichen und die Ergebnisse in Arbeitsprotokollen (siehe Anhang) festgehalten.
Im folgenden soll an exemplarischen Beispielen eine vergleichende Betrachtung durchgeführt werden, die vor allem die Trennung zwischen Photooxidation und thermischer Oxidation verdeutlichen soll.
Da die gemachten Versuchsreihen natürlich im Hinblick auf mögliche Restaurierungsmassnahmen durchgeführt wurden, werden neben dem ungefärbten Naturlatex zwei eingefärbte Modifikationen betrachtet.
Die Naturlatexemulsion wurde zum einen mit einem Ockerpigment, das zuvor mit dest. Wasser angerieben wurde eingefärbt und zum anderen kam eine handelsübliche schwarze Latexemulsion zum Einsatz.

Abb. 10
Ungefärbte Naturlatexprobe lichtgealtert.

Farbveränderungen

Abb.11
Ungefärbte Naturlatexprobe, zu erkennen ist oben der ungealterte Zustand und unten die starken Verfärbungen des gealterten Bereiches.

Die Naturlatexprobe zeigte nach der Bestrahlung eine gleichmässige Farbveränderung vom hellen leicht opaken Charakter zum gelb-bräunlichen, die bei der mit dem Ockerpigment eingefärbten Probe nur noch leicht auszumachen ist und bei dem schwarzen Testkörper nicht erkennbar war.
Die Verfärbung von Latex hängt von vielen Faktoren, wie steigendem Vernetzungsgrad und Zuschlagstoffe ab und ist vor allem auch ein Qualitätsmerkmal beim Latex- und Kautschukhandel. Die Verfärbung wird aber vorallem auf den natürlichen Kupfergehalt, der bei Latex bis zu 1,2% betragen kann, zurückgeführt. [Heinisch 1977]

Craquelé- und Rissbildung

Die Craquelébildung ist bei der Naturlatexprobe ebenfalls am intensivsten zu beobachten. Es bildet sich ein gleichmässiges feines Netz aus, das in primäre und sekundäre Sprünge unterteilt werden kann.
Die primären Sprünge stehen annähernd im rechten Winkel zueinander und formen so eine gleichmässige Netzstruktur aus.
Das sekundäre Craquelé füllt die entstandenen Zwischenräume mit eher ungeordneten und feineren Sprüngen. Eine leichte Craquelébildung zeigte die mit Ocker eingefärbte Probe, wobei das hier entstandene Craquelé keine erkennbare Ordnung aufweist. Bei der schwarzen Probe war keine Craquelébildung zu

© 1998 A. Buder und M. Langer

erkennen. Grössere Risse enstanden bei allen Proben erst nach vorheriger mechanischer Beanspruchung und dann quer zur Zugrichtung[40].

Abb. 12
Ungefärbter Naturlatex gealtert im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca. 50 fach).
Gut zu erkennen ist die Netzstruktur des Craquelé.

Oberflächenveränderungen und Eigenschaften

Die Oberfläche aller drei Proben ist stark verändert und erscheint spröde und fest. Nach mechanischer Beanspruchung ist zu erkennen, dass sich eine Haut bzw. Kruste gebildet hat, die bei der schwarz eingefärbten Probe am stärksten hervortritt und zudem auch sehr matt erscheint.
Eine leichte Volumenveränderung, die sich durch einen geschrumpften leicht welligen Rand äussert (taillliert), ist bei der ungefärbten Naturlatexprobe und der mit Ocker eingefärbten Probe zu erkennen. Die schwarze Probe ist dagegen recht formstabil. Eine leichte Klebrigkeit zeigen alle drei Proben auf der

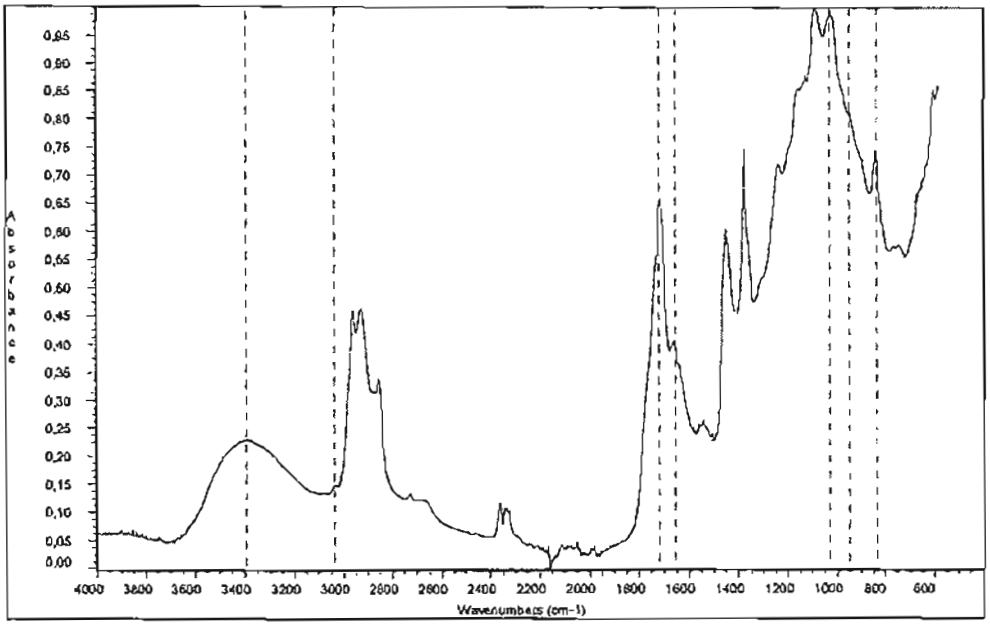
Abb. 13
Ungefärbter Naturlatex im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca. 50 fach).
Zu erkennen ist rechts der ungealterte Zustand und links das Craquelé des gealterten Bereiches.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Rückseite. Dies kann aber darauf zurückzuführen sein, dass die Proben bei der Bestrahlung nicht frei hingen, sondern von einer Seite (jetzt leicht klebrig) flach auf einem Glasträger befestigt waren.

FTIR-Spektrum

Nach der photochemischen Oxidation ist eine deutliche OH-Bande mit einem Maximum bei ca. 3410 cm^{-1} zu erkennen, deren Schwerpunkt sich mit zunehmender Oxidation zum grösseren Wellenzahlenbereich hin verschiebt. Die CO-Doppelbindung besitzt ihr Maximum bei 1718 cm^{-1}, mit zwei leichten Schultern bei etwa 1660 cm^{-1} und 1620 cm^{-1}.



FTIR-Spektrum einer Naturlatexprobe nach der Lichtalterung (ATR 530/26).

In Richtung kleinerer Wellenzahlen, etwa bei 1450 cm^{-1} bis 870 cm^{-1}, entspricht das Spektrum dem vom thermisch gealterten Naturlatex, ist jedoch zum Teil etwas strukturierter.

Die Doppelbindungsbanden bei 3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1}sind hier bei der lichtgealterten Probe noch gut zu erkennen.

Die durch Radikale entstehende trans-ständige Doppelbindung ist im Gegensatz zur thermischen Oxidation (hier ist diese nur als Schulter unter 800 cm^{-1} zu erkennen) durch eine Bande (trans-Olefin) bei 976 cm^{-1} gekennzeichnet.

Das Spektrum zeigt weiterhin das Vorliegen von Ethern oder sekundären Alkoholen bei ca. 1100 cm^{-1}, die charakteristisch für cyclische Sauerstoffverbindungen sind.

Die entstehenden Epoxide, die bei der photochemischen sowie bei der thermischen Oxidation entstehen, werden durch deren Oxiranring bei 870 cm^{-1} als leichte Schulter absorbiert. [Vogel/Gross 1992]

3.1.2. UV-Alterung

Für die UV-Alterung wurden ausschliesslich Naturlatexproben ausgewählt, die in einem Bestrahlungsapparat, der im Rahmen einer Facharbeit an der Fachhochschule Hildesheim/Holzminden konzipiert und gebaut wurde, dem UV-Licht ausgesetzt wurden.[41]

Zur Bestrahlung wurde eine Ultra Vitalux-Lampe (300 W) mit einem Wellenbe-

© 1998 A. Buder und M. Langer

reich von 315-400nm eingesetzt. Die Bestrahlungszeit betrug zweimal 10 Stunden. Zusätzlich wurde der Bestrahlungsraum belüftet und auf einer Temperatur von 20°C gehalten.
Die durch UV-Strahlen geförderte Oxidation zeichnet sich vor allem durch die Bildung einer dünnen unelastischen Haut aus, die in unkoordinierter Richtung reisst. Dieser Effekt wird als 'crazing' Bezeichnet und wird mit dem 'Anlaufen' der Oberfläche verglichen. Die isollerte UV-Bestrahlung sollte zeigen, inwieweit sich die Alterung vom Gesamtspektrum des Sonnenlichtes unterscheidet.

Abb. 14
Ungefärbte Naturlatexprobe, oben im ungealterten Zustand, mittig nach einer Bestrahlungszeit von 10 Stunden und unten nach 20 Stunden. (die zwei dunklen Punkte sind Druckpunkte der FTIR-Messung).

Farbveränderungen

Die Farbveränderung ist auch auf Grund der viel kürzeren Bestrahlungszeit nicht so intensiv, wie bei der Lichtalterung. Auffällig ist nur, dass die Probe zum Teil noch transparenter wurde (klare Stellen) und an anderen Stellen sehr matt und 'milchig'. An diesen Stellen war ein sehr feines und dichtes Craquelé festzustellen ('crazing'-Effekt).

Craquelé- und Rissbildung

Im Gegensatz zur Lichtalterung rief die Alterung im UV-Licht ein ungerichtetes und feineres Craquelénetz hervor, wobei hier allerdings auch die kürzere Bestrahlungszeit bedacht werden muss. Die Unterscheidung zwischen Primär- und Sekundärsprüngen kann aber ebenfalls unternommen werden.
Auffällig ist weiterhin, dass die sehr feinen Sprünge zum Teil büschelartig auftreten und im Randbereich verstärkt zu beobachten sind.

Oberflächenveränderungen und Eigenschaften

Die Oberfläche zeigt eine leichte Versprödung, die im Randbereich verstärkt zu erkennen ist. Die gebildete dünne Haut reisst nach mechanischer Beanspru-

Abb. 15
Ungefärbter Naturlatex im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca. 50 fach).
Zu erkennen ist rechts der ungealterte Zustand und links das Craquelé nach einer UV-Bestrahlung von 10 Stunden.

© 1996 A. Buder und M. Langer

chung auf und es entstehen feine Risse, die im Randbereich quer zur Zugrichtung, sonst aber sehr unorganisiert sind. Am Volumen und an der weiteren Oberflächenbeschaffenheit hat sich bei dieser Probe, ausser der schon beschriebenen Fleckenbildung rein visuell nichts weiter verändert.
Die Flexibilität der Probe ist durch die sehr dünne Hautbildung vermeintlich noch vorhanden.

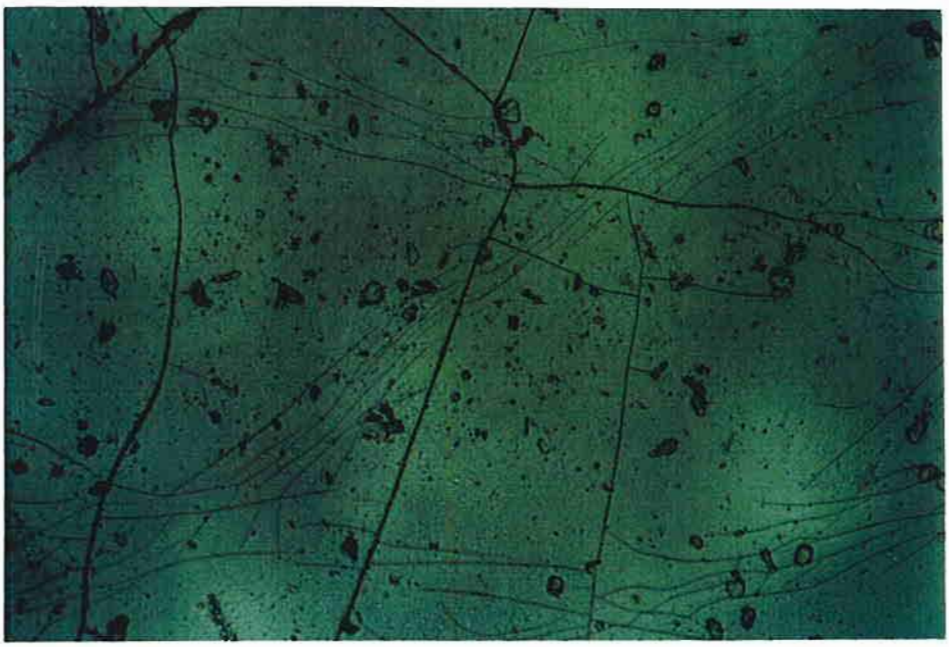
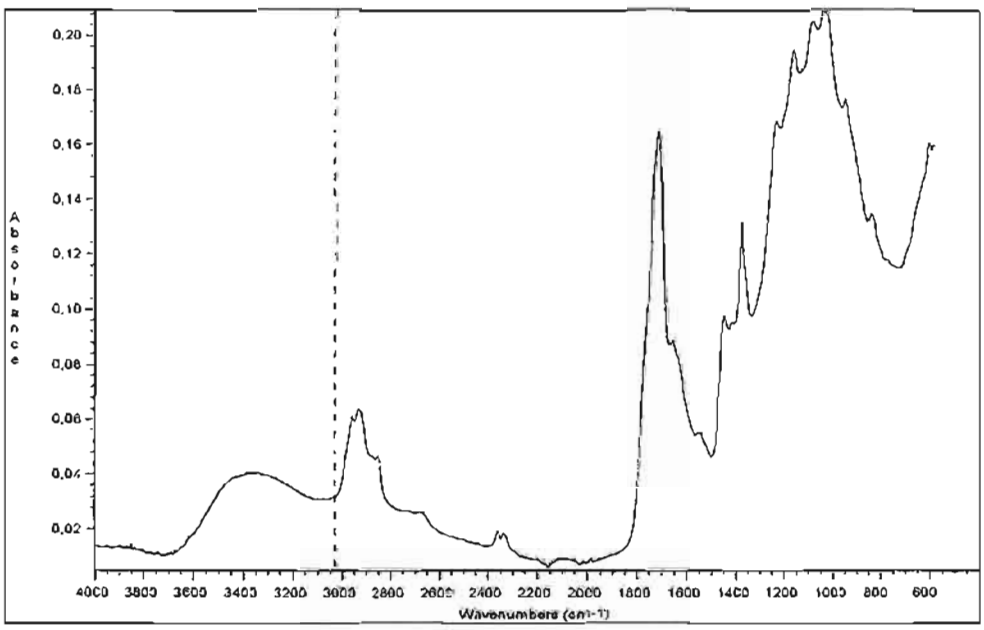


Abb. 16
Ungefärbter Naturlatex im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca. 100 fach). Gut zu erkennen ist nach einer UV-Bestrahlung von 10 Stunden das Sekundärcraquelé, das ein büscheliges Aussehen aufweist.

FTIR-Spektrum

Das Spektrum der UV-gealterten Probe entspricht dem der Lichtalterung, ist aber von der Intensität wesentlich geringer ausgeprägt. Auffällig ist lediglich das Fehlen der Doppelbindungsbande bei 3040 cm^{-1}, das auf einen fortgeschrittenen Oxidationsgrad (in diesem Fall Vernetzungsgrad) schliessen lässt.
Hauptalterungsfaktor im Sonnenlicht sind somit die Strahlen im UV-Bereich.



FTIR-Spektrum einer ungefärbten Naturlatexprobe nach der UV-Alterung von 20 Stunden (ATR 543/41).

3.1.3. Thermische Alterung (therm. Oxidation)

Die Wärmealterung oder thermische Oxidation wurde an der Fachhochschule Hildesheim/Holzminden durchgeführt. In einem Trockenschrank wurden die Proben hängend positioniert und bei 80°C insgesamt 360 Stunden gealtert.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Bei dieser Versuchsreihe kamen unterschiedliche Mischungen (Einfärbungsversuche) zum Einsatz, wobei hier wieder nur die ungefärbte Naturlatexprobe, die mit einem Ockerpigment eingefärbte Probe, sowie die schwarzen Probekörper besprochen werden.

Abb. 17
Ungefärbter Naturlatex im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca. 150 fach). Zu erkennen ist die im Randbereich des Risses dunklere Verfärbung, die auf die Oxidation in den tiefer liegenden Bereichen zurückzuführen ist.

Die Dummys wurden genau wie bei der Lichtalterung halbiert, sodass eine vergleichende Auswertung möglich war. Die Ergebnisse wurden ebenfalls in Arbeitsprotokollen (siehe Anhang) festgehalten.

Man sagt, dass die Alterung durch Wärme sich ungefähr die Waage hält mit der des Sauerstoffes. Ist die Temperatur relativ niedrig, so überwiegt die Diffusion des Sauerstoffes und es kommt deshalb zu einer verlangsamten Oxidation. Ist die Temperatur dagegen hoch, so ist das Ausmass der Oxidation im Vergleich zur Diffusion wesentlich höher und es kommt zur Oberflächenoxidation. [Vogel/Gross 1992]

Schreitet die Oxidation weiter fort, kann es zu einem weiteren Kettenzerfall kommen und die anfänglich verhärtete Oberfläche wird nun weich und klebrig. Um vollständige Verwirrung zu schaffen, kann sich dieser Prozess unter bestimmten Voraussetzungen auch umkehren.

Abb. 18
Ungefärbte Naturlatexprobe wärmegealtert.

Farbveränderungen

Eine extreme Farbveränderung zum bräunlichen zeigte die ungefärbte Naturlatexprobe, die zudem auch leicht fleckig erscheint. Im Gegensatz zum eingefärbten (Ocker) Latex, welches am Ende ebenfalls eine deutliche Verfärbung zeigt, war bei der ungefärbten Probe schon nach 120 Stunden eine extreme Farbveränderung sichtbar, die sich dann 'stabilisiert' hat. Bei weiterer Alterung (ca. 300 Stunden) geht diese Verfärbung aber dann sogar ins dunkle rotbraun über. Ein erstaunliches Phänomen zeigte sich an den gebildeten Rissrändern, die als dunkle Linien hervortraten. Hier handelt es sich um das schon besprochene Problem der verstärkten Verbräunung. Die verletzte Oberfläche (Riss) gibt dem Sauerstoff die Möglichkeit einzudringen. Es kommt zur Oxidation in den tiefer liegenden Bereichen, die dann im Randbereich dunkler erscheinen.

© 1998 A. Buder und M. Langer

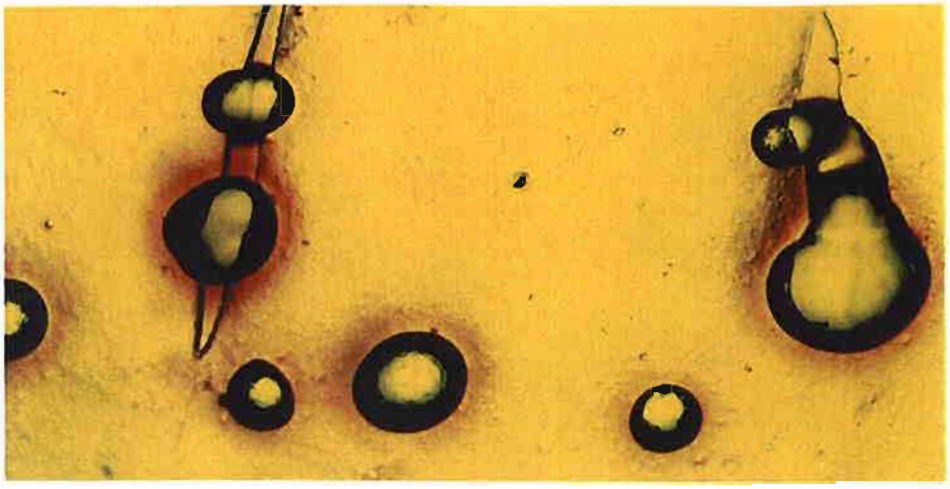


Abb. 19
Ungefärbter Naturlatex im linear polarisiertem Durchlicht (Vergrösserung ca 50 fach). Zu erkennen ist hier dasselbe Problem, wie im vorrangegangenem Bild nur hier im Luftblasenbereich.

Dasselbe Problem tritt aber auch in den Randzonen von Luftblasen auf, die sich bei der Herstellung bilden können.
Ebenfalls dunkler verfärbt sind die Konturbereiche der Proben, was bei der ungefärbten Probe am deutlichsten zu erkennen ist.
Bei der schwarzen Probe konnte am Ende der Behandlung keine Farbveränderung festgestellt werden, lediglich durch die glänzende Oberflächenwirkung meint man ein intensiveres Schwarz wahrzunehmen.

Craquelé- und Rissbildung

Abb. 20
Detailansicht des Randbereiches der mit Ocker eingefärbten Probe. Zu erkennen ist die Rissbildung im Randbereich der Probe.

Bei den thermisch gealterten Proben konnte keine Craquelébildung festgestellt werden.
Grössere Risse bildeten sich bei der ungefärbten Naturlatexprobe besonders im Randbereich, die bis auf die tiefer liegende, weiche Schicht gehen. Die Risse verlaufen meist vom Rand im rechten Winkel in die Fläche. Die mit Ocker eingefärbte Probe zeigte, im Gegensatz zur schwarzen Probe, eine leichte Tendenz zur Rissbildung im Randbereich.

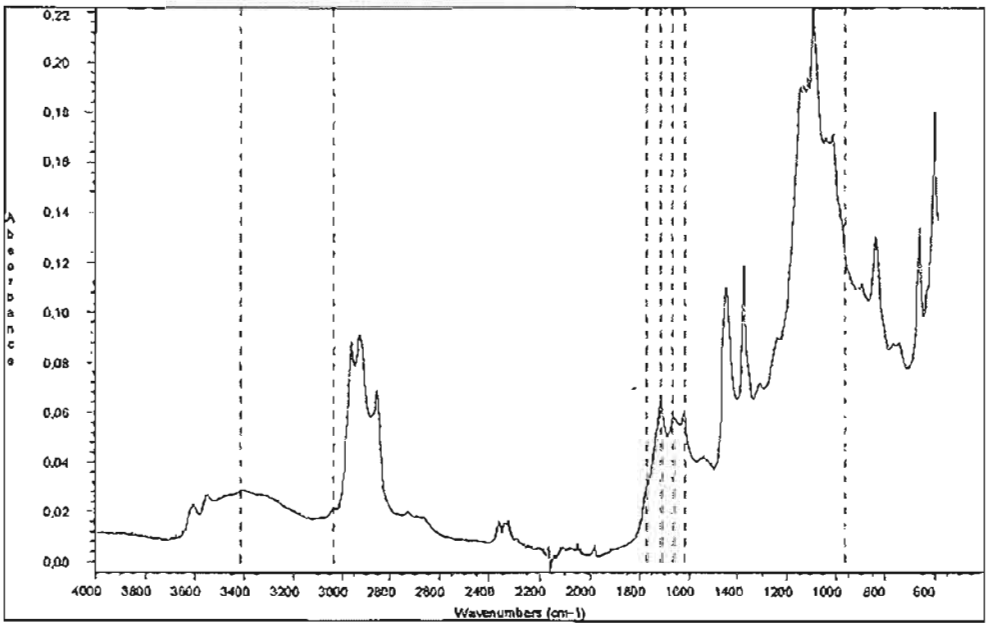
Oberflächenveränderungen und Eigenschaften

Die Oberfläche der Proben ist in einem stark veränderten Zustand. Die Naturlatexprobe erscheint sehr spröde und matt und hat ein fleckiges Aussehen. Nach leichter mechanischer Beanspruchung zeigen sich sofort Risse, die im Randbe-

© 1998 A. Buder und M. Langer

reich ihren Anfang haben. Die Pigmentprobe erscheint dagegen glänzend und ist leicht klebrig. Die Farbveränderung ist hier, im Gegensatz zur Lichtalterung deutlicher wahrzunehmen. Die Kontur der Probe ist verloren gegangen und sieht verschmolzen aus, was bei der schwarzen Probe noch extremer zu beobachten ist.
Die Oberfläche der schwarzen Probe ist glänzend aber nicht klebrig. Nach leichter mechanischer Beanspruchung zeigen sich bei dieser Probe ebenfalls schnell Risse.
Alle drei Proben weisen eine dicke Kruste auf, die sehr hart und druckfest erscheint.

FTIR-Spektrum



FTIR-Spektrum einer ungefärbten Naturlatexprobe nach der Wärmealterung (ATR 527/24).

Das Spektrum der thermisch gealterten Probe weist im Gegensatz zum Spektrum der lichtgealterten Probe keine Olefin-Bande (bei 976 cm^{-1}) mehr auf. Das Maximum der OH-Bande liegt ebenfalls bei 3410 cm^{-1}, wobei die Intensität jedoch viel geringer ist. Die CO-Doppelbindung besitzt ihr Maximum bei 1718 cm^{-1} und hat eine Schulter der Carbonylbande bei 1760 cm^{-1}. Hier werden die entstehenden Aldehyde während der thermischen Alterung zu Säuren und Peroxisäuren oxidiert. Die Banden bei 1660 cm^{-1} und 1620 cm^{-1}, die bei der Lichtalterung nur als Schultern zu erfassen sind, können hier gut ausgemacht werden. Die beiden Doppelbindungsbanden bei 3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1} sind in diesem Spektrum ebenfalls noch gut zu erkennen.
Die stärkste Bande im Bereich der C-O-Schwingungen findet sich bei 1075 cm^{-1} und ist primären Alkoholen zuzuschreiben.
Auffällig ist weiterhin die geringe Intensität der CO-Doppelbindungsbande Bande bei 1718 cm^{-1}.

3.2. Zusammenfassung

Die künstliche Alterung der Naturlatexproben hat gezeigt, dass schon nach kurzer Zeit eine rein optische Veränderung festzustellen ist, die bei der ungefärbten Probe am ausgeprägtesten ist.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Allgemein kann gesagt werden, dass die Zerreissfestigkeit und Elastizität abnimmt, die Härte und Spannungswerte dagegen zu, so dass am Ende an der oxidierten Oberfläche, ein hartes, brüchiges und farbverändertes Material entsteht.

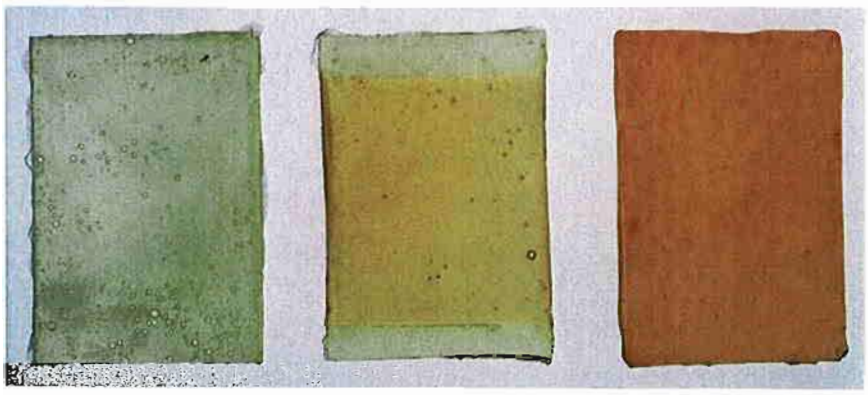


Abb. 21
Ungefärbte Naturlatexprobe, links ungealtert, mittig lichtgealtert und rechts wärmegealtert.
Auffällig ist die extreme Farbveränderung der wärmegealterten Probe.

In wieweit unsere Versuchsreihen auf die natürliche Alterung von Latexobjekten übertragbar sind, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Fakt ist, dass viele der aufgetretenen Schadensphänomene an originalen Objekten beobachtet werden konnten. Zudem helfen solche Versuchsreihen die Alterung bzw. Oxidation von Latex zu erfassen und zu studieren, was die Grundlage für weiterführende Überlegungen z.B. zu konservatorische und restauratorische Fragen bildet. Wenn man die ungefärbten Proben mit den gefärbten Proben vergleicht, so ist der Einfluss der Füllstoffe ersichtlich und man kann zu dem Schluss kommen, dass solche Zusätze eine positive Wirkung auf die Degradation von Latexobjekten nehmen.

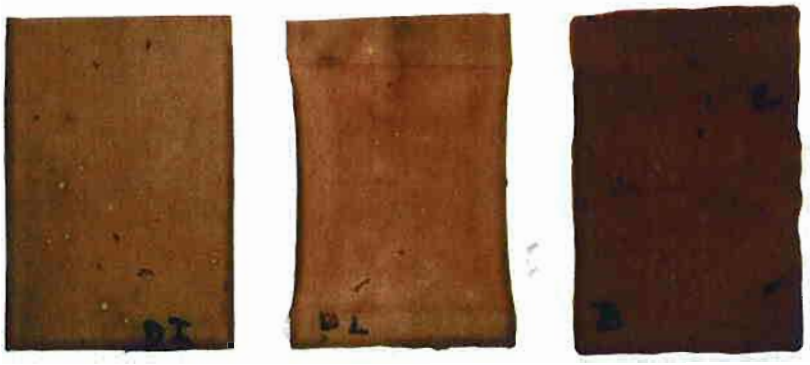


Abb. 22
Naturlatexprobe eingefärbt mit einem Ockerpigment, links ungealtert, mittig lichtgealtert und rechts wärmegealtert.
Auffällig ist hier der Konturverlust der lichtgealterten Probe.

Ob dies allerdings so pauschalisiert werden kann ist fragwürdig. Die geringe Farbveränderung bei den eingefärbten Proben und die Tatsache, dass praktisch kein Craquelé festzustellen war, kann tatsächlich auf den Füllstoff zurückzuführen sein, wobei die Farbveränderung natürlich hier sekundären Charakter besitzt.

Die schwarzen Proben würden bei dieser Versuchsreihe als Sieger hervorgehen (die Verformung auf dem Bild ist auf die Präparierung zur Wärmealterung zurückzuführen). Nicht ohne Grund sind viele Gummi-Gebrauchsgegenstände, die extremen Belastungen ausgesetzt werden, schwarz eingefärbt (z.B. Autoreifen). Diese oxidationshemmende Wirkung beruht auf den lichtabsorbierenden Eigenschaften schwarzer Materialien. Es wären also viele Probleme gelöst, wenn man zeitgenössische Künstler davon überzeugen könnte, ihre Objekte schwarz einzufärben!? Nur ein Hauptgrund warum Künstler Latex als künstlerisches Ausdrucksmittel verwenden, liegt in seiner Transparenz und gelblichen Eigenfarbe, so dass man sich auch in Zukunft mit der Degradation von ungefärbten Naturlatex auseinandersetzen muss.

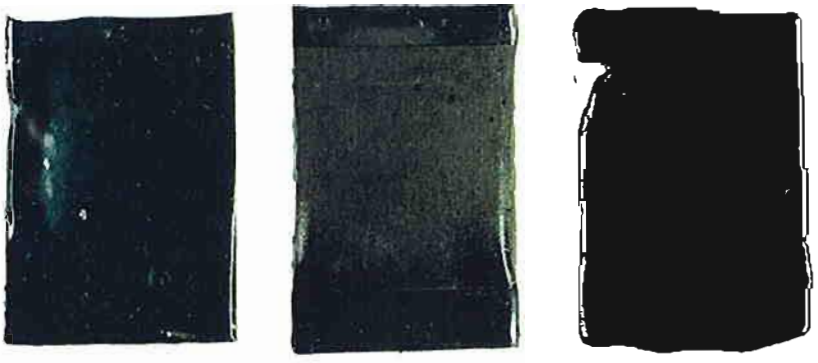


Abb. 23
Naturlatexprobe schwarz eingefärbt, links ungealtert, mittig lichtgealtert und rechts wärmegealtert.

© 1998 A. Budor und M. Langer

Abb. 24
Ungefärbte Naturlatexprobe, lichtgealtert und anschliessend wärmegealtert. Die obere und untere Kante war während der Lichtalterung abgedeckt, so dass sich keine schützende Oxidationsschicht bilden konnte.

Erstaunlich ist, dass aber alle Proben ihre Flexibilität völlig verloren haben und nach leichter mechanischer Beanspruchung zu einer starken Rissbildung neigen. Die Rissbildung ist bei der ungefärbten Probe eher etwas ungerichtet, die bei den eingefärbten Proben immer quer zur Zugrichtung.

Eine leichte Klebrigkeit konnte nur bei der ungefärbten Probe festgestellt werden. Die Glanzwirkung ist bei der schwarzen Probe sehr auffallend, so dass die Probe im nachhinein viel dunkler erscheint.

Die Ockerpigmentprobe hat eine sehr gleichmässige matte Oberfläche, die bei der Naturlatexprobe durch einzelne Glanzstellen gestört wird. Weitere Einfärbeversuche wurden mit Öl-, Gouache- und Plakafarben unternommen, die aber hier nicht weiter erwähnt werden.

Erstaunlich ist weiterhin, dass bei den ungefärbten Naturlatexproben eine 'stabilisierende Alterungsphase' festzustellen ist, dass heisst das die anfänglich sehr schnell einsetzende Oxidation der Oberfläche in einem Stadium stagniert und erst bei verschärften Bedingungen oder Oberflächenveränderungen wieder einsetzt.

Eine folgerichtige Erklärung wäre dafür, dass der oxidierten Oberfläche eine schützende Funktion zukommt. Die beschriebene Haut- oder Krustenbildung kann demnach als Schutzschicht bezeichnet werden. Mit eine der ersten Beschreibungen zu diesem Phänomen in Bezug zu Museumsobjekten gibt [Loadman 1993]. Ein einfaches Experiment bestätigt dies.

Eine zuvor lichtgealterte Probe wurde nochmals im Wärmeschrank thermisch oxidiert. Das Ergebnis war erstaunlich. Wie erwartet oxidierten, die bei der Photooxidation abgedeckten also ungealterten Bereiche, anschliessend bei der Wärmebehandlung viel schneller und intensiver als die schon oxidierten.

Diese Beobachtung macht die Schwierigkeit der restauratorischen Behandlung von Craquelés und Rissen sehr deutlich.

Wie bei der doppelt gealterten Probe deutlich zu sehen, verfärben sich die Risse deutlicher und markieren sich als dunkle Linien.

Die zur Verfügung stehenden künstlich gealterten Proben können jetzt in weiterführenden Versuchen mit unterschiedlichen Mitteln behandelt werden, so kämen zum Beispiel handelsübliche Oxidationsmittel (erste Versuche ergaben

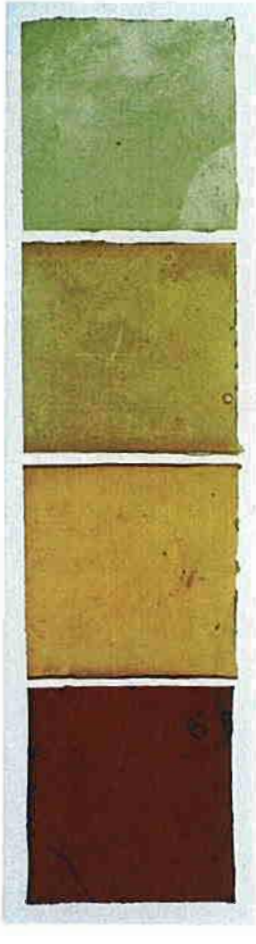


Abb. 25
Alterungsreihe von ungefärbten Naturlatexproben (von oben nach unten):
· ungealterte Probe
· nach ca. 250 Stunden
· nach ca. 300 Stunden
· nach ca. 500 Stunden
Die beiden mittleren Proben zeigen die sich stabilisierende Phase.

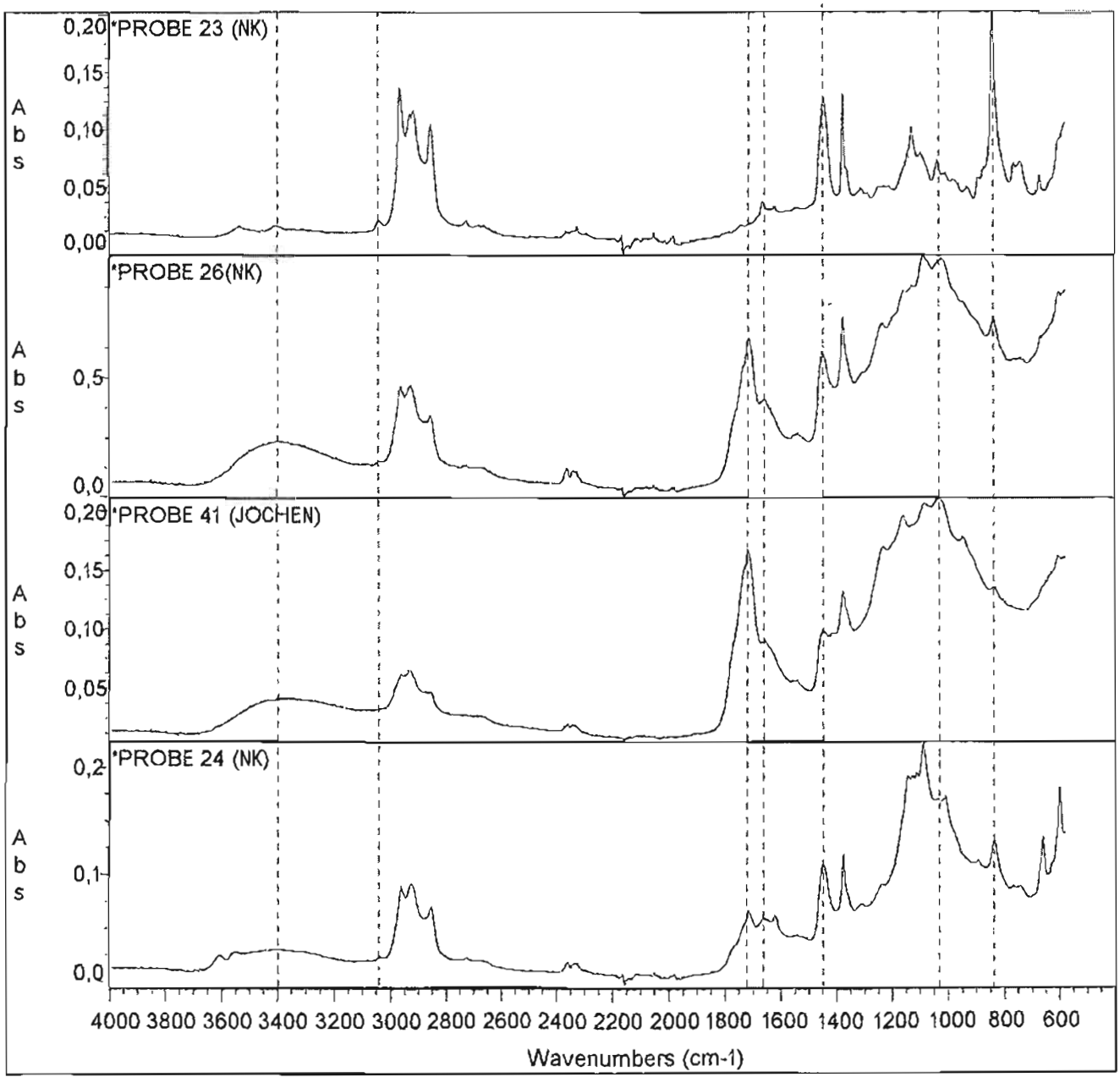
© 1998 A. Buder und M. Langer

aber keine zufriedenstellende Wirkung), mikrokristalline Wachse u.a. in Frage. Wenn man die FTIR-Spektren miteinander vergleicht, so fällt auf, dass zwischen der Photooxidation und thermischer Oxidation einige Bandenunterschiede festzumachen sind.

Der radikalische Abbau beruht auf der Aufspaltung der Doppelbindungen, das sich in der Verringerung der Bandenstärke (bei 3040 cm^{-1} und 835 cm^{-1}) kennzeichnet. Deutlich wird dies im Vergleich mit einer ungealterten Probe (Probe 23). Die thermische Oxidation unterscheidet sich vor allem durch den stärkeren Zerfall der ursprünglichen Hydroperoxide.

Bei der Photooxidation dagegen werden mehr Radikale gebildet also demnach auch mehr Hydroperoxide, die sich im OO-H-Valenzschwingungsbereich (unterhalb von 3400 cm^{-1}) deutlich abzeichnen. Die ebenfalls durch Radikale entstehende trans-ständige Doppelbindung ist somit auch nur beim Spektrum der Photooxidation (bei 976 cm^{-1}) zu erkennen.

FTIR-Spektren von oben nach unten (ungefärbte Proben):
- ungealterte Naturlatexprobe
- lichtgealterte Naturlatexprobe
- UV-gealterte Naturlatexprobe
- thermisch gealterte Naturlatexprobe



© 1998 A. Buder und M. Langer

Deutlich zu erkennen ist weiterhin die Absorption des Methylketon (Reaktionsprodukt bei der Oxidation von Latex) bei 1718 cm^{-1} und 1375 cm^{-1} in den drei Spektren der gealterten Proben. Die Intensität bei der thermisch Oxidation ist aber sichtlich geringer.
Ein weiteres Reaktionsprodukt bei der Oxidation ist das Epoxid (bei 870 cm^{-1}), das bei der Photooxidation stärker hervortritt als bei der thermischen Alterung.
Der einzige Unterschied des Spektrums der UV-Alterung ist das Fehlen der Doppelbindungsbande bei 3040 cm^{-1}, das auf einen höheren Anteil an Vernetzungsreaktionen schliessen lässt.

Anmerkungen

[35] Die ungefärbten Naturlatexproben wurden aus einer Latexdispersion der Firma 'Gummiwarenfabrik TEX GmbH' hergestellt (siehe Anhang, Informationen zu Materiallieferanten...).

[36] Unter Einfluss von Strahlung von der gleichen Zusammensetzung wie das Sonnenspektrum, jedoch mit einem höheren Anteil an UV-Strahlen.

[37] Zu danken ist hier Herrn Thomas Becker vom Schweizerischen Institut für Kunstwissenschaft und Herrn Dr. Stefan Wülfert von der HFG in Bern.

[38] Gerät zur Lichtalterung 'Xenotest', 150 S, Heraeus Kulzer.

[39] Nähere Angaben zum 'Blue Wool Standard' bei [Roth/Kormann/Schweppe 1992], [Thomson 1986] und [Feller 1975].

[40] Vergleichbar der Rissorientierung an 'gestressten' Objekten, siehe hierzu auch [Loadman 1993].

[41] Gedankt sei an dieser Stelle Jochen Winkler, der die Anlage gebaut und uns zur Verfügung gestellt hat.

© 1998 A. Buder und M. Langer

4. Überlegungen zu Konservierung und Restaurierung

Durch die verschiedenen degradationsbedingten Veränderungen an Latexobjekten ist generell eine Herangehensweise notwendig, die neben der Künstlerintention, mehrere Aspekte parallel berücksichtigt. Zu den konservatorischen, bzw. präventiven Überlegungen zählen neben der Aufbewahrung, also Lagerung, Transport und 'handling' (Installation) auch die Festigungsmassnahmen.
An einem Objekt tauchen spröde Bereiche zunächst verstärkt in den Randzonen auf, was zum Teil mit der intensiveren mechanischen Belastung dieser Bereiche, aber auch mit den, gegenüber intakten Flächen, stärkeren oxidativen Abbauprozessen zusammenhängt. Hierdurch kommt es häufig erst zu kleineren Absplitterungen und bei fortschreitender mechanischer Belastung zu weiteren Materialverlust und Fehlstellen. Bei spröde gewordenen Objekten mit mä-

Abb. 26
Detail, *'Testpiece for* Contingent', 1969
Latex über Baumwollgewebe
365,8 x 111,8 cm [Barrette S. 224]
© Hesse Estate New York

ssig bis fortgeschrittener Craquelébildung und gegebenenfalls beginnenden Materialverlust durch Absplittern, ist eine Festigung entsprechend wichtig[42]. Da spröde gewordenes Latex nicht dauerhaft wieder in einen flexibleren Zustand, etwa durch den Abbau alterungsbedingter Vernetzungsbrücken, zurückversetzt werden kann[43], sind zusätzliche Massnahmen zur Minimierung der mechanischen Belastungen notwendig.
Die Anforderungen an ein eventuelles Festigungsmittel lassen sich wie folgt definieren:

- physikalisch vergleichbare Eigenschaften gegenüber dem Originalmaterial

Das einzubringende Material, unabhängig ob zur Festigung oder als Ergänzungsmaterial in Fehlstellen, muss eine dem Originallatex entsprechende Flexibilität und gegebenenfalls Elastizität aufweisen. Eventuelle Lageänderungen eines Objektes (Transport/Installation), besonders bei grossformatigen Arbeiten, dürfen nicht durch ein unflexibleres Material behindert werden, was letztendlich Verbindungsstellen überdurchschnittlich belasten und zu ästhetischen

© 1995 A. Buder und M. Langer

Veränderungen bezüglich der 'optischen Weichheit' von Latexobjekten führen kann.

▪ variable Viskosität – Verarbeitungsmöglichkeiten

Dieser, für die Verarbeitung eines Materials, relevante Aspekt soll es ermöglichen, den verschiedenen Aufgabengebieten, also entweder Festigung oder Ergänzung, gerecht zu werden. Da beide Massnahmen häufig an ein und demselben Objekt anzuwenden sind, scheint es erstrebenswert nicht mit unterschiedlichen Materialien, sondern vielmehr mit variierenden Viskositäten zu Arbeiten, also niedrigviskos eingestellten Material für die flächige Festigung und hochviskoses Material für Ergänzungen.
Bei der Verarbeitung, genauer dem Auf- oder Einbringen eines Festigungsmittels, ist der Zustand des Originalmaterials entscheidend. Handelt es sich um Fehlstellen oder Risse in ansonsten stabilem Umfeld, erscheint ein Applizieren mit dem Pinsel oder, je nach Viskosität, auch mit einem Modelliereisen denkbar, während bei sprödem, splitterndem Material eine solche mechanische Belastung nicht möglich ist. Hier muss ein festigendes, stabilisierendes Material möglichst schonend ein- bzw. aufgebracht werden. Sehr problematisch sind hier die entstehenden Haftungsprobleme durch die oxidierte Oberfläche.

▪ Verwendung von Bindemitteln auf wässriger Basis

Aufgrund der komplexen, keineswegs vollständig erforschten, chemischen Alterungsvorgänge, wäre die Verwendung anderer als wässriger Lösemittel ein Risiko, unabhängig des Lösungsbereiches von Polyisopren (siehe hierzu Facharbeit Konservatorische Verfahren, Seite 49), sollte wässrigen Bindemitteln stets der Vorrang gegeben werden.

▪ definierte Alterungs- und Farbstabilität

Durch die Irreversibilität der meisten Massnahmen, ist das Wissen um die Alterungseigenschaften eines Festigungsmittel von besonderer Bedeutung. Da massiv versprödete Latexobjekte einen Grossteil des alterungsbedingten Verbräunungprozesses hinter sich haben (vergleiche Kapitel 3.), ist neben dem Brechungsindex, die Lichtechtheit eines Bindemittels und bei eventuellen Kittungen, bzw. Ergänzungen die Farbstabilität, also die Lichtechtheit der zugeführten Farbstoffe, sehr wichtig.
Unsere Alterungstests mit eingefärbten Proben haben gezeigt, dass neben Pigmenten, auch Gouache und Acrylfarben in Frage kommen.

▪ keine oxidations- bzw. alterungsfördernden Auswirkungen

Diesbezüglich ist besonders die katalytische Wirkung von Metallen zu berücksichtigen, die bei Einfärbungen etwa mit Farbmitteln von Bedeutung sind.

© 1998 A. Suder und M. Langer

Eventuell zu fixierende, oder eingerissene originale Trägermaterialien sollten deshalb mit Kunststoff- oder Edelmetallmaterialien stabilisiert werden.

4.1. Oberflächenverschmutzungen an Latexobjekten

Verschmutzungen, wie zum Beispiel loser Staub stellen immer ein Problem dar und das nicht nur bei Kunstobjekten, jedoch hier ist eine viel sensiblere Herangehensweise gefragt
Das Problem ist, dass man diesen Faktor kaum abstellen kann, es sei denn man könnte jedes Objekt völlig staubgeschützt lagern, was vielleicht noch zu bewerkstelligen wäre, aber eine Installation oder Präsentation in staubdichten Räumen - eine Utopie.
Jede Reinigungsmassnahme muss die bestehenden Oberflächeneffekte oder Defekte berücksichtigen, um weitere Schäden zu verhindern.
Problematisch wird es, wenn wir uns die Oberflächen von degradierten Latexobjekten näher betrachten.
Sie können weich und klebrig aber auch spröde und locker sein. Klebrige Bereiche stellen wahrscheinlich das grösste Problem dar, denn die Verschmutzungen sind hier mit der Oberfläche regelrecht 'verschmolzen'.
Spröde oder zerfallene Bereiche müssen in jedem Fall zuvor gefestigt werden um den Verlust an originaler Substanz zu verhindern.
Trotzdem stellt sich die Frage mit welcher Methode gereinigt werden kann und es wird schnell klar, dass es keine, auf Grund der sehr unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften, allgemeingültige Methode geben kann.
Unter den rein mechanischen Möglichkeiten wäre ein Abblasen von lose aufliegendem Staub (natürlich nur bei intakten Oberflächen) oder ein vorsichtiges abwischen möglich. Auch zu den Hilfsmitteln, wie Trockenreinigungsschwämme u.a. müssten Versuche über die Brauchbarkeit entscheiden.
Reinigungsmethoden mit Lösungsmitteln sind sehr problematisch. Zum einen weil viele gängige Lösungsmittel Latex angreifen und sich der Löslichkeitsbereich durch die Oxidation der Oberfläche verändern kann. Aber auch die Retention in tiefer liegende weiche Schichten, die durch die feine Craquelébildung unterstützt wird, ist sehr bedenklich.
Allgemein wären Reinigungsverfahren auf wässriger Basis möglich, doch jeder Zusatz muss auf mögliche Reaktionen mit dem Objekt überprüft werden.
Bei Reinigungsmassnahmen muss ausserdem bedacht werden, dass eventuell aufgebrachte Filme oder Schutzschichten von Antioxidationsmitteln oder ausgewanderte Wachsschichten beseitigt werden könnten und diese Bereiche dann neuerlichen Oxidationen ausgesetzt wären.

4.2. Schutzschichten

Das vollflächige Aufbringen einer 'Schutzschicht' ('coating') auf ein Latexobjekt erscheint verlockend. Diese Schicht könnte als O_2-Sperrschicht fungieren, so-

© 1998 A. Buder und M. Langer

dass die Oxidationsvorgänge am Originalmaterial auf ein Minimum reduziert werden könnten.
In der Literatur reichen die Vorschläge vom mikrokristallinen Wachs bis zu dünnen Überzügen aus Naturlatex. Generell ist die Applikation von Naturlatex wenig sinnvoll, da eine entsprechend schnelle Alterung zu erwarten wäre, verbunden mit der bereits genannten Irreversibilität (siehe Kapitel 2.3). Unabhängig davon sind die Adhäsionskräfte zwischen Original und Applikation stets zu überprüfen, da sich anoxidierte Bruchränder des Originals nicht unbedingt gut mit Ergänzungsmaterialien verbinden[44]. Wenngleich diese Probleme bei einem flächigem Aufbringen einer Schutzschicht ähnlich sind, ergäben sich durch die poröse Struktur einer dermassen gealterten Fläche ausreichend 'Verankerungsmöglichkeiten', auch zu einem eventuell vorhandenem Träger. An eine Schutzschicht sind dieselben Anforderungen zu stellen wie für die Festigungs- und Ergänzungsmaterialien, hinzu kommt aber noch ein weiterer Aspekt. Gealterte Latexarbeiten haben nicht nur eine gewisse Oberflächenpatina, sondern auch, durch die verschiedenen Degradationsprozesse, einen ausgeprägten Oberflächenreliefcharakter. Die Auswirkungen durch das Aufbringen eines Schutzfilms müssen bei jedem Objekt erneut bedacht und erprobt werden.

Erste Versuche mit Alterungsschutzmitteln der FA Bayer[45], die uns auf unsere Anfrage hin zur Verfügung gestellt wurden, machen die Komplexität mehr als deutlich.
Je ein Teststreifen (bzw. die Hälfte) wurden mit einer Emulsion aus Vulkanox® [46] SP (50%ig) in Lipotin® [47] NE (20%ig) + 0,1% Preventol® [48] D7 beschichtet. Ein Streifen wurde anschliessend photooxidiert, einer thermisch oxidiert und ein dritter, bestehend aus NR und Filler #64 (Cementex New York) 1:1, ebenfalls thermisch oxidiert. Während die Auswirkung des Schutzfilms bei der photooxidativen Alterung (Tageslicht) als durchaus positiv beurteilt werden kann, war bei der thermischen Alterung genau das Gegenteil der Fall. Der nichtbe-

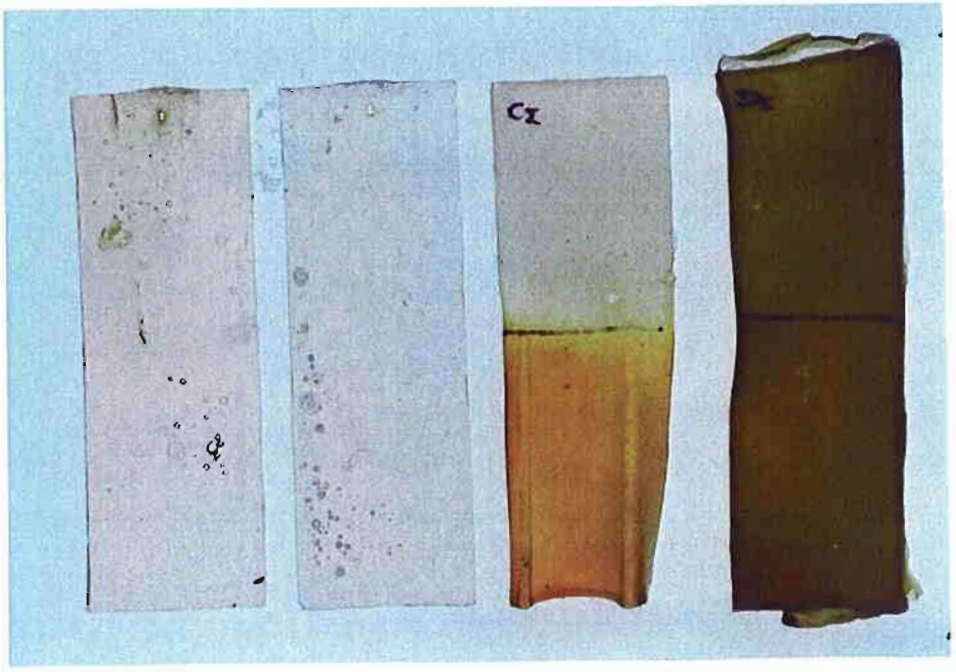


Abb. 27
Teststreifen (von links nach rechts):
Photooxidation (350 Stunden)
· ungefärbter Naturlatex (unbehandelt)
· ungefärbter Naturlatex behandelt mit Vulkanox®
Thermische Oxidation
· ungefärbter Naturlatex (unterer Bereich behandelt mit Vulkanox®)
· Naturlatex mit Filler #64 (unterer Bereich behandelt mit Vulkanox®)

© 1998 A. Buder und M. Langer

handelte Teststreifen zeigt bei der Photooxidation eine beginnende Versprödung der Oberfläche und ein feines Craquelé (vergl. S. 15 Lichtalterung), wohingegen der mit einem Schutzmittel beschichtete nahezu unverändert, geschmeidig und ohne Craquelé ist! Bei der thermischen Alterung hingegen zeigen die unbehandelten Bereiche einen deutlich besseren Zustand, während die Behandelten katastrophale Auswirkungen erkennen lassen.
Um zu verhindern dass eine Schutzschicht reisst, weil sie nicht der Flexibilität eines Objektes gerecht wird, muss ihre dauerhafte Elastizität gewährleistet sein. Wie unsere Tests untermauerten, ist die progressive Oxidation durch verletzte Oberflächenschichten massiv, ein craquelierter Schutzfilm kann somit fatale Folgen haben.

4.3. Lagerung und Transport

Für viele Objekte, unabhängig von deren Grösse, ist die derzeitige Aufbewahrung keinesfalls optimal und dies, obwohl den Lagerkonditionen bei Latexobjekten eine zentrale Rolle zukommt.
Die Bedingungen 'sollten' möglichst kühl (um 10°C), dunkel, sauerstoff- und ozonfrei, staubfrei und von mittlerer Luftfeuchtigkeit (50 bis 55%) sein.
Temperatur, Licht und Luftfeuchtigkeit entsprechen etwa den allgemein üblichen Depotkonditionen in Museen, wobei die Temperatur schon eher schwierig zu realisieren ist. Es ist jedoch allgemein bekannt, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10°C, eine Verdoppelung der Degradationsgeschwindigkeit mit sich bringt. Klarheit herrscht an dieser Stelle sicherlich auch über die Schwierigkeit einer Umsetzung in Privatsammlungen!
Lichtstrahlung, insbesonders der UV-Anteil, sollte von Latexobjekten fern gehalten werden, wobei dies mehr in Verbindung mit O_2 und O_3 wichtig ist, da der UV-Strahlung vorrangig eine katalytische Rolle zukommt. Letztendlich ist aber für die Degradation die Einwirkung von O_2 und O_3 entscheident.
Letzteres kann, abgesehen von einem gewissen natürlichen atmosphärischen Anteil, auch durch Klimaanlagen ('airconditioner') erzeugt werden.

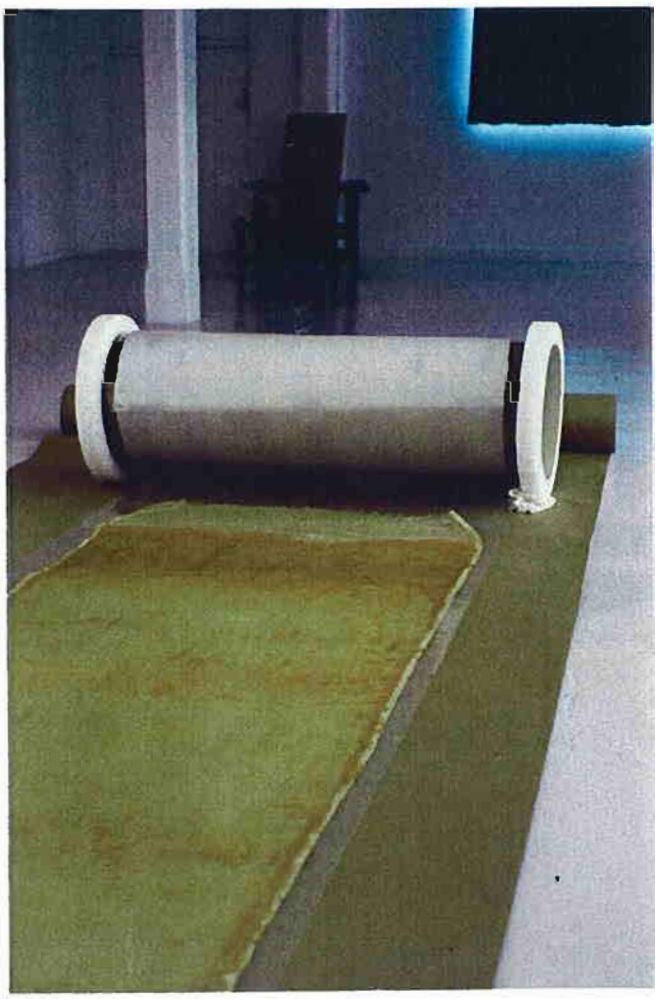


Abb. 28
Eva Hesse, 'Testpiece for Contingent' 1969
Die Arbeit wurde über einen längeren Zeitraum aufgerollt gelagert.
© Hesse Estate New York

Die Aufbewahrung in einem inerten Gas ist mit einer der effektivsten Massnahmen die getroffen werden können. Hierzu wird der Sauerstoff in einer dichten Kammer oder Vitrine, in der ein Objekt lagert, beispielsweise durch Stickstoff ersetzt. Bedacht werden muss hierbei die Notwendigkeit ein Objekt zu bewegen, bzw. ausstellen zu wollen. Ein Gedankenansatz hierzu könnte eine bewegliche Vitrine sein, die es erlaubt, ohne dass man sie deswegen öffnen

© 1998 A. Buder und M. Langer

muss, mitsamt Objekt vom Depot zum Austellungsort bewegt zu werden[49]. Berücksichtigt werden muss dabei die Möglichkeit der Säurebildung (Enstehung von OOH-Gruppen, Hydroperoxiden), die aufgrund autooxidativer chemischer Prozesse, auch unter Sauerstoffausschluss stattfinden kann[50], etwa durch die Applikation von Puffermaterialien oder Absorber.

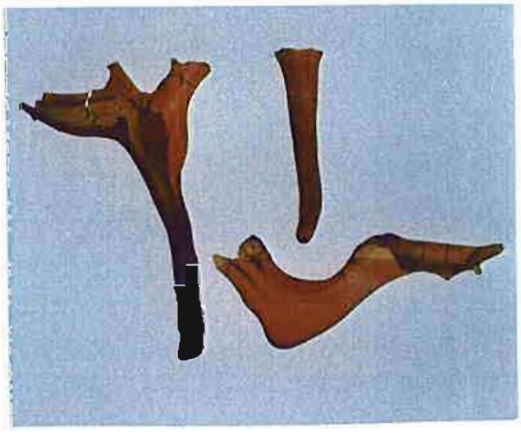
Abb. 29
Eva Hesse, 'Expanded Expansion' 1969, Guggenheim Museum New York
Der etwas unglückliche Versuch das Objekt in der Installationsform zu lagern.
© Hesse Estate New York

Manch fehlerhafte Lagerung hat ihren Teil zum heutigen Zustand eines Objektes beigetragen. Ein wichtiger Bereich der objektgerechten Lagerung ist die gestützte und damit entspannte, stressfreie Aufbewahrung. Selbst kleinere Latexarbeiten müssen gestützt werden und sollten nicht ihr eigenes Gewicht tragen. Hierzu können Positiv- oder Negativformen aus Gips oder vergleichbaren Materialien dienen, auf oder in denen ein Objekt ruhen kann.

Im simulierten Test zeigt ein zuvor, über einen längeren Zeitraum um das dreifache seiner ursprünglichen Grösse gedehnter Probekörper, bei anschliessender thermischer Alterung eine vielfach schnellere Dedradation. Der Probekörper verbräunt nach anfänglichen Verzögerungen rapide und büsst seine Form vollständig ein.

Die Schwierigkeit Objekte so zu lagern, dass es gleichzeitig ihrer Form und Grösse, sowie den alterungsspezifischen Prozessen, etwa dem Verhärten oder Verspröden gerecht wird, ist gross. Betrachtet man sich die Verpackung der Hesse Arbeit 'Testpiece for Contingent' unter den bisher angesprochenen Gesichtspunkten wird die Problematik deutlich. Die Arbeit ist knapp 366 cm lang und 112 cm breit. Sie wurde über einen langen Zeitraum hinweg gerollt gelagert. Wenngleich dabei eine Bahn PE-Folie mit gerollt wurde um die Arbeit zu entlasten, tauchen trotzdem abweichende Belastungspunkte auf, so ist etwa der Druck im oberen Bereich nicht vergleichbar den Zugkräften an den Seiten und unten. Da sich diese Arbeit in vergleichsweise excellenten Zustand befindet und eine Versprödung noch nicht festzustellen ist, hat diese gerollte Art der Lagerung noch keine Auswirkung gezeigt, aber vorstellbar wäre dies durchaus. Inzwischen gehört die beschriebene Art der Lagerung der Vergangenheit an und die sich nun in der National Gallery in Washington befindliche Arbeit wird mit grosser Wahrscheinlichkeit so gelagert wie sie auch instal-

Abb. 30
Der gestresste Probekörper nach der thermischen Alterung.



© 1998 A. Buder und M. Langer

liert wird – hängend.[51] Bei der Installation von Latexobjekten sind vergleichbare Aspekte wie bei der Lagerung zu berücksichtigen. Wünschenswert wären Konstruktionen, die es erlauben eine Arbeit aus seiner Objektkiste zu nehmen, ohne es den dabei sonst üblichen mechanischen Belastungen aussetzen zu müssen, man denke an eine Grössenordnung von etwa 4 Metern, wie sie manch Objekt aufweist. Hierzu könnten Stützkonstruktionen ersonnen werden, auf denen eine Arbeit in der Kiste, sowie beim Herausnehmen ruht und auf denen sie in die jeweiligen Ausstellungsräume transportiert werden könnte. Dort schliesslich sollten sie mit den 'unsichtbare Stützen' auch installiert werden. 'Unsichtbare Stützen' stellen generell einen wichtigen Faktor bei Transport und Installation dar. Sie sollen gerade bei Ausstellungsphasen das Objekt entlasten und das 'handling' erleichtern.

4.4. Zusammenfassung

Eine umfassende Lösung der konservatorischen und restauratorischen Probleme bei Latexobjekten ist noch lange nicht in Sicht. Einerseits wird dies, durch das Auftreten von sehr unterschiedlichen Schadensphänomenen an ein und demselben Objekt erschwert und zum anderen ist der Forschungsstand zu diesem Problem noch in den Anfängen, da die Industrie andere Interessenfelder abdeckt.
Konkrete Massnahmen beschränken sich vielfach auf präventive Vorgehensweisen, jedoch ist häufig nicht einmal das gewährleistet, wie uns Beispiele bei Museen und Sammlern bestätigten. An dieser Stelle soll aber keine Schuldzuweisung erfolgen oder Fahrlässigkeit vorgeworfen werden, es ist vielmehr einfache Unwissenheit.
Die verschiedenen, von uns gemachten Beobachtungen und Versuchsreihen haben, so glauben wir, eine Basis für das Verständnis der komplexen Degradationsmechanismen an Kunstwerken aus Latex geschaffen. Zahlreiche Beobachtungen an Objekten haben die an Probekörpern gesammelten Erkenntnisse bestätigt, wodurch ein abgerundetes Bild entstanden ist. Die verschiedenen Schadensbilder können jetzt kategorisiert und beurteilt werden.
Die zukünftige Arbeit muss jetzt über Brauchbarkeit der in Frage kommenden Festigungs- bzw. Ergänzungsmaterialien entscheiden, doch primäre Aufgabe sollte die Durchsetzung von optimalen Lager- und Präsentationsbedingungen sein, damit überhaupt eine Chance für eine Restaurierung besteht.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Anmerkungen

[42] Die an Dummies durchgeführten Alterungstests haben deutlich werden lassen, wie massiv die Oxidationsabläufe in craquellierten Bereichen zunehmen (vergl. auch Kapitel 3).

[43] Zahlreiche Gespräche mit Naturwissenschaftlern, sowie die auszugsweise Durchsicht der relevanten Fachliteratur, lassen in absehbarer Zukunft keine entscheidende Entwicklung zur 'Verjüngung' degradierter Latex- bzw. Kautschukprodukte erwarten. Vergangene und laufende Bemühungen konzentrieren sich auf die Optimierung der Ausgangsmaterialien und nicht auf gealterte Produkte.

[44] Ein am Dummy durchgeführter Versuch macht zumindestens für Kittungen diese Problematik deutlich, hier sind weiterführende Versuche notwendig.

[45] Bayer AG-Geschäftsbereich Kautschuk (Forschung und Entwicklung), D-51368 Leverkusen.

[46] Vulkanox ist ein eingetragenes Warenzeichen der FA Bayer International SA.

[47] Lipolin ist ein eingetragenes Warenzeichen der FA Lucas Meyer GmbH & Co.

[48] Preventol ist ein eingetragenes Warenzeichen der FA Bayer International SA.

[49] Intensiv beschäftigen sich zur Zeit ein Team aus mehreren Restauratoren und ein Naturwissenschaftler an der National Gallery in Washington D.C. mit diesem Problem.

[50] Briefwechsel mit John Loadman 1998.

[51] Jedoch müsste eine Methode gefunden werden, welche die installationsbedingten Auflageflächen möglichst entlastet. Wir schlagen deshalb vor, die Arbeit liegend zu lagern und mit Zwischenlagen in ihrer Installationsform zu stabilisieren und zu entlasten.

© 1998 A. Buder und M. Langer

Gesamtliteraturverzeichnis

AdR-Seminar 1995 — AdR-Seminar, 'Polymere Werkstoffe, Problematisch in der Restaurierung', AdR-Geschäftstelle, Fürstenbergstrasse 7, 79199 Kirchzarten-Zarten, 1995

ATR-Workshop 1996 — 'Informationsmappe zum ATR-Worshop', L.O.T.-Oriel GmbH, Bereich Optische Filter und Analytikzubehör, Berlin 1996

Akasaka 1997 — H. Akasaka, 'Wolfgang Stiller 94-97', © Röntgen-Kunstraum, Katsuya IKEUCHI galerie AG, Tokyo 1997

Allen/Edge 1992 — N.S. Allen/M. Edge, 'Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation', Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York 1992

Allington 1988 — C. Allington, 'The Treatment of Social History Objects made of Natural Rubber', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988

Althöfer 1977 — H. Althöfer, 'Restaurierung moderner Kunst', Publikation des Düsseldorfer Symposions, Restaurierungszentrum der Landeshauptstadt Düsseldorf-Schenkung Henkel 1977

Banik/Krist 1984 — G. Banik/G. Krist, 'Lösungsmittel in der Restaurierung', Verlag 'Der Apfel', Wien 1984

Barrette 1989 — B. Barrette, 'Eva Hesse, Sculpture', Catalogue Raisonné by Bill Barette, © Timken Publishers, INC., New York 1989

Bayer AG — Internet web site der Bayer AG-Geschäftsbereich Kautschuk, http:// www.bayer.com/rubber/deutsch/hist/his.htm

Bäschlin 1994 — N. Bäschlin, 'Fluoreszenzmikroskopie-Möglichkeiten und Grenzen dieser Untersuchungsmethode bei der Auswertung von Schichtenquerschliffen', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 8/1994, Wernersche Verlagsgesellschaft mbH, Worms 1994

Biederbick 1977 — K. Biederbick, 'Kunststoffe', Kamprath-Reihe 'Technik, kurz und bündig', 4. Auflage 1977, © by Vogel-Verlag, Würzburg 1977

Blank 1988 — S.D. Blank, 'Rubber in Museums-A Conservation Problem', AICCM Bulletin, Volume 14, December 1988

Braun 1986 — D. Braun, 'Erkennen von Kunststoffen, Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln', Carl Hanser Verlag München, Wien, 2. Auflage 1986

Brockhaus AG — 'Meyers grosses Taschenlexikon', © Bibliographisches Institut & F. B. Brockhaus AG, Mannheim 1992

Buder/Wülfert 1997 — A. Buder/S. Wülfert, 'Herstellung und Auswertung von Dünnschliffen im Rahmen kunsttechnologischer Untersuchungen', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 11/1997, Wernersche Verlagsgesellschaft mbH, Worms 1997

Buder/Langer 1998 — A. Buder/M. Langer, Latex in der Kunst des XX. Jahrhunderts', Facharbeiten zur Diplomprüfung im Studiengang Restaurierung an der FH Hildesheim/Holzminden, SS 1998 (unveröffentlicht)

Campbell/White — D. Campbell/J.R. White, 'Polymer Characterization', Chapman & Hall, London

Christen 1972 — H.R. Christen, 'Einführung in die Chemie', Verlag Diesterweg/Salle, Frankfurt a. M. 1972

Cooper 1992 — H.A. Cooper, 'Eva Hesse: A Retrospective', Exhibition and catalogue organized by Helen A. Cooper, Yale University Art Gallery, New Haven 1992

Dolezel 1978 — B. Dolezel, 'Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi', Carl Hanser Verlag, München 1978

dtv-Brockhaus — © 1982, 1986 F.A. Brockhaus GmbH, Mannheim und Deutscher Taschenbuchverlag GmbH & Co. KG, München

Ellermeyer 1997 — J. Ellermeyer, 'Vom Kautschuk zum Gummi', Museum der Arbeit, Katalog S. 93-112, Christians Verlag Hamburg 1997

Falk/Brill/Stork 1990	D.S. Falk/D.R. Brill/D.G. Stork, 'Ein Blick ins Licht', Birkhäuser Verlag, Basel und Springer Verlag, Berlin 1990
Franke 1994	G. Franke, 'Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen', Band 3:Spezieller Pflanzenbau-Genussmittel liefernde Pflanzen; Kautschuk liefernde Pflanzen; Gummi liefernde Pflanzen;..., Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart 1994
Franzke 1939	L. Franzke, 'Vom Kautschuk zum Buna', Wilhelm Limpert Verlag, Berlin 1939
Gamboni 1998	D. Gamboni, 'Zerstörte Kunst', DuMont Buchverlag, Köln 1998
Geiser/Biermann/ Nyffenegger 1993	C. Geiser/U. Biermann/B. Nyffenegger, 'Heidi Bucher-Häutungen', © Galerie 'imWeissen Haus', Winterthur 1993
Gleeson/ Loadman 1996	J.D. Gleeson/J. Loadman, 'An Investigation into the Yellowing of Supposedly Non-Staining Antioxidants', ACS Polymer Chemistry Division Meeting, Orlando, Florida, August 1996, Publication 1570, Malaysian Rubber Producer's Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom
Gnauck/Fründt 1991	B. Gnauck/P. Fründt, 'Einstieg in die Kunststoffchemie', 3. Auflage © Carl Hanser Verlag München, Wien 1991
Gohr/Gachnang 1989	S. Gohr/J. Gachnang, 'Bilderstreit, Wiederspruch, Einheit und Fragment in der Kunst seit 1960', Ausstellungskatalog 1989, Museum Ludwig Köln, Dumont Buchverlag Köln 1989
Grattan 1987	D.W. Grattan, 'Rubber Deterioration: Can Antioxidants help save Artifacts', IIC Newsletter, June 1987
Halim Hamid/Amin/ Maadhah	S. Halim Hamid/M.B. Amin/A.G. Maadhah, 'Handbook of Polymer Degradation', Research Institute King Fahd University of Petroleum & Minerals Dharan, Saudi Arabia, Marcel Dekker, Inc.
Heinisch 1992	K.F. Heinisch, 'Kautschuk- und Elastomer-Wörterbuch', Giesel-Verlag für Publizität GmbH, Isernhagen 1992
Heinisch 1977	K.F. Heinisch, 'Kautschuk Lexikon', A.W. Gentner Verlag Stuttgart 1977
Hesse 1979	'Eva Hesse 1936-1970: Skulpturen und Zeichnungen', Ausstellung der Kestner Gesellschaft Hannover, Katalog 4/1979
Hesse 1979	'1936-1970 Eva Hesse: Sculpture', Ausstellungskatalog © Whitechapel Art Gallery, London 1979
Hesse 1994	'Eva Hesse-Drawing in Space, Bilder und Reliefs', Ausstellungskatalog, Ulmer Museum 1994
Hofmann	W. Hofmann, 'Vulcanisation and Vulcanizing agents', MacLaren and Sons Ltd., London, Palmeton Publishers Co., New York
Horie 1987	C.V. Horie, 'Materials for Conservation', Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford 1987
Hornsby 1974	A.S. Hornsby, 'Oxford Advanced Learners Dictionary of Current English', © Oxford University Press 1974
Jacobs 1992	A.N. Jacobs, 'Horror Vacui-Amor Vacui: 'A Really Big Nothing', bei Eva Hesse', Wissenschaftliche Hausarbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines Magister Artium der Universität Hamburg 1992
Jentzsch 1994	J. Jentzsch, 'Gummi-elastische Materialien aus Natur- und Synthesekautschuk', Restauro, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, S. 314-319, Verlag Georg D.W. Callwey, München 1994
Johnson 1982	E.H. Johnson, 'American Artists on Art-from 1940 to 1980', Harper & Row, Publishers, Inc., New York 1982
Kaminitz 1988	M. Kaminitz, 'Amazonian Ethnographic Rubber Artefacts', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988

Kestner-Gesellschaft Hannover 1982	'New York Now', Kestner Gesellschaft Hannover, Ausstellungskatalog 1982
Kircher 1982	K. Kircher, 'Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung', Carl Hanser Verlag, München, Wien 1982
Kittel 1971	H. Kittel, 'Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen', Band I, Teil 1 Grundlagen-Bindemittel, Verlag W.A. Colomb 1971, S. 247ff
Langer 1996	M. Langer, 'Die New Yorker Kunstszene zwischen 1940 und den 70er Jahren-Künstlerische Tendenzen, Materialien und Aspekte zu deren Erhaltung, verdeutlicht anhand der Kunst von Eva Hesse', Kunstgeschichte Facharbeit, FH Hildesheim/Holzminden, Studiengang Restaurierung, SS 96 (unveröffentlicht)
Langer 1996/97	M. Langer, 'Ein Relief der deutsch-amerikanischen Künstlerin Eva Hesse', Untersuchungen zu technischen Aufbau und Schadensphänomene, sowie konservatorische Überlegungen, Diplomvorprüfung, FH Hildesheim/ Holzminden, Studiengang Restaurierung, SS 96 (unveröffentlicht)
Lefaux 1966	R. Lefaux, 'Chemie und Toxikologie der Kunststoffe', Krausskopf Verlag Mainz 1966
Leinz 1987	G. Leinz, 'Die Malerei des 20. Jahrhunderts', Karl Müller Verlag 1987
Lengerke 1986 (?)	C.v.Lengerke, 'Museum der Malerei-Malerei heute, von Pollock bis Warhol', © Schuler Verlag, Herrsching 1986 (?)
Lippard 1976	L. Lippard, 'Eva Hesse', First Da Capo Press Edition 1992, New York, Originally published: New York University Press 1976
Livingstone 1992	M. Livingstone, 'Pop Art', Mit Beiträgen von D. Cameron, C W. Glenn, T. Kellein, M. Livingstone, S. Maharaj, A. Pacquement, E. Weiss, Prestel Verlag München 1992
Loadman	J. Loadman, 'The Exploitation of Natural Rubber', Publication 1531, Malaysian Rubber Producer´s Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom (English version of chapter from 'Gummi-die elastische Faszination', Ulrich Giersch and Ulrich Kubisch, Berlin: Nicolai 1995)
Loadman	J. Loadman, 'Rubber: Its History, Composition and Prospects for Conservation', Malaysian Rubber Producers Research Association, Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, United Kingdom, in 'Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials', CCI Ottawa, Canada 1993
Lucie-Smith/Hunter/ Vogt 1985	E. Lucie-Smith/S. Hunter/A.M. Vogt, 'Kunst der Gegenwart, 1940-1980', Propyläen Kunstgeschichte, Propyläen Verlag 1985
Madge 1962	E.W. Madge, "Latex Foam Rubber', MacLaren & Sons LTD, Interscience Publishers, London 1962
Maltby 1988	S.L. Maltby, 'Rubber, the Problem that becomes a Solution', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988
Matteini/Moles 1990	M. Matteini/A. Moles, 'Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung', Verlag Georg D.W. Callwey GmbH & Co., München 1990
McCord/Daniels 1988	M. McCord/V. Daniels, 'The Deterioration & Preservation of Rubber in Museums: a Literature Review and Survey of the British Museum's Collections', Preprint of Contributions to the Modern Organic Materials Meeting, Published by SSCR, 136 Queensferry Road, Edinburgh 1988
McCrone/McCrone/ Delly 1987	W.C. McCrone/L.B. McCrone/J.G. Delly, 'Polarized Light Microscopy', McCrone Research Institute Chicago 1987
Moncrieff/Weaver 1992	A. Moncrieff/G. Weaver, 'Cleaning', Science for Conservators, Volume 2, The Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission, London 1992
Mortimer 1987	C.E. Mortimer, 'Chemie-Das Basiswissen der Chemie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987

© 1998 A. Buder und M. Langer

Museum Wiesbaden 1993 — 'Kunst+Design-Donald Judd, Preisträger der Stankowski-Stiftung 1993', Katalog, Stankowski-Stiftung/Museum Wiesbaden 1993

Nagdi 1981 — Dr.phil.K. Nagdi, 'Gummi-Werkstoffe, Ein Ratgeber für Anwender'. Vogel Verlag, Würzburg 1981

Newey/Boff/Daniels/Pascoe/Tennant 1992 — C. Newey/R. Boff/V. Daniels/M. Pascoe/N. Tennant, 'Adhesives and Coatings', Science for Conservators, Volume 3, The Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission, London 1992

Nicholson — J.W. Nicholson, 'The Chemestry of Polymers', The Royal Society of Chemistry, Turpin Distribution Services Limited, Blackhorse Road, Letchworth, UK

Nierhoff 1995 — W. Nierhoff, 'Wolfgang Stiller', in 'Ursula-Blickle Kunstpreis 95', © Ursula-Blickle-Stiftung und Autoren

Ostromow 1981 — H. Ostromow, 'Analyse von Kautschuken und Elastomeren', Springer Verlag 1981

Pasch/Disselhoff 1994 — H. Pasch/R. Disselhoff, 'FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen an Gummioberflächen', in KGK, Kautschuk-Gummi-Kunststoffe, 47. Jahrgang, Nr. 2/94, S. 90ff

Phoenix AG — Internet web site der Phoenix AG, http://www.phoenix-ag.com

Randby/Rabek 1992 — B. Ranby/J.F. Rabek, 'Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Principles and Applications', UMI-Out of Print Books on Demand, 1992

Richter 1990 — H. Richter, 'Geschichte der Malerei im 20. Jahrhundert, Stile und Künstler', 8. ergänzte Auflage 1990, DuMont Verlag Köln 1990

Rinne/Berek 1973 — F. Rinne/M. Berek, 'Anleitung zur allgemeinen und Polarisations-Mikroskopie der Festkörper im Durchlicht', E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1973

Rotzler 1977 — W. Rotzler, 'Perlmutterhaut', Ausstellungskatalog der © Galerie 'Maeght', Zürich 1977

Scheidemann 1996 — C.M. Scheidemann, 'Paul Thek, "Fishman", 1968', in Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jahrgang 10/1996, Heft 2, S. 286ff

Schramm/Hering 1995 — H.-P. Schramm/B. Hering, 'Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung', Bücherei des Restaurators, Band 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1995

Schröter/Lautenschläger/Bibrack 1992 — Dr.paed.habil.Karl-Heinz Lautenschläger, W. Schröter, Ing.H. Bibrack, 'Chemie-Fakten und Gesetze', Fachbuchverlag GmbH Leipzig 1992

Spector 1992/93 — N. Spector, 'Eva Hesse', Galeries Magazine, Dec. 92/Jan. 93, Cover Story, S. 62ff, 1992/93

Stevens/Stevens 1933 — H.P. Stevens/W.H. Stevens, 'Rubber Latex', issued by The Rubber Growers Association, INC, London 1933

Vogel/Gross 1989 — L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/1 Ozonreaktionen an ungesättigten Polymeren, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 42. Jahrgang, Heft 8/89, S. 659-662, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1989

Vogel/Gross 1990 — L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/2 Ozonreaktionen an Polybutadien und Polychloropren mit reaktiven Zusätzen, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 43. Jahrgang, Heft 12/90, S. 1055-1059, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1990

Vogel/Gross 1992 — L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 1/3 Ozonreaktion an Polyisopren (IR) mit reaktiven Zusätzen, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 44. Jahrgang, Heft 6/91, S. 509-513, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1991

Vogel/Gross 1992 L. Vogel/D. Gross, 'FTIR-Untersuchungen von Gasreaktionen an Polymeroberflächen', Teil 2 Reaktionen von Luftsauerstoff mit Naturkautschuk, in Kautschuk + Gummi, Kunststoffe, 45. Jahrgang, Heft 8/92, S. 609-613, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1992

Vollhardt 1990 K.P.C. Vollhardt, 'Organische Chemie', VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990

Waldman 1993 D. Waldman, 'Collage und Objektkunst vom Kubismus bis heute', DuMont Verlag, Köln 1993

Wagner 1996 A.M. Wagner, 'Three Artists (Three Woman), Modernism and the Art of Hesse, Krasner and O'Keeffe', University of California Press Berbeley, Los Angeles, London 1996

Wildermuth 1983 B. Wildermuth, 'Hauträume', Ausstellungskatalog des Kunstmuseums Winterthur, Waser Druck AG, Buchs ZH 1983

Wolf-Czapek 1920 K.W. Wolf-Czapek, 'Der Kautschuk', Seine Gewinnung und Verarbeitung, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1920

Wolters 1994 J. Wolters, 'Der Gold- und Silberschmied', Band 1, Werkstoffe und Materialien, © by Rühle-Diebener-Verlag GmbH & Co. KG, 1984

Wülfert 1994 S. Wülfert, 'Methodische Aspekte bei der Untersuchung von Kulturgut', Unterlagen zum gleichnamigen Blockkurs an der Fachklasse für Konservierung und Restaurierung HFG Bern vom 17.02.1994, Fachklasse für Konservierung und Restaurierung, CH-3004 Bern, 1994

Ziesche 1995 A. Ziesche, 'Das Schwere und das Leichte, Künstlerinnen des 20. Jahrhunderts, Skulpturen-Objekte-Installationen', DuMont Verlag, Köln 1995

© 1998 A.Buder und M. Langer

5. Anhang

5.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 (Seite 4) Robert Miller Gallery, New York, Credit Landshof
Abb. 2 (Seite 6) [Barette 1989], S. 157
Abb. 3 (Seite 7) [Barette 1989], S. 163
Abb. 5 (Seite 10) [Barette 1989], S. 187

Alle anderen Abbildungen von den Verfassern.

5.2. Informationen zu Materiallieferanten, verarbeitende Firmen, Institute, Verbände, Zeitschriften u.a. (Auswahl)

Materiallieferanten

Weber und Scheer
D-Hamburg
Tel.: 040/309020

Bayer AG
Geschäftsbereich Kautschuk
D-51368 Leverkusen
Tel.: 0214/3071582
internet: http://www.bayer.com/rubber

Cementex Latex Corp.
121 Varick Street
New York, N.Y. 10013

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e.V.
Zeppelinallee 69
D-60487 Frankfurt/Main
Tel.: 069/7936-153
e-mail: rubber.dkg@t-online.de

verarbeitende Firmen

Huber + Suhner
CH-8330 Pfäffikon ZH
Tel.: +41/(0)1-9522599

Phoenix AG
Pstfach 901140
D-21079 Hamburg
internet: http://www.phoenix-ag.com

Clouth Gummiwerke AG
Pstfach 600229
D-50682 Köln

Continental AG
Postfach 410
D-52005 Aachen

Lehmann + Voss + Co.
Alsterufer 19
D-20311 Hamburg
Tel.: 040/44197-1

Gummiwarenfabrik TEX GmbH
Ziegelbrennerstrasse 19
D-31157 Sarstedt
Tel.: 05066/7583

Institute

Deutsches Institut für
Kautschuktechnologie E.V.
Eupener Strasse 33
D-30519 Hannover
Tel.: 0511/842010

Universität Paderborn
FB Kunststofftechnik
Pohlweg 55
D-33098 Paderborn

Europa-Fachschule Fresenius
Limburger Strasse 2
D-65510 Idstein
Tel.: 06126/9352-0

Tun Abdul Razak Research Centre
Brickendonbury
Hertford SG 13 8NL
United Kingdom
e-mail: 100445.3673@compuserve.com

© 1998 A Buder und M. Langer

Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
Tel.: 030/81040

Verbände

Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie (WdK)
Postfach 901060
D-60543 Frankfurt/Main
Tel.: 069/7936130

Zeitschriften

KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe
Internationale Fachzeitschrift für polymere Werkstoffe
Organ der Deutschen Kautschuk Gesellschaft e.V.
http://www.huelhig.de/zeitschr./kgk/kgk.html