

DBU-Förderprojekt Az. 31540/01

Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alkylhydrophobierungen auf Silikonbasis

Genehmigung 8.9.2014, Laufzeit: 18 Monate, September 2014 bis
Dezember 2016 (einschließlich kostenneutraler Verlängerung)

Teil 1: Abschlussbericht (Version 2)

der Hochschule für Technik Stuttgart

erarbeitet von

Prof. Dr. Gabriele Grassegger-Schön, Dipl.-Chem. Ute Dettmann,
Dipl.-Min. Norbert Hommrichhausen mit Unterstützung aller
Projektmitglieder

Stuttgart, 6.4.2017

Inhalt

1. Kurzfassung	3
2. Einleitung	3
3. Projektbeschreibung.....	4
3.1 Aufgaben der Projektbeteiligten.....	4
3.2 Objektauswahl und Kurzergebnisse zum Bauwerk	6
4. Nachweis von Hydrophobierung.....	10
4.1 Die chemische Struktur von Hydrophobierungsmitteln.....	11
4.2 Chemische Charakterisierung der heutigen Hydrophobierungsmittel.....	12
4.3 Charakterisierung von frischen, ausgehärtetem Hydrophobierungsmittel auf Sandstein	18
4.4 Nachweis von Alhydrophobierungen.....	24
4.4.1 Substratuntersuchungen an den alhydrophobierten Bauwerksteinen	24
4.4.2 Nachweis einer hydrophoben Wirkung auf Proben von Bauwerksoberflächen	28
4.4.3 Nachweis von alten Hydrophobierungsmitteln.....	30
5. Chemische Entfernung eines Teils der Hydrophobie (2. Hydrophobietyp)	34
6. UV-Bestrahlungsversuche.....	38
6.1 Strahlenphysikalischer Effekt an Polymeren	38
6.2 Versuchsaufbau Bestrahlungsexperimente.....	39
6.3 Ergebnisse	43
7. Diskussion der Ergebnisse	48
8. Öffentlichkeitsarbeit.....	49
9. Fazit	49
10. Interne Berichte	50
11. Literaturverzeichnis	52
12. Übersicht Anhänge.....	60

1. Kurzfassung

Es wurden an vier Bauwerken Proben von dokumentierten Althydrophobien, die ca. 30 Jahre alt waren, bei Sanierungen entnommen, an uns übergeben und im Labor mit mehreren Methoden die Art, der Zustand und die heutige Zusammensetzung der Althydrophobien untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Althydrophobierungen, die damaligen Produkte und die Überlagerung mit Umweltbelastungen bzw. die Abbaureaktionen mit der Umwelt weitaus komplexer waren als erwartet. Hierzu wurden viele chemische bis physikalische Ergebnisse erzielt.

Es wurde eine Recherche zu Bestrahlungsmöglichkeiten durch UV-Geräte von Herstellern, den diversen Spektren der UV-Strahler, mögliche Auswirkungen auf Polymere und Substrate durchgeführt und mehrere erste Bestrahlungsversuche mit Testparametern durchgeführt. Danach erfolgte eine erste Charakterisierung der Effekte vor und nach der Bestrahlung, mit Schwerpunkt chemische Identifizierung. Zusammenfassend lässt sich ein Polymerabbau nachweisen, aber die optimale Geräteauswahl und die technischen Rahmenbedingungen, Verfahrensweisen müssen noch abgeklärt werden.

2. Einleitung

Der Anlass und die Zielsetzung des Projekts waren, dass keine Methode zum Abbau und der Überbrückung unter sichtbarlassen der Mauerwerksstruktur existierten und somit, wenn vorhandenen Althydrophobien mit Wasserabweisung vorlagen, die Fassadenoberflächen entweder auszutauschen (abschlagen, neue Steine vorblenden), oder – der Not gehorchend – die Flächen erneut nachhydrophobiert wurden. Es sollten die silikonbedingten Althydrophobien an Hand ihrer Abbauprodukte charakterisiert und darauf aufbauend erstmalig eine Abbaumethode entwickelt werden.

Arbeitshypothese und Praxisbeobachtungen (zusammen mit A. Kieferle, Fa. AeDis):

Hydrophobierte Flächen werden nicht wie erwartet einigermaßen gleichmäßig abgebaut, vielmehr bilden sich inselförmige Flächen mit Resthydrophobie. Die nicht mehr hydrophoben Flächen erlauben dann ein Eindringen von Niederschlagswasser, der sich hinter den resthydrophoben Flächen staut. Es kommt in diesen Bereichen zu verstärkten Schäden, z.B. Zerfall und Schalenbildung und Anreicherung von Schadsalzen hinter der Hydrophobie, d.h. alle Schadensphänomene, die an hydrophobierten Sockelzonen und Grenzbereichen beobachtet werden. Die Wirkung der Hydrophobie ruft selbst Schäden hervor und muss deshalb – dies als neuer Ansatz- gezielt abgebaut werden.

Die erneute Sanierung hydrophober Flächen stellt ein recht umfangreiches Problem dar: es kommt zu großen Haftungs- und Benetzungsproblemen. Mörtel oder die für die Konservierung

verwendeten KSE- oder Kieselsol gebundenen Materialien haften nicht, oder nur unter Zugabe von Dispersionen auf dem Altbestand. Immer wieder muss auf schwer zu handhabende Materialien (z.B. Kittungen und Rissverfüllungen mit Kieselsäureester gebunden) und als weniger haltbare dispersionsversetzte Materialien bei Restaurierungen ausgewichen werden. Eine Nachfestigung mit Kieselsäureester muss wegen dem teilweise ausgekleideten Porenraum als problematisch angesehen werden. Eine wiederholte Hydrophobierung stellt wegen der zunehmenden „Verstopfung des Porenraums“ irgendwann ebenfalls ein Problem dar. „Alhydrophobie“ kann bei allen Sanierungen auf der Baustelle zu erheblichen Schwierigkeiten führen.

Statt der mit Hydrophobierungen vor Jahrzehnten erhofften Reduktion der Schadensentwicklung kommt es stattdessen zu erschwerten Instandsetzungen und verkürzten Wartungszyklen.

3. Projektbeschreibung

3.1 Aufgaben der Projektbeteiligten

In Tab. 1 werden die erfolgten Arbeiten der Projektbeteiligten als Überschriften in der rechten Spalte genannt, Details folgen in den jeweiligen Kapiteln.

Tab. 1: Projektbeteiligte und übernommene Fachaufgaben

Nr.	Name, Funktion	Übernommene Aufgaben
1.	<p>Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor, Projektleitung und bauchemische Untersuchungen an allen Baustoffen.</p> <p>Prof. Dr. Gabriele Grassegger-Schön, Professorin, W3, Labor für Bauchemie, Fakultät B, Bauingenieurwesen mit Mitarbeitern (Chemikern, Mineralogen, Bauingenieuren) Hochschule für Technik Stuttgart (öffentliche Hochschule des Landes B.-W.) Schellingstr. 24, 70174 Stuttgart, gabriele.grassegger@hft-stuttgart.de, beteiligte Forscher Dipl.-Chem. Ute Dettmann, Dipl. Min. Norbert Hommrichhausen und weitere Mitarbeiter der HFT.</p>	<p>Hauptantragssteller</p> <p>Koordinatorin, Verfahrensentwicklung, Herstellung von Versuchskörpern, Versuchslabor für die Alterungsanwendungen, Substraterfassung, anorganische Chemie, etc. (Einbindung von Studenten)</p>

2.	<p>AeDis AG für Planung, Restaurierung und Denkmalpflege, Lerchenweg 21, 73061 Ebersbach-Roßwälden, Hauptbeteiligter Albert Kieferle, Restaurator, Steinmetz und Kunsthistoriker (Mitgeschäftsführer) a.kieferle@aedis-denkmal.de, info@aedis- denkmal.de</p> <p>Kooperationspartner (erbrachte 50 % als Eigenleistung)</p>	<p>Kooperationspartner Restauratorische Betreuung, Zustandserfassung der Hydrophobierung, Musterapplikationen, Praxistests – Benennung von Praxisanforderungen</p>
3.	<p>Landesamt für Denkmalpflege B.-W. am Regierungspräsidium/Stuttgart, Leitung des LADs Prof. Dr. Claus Wolf, Leiter der Abt. Bau- und Kunstdenkmalpflege Prof. Dr. Michael Goer (Mitarbeiter H. Wölbert, Steinrestaurator, Restaurierungswerkstatt/Stuttgart, zentrale Dienste und sonstige zuständige Konservatoren am LAD). LAD B.-W., RP-Abteilungen 8, Berliner Straße 12, 73728 Esslingen am Neckar otto.woelbert@rps-bwl.de</p>	<p>Partner beratend und unterstützend, Landes- oberbehörde Benennung und Freigabe von hist. Bauwerken, konservatorische und restauratorische Betreuung</p>
4.	<p>ATU GmbH – Analytik für Technik und Umwelt Hertzstrasse 17, 71083 Herrenberg, Speziallabor für hochaufgelöste Analytik/Polymeranalytik, schwerpunktmäßig Dr. Edmund Hartmann, Dipl.-Chem., Beratend tätig bspw. GC-MS, organische Nachweise, info@atu-lab.de, e.hartmann@atu- lab.de (Unterauftragnehmer der HFT für Messtechnik und verfahrenstechnische Beratung)</p>	<p>Unterauftragnehmer der HFT Nachweis der induzierten Abbaureaktionen polymerchemische Analytik z.B. mittels TD-GC/MS, FTIR</p>

5.	Labor Dr. Eberhard Wendler , Mitarbeit Dr. Eberhard Wendler, Dipl. Chem. und Mitarbeiter Fachlabor für Konservierungsfragen in der Denkmalpflege, Mühlangerstr.50/l, 81247 München, e.wendler@t-online.de	Unterauftragnehmer der HFT ATR-FTIR-Technik an Silikonem, chem. Alterungsmodelle, Kontaktrandwinkelmessungen, ergänzende kapillare Wasseraufnahme und Vergleiche von Silikonfilmen
6.	Physical Electronics GmbH , Spezialist Dipl. Phys. Stefan Reichlmaier (im Laufe des Projektes wegen Bedarf dazu genommen)	Unterauftragnehmer der HFT TOF-SIMS Analytik, XPS-Analytik

Es wurden vier interne Treffen der DBU-Arbeitsgruppe an der HFT-Stuttgart im Forschungszeitraum zur Zusammenführung und Abstimmung der Ergebnisse und zur Messplanung durchgeführt. Die Protokolle gingen der DBU zu.

3.2 Objektauswahl und Kurzergebnisse zum Bauwerk

Es erfolgte durch das Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg (H. Wölbert mit Restauratoren, zuständigen Konservatoren und der Amtsleitung), unterstützt von der Fa. AeDis, eine Objektauswahl (s.u.). An den Bauwerken wurden, nach Vorrecherche zur Altrestaurierung, die jeweils nötigen Untersuchungen gemacht. (Allgemeiner Hinweis: die Beschaffung war extrem aufwändig und zeitraubend, da auf den Baustellenfortschritt und somit Übergabe von Ausbaumaterial, sowie speziellen technischen Infos zur Behandlung gewartet bzw. recherchiert werden musste.)

Die Vorstellung der Bauwerke und die bauwerksbezogenen Ergebnisse hier als Stichworte. In den Messergebnisdarlegungen folgen die Details:

- 1) **Basilika Weingarten:** In den letzten Jahren wurde vom VBA Ravensburg (Schädel et al. 2015, auch mit Beteiligung der HFT-Bauchemie als Untersuchende) unter Leitung des Architekturbüros Strebewerk/Stuttgart (Architekten: Till Läßple, Stefan Schädel, Betreuung vom LAD: Otto Wölbert, Beata Hertlein/Gebietskonservatorin) eine umfangreiche Großsanierung durchgeführt. An der Westfassade wurden dabei umfangreiche „Resthydrophobien“ mit klassischen Techniken nachgewiesen (Fr. Dipl. Rest. Sara Larisch/Stuttgart). Deshalb wurde entsprechend dem damaligen Stand und als „Ultima Ratio“ „in besonders hydrophoben Flächen mit Hydrophobierungsmitteln schwach nachhydrophobiert“ (Schädel et al. 2015). An den Alhydrophobien konnte mittels GC-MS (Fa. ATU) keine Silikonreste gefunden werden, dafür traten aber

umfangreiche biogene Verbindungen und Umweltpuren auf (Bericht Nr. 1605037 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016).

Proben: Von der Basilika in Weingarten wurde uns über das Architekturbüro Strebewerk (H. Architekt Stefan Schädel) eine Palette mit Ausbaugesteinen für unser Forschungsprojekt zur Verfügung gestellt (Abb. 1). Die Hydrophobierung erfolgte 1987 durch die Fa. Bayplan mit dem Remmers-Produkt Funcosil H (entspricht Wacker H). Dies war ein Kombiprodukt aus KSE-Steinfestiger mit Zusatz eines Hydrophobierungsmittels. (Archiv-Daten per E-Mail am 05.05.2015 von Herrn Dipl.-Ing. Stefan Schädel vom Architekturbüro Strebewerk, Stuttgart, erhalten). Im Bauchemielabor der HFT Stuttgart wurden die einzelnen Sandsteinplatten zunächst mittels oberflächlicher Benetzungsversuche mit Wasser auf ihre Resthydrophobie untersucht. Die Bereiche mit Resthydrophobie wurden mit Schreibkreide markiert (zusätzlich HFT-Masterarbeit, Colak, 2016).



Abb. 1 Projektproben - Ansicht der Ausbauteile der Basilika Weingarten, Westfassade mit Alhydrophobie (Foto S. Schädel).

- 2) **Evangelische Kirche, Neuenstein:** Hydrophobierung in den zwei Sommern 1981/2. Vor dem damaligen Auftrag wurde die Sandsteinoberfläche abgedampft und abgebürstet, d.h. wohl mit dem Hochdruckreiniger gereinigt und mechanisch nachgereinigt. Anschließend erfolgte ein „Imprägnieren und Überfluten der Sandsteinfläche mit KEIM-Lotexan“. Laut Angebot vom 28.9.1981 betrug der

Einheitspreis 15,- DM/m². Daraus lässt sich aus den damals üblichen Einkaufspreisen für Hydrophobierungsmittel von 6 bis 7 DM/Liter abschätzen, dass etwa 1 bis 1,5 l/m² aufgebracht wurden.



Abb. 2 Projektproben - Ansicht der Ausbauteile (Oktogon-Balustrade) der Kirche Neuenstein nach einfachem Wassertest auf Hydrophobie im HFT-Bauchemielabor. Fazit: Bei gleichförmiger Benetzung zeigen die drei Balustradenteile mit Altbehandlung unterschiedliche Wasseraufnahme.

Proben: Zahlreiche ausgebaute Balustradenteile. Nach detaillierten Materialuntersuchungen im HFT-Bauchemielabor und Untersuchung mittels organischer Analytik (drei Verfahren, Bericht Nr. 1503098 von Dr. Hartmann vom 2.6.2015, Anhang 2.1) zeigte sich, dass die ca. 35 Jahre alten Silikonreste nicht nachweisbar waren. Dafür lagen zahlreiche Umweltpuren, organisch-biogene Spuren und Salze (besonders Gips) vor. Hazar Colak (2016, Masterarbeit): Auf Ausbauteilen tritt eine starke, fleckige Reduktion der Wasseraufnahme auf (Hydrophobie), diese wurde klassisch mit den Karsten'schen Prüfröhrchen und Benetzungsversuchen nachgewiesen (Abb. 2). Diese und die Schadenstiefe wurden mittels Bohrwiderstand

und Haftzug mechanisch erfasst. Die HFT-Bauchemie konnte außerdem die chemischen Veränderungen nachweisen (Bericht Fr. Dettmann vom 16.9.2016, Anhang 6).

- 3) **Evangelische Michaelskirche Waiblingen:** Die Hydrophobierung wurde in den Jahren 1995/96 mit Remmers Funcosil SNL ausgeführt. Untersuchungen der HFT-Bauchemie und im Rahmen der Masterarbeit (MKI, Master Konstruktiver Ingenieurbau) von Herrn Hazar Colak (2016, Masterarbeit, Betreuung G. Grassegger und G. Keller). Ergebnis: Besonders im Sockel tritt eine starke, fleckige Reduktion der Wasseraufnahme auf (Hydrophobie). Nachweise der Alhydrophobie auch mit Karsten'schen Prüfröhrchen und Benetzungsversuchen.
- 4) **St. Anna Kirche in Bernhardsweiler** (Lk. Fichtenau bei Schwäbisch Hall): Im Zuge von Restaurierungsarbeiten im Jahr 1995 wurde die Außenfassade der St. Anna Kirche Bernhardsweiler mit einer unbekanntenen Hydrophobierung behandelt, jetzt 22 Jahre alt. An einer Probefläche wurden ca. 1,3 l/m² aufgetragen. In den übrigen Bereichen sollten laut Ausschreibung ca. 0,5 l/m² aufgetragen werden. Untersuchungen zum Vorhandensein und den Zustand der Hydrophobierung von Herrn Restaurator Albert Kieferle, AeDis AG, durchgeführt. Ergebnis: Die Kirche weist eine breite Palette von unterschiedlichen Hydrophobierungszuständen auf (Bericht von Herr Kieferle vom 18.10.2016, Anhang 1).
- 5) **Cyriakuskirche in Schwaigern-Niedernhofen:** Frisch ausgebautes, gealtertes, verschmutztes aber unhydrophobiertes Schilfsandsteinmaterial als Vergleichsstandard für die Messungen/Analytik (Proben von Architekt Herrn Bossmann/Stuttgart).
- 6) **Blindprobe:** Schilfsandstein Gartenmauer, Altmaterial, 2002 verbaute, sporadisch veralgelt und vermoost, aber nie hydrophobierte, horizontale Fläche (Gartenmauer Grassegger).

Verwendung von Vergleichsdaten:

- 7) **Hoppenlau Friedhof in Stuttgart:** 1984 wurden die denkmalgeschützten Grabmäler mit Funcosil SNL hydrophobiert und darüber hinaus mit Funcosil OH behandelt, Messungen ab 2015 bis heute.
- 8) **Aachener Dom, Hubertuskapelle** (Frühjahr 2015): Externes Objekt, aber Messungen von der Fa. Kärcher/Winnenden gesponsert, gemeinsam mit der UNESCO Deutschland. Untersuchungen der schwarzen Krusten vor und nach einer Reinigung (Ergebnisse dem Projekt zu Verfügung gestellt). Hier wurden die gleichen GC-MS Messungen veranlasst wie bei obigen Objekten, so dass typische Immissionen auftraten und Altkonservierungen gefunden worden wären. Das Bauwerk war deutlich durch „schwarze Krusten“ verschwärzt (Innenstadtlage), die Poren verschlossen und

umfangreiche Algen/Flechten vorhanden. Durch die umfangreichen GC-MS-Messungen (Fa. ATU), Untersuchungen der HFT-Bauchemie und das Labors Dr. E. Plehwe-Leisen konnten nur PAKs, zahlreiche biogene Reste, Organochlorverbindungen und deutlicher Porenverschluss (reduzierte w-Werte) durch Gips, Salze und organische Schichten vor der Reinigung nachgewiesen werden. Nach der Reinigung waren nur mehr Reste des Gipses nachweisbar, Umweltpuren deutlich reduziert, es konnten keine Silikonreste gefunden werden. Dafür traten umfangreiche biogene Verbindungen und Umweltpuren auf (Objekt wurde als Vergleichsfall für Umweltpuren, schwarze Krusten etc. verwendet).

- 9) Weitere Objekte als Angebote aus dem Landkreis Schwäbisch Hall (benannt durch Fr. Oberkonservatorin Angelika Reiff/LAD). Bauwerke mit Hydrophobierung in den letzten Jahren und atmosphärischer Bewitterung. Hierzu wurden wegen Projektende nur die Rahmendaten der Bauwerke registriert.

4. Nachweis von Hydrophobierung

Alte Reste einer Hydrophobierung sollten chemisch-physikalisch nachgewiesen, und vergleichsweise neue Hydrophobierungsmittel im reinen, flüssigen und ausgehärteten Zustand – auch auf Sandstein – als Vergleichsproben charakterisiert werden. Es sollte bestimmt werden, ob und in welchem Ausmaß und mit welcher Gleichmäßigkeit die Gebäudeoberflächen aus alhydrophobierten Natursteinen wasserabweisend sind, bzw. welche Abbauprodukte vorliegen. Dazu kamen die folgenden Methoden zum Einsatz:

- a. **ATR-FTIR** (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion)
Labor Dr. Wendler
- b. **REM** (Rasterelektronenmikroskopie), HFT-Bauchemie, ATU
- c. **p-RFA** (portable Röntgenfluoreszenzanalyse), HFT-Bauchemie
- d. **Lichtmikroskopie – Materialcharakterisierung** (Polarisationsmikroskop, Stereolupe), HFT-Bauchemie
- e. **Raman-Spektroskopie**, HFT-Bauchemie
- f. **GC-MS** (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung), ATU
- g. **TOF-SIMS** (Time-of-Flight Sekundärionen-Massenspektrometrie)
Physical-Electronics; Labor Dr. Wendler als Betreuer.
- h. **XPS** (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
Physical-Electronics; Labor Dr. Wendler als Betreuer.
- j. **Messung der Kapillarwasseraufnahme nach Karsten, Benetzungsversuche**
HFT-Bauchemie, AeDis AG, Labor Dr. Wendler
- k. **Messung der Wassertropfeneindringzeit und des Kontaktrandwinkels**
Labor Dr. Wendler
- l. **Bohrwiderstandsmessung**, HFT-Bauchemie
- m. **Haftzugmessung**, HFT-Bauchemie

Die Ergebnisse werden unten zusammengefasst und vernetzt dargestellt, inklusive wichtiger Nachweisspektren. Details sowie Messspektren und Bewertungen der Projektteilnehmer, Teilberichte sind den Anhängen zu entnehmen.

4.1 Die chemische Struktur von Hydrophobierungsmitteln

Dies umfasst anorganische und organische Analytik, Strukturaufklärungen, Messung an Vergleichssubstanzen, Nachweise zur Zusammensetzung früherer Produkte.

Vorab soll die Struktur der Silikone, die für Hydrophobierungsmittel verwendet werden, dargestellt werden, um die Erfassung, den Zustand und Abbaureaktionen zu verstehen. Bei den allgemein im Handel befindlichen Hydrophobierungsmitteln handelt es sich um Silikone in Form von verschiedene Typen von kurzkettigen Silanen und Siloxanen (Abb. 2), typischer Wirkstoffgehalt 5-10% in Lösemitteln, die im Baustoff alle zu sehr ähnlichen Polysiloxanharzen kondensieren sollen. Das mögliche Reaktionsschema vom Rohprodukt, über die Zwischenprodukte, Katalysatoren, Wasserzugabe etc. bis zum ausgehärteten Harz gibt Abb. 3 (Roth 1981) wieder.

In der Literatur (Brook 2000, S. 257 ff) wird erwähnt, dass alle kommerziellen Produkte:

- a. aus niedrigmolekularen Mischungen von linearen und cyclischen Silikonen bestehen, bei denen häufig Octamethylcyclotetrasiloxan dominiert.
- b. Der Reaktionsablauf ist stark gesteuert vom pH-Wert der Lösung und dem Substrat (Kenntnisstand aus vielen anderen Projekten/Publikationen).
- c. Bei Überschuss an Wasser in der Herstellungsreaktion werden bevorzugt lineare Polysiloxane mit Silanol-Enden gebildet (s.o., S. 259).
- d. Bei Herstellung, Vernetzung in Lösemitteln kann die Bildung von linearen Molekülen fast vollständig zu Gunsten von ringförmigen Molekülen unterdrückt werden.
- e. Wenn die Siloxanbildung in Gegenwart von alkalischen Komponenten in Lösung erfolgt, werden Silikonate, z.B. mit endständigem K⁺ gebildet (s.o., S. 261).
- f. Es existiert auch die Möglichkeit einer sehr langsamen Hydrolyse der Alkoxysilane zu Polysiloxanen im Baustoff, dies ohne Katalysator, als Reaktion mit Oberflächen und Ionen in Lösung.
- g. Bei extrem hohem Wasser- und Salzgehalt, mit Turbulenzen beim Fließen (schnelles Einströmen), ist analog der Kieselsäureester mit einer lagigen Kondensation mit unterschiedlichem Aufbau der Schichten zu rechnen (Grassegger und Adam 1994; Wendler und Grassegger 2014).

Dies alles lässt auf mögliche unterschiedliche Produkte im Stein während und durch die Polykondensation schließen. Denkbar wären zusätzlich auch Haupt- und Nebeneffekte.

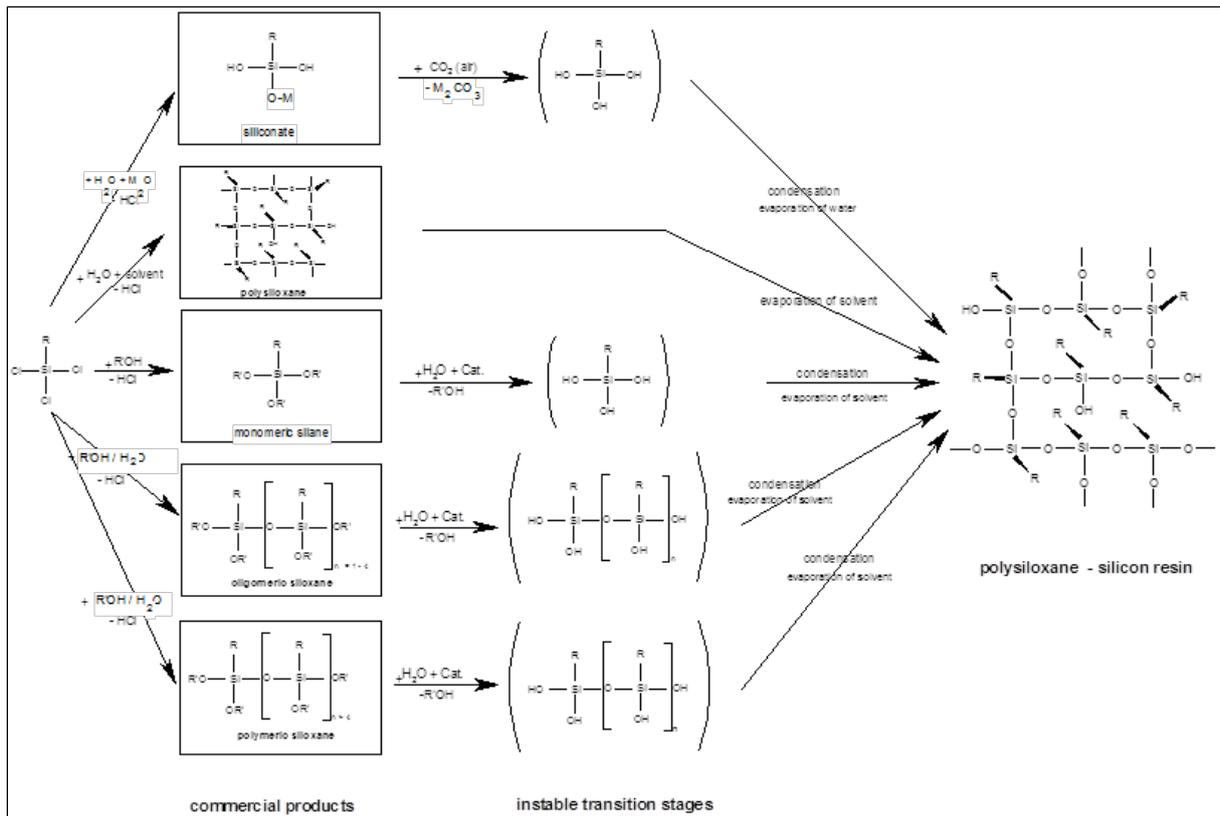


Abb. 3 Mögliche käufliche Produkte, Herstellungsverfahren, Kondensation, Zwischenprodukte und Reaktionen bis zum Polysiloxan-Siliconharz der Hydrophobierungsmittel (Roth 1981; Übersetzung der Beschriftungen: Handelsprodukte, instabile Übergangsstadien, Polysiloxan-Siliconharz).

4.2 Chemische Charakterisierung der heutigen Hydrophobierungsmittel

Um die größtmögliche Produktähnlichkeit zu früheren Produkten zu erhalten, wurde mit Funcosil SNL der Fa. Remmers, Löningen, ein weit verbreitetes Handelsprodukt ausgewählt, das seit ca. 30-40 Jahre in dieser oder anderer Zusammensetzung im Handel ist (siehe Kapitel 3.2, Hoppenlaufriedhof/Stuttgart). Es sollte den historisch verwendeten Produkten am ähnlichsten sein und ist derzeit gut verfügbar.

Versuchsmaterial – Vergleiche mit GC/MS

Gekauft wurden zwei 5 l Blechkanister Funcosil SNL, hergestellt am 12.11.2014 (Ch.-Nr.: 14656364) und am 11.09.2015 (Ch.-Nr.: 0030214094), sowie zum Vergleich ein Restbestand Funcosil SNL (Labor Dr. Wendler), von dem nur bekannt ist, dass das Produktionsdatum vor 2012 lag.

Weitere Vergleichssubstanz: Ab Ende 2015 Parallelmessungen am Produkt SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869) der Fa. Wacker Chemie, Burghausen (Konzentrat ohne Lösemittel).

Laut dem Sicherheitsdatenblatt vom 28.7.2014, Version 1, besteht das Hydrophobierungsmittel Remmers Funcosil SNL zu über 80 % aus Lösemitteln und zu 5 bis 10 % aus Alkylalkoxysilan mit der CAS-Nr. 35435-21-3 (Abb. 4). Dabei handelt es sich angebegemäß um Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan (Andere Schreibweise: Triethoxyisooctylsilan).

ABSCHNITT 3: Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen		
3.2 Chemische Charakterisierung: Gemische		
Beschreibung: Gemisch aus nachfolgend angeführten Stoffen mit ungefährlichen Beimengungen.		
Gefährliche Inhaltsstoffe:		
EG-Nummer: 919-857-5	Kohlenwasserstoffe, C9-C11, n-Alkane, Isoalkane, Cyclene Xn R65 R10-66 Flam. Liq. 3, H226; Asp. Tox. 1, H304	80-100%
CAS: 35435-21-3 Reg.nr.: n. a.	Alkylalkoxysilan R10 Flam. Liq. 3, H226	5-10%
zusätzl. Hinweise: Der Benzol-Gehalt des Produkts ist kleiner als 0,1%. Es gilt Anmerkung P. Einstufung und Kennzeichnung als krebserzeugend (R 45) ist nicht notwendig. (RL 94/69/EG (21. ATP)) Der Wortlaut der angeführten Gefahrenhinweise ist dem Abschnitt 16 zu entnehmen.		

Abb. 4 Auszug aus dem Remmers Funcosil SNL-Sicherheitsdatenblatt vom 28.7.2014, Version 1, (www.remmers.de, abgerufen 2015).

Die Messungen mit GC-MS durch Dr. Hartmann, ATU, an reinem, flüssigen Funcosil SNL (Ch.-Nr.: 14656364, hergestellt am 12.11.2014, anwendungsfertige Mischung mit Lösemitteln) konnten mit den Herstellerangaben nicht in Übereinstimmung gebracht werden, stattdessen wurden als Wirkstoffe Methyltrimethoxysilan, Dodekamethylcyclohexasiloxan und daneben verschiedene Lösungsmitteln detektiert (Abb. 5, Bericht Nr. 1503 098 von Dr. Hartmann vom 2.6.2015, Anhang 2.1).

Fazit: Nach bisherigen Stand muss davon ausgegangen werden, dass der Hersteller die Zusammensetzung von Funcosil SNL mehrfach geändert hatte, ohne die Stoffangaben mit den CAS-Nummern in den dazugehörigen Sicherheitsdatenblatt zu aktualisieren (Bericht von Dr. Hartmann vom 2.11.2016, Anhang 2.4). Dafür spricht auch, dass die Fa. Remmers in ihren aktuellen Sicherheitsdatenblättern (Stand: 26.10.16, Version 3, zum Technischen Merkblatt 0602 TM_Funcosil SNL_11 16, EW-JEn-Amy) mit Methyltrimethoxysilan (≤ 1 %, CAS-Nr. 1185-55-3), Octamethylcyclotetrasiloxan ($\leq 0,5$ %, CAS-Nr. 556-67-2) und > 80 % Lösemittel eine andere Zusammensetzung für Funcosil SNL angibt (Anpassung auf Grund von unseren Nachfragen?), die mit den Ergebnissen der hier durchgeführten GC/MS-Untersuchungen (s.o.) besser übereinstimmt (Abb. 5). (Nicht auszuschließen sind natürlich Lieferprobleme oder mangelnde Identitätsuntersuchungen von Seiten des Abnehmers.)

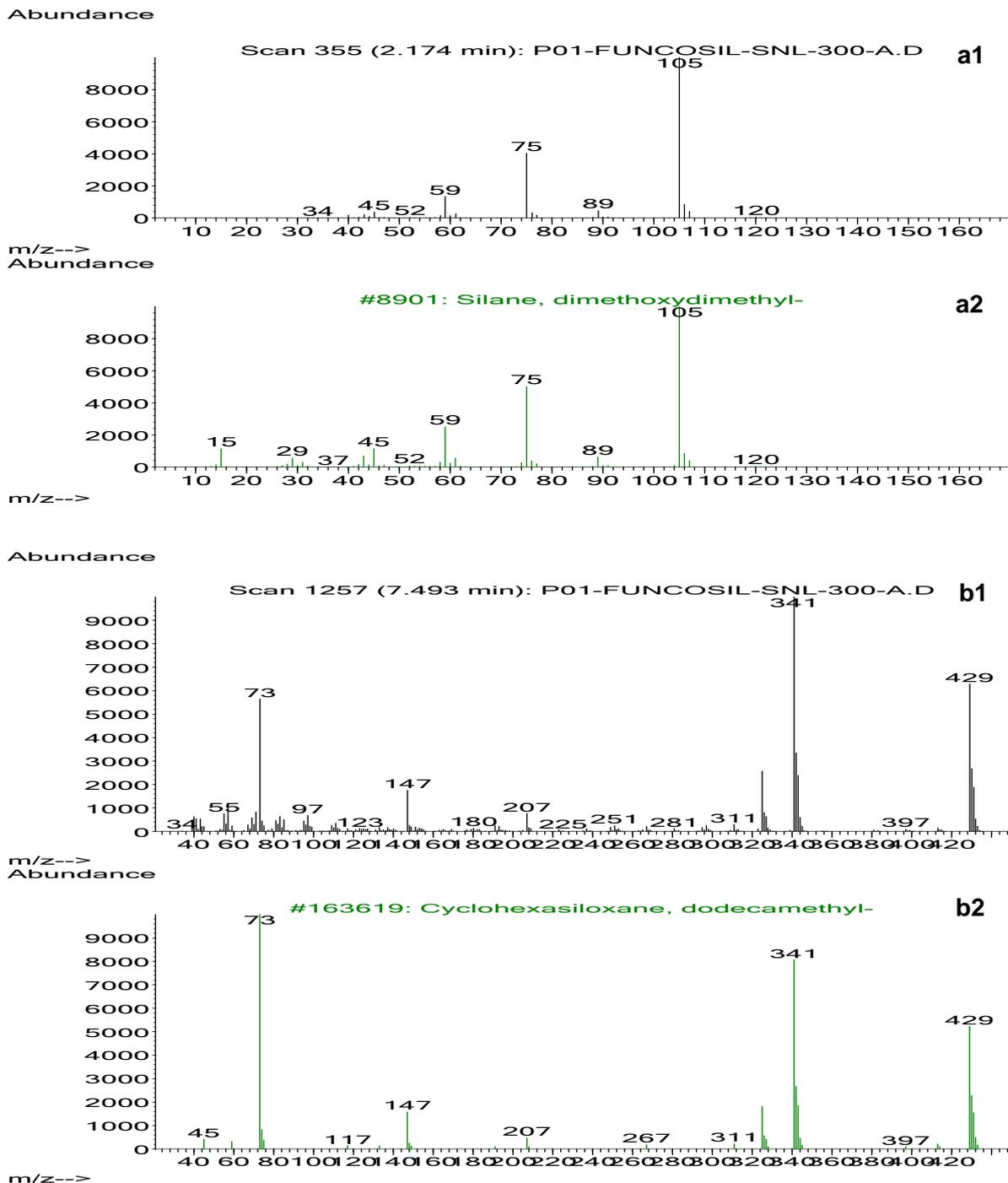


Abb. 5 GC/MS-Massenspektren der Referenzprobe Funcosil SNL, hergestellt am 12.11.2014 (Ch.-Nr.: 14656364), nach Thermodesorption bei 300°C. Im Widerspruch zum dazugehörigen Sicherheitsdatenblatt (28.7.2014, Version 1) wurde hier kein Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan detektiert, sondern Methyltrimethoxysilan (a1, mit Vergleichspektrum a2) und Dodekamethylcyclohexasiloxan (b1, mit Vergleichsspektrum b2). Bericht Nr. 1503 098 von Dr. Hartmann vom 2.6.2015, Anhang 2.1, siehe Abb. 9 und 13).

Insgesamt hatten die „irreführenden Angaben“ in den Sicherheitsdatenblättern deutliche Verzögerungen im Projektverlauf zur Folge, da 1. die eigenen, den

Sicherheitsdatenblättern widersprechenden, Messergebnisse unter großem Zeitaufwand mit verschiedenen Methoden validiert werden mussten. 2. Sollte die Produktidentifikation nur als Vortest für die Abbauprodukte der natürlich gealterten Produkte dienen und 3. waren diese Informationen als Grundlage für künstliche Alterungsversuche erforderlich.

* 3.2 Chemische Charakterisierung: Gemische		
* Beschreibung: Gemisch aus nachfolgend angeführten Stoffen mit ungefährlichen Beimengungen.		
* Gefährliche Inhaltsstoffe:		
EG-Nummer: 919-857-5 Reg.nr.: 01-2119463258-33-XXXX	Kohlenwasserstoffe, C9-C11, n-Alkane, Isoalkane, Cyclene Flam. Liq. 3, H226; Asp. Tox. 1, H304; STOT SE 3, H336	80-100%
CAS: 1185-55-3 EINECS: 214-685-0 Reg.nr.: 01-2119517436-40-XXXX	Methyltrimethoxysilan Flam. Liq. 2, H225; Skin Sens. 1, H317	≤1,0%
CAS: 556-67-2 EINECS: 209-136-7 Indexnummer: 014-018-00-1 Reg.nr.: 01-2119529238-36-XXXX	Octamethylcyclotetrasiloxan Flam. Liq. 3, H226; Repr. 2, H361f; Aquatic Chronic 4, H413	≤0,5%
* zusätzl. Hinweise:		
Der Benzol-Gehalt des Produkts ist kleiner als 0,1%. Es gilt Anmerkung P. Einstufung und Kennzeichnung als krebserzeugend (R 45) ist nicht notwendig. (RL 94/69/EG (21. ATP)) Der Wortlaut der angeführten Gefahrenhinweise ist dem Abschnitt 16 zu entnehmen.		

Abb. 6 Oktober 2016: aktuelle Zusammensetzung von Funcosil SNL, Fa. Remmers, Löningen, aus dem Sicherheitsdatenblatt (Remmers GmbH 2016, Stand: 26.10.16, Version 3, zum Technischen Merkblatt 0602 TM_Funcosil SNL_11 16, EW-JEn-Amy).

Generell muss zu den gesetzlichen Produktangaben wie Abb. 6, gesagt werden, dass z.B. Angaben wie 80-100% Lösemittel chemisch nicht verifizierbar sind, und die Angabe 100% Lösemittel natürlich den darunter benannten Wirkstoffgehalten von max. 1,5 % widerspricht. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass das aktuelle Hydrophobierungsmittel maximal 1,5 % Silikone bei Anlieferung enthält! Auch hiermit hatten wir laut bisherigen Forschungen, Literatur und unseren bisherigen Erfahrungen nicht gerechnet.

FTIR-spektroskopischer Vergleich

Ausgehärtete Filme von Funcosil SNL, hergestellt am 12.11.2014 (Ch.-Nr.: 14656364), und einer Funcosil SNL-Charge von vor 2012, wurden im Labor Dr. Wendler mit FTIR in ATR-Technik (JASCO FT/IR-4100) untersucht. Dabei zeigte sich ein deutlicher Unterschied im Bereich der C-H-Streckschwingungen, aber auch in der „Fingerprint“-Region (hier < 1500 Wellenzahlen). Auch dieses Ergebnis spricht dafür, dass eine undokumentierte Rezeptänderung vorgenommen wurde (Bericht von Hr. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3).

Anorganische Zusammensetzung der verschiedenen Silikone

Die flüssige Funcosil SNL Charge vom 12.11.2014 (Abb. 3) wurde durch die HFT-Bauchemie zusätzlich mit p-RFA (portables, chemisches Vollanalyseverfahren Röntgenfluoreszenz, Niton XL3t GOLDD+ der Fa. Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA) untersucht (Bericht von N. Hommrichhausen vom 8.7.2016, Anhang 5). Neben einem Massenanteil von ca. 2 % Silizium konnte etwa 0,04 % Titan gemessen werden. Die Mengenangaben sind hier nur als Größenordnungen zu verstehen, da hier keine Röntgen-Matrixkorrektur für Flüssigkeiten möglich war. Das Titan ist wahrscheinlich als Bestandteil eines Ti-organischen Katalysators anzusehen. (Frühere Silikone waren mit Sn-organischen Katalysatoren versetzt, was aber aus ökologischen Gründen verboten wurde).

Produktidentifizierungen

Ältere Chargen von Funcosil SNL, wie sie bei auch bei den hier untersuchten Objekten zum Einsatz kamen, entsprechen wohl tatsächlich den Angaben auf dem Sicherheitsdatenblatt von 2014 (Abb. 4). Da keine chemischen Standards dieser Produkte in chemischer Laborqualität verfügbar waren, wurde von Ende 2015 an, parallel das Produkt SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869) der Fa. Wacker, München, als Vergleichsprodukt erworben, das zu > 90 % aus Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan besteht (CAS-Nr. 35435-21-3, siehe auch Abb. 4). Die Zusammensetzung konnte mit GC/MS bestätigt werden (Bericht Nr. 1510 048 vom 27.11.2015).

Mehrfache Materialkontrollen, Aushärtungsverhalten

Zusätzlich erfolgte eine Untersuchung der Hydrophobierungsmittel im ausgehärteten Zustand. Die Gelbildung bei Trocknung des reinen Produktes Funcosil SNL ist erst nach ca. 800 h, ca. 34 Tagen, d.h. mehr als 1 Monat abgeschlossen. Bei einer Hydrolysereaktion durch Wasserzusatz ist dies schon nach ca. 400h bis 500h, d.h. 17 bis 21 Tagen der Fall. Beides wurde durch Gewichtsverlustmessungen bestimmt. Die gebildete Menge Feststoff nach Aushärtung lag bei diesen Experimenten bei ca. 5 bis 6 M.-% (Vortrag von Hr. Wendler und Fr. Steinhäuser vom 21.10.2016 im Rahmen der 5. Projektbesprechung.)

Nachweise mittels TOF-SIMS

Mit TOF-SIMS wurden im Projekt durch Herrn Stefan Reichmaier (Dipl.-Physiker, Fa. Physical Electronics, Ismaning bei München) und Dr. Wendler (München) pures Funcosil SNL (Charge von 2012) und Wacker SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869), jeweils im ausgehärteten Zustand, untersucht. Bei beiden Proben fiel auf, dass sie im Vakuum stark ausgasen. Die detektierten Molekülbruchstücke wiesen bei beiden Mitteln die häufigsten Massen bei 28, 43, 73, 75, 147, 207, 221 und 281 auf. Diese sind mit TOF-SIMS-Spektren von

Polydimethylsiloxan (PDMS) aus der Literatur vergleichbar, die typischerweise die folgenden Massen- bzw. Molekülkombination als „Fingerprint“ aufweisen: 28, 43, 45, 59, 73, 117, 133, 147, 191, 207 und 221 (Tab. 2, Bericht von S. Reichlmaier vom 17.02.2016, Anhang 4.1, und Bericht vom 31.07.2015, Anhang 4.3).

Tab. 2: Gegenüberstellung der mit TOF-SIMS gemessenen Massen/Moleküle an ausgehärteten Reinsubstanzen von Funcosil SNL (Charge älter als 2012) und SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869) mit Werten aus der Literatur für Polydimethylsiloxan (PDMS). (Bericht von Herrn Reichlmaier vom 17.02.2016, Anhang 4.1, Bericht vom 31.07.2015, Anhang 4.3, und Bericht von E. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3)

Masse	Funcosil SNL / SILRES BS 1701 (in den Messungen gefundene Moleküle bzw. -bruchstücke)	Polydimethylsiloxan (PDMS; Literaturdaten)
28	Si ⁺	Si ⁺
43	CH ₃ Si ⁺	CH ₃ Si ⁺
45	-	SiOH ⁺
59	-	CH ₃ OSi ⁺
73	C ₃ H ₉ Si ⁺ oder C ₂ H ₅ SiO	C ₃ H ₉ Si ⁺
75	C ₂ H ₆ SiOH ⁺	-
117	-	C ₃ H ₉ OSi ₂ ⁺
133	-	C ₄ H ₁₃ OSi ₂ ⁺
147	C ₅ H ₁₅ O ₂ Si ⁺ oder C ₆ H ₅ O ₂ Si	C ₅ H ₁₅ OSi ₂ ⁺
191	-	C ₅ H ₁₅ O ₂ Si ₃ ⁺
207	Silikon ohne sichere Zuordnung	C ₅ H ₁₅ O ₃ Si ₃ ⁺
221	Silikon ohne sichere Zuordnung	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺
281	Silikon ohne sichere Zuordnung	-

Zusätzlich ließ sich in Funcosil SNL (Charge von vor 2012) eindeutig Zinn detektieren (Bericht von S. Reichlmaier vom 17.02.2016, Anhang 4.1). Hier ist eine Rezeptänderung des Katalysators von organischen Zinn- zu organischen Titanverbindungen zwischen 2011 und 2014 zu vermuten.

Im Gegensatz zu SILRES BS 1701 fiel bei ausgehärteten Funcosil SNL auf, dass es in der Petrischale über lange Zeit klebrig blieb, so dass sich z.B. kleine Insekten nicht mehr von der Oberfläche lösen konnten (Hinweis E. Wendler).

4.3 Charakterisierung von frischen, ausgehärtetem Hydrophobierungsmittel auf Sandstein

Ziel war es zum einen weitgehend gleichartige, definierte Probenkörper für die UV- Bestrahlungstests zu präparieren und die Hydrophobierungsmittel zu charakterisieren, und zum anderen Vergleichsspektren zu erhalten, für die Untersuchung von alhydrophobierten Sandsteinoberflächen.

Als Substrat dienten ca. 10 cm lange, ca. 4-5 cm breite und ca. 3-4 cm dicke, sägerauhe Steinplatten einer großen Charge, unterteilt aus bruchfrischem grügelbem Schilfsandstein aus dem Bruch Mühlbach bei Heilbronn der Fa. Holz, nachfolgend als Probenkürzel immer **HS-...** genannt (Materialcharakterisierung mittels Röntgenbeugung und p-RFA durch Frau Dettmann mit Unterstützung von Frau Varga im Bauchemielabor der HFT-Stuttgart). Als Hydrophobierungsmittel wurden Funcosil SNL (Ch.-Nr.: 14656364) und Wacker SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869) verwendet.

Grund für die Materialauswahl

Der Heilbronner Schilfsandstein ist ein weit verbreitetes, historisches Baumaterial in Baden-Württemberg und Bayern, alhydrophobierte Teile erhältlich, umfangreiche chemisch-petrographische Materialuntersuchungen und alle technischen Kennwerte u.a. von Ožbolt et al. 2008 vorliegend, (siehe auch Tab. 3 unten).

Probenbehandlung mit Hydrophobierungsmitteln - Vergleichsproben

Die Behandlung der Proben aus Heilbronner Schilfsandstein mit Hydrophobierungsmittel erfolgte nach damaligem Kenntnisstand und praxisgerechten Vorgaben von Herrn Steinrestaurator Otto Wölbart, Landesamt für Denkmalpflege Esslingen, und der Fa. AeDis. Entsprechend den Vorgaben wurden zur Imprägnierung die senkrecht gestellten Proben mit einem Pinsel bis zur Sättigung bestrichen. Alle Aufnahmemengen: Nasse Mittelaufnahme bis Trockengewicht nach der Hydrophobierung wurden erfasst.

Das Hydrophobierungsmittel Funcosil SNL wurde auf die abgebürstete, laborfeuchte Oberfläche senkrecht gestellter Proben von bruchfrischem Heilbronner Sandstein zweimal satt gleichmäßig aufgetragen und anschließend stehend getrocknet (mit Nass- und Trockengewichtserfassung). Die erste Behandlung erfolgte am 15.12.2014. Zwei Tage später wurden Teilproben an die ATU GmbH und an das Labor Dr. Wendler verschickt. Am 26.01.2015 wurde eine weitere Charge von bruchfrischen Heilbronner Sandsteinplatten analog hydrophobiert und nach mehrmonatiger Aushärtung/Trocknung für die nachfolgenden

Versuche verwendet. Weitere Untersuchungen erfolgten an denselben Proben im HFT-Bauchemielabor.

Erste chemische Identifizierungen

Mit der GC/MS ließen sich auf den HS-Sandsteinproben, die etwa fünf Monate zuvor mit Funcosil SNL imprägniert worden waren, ausschließlich zyklische Siloxane (D3 – D6) (Abb. 7), neben Octenen (Lösemittel), nachweisen, die wohl unvernetzt mit der Oberfläche verbunden waren (Bericht Nr. 1605038 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.2). Die fehlende Vernetzung bei Aushärtung ohne Wasserzusatz (fehlende Hydrolyse), könnte auch die beobachtete Klebrigkeit der Oberfläche erklären (siehe Bericht von Dr. Wendler vom 22.03.2017, S. 10 und S. 12).

Die laufende Abnahme der Konzentration des Produktes SILRES BS1701 über die Zeit lässt vermuten (Abb. 8), dass es auf der Oberfläche nicht richtig vernetzt/haftet und weiter abdampfen kann (Bericht Nr. 1605038 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.2).

Mikroskopische und optische Nachweisversuche

Eine Untersuchungsserie an Dünnschliffen des Heilbronner Sandsteins mit Hydrophobierungsmittelauftrag mittels farbig markiertem Harz in den Porenräumen und an REM-Proben, sowie an Oberflächen mit einer Stereolupe war erfolglos (HFT-Bauchemielabor). Da die Literatur hier nicht eindeutig war, wurde zu dem ESEM-, REM-Spezialisten Frank Schlüter/MPA Bremen Kontakt aufgenommen. Er gab die Auskunft, „...dass bei den modernen Produkten eine Suche nach Hydrophobierungsmitteln optisch chancenlos sei“.

Die geringe Schichtdicke, sehr gute Haftung (?), vollständige Auskleidung (??) der Silikonfilme wird auch dadurch bestätigt, dass sich weder mit dem Lichtmikroskop, noch mit REM-Aufnahmen (Sekundärelektronen- und Rückstreubilder) oder EDX (Elementzusammensetzung) Unterschiede zwischen hydrophobierten und unhydrophobierten Oberflächen feststellen ließen (siehe auch Kapitel 4.4.3). Dasselbe gilt auch für SILRES BS 1701. (Einschränkend muss hier gesagt werden, dass hauchdünne Polymerfilme mit diesen Methoden generell, auch chemisch (durch die sehr leichten Elemente u.a.), sehr schwer nachweisbar sind – umfangreiche Versuche im Rahmen der früheren BMFT/BMBF-Projekte „Steinzerfall-Steinkonservierung“.)

Für das zusätzliche Abdampfen spricht auch, dass bei ausgehärtetem SILRES BS 1701 im Vakuum der Analytikanlagen ein starkes Ausgasen gemessen werden konnte (Kapitel 4.2).

Fazit: Die immer noch gegebene hydrophobe Wirkung der Gesteinsoberfläche ließe vermuten, dass sich zwar ein dünnes Siloxan-Netz auf ihr ausgebildet hat, die Schichtdicke aber so gering ist (s.o), dass ein Nachweis mit Hilfe von GC/MS (Nachweisgrenze ca. 5 µg absolut) nicht möglich war. Diese Vermutungen müssten durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Für die sehr dünne Belegung mit dem Polymer spricht auch, dass in den TOF-SIMS-Spektren die anorganischen Komponenten des Substrats „durchleuchten“. Dies erst nach dem Ausschluss des 2. Typs von Hydrophobie, der als umweltbedingter Effekt nachgewiesen werden konnte (s.u.).

Strukturelle Aufklärung des heutigen Hydrophobierungsmittel/Silikone mittels GC/MS und TOF-SIMS – Massenspektrometriemethoden.

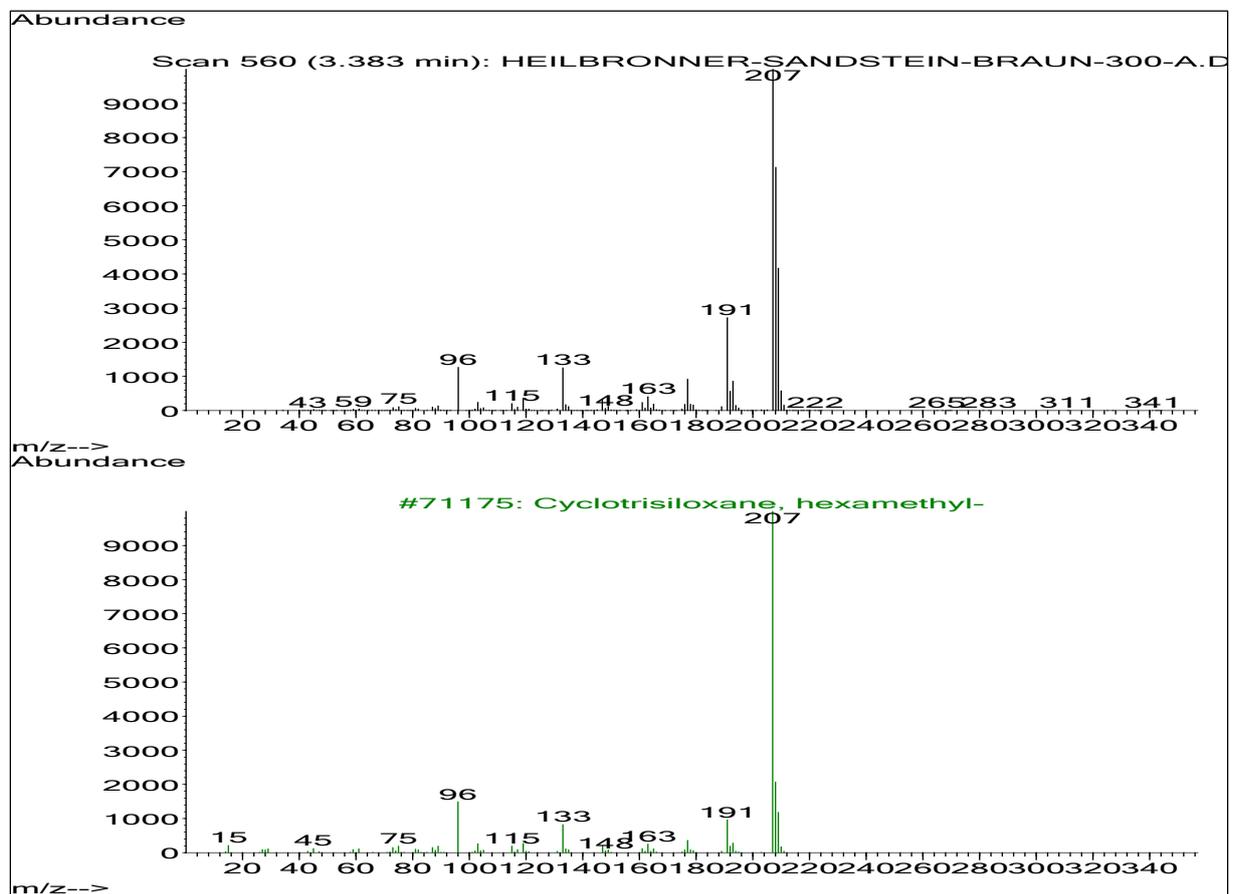


Abb. 7 Massenspektrum der GC/MS-Messung von Hexamethylcyclotrisiloxan (D3) als Beispiel für cyclische Siloxanbestandteile von Funcosil SNL auf den Heilbronner Sandsteinen (oben). Darunter ist ein Vergleichsspektrum aus der verwendeten Datenbank zu sehen. Bericht Nr. 1605068 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.3).

Die Untersuchungen der Sandsteinprobe mit GC/MS, deren Oberfläche mit SILRES BS 1701 am 15. und 17.12.2015 imprägniert worden war, erfolgten am 22.12.2015, am 12.1.2016 und

am 17.5.2016 mit GC/MS. Im Vergleich zur Dezembermessung (Abb. 8) konnten im Januar nur noch ca. 20 % des Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silans nachgewiesen werden (Bericht Nr. 1605 038 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.2). Die Oberfläche war aber auch zu diesem Zeitpunkt unverändert hydrophob (Benetzungsversuche).

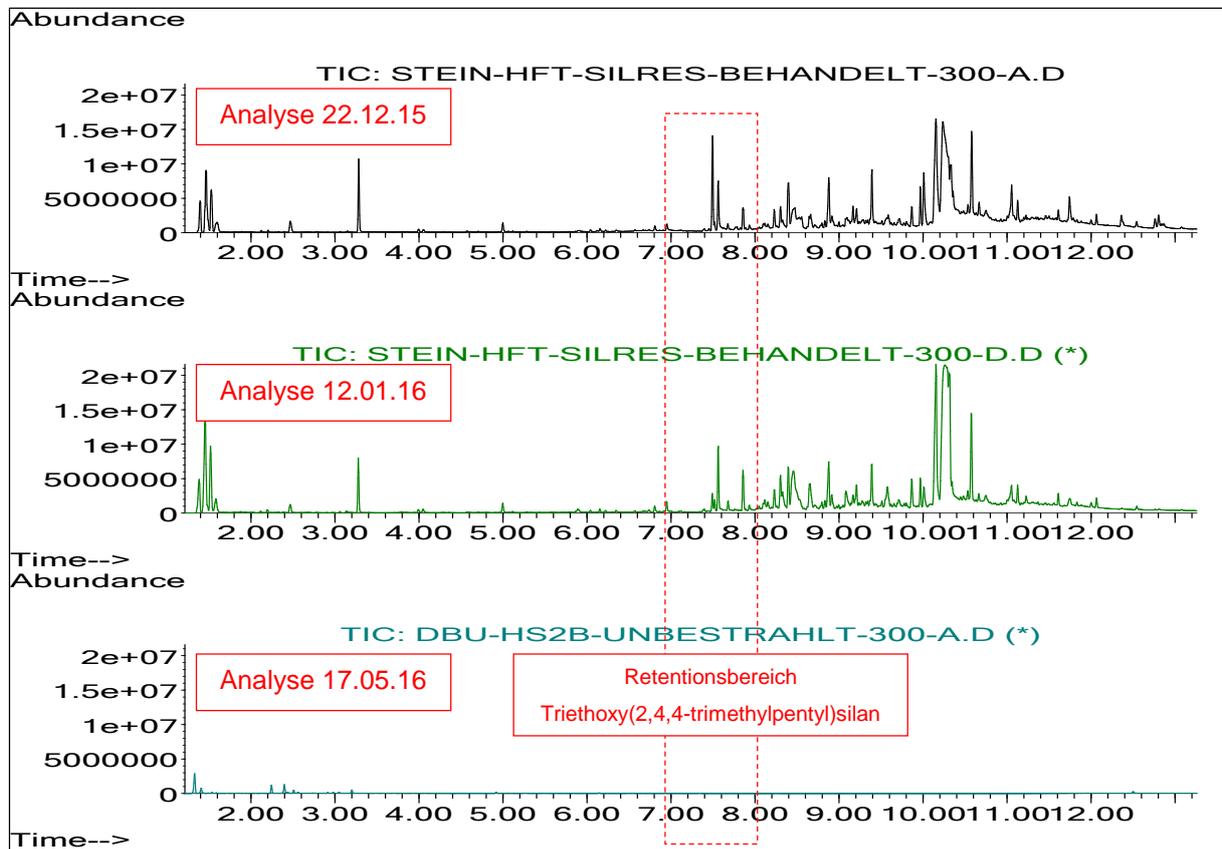


Abb. 8 Totalionenchromatogramme des mit SILRES BS 1701 (Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan) am 15. und 17.12.2015 behandelten Heilbronner Sandsteins. Im Retentionsbereich des Silans ist zu sehen, wie die Konzentration von Dezember 2015 (oben) bis Januar 2016 (Mitte) abnimmt, und im Mai 2016 (unten) nicht mehr detektierbar ist. Bericht Nr. 1605 038 vom 27.6.2016, Anhang 2.2.

Mit TOF-SIMS gelang es hingegen an fünf Monate alten Proben, die mit SILRES BS 1701 imprägniert worden waren, die Kombination von Molekülfragmenten zu detektieren, die für die hier untersuchten Silikone typisch sind (147, 207, 221 und 281, Abb. 9, Bericht von S. Reichmaier vom 1.7.2016, Anhang 4.2, siehe auch Kapitel 4.2). Hier ist zudem zu berücksichtigen, dass diese Probe bereits eine Stunde mit einem UV-Mitteldruckstrahler bestrahlt worden ist, der im Benetzungsversuch bereits eine beobachtbare Abnahme der Hydrophobie als Wirkung zeigte.

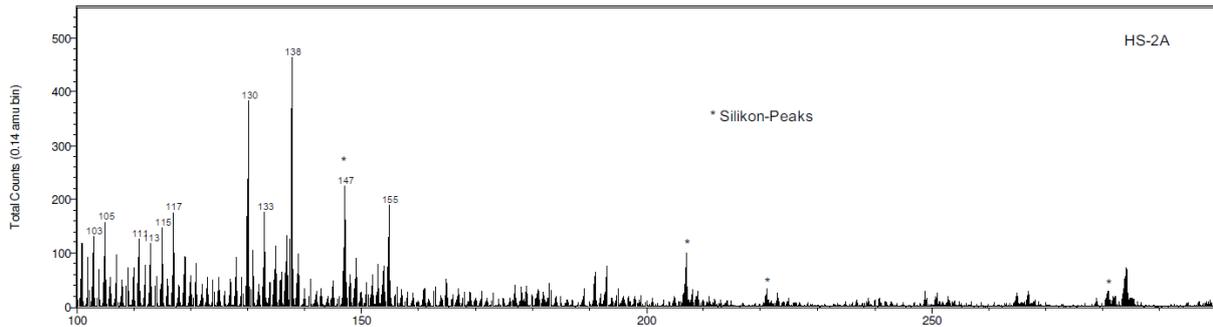


Abb. 9 TOF-SIMS-Spektrum einer Schilfsandsteinprobe, die fünf Monate zuvor mit SILRES BS 1701 hydrophobiert worden ist, d.h. derselbe Zeitraum, nachdem mit GC/MS keine Silikone mehr nachweisbar waren. Die detektierte Molekülkombination mit Massen von 147, 207, 221 und 281 sind typisch für Silikone. Hier ist zudem zu berücksichtigen, dass diese Probe bereits eine Stunde mit einem UV-Mitteldruckstrahler bestrahlt worden ist, der im Benetzungsversuche bereits eine beobachtbare Wirkung zeigte. (Bericht von S. Reichmaier vom 01.07.2016, Anhang 4.2)

Versuche mit Raman-Spektroskopie und p-RFA

Mit der p-RFA konnten keine systematischen Unterschiede zwischen hydrophobierten und unhydrophobierten – frisch behandelten – Sandsteinoberflächen festgestellt werden (Bericht von N. Hommrichhausen vom 8.7.2016, Anhang 5). Ergebnis: Erwartungsgemäß waren die Spuren des Katalysators und die minimalen Elementverschiebungen nicht nachweisbar.

Ramanspektren an allen alt- und neuhydrophobierten Steinproben zeigten eine unterschiedlich starke Fluoreszenz, die mögliche Ramanbanden durchgehend überdeckte. Die Fluoreszenz trat bei den hier untersuchten Sandsteinen unabhängig vom Vorhandensein einer Hydrophobierung und der eingesetzten Wellenlänge der Laser (532 und 785 nm) auf, und ist wohl untergrundbedingt durch den Sandstein (Bericht von N. Hommrichhausen vom 8.7.2016, Anhang 5).

Die puren, flüssigen und ausgehärteten Hydrophobierungsmittel (Funcosil SNL, Ch.-Nr.: 14656364 und SILRES BS 1701, Ch.-Nr. KH12869) konnten hingegen näher charakterisiert werden, auch wenn Funcosil SNL im flüssigen Zustand eine leichte Fluoreszenz aufweist (Abb. 10). Der Nachweis undokumentierter Rezeptänderungen durch die Hersteller erscheint aufgrund der Detailliertheit der Ramenspektren grundsätzlich möglich, dazu wären allerdings weitergehende Untersuchungen erforderlich. Die Methode hätte zudem den Vorteil, dass es mobile und handhabbare Geräte gibt, die sich vor Ort auf einer Baustelle einsetzen lassen.

Tastmessungen mit anderen Verfahren: DTA-DSC/TG

Testweise wurden mehrere Proben mittels Differentieller-Thermoanalyse, -Gravimetrie (an dem Partnerinstitut MPA, Universität Stuttgart, Abt. 3, Denkmalschutz, durch Fr. Luz und H. Dr. Grüner) durchgeführt. Es handelte sich um Proben mit und ohne Silikonresten. Leider waren keine Effekte durch Polymere in den Spektren nachweisbar. Aber da vermutet wird,

dass dies an den Messbedingungen, der Probenmenge und/oder der Messatmosphäre liegen könnte, soll der Weg weiterverfolgt werden. Dies wäre eine einfache und effektive Methode, um generell die Anwesenheit festzustellen (Screeningverfahren).

Fazit: Es konnte nachgewiesen werden, dass die Funcosil SNL Produkte mehrfach in der Zusammensetzung gewechselt haben. Die Silikontypen wurden bestimmt. Die heutige Zusammensetzung und bereits frühere Produkte enthielten, neben zu Silikonharzen vernetzbare Silanen, auch Silikonöle, die nicht vernetzen und sich kaum abbauen.

Mittels GC/MS und FTIR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Produkte sich unterscheiden.

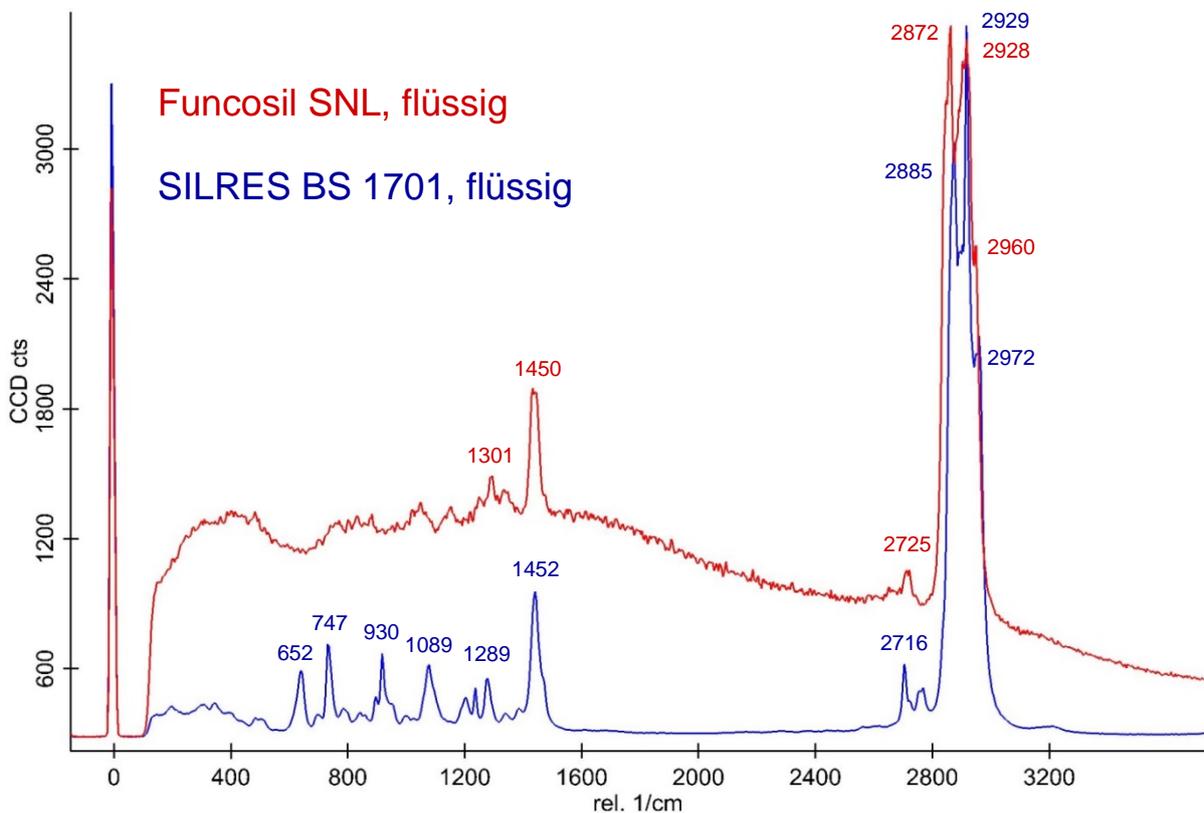


Abb. 10 Ramanpektren von purem, flüssigem Funcosil SNL (rot) und SILRES BS 1701 (blau). Die beiden Hydrophobierungsmittel lassen sich anhand ihrer Spektren im flüssigen und ausgehärteten Zustand charakterisieren. Auf Sandstein werden diese Banden hingegen durchgehend von Fluoreszenz überdeckt, unabhängig vom Vorhandensein einer Hydrophobierung und der eingesetzten Wellenlänge der Laser (532 und 785 nm), und ist wohl durch das Substrat bedingt (Bericht von Herr Hommrichhausen vom 8.7.2016, Anhang 5).

4.4 Nachweis von Alhydrophobierungen

4.4.1 Substratuntersuchungen an den alhydrophobierten

Bauwerksteinen

An der HFT Stuttgart erfolgte eine Materialcharakterisierung der untersuchten Gesteine mit den folgenden Methoden (Bericht U. Dettmann vom 16.9.20016, Anhang 6, Hr. Colak (Masterarbeit 2015), unterstützt von Fr. Varga):

- **Röntgenbeugung** (Pulverdiffraktometrie)
- **IC** (Ionenchromatographie am wässrigen Extrakt auf Kationen und Anionen)
- **Bohrwiderstandsmessung** Verfahren Tersi 2 (Hersteller Geotron, Pirna)
- **Haftzugmessungen**

Untersucht wurden Bauwerksteine der Basilika Weingarten mit hydrophoben Effekten (siehe Abb. 1), die wegen dieser Effekte und starker Schäden ausgebaut worden waren (siehe Schädel et al. 2015, und mehrere Untersuchungen der HFT-Bauchemie). Als chemische Verwitterung wurden immer leichte bis mittlere Salzgehalte mit der IC, Mineralneubildungen (Ton- und Glimmerveränderungen, Gips, Salze), Risse und stark erhöhte Porosität und natürlich Ausblühungen selbst mit Röntgenbeugung gefunden. Alle Schilfsandstein- und Molassesandsteine (Versuchskörper) haben als Schadensbilder Schuppen, Schalen und starke Materialschwächung mit erhöhter Porosität, trotz der damaligen Hydrophobierung.

An den Oberflächen der Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten wurden Haftzugmessungen mit dem Haftzugmessgerät der Firma Herion, hier mit 5 cm Stempeln, ölhydraulisch gesteuert, durchgeführt. Die Haftzug-Prüfung erfolgte in Anlehnung an die Norm DIN 18 555 Teil 6, (gültig für die Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln).

Je nach Zustand der Oberflächen an den einzelnen Prüfstellen ergeben sich auch Unterschiede in den Werten der Haftzugfestigkeit (Tab. 4). Das optisch intakte Material lag bei ca. 3,2 N/mm², das geschädigte konnte je nach Schadenstyp auf ca. 0,5 N/mm² abfallen. Alle Messergebnisse mit den berechneten Werten der Haftzugfestigkeit sind in Tab. 4 und im Bericht von Frau Dettmann vom 16.09.2013 dargestellt (Anhang 6).

Die Vergleichsdaten der Zugfestigkeit für bruchfrischen, ungeschädigten Schilfsandstein liegen bei 2,48 N/mm² senkrecht zur Schichtung und 3,46 N/mm² parallel zur Schichtung (Tab. 3). Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit den untenstehenden, hier gefundenen Werten.

Tab. 3: Petrophysikalische und technische Vergleichsdaten für bruchfrischen Schilfsandstein. Zusammenfassung aller Materialkennwerte und Funktionen, die in der numerischen Analyse ausgewertet wurden (aus Ožbolt et al. 2008, dort Table 1).

Property	Sign	Dimension	Value	Function assumed in the analysis
Tensile strength* (dry)	$f_{t,0}$	[N/mm ²]	2,28 (3,46)**	$f_t = f_{t,0} (1 - 0,2h)$
Uniaxial compressive strength* (dry)	$f_{c,0}$	[N/mm ²]	75,51 (68,49)**	$f_c = f_{c,0} (1 - 0,2h)$
Young's modulus* (dry)	E_0	[N/mm ²]	11162 (13666)**	$E = E_0 (1 - 0,2h)$
Fracture energy	G_F	[N/mm]	0,08	
Poisson's ratio	ν	[-]	0,25	
Density	ρ_s	[kg/m ³]	2210	
Coefficient of thermal expansion	α_T	[10 ⁻⁶ /K]	7,39 (7,32)**	
Heat capacity (dry)*	C_S	[J / kg K]	850	$C = C_S + w \cdot C_{water}$, $C_{water} = 4187$
Heat conductivity (dry)*	λ_0	[W / m K]	1,6	$\lambda = \lambda_0 (1 + b \cdot w / \rho_s)$, $b = 8$
Coefficient of hygral expansion	α_H	[10 ⁻⁵ /h]	1,51 (0,93)	
Water saturation content*	w_F	[kg/m ³]	107,21	$w = w_F(b - 1) \phi / (b - h)$
Water absorption coefficient	A	[kg/m ² · s ^{0,5}]	1,85 (2,33)	
Water permeability – absorption* (h<0.95)	D_{WS}	[mm ² / s]		$D_{WS}(w) = 3,8 (A / w_F)^2 \cdot 1000^{(w/w_F) - 1}$
Water permeability – diffusion* (h<0.95)	D_{WW}	[mm ² / s]		$D_{WW}(w) = 0,1 \cdot D_{WS}(w)$

* In the numerical analysis the value depends on relative humidity h

** values in parentheses are parallel to direction of material layer

An den Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten wurden in verschiedenen geschädigten bzw. augenscheinlich intakten Bereichen Bohrwiderstandsmessungen mit 3 mm polykristallinen Diamantbohrern mit dem Bohrwiderstandsmessgerät „Tersis 2 der Firma Geotron Elektronik, Pirna“ durchgeführt. Während der Messung wird das Bohrloch kontinuierlich mittels Kompressor mit Druckluft gespült.

Bei der Bohrwiderstandsmessung (bzw. der Bestimmung der Bohrhärte), wird der Widerstand gemessen, welcher das Material einem Bohrer entgegen stellt. Es handelt sich um ein zerstörungsarmes Messverfahren (Einsatz 3 mm Bohrer, Bohrtiefe 30 mm).

Im Bericht von Frau Dettmann vom 16.09.2016 (Anhang 6) sind die Beschreibung der Probenbeschaffenheit und die Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen dokumentiert.

Zahlreiche Bohrwiderstandsmessungen ergaben hohe Schadenstiefen bis mind. 30 mm, und verschiedene Schadensprofile: Absanden, Schalen, kontinuierliche Schwächung. (Abb. 11 und Abb. 12, beispielhaft). Die detaillierten Messergebnisse zu den Gesteinen, Proben,

Substraten und der Herstellung der Silikonstandards für die Bestrahlung sind in Anhang 6 gelistet.

Tab. 4: Haftzugfestigkeit der geschädigten Oberflächen, Proben von der Basilika Weingarten, althydrophobiert (Masterarbeit Colak, 2016).

Probe	Maximale Stempelfläche max F bei ϕ 50mm [mm ²]	Bewertung der Bruchart, Kohäsion = Steinkennwert, Adhäsion= Klebeversagen, Zerfall in kleine Bruchstücke= vorzeitiger Zerfall, nicht genau definierbar	Haftzugfestigkeit [N/mm ²] gesamt Fläche	Bruchlast [kN]	Schadensbildzuordnung, mit Angaben zum Tiefenprofil
DBU - BW - 1 Stelle 1	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,91	1,79	Leichte Vergrauung, Tiefe max. 0,5 mm
DBU - BW - 1 Stelle 2	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,66	1,13	Starke Vergrauung, Tiefe max. 4 mm, seitliche Schale hebt ab
DBU - BW - 1 Stelle 3	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,03	0,06	Normale Vergrauung, Tiefe max. 1 mm
DBU - BW - 2 Stelle 1	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,47	0,93	Starke Vergrauung, Tiefe max. 2,5 mm
DBU - BW - 2 Stelle 2	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,46	0,9	Starke Vergrauung, Tiefe max. 2,5 mm
DBU - BW - 2 Stelle 3	1963	Bruch im Stein (3/4 Kohäsionsbruch, 1/4 Adhäsionsbruch im Kleber)	0,30	0,59	Normale Vergrauung, Tiefe max. 1 mm
DBU - BW - 3 Stelle 1	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,87	1,71	Starke Vergrauung, Tiefe max. 9 mm
DBU - BW - 3 Stelle 2	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,73	1,43	Starke Vergrauung, Tiefe max. 5 mm
DBU - BW - 3 Stelle 3	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,86	1,69	Starke Vergrauung, Tiefe max. 7 mm
DBU - BW - 4 Stelle 1	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,19	0,37	Normale Vergrauung, Tiefe max. 2 mm
DBU - BW - 4 Stelle 2	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,41	0,81	Starke Vergrauung, Tiefe max. 5 mm
DBU - BW - 4 Stelle 3	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,30	0,59	Starke Vergrauung, Tiefe max. 3 mm
DBU - BW - 5 Stelle 1	1963	Bruch im Stein (1/2 Kohäsionsbruch, 1/2 Adhäsionsbruch im Kleber)	2,85	5,59	Leichte Vergrauung, Tiefe max. 0,5 mm
DBU - BW - 5 Stelle 2	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	3,20	6,28	Starke Vergrauung, Tiefe max. 10 mm
DBU - BW - 6 Stelle 1	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,42	0,82	Starke Vergrauung, Tiefe max. 8 mm
DBU - BW - 6 Stelle 2	1963	Bruch im Stein, reiner Kohäsionsbruch Gleichmäßige Abtragung der Oberfläche	0,38	0,75	Starke Vergrauung, Tiefe max. 6 mm

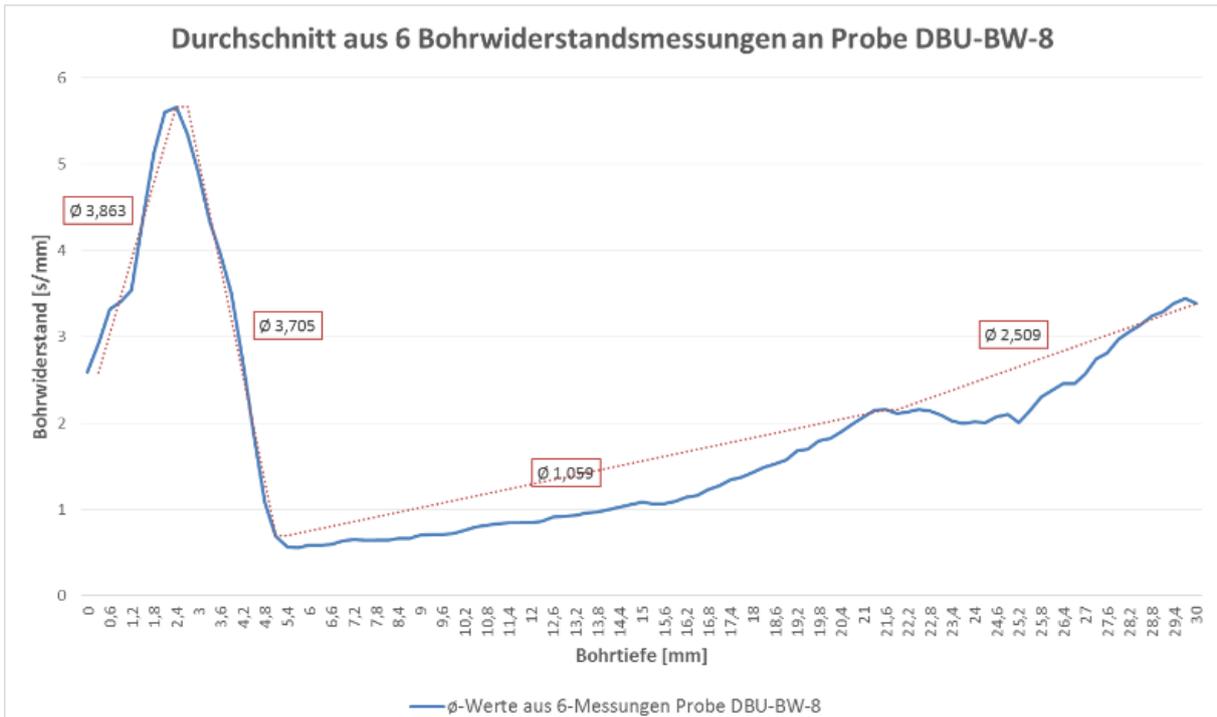


Abb. 11 **Oben:** Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an der Probenplatte DBU-BW 8 (unten) aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen. Das Profil ist typisch für eine Schalenbildung und eine Schwächung des Materials bis Bohrungsende (ca. 30 mm). **Unten:** Lage der Bohrwiderstandsmessungen 1-6, Verfahren Tersch 2 (Hersteller Geotron, Pirna).



Abb. 12 Ausbauteil der Basilika Weingarten mit Schadensbilder und der Zustand vor den Haftzugtests. Deren Ergebnisse haben ca. 0,65 N/mm² Haftzugfestigkeit mit 5 cm Prüfstempeln und einer Abrisstiefe von max. 8 mm gezeigt. Der Bereich mit "Resthydrophobie" wurde hier weiß umgrenzt. (Hazar Colak, 2016, Masterarbeit).

4.4.2 Nachweis einer hydrophoben Wirkung auf Proben von Bauwerksoberflächen

Eine hydrophobe Wirkung wurde mit den folgenden Methoden bestimmt:

- **Kapillarwasseraufnahme nach Karsten**
AeDis AG, Labor Dr. Wendler, HFT Bauchemie
- **Benetzungsversuche**
AeDis AG, Labor Dr. Wendler, HFT Bauchemie
- **Wassertropfeneindringzeit**
Labor Dr. Wendler, München
- **Kontaktrandwinkelmessungen an Wassertropfen**
Labor Dr. Wendler, München

Die folgenden althydrophobierten Bauwerke wurden untersucht: Basilika Weingarten, Evangelische Kirche Neuenstein, Evangelische Michaelskirche Waiblingen (Abb. 13) und St. Anna Kirche Bernhardsweiler.

Eigene Karsten'sche Prüfung

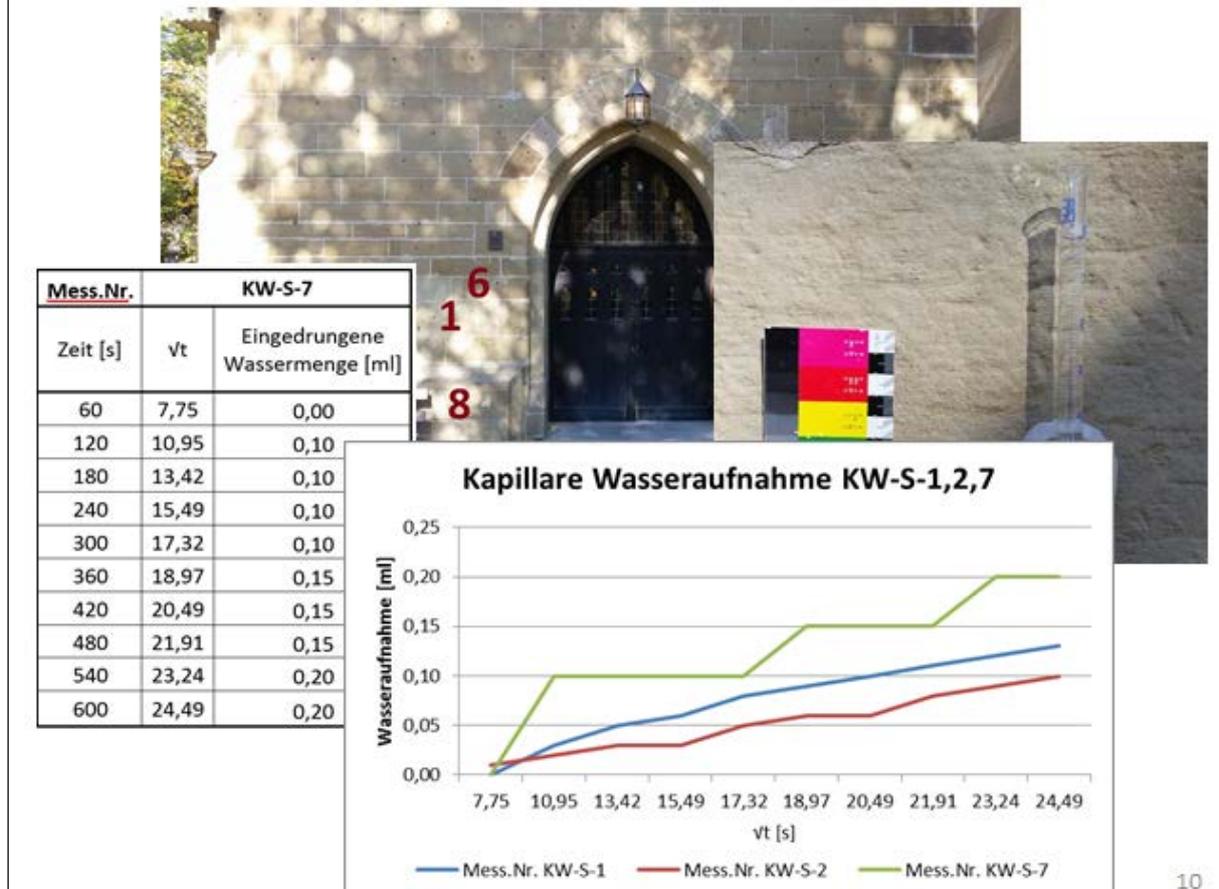


Abb. 13 Kirche in Waiblingen, Messung zeigt die extrem schwache Wasseraufnahme durch eine „Resthydrophobie“ durch Messungen der Wasseraufnahme mittels Karsten'schen Prüfröhrchen. Die Menge war maximal 0,20 ml/4,9 cm² (Foto: Colak, 2016, und Messungen. Sowie bauchemischer interner Bericht U. Dettmann, G. Grassegger, 2016 für die Kirchengemeinde Waiblingen).

Bei allen Gebäuden traten hydrophobe Oberflächeneigenschaften nur unsystematisch fleckig auf, oder waren sogar vollflächig nicht mehr nachweisbar (Materarbeit Colak, 2016, und eigene Messungen, sowie bauchemischer interner Bericht U. Dettmann, G. Grassegger, 2016, für die Kirchengemeinde Waiblingen, Untersuchungsbericht der Fa. AeDis vom 08.06.2015, Anhang 1, Abschlussbericht Labor Dr. Wendler vom 22.3.2017, Anhang 3).

Dr. Wendler konnte zudem mit Hilfe des Karsten'schen Prüfröhrchens, durch Wassertropfeneindringzeit und Kontaktrandwinkelmessungen an Ausbauteilen der Kirche Neuenstein zeigen, dass sich unterhalb der Oberfläche vermutlich eine (noch) intakte, hydrophobe Sperrzone befindet (Abb. 14). Dadurch bleibt nach Beregnung die Oberfläche

länger feucht, was die Entwicklung von mikrobiellen Bewuchs fördert (Bericht von Dr. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3).

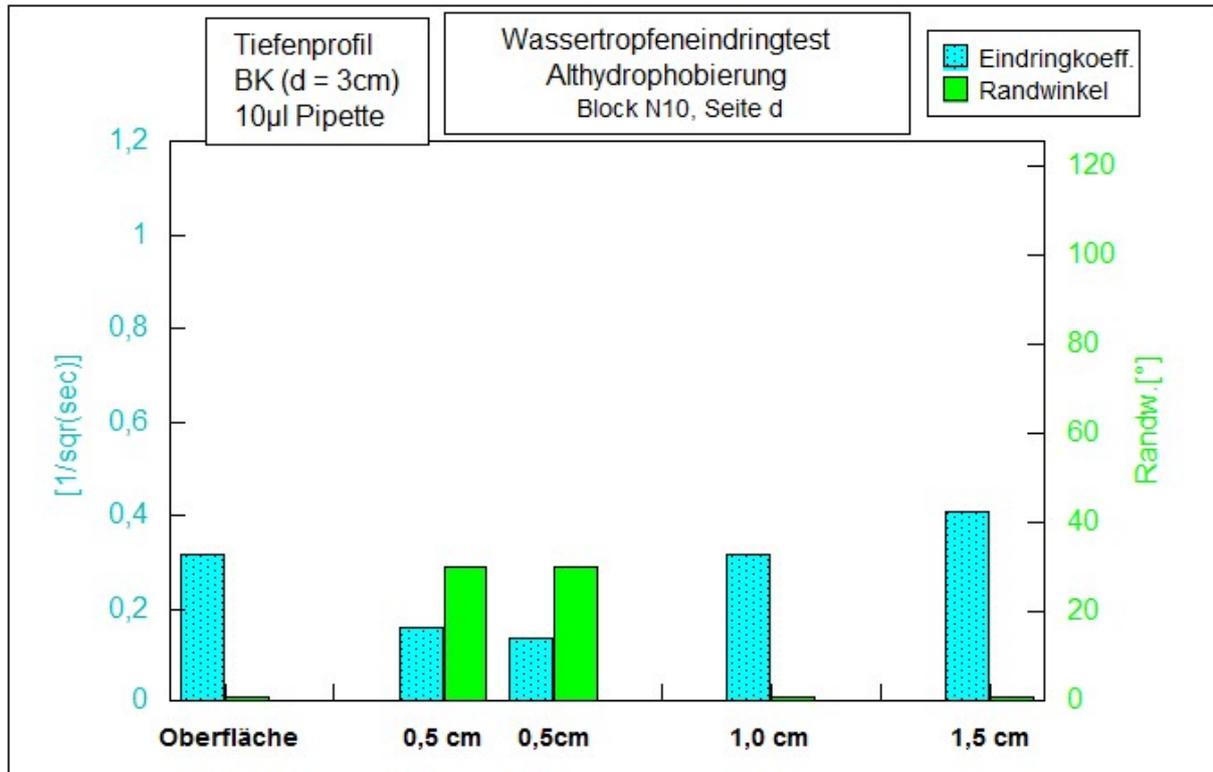


Abb. 14 Wassertropfeneindringzeit (hier als Eindringkoeffizient in blau dargestellt, d.h. je höher der Balken, desto schneller drang das Wasser ein) im Querbruch eines Bohrkerns, der von einem althydrophobierten Baluster der Evangelischen Kirche Neuenstein entnommen wurde. Die grünen Balken stellen den Kontaktrandwinkel zwischen der Tropfen- und der Steinoberfläche an. Deutlich ist in einer Tiefe von ca. 0,5 cm (zwei Messpunkte) eine Resthydrophobie zu erkennen, wohingegen die Oberfläche ihre hydrophoben Eigenschaften weitgehend verloren hat.

4.4.3 Nachweis von alten Hydrophobierungsmitteln

Erst aufbauend auf die sichere Silikon-Analytik (s. Kap. 4.3) konnte nach gealterten, zersetzten und variierenden Silikonen in einer sehr komplexen, jahrzehntelang bewitterten Matrix gesucht werden. Nach einer Substratcharakterisierung und Materialuntersuchungen (s.o.) kamen hier überwiegend organisch-massenspektrometrische Verfahren zum Einsatz.

Identifizierung von organischen Anteilen auf Bauwerksoberflächen

Mit GC/MS wurden althydrophobierte Sandsteinproben der Kirche Neuenstein, St. Anna (Bernhardsweiler, Lk. Schwäbisch Hall) und Hoppenlau Friedhof Stuttgart untersucht. Hinzu kamen zwei Handstücke aus Regensburger Grünsandstein, die vor 12 Jahren mit Hydrophobierungsmitteln von Dr. Wendler präpariert und gezielt ausgelagert wurden. Die eine Probe wurde unter dokumentierten Verhältnissen freilandexponiert und die andere unter

konstanten Klimabedingungen und im Dunkeln aufbewahrt. (Sowie Vergleichsdaten von andern Bauwerken, s. Kap. 3.2). Auf keiner der oben aufgeführten Proben – 12 bis 35 Jahre exponiert - konnten mit GC-MS Reste von Silikonen nachgewiesen werden, dies möglicherweise wegen der Nachweisgrenzen der Verfahren, erfolgtem Abbau oder Überlagerungen mit den Umweltpuren s.u.

Stattdessen wurden zahlreiche Stoffe identifiziert, die auf den biologischen Bewuchs des Steines, sowie auf anthropogene Umwelteinflüsse (Verschmutzungen, Immissionen, Freisetzungen) zurückzuführen sind.

Liste der angetroffenen Umweltpuren:

1. Furan + Furanderivate (Methylfurane, Furfural, Furanmethanol, Furanon, Furancarboxyaldehyd)
2. Essigsäure
3. Hydroxypropanon
4. Cyclopentendion
5. Levoglucosenon
6. Levoglucosan
7. Trimethylamin
8. (Methyl)-Pyridine
9. Pyrrol
10. Chlormethan
11. Dimethyldisulfid
12. Acrylate
13. Aromaten: Benzol, Toluol, Styrol
14. Kohlenwasserstoffe: C17 – C29, längerkettige Alkene
15. Fettsäuren: Palmitinsäure, Linolsäure, Stearinsäure
16. Phthalate (Weichmacher)

Unter Pyrolysebedingungen bei 550°C wurden zudem vor allem aromatische Verbindungen wie Toluol, Styrol, Methylstyrol, Phenol und weitere Alkylaromaten gefunden.

In Grassegger et al. 2017 wurde eine vorläufige, schematische Zuordnung vorgenommen (Tab. 5), wobei eine detaillierte Zuordnung und der Vergleich mit Daten aus der Umweltchemie beabsichtigt ist.

Tab. 5: Grobe Zuordnung möglicher Quellen der organischen Bestandteile (Grassegger et al. 2017, gekürzt).

Substanz	Anmerkung, mögliche Herkunft der Verschmutzung
Salze, z.B. Gips	Großer Anteil durch Gase bis Partikel aus Immissionen. (gut untersucht)
Fe-Hydroxide, „Rost“, Manganverbindungen, dunkelfärbend	Bildung: a. Oxidationsprozesse im Naturstein durch Umwelteinflüsse, b. Lösung von metallhaltigen Mineralen, Fe, Mn, Cr...bleiben als Residuen zurück, c. in Stäuben enthalten.
Biogene Anteile, z.B. Zucker: Levoglucosene, Glucosenone, Essigsäure, Proteine. Vermutlich aus Mikroorganismen und Biofilmen.	Bildung: Algenwachstum, Biofilme (?), Wachstum vor Ort bei günstigen Bedingungen.
Moose, Algen, Flechten sind erkennbar: es treten obige biogene Anteile plus z.T. Lipoproteine auf.	Bildung: Wachstum vor Ort bei günstigen Bedingungen.
Ruß, Stäube, Immissionspartikel. PAKs als Umweltspuren	Bildung: Eintrag als Stäube, Immissionen.
Reste von Polymeren: Butylacrylate, Methylmetacrylate, Weichmacher, sind in Partikeln?	Bildung: Eintrag als Teil der Stäube und ggf. Reste von Bauprodukten.

Interessante Vergleichswerte zu Immissionen können dem IFS Bericht 49/2015 „Baudenkmäler unter dem Einfluss verkehrsbedingter Immissionen“, zugleich DBU-Abschlussbericht zum Forschungsprojekt AZ 29728-45, entnommen werden, insbesondere Seewald 2015, Scheuven et al. 2015 sowie Snethlage und Auras 2015.

Mögliche Quellen der Organik aus den GC-MS-Messungen (nach Standardliteratur)

Auf allen der Witterung ausgesetzten Steinproben mit und ohne Althydrophobierung wurden durch die GC-MS-Analysen im Labor der ATU GmbH, Dr. Hartmann (z.B. Bericht vom 02.11.2016, Anhang 2.4, u.a.) vor allem sauerstoffhaltige und zuckerähnliche Verbindungen, sowie N-Aromaten nachgewiesen. Dazu gehören Furan und Furanderivate (Methylfurane, Furfural, Furanmethanol, Furanon, Furancarboxyaldehyd), Essigsäure, Hydroxypropanon, Cyclopentendion, Levoglucosenon und Levoglucosan, Trimethylamin, (Methyl)-Pyridine und Pyrrol (s.o.). Alle diese Verbindungen sind vermutlich auf biologischen Bewuchs

(Kohlenhydrate, Cellulose) zurückzuführen. Eine detaillierte Forschung nach Ursachen und Quellen war bisher nicht möglich und nicht Ziel der Arbeit, deshalb eine erste Literaturlauswertung:

Levoglucofan (und andere Zucker) entsteht bei der Verbrennung von Cellulose und wird als guter Tracer für Feinstaub aus der Holzverbrennung verwendet (Schuck et al. 2013).

Essigsäure gehört zu den Carbonsäuren und kommt in der Natur in vielen Pflanzensäften und in ätherischen Ölen vor (Institut für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen). In dem langjährigen BMFT/BMBF-Projekten, 1985-1999, war von Seiten der Mikrobiologie mehrfach nachgewiesen worden, dass Essigsäuren besonders von endolithischen Pilzen und Flechten produziert werden, Krummbein, Bock, Eckhardt u.a.).

Die stickstoffhaltige Verbindung **Trimethylamin** ist in grünen Pflanzen enthalten (Bergmann et al. 1933).

Pyridin und Pyrrol sind stickstoffhaltige, aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, die ganz natürlich in Pflanzen und Bakterien vorkommen (Karrer 1976).

Bei den GC-MS-Messungen wurden aber auch eine Reihe weiterer Substanzen gefunden, die auf anthropogene Umwelteinflüsse zurückzuführen sind. Dazu gehören: Chlormethan, Dimethyldisulfid, Acrylate, die Aromaten: Benzol, Toluol und Styrol, Kohlenwasserstoffe: C17 – C29 (längerkettige Alkene), verschiedene Fettsäuren: Palmitinsäure, Linolsäure und Stearinsäure und Phthalate (Weichmacher).

Fettsäuren sind in der Natur in vielen pflanzlichen Ölen enthalten. Besonders häufig sind Palmitin- und Stearinsäure (Eisenbrand 1995).

Die Verbindung **Dimethyldisulfid** gilt als Indikator für Schimmelpilzbefall (Legrum 2011).

Die halogenierte, leichtflüchtige Verbindung **Chlormethan** wird nicht nur durch den Menschen selbst produziert, sondern entsteht ganz natürlich in der Natur (Keppler et al. 2000).

Phthalate (Weichmacher) werden regelmäßig bei Untersuchungen von Hausstaub gefunden. Wegen ihrer weit verbreiteten Anwendung und ihrer Eigenschaft aus Produkten zu entweichen, sind Böden, Flüsse, Meere, Niederschläge und Luft weltweit mit Phthalaten belastet (Sattelberger 2002).

Identifizierung von Hydrophobierungsmitteln

Weder mit TOF-SIMS noch mit GC/MS war es möglich alte Hydrophobierungsmittel auf Sandsteinen zu identifizieren, die der Witterung ausgesetzt waren.

Ein Nachweis gelang lediglich bei der Probe 1.6 Regensburger Grünsandsteins, die vor ca. 12 Jahren hydrophobiert und im Anschluss unter Laborbedingungen und staubfrei im Dunkeln aufbewahrt wurde (s.o.).

An einer hydrophobierten Glasfritte war es hingegen möglich das Hydrophobierungsmittel eindeutig nachzuweisen, obwohl sie ca. 12 Jahre in selber Weise wie der Probenkörper 1.7 der Witterung ausgesetzt war.

Fazit: Bisher konnten auf keiner der oben aufgeführten, alhydrophobierten Sandsteinproben – 12 bis 35 Jahre exponiert (!) – Reste von Silikonen nachgewiesen werden. Dies möglicherweise wegen a.) der Nachweisgrenzen der Verfahren, b.) erfolgtem Abbau oder c.) Überlagerungen mit den Umweltspuren. Der Zeitskala des Abbaus und den Nachweisgrenzen der (sehr empfindlichen) Verfahren muss nachgegangen werden.

5. Chemische Entfernung eines Teils der Hydrophobie (2. Hydrophobietyp)

Nachdem bei den sehr alten Hydrophobierungen chemisch keine Abbauprodukte (mehr) nachgewiesen werden konnten, bestand die Möglichkeit, dass der hydrophobe Effekt durch den biologischen Bewuchs hervorgerufen wird, der auch die Poren zusetzt und an manchen Proben beobachtet werden konnte (Abb. 15), diese Schmutzzusammensetzung war bereits bei anderen Bauwerken, z.B. Dom Aachen aufgefallen (Grassegger et al. 2016). Außerdem besitzen viele der identifizierten organischen – aber auch anorganischen Komponenten – starke hydrophobe bis porenverstopfende Eigenschaften. Auf Nachfrage erfolgte im November 2016 die persönlichen Mitteilung von Thomas Warscheid (Dr., Dipl.Biol. LBW-Bioconsult, Wiefelstede): „... es könnten Teile der hydrophoben Eigenschaften auch auf Mikroorganismen zurückzuführen sein, die als Schutz vor Austrocknung wasserabweisende Substanzen einlagern“. Dazu zählen z.B. die Fettsäuren. Von Hans-Curt Flemming (em. Prof. für Aquatische Mikrobiologie, Universität Duisburg-Essen) erhielten wir im Oktober 2016 den Hinweis zur selektiven Unterscheidung bestimmt Proteinnachweise zu führen.

Deshalb wurden zusätzlich chemische Reinigungsversuche durchgeführt, um die Substanzen und den Bewuchs „selektiv“ zu entfernen und die Auswirkung der Reinigung auf die hydrophoben Eigenschaften zu untersuchen.

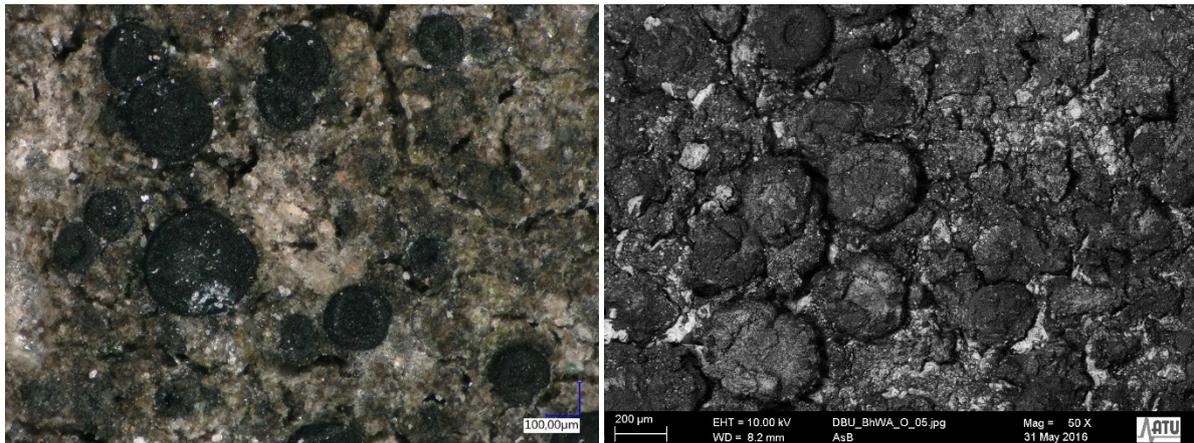


Abb. 15 Aufnahme mit dem Auflichtmikroskop (links) und dem REM im Rückstreubild (rechts) des biologischen Bewuchses auf der Sandsteinoberfläche der St. Anna-Kirche (Bernhardsweiler Lk. Schwäbisch Hall). Der Bewuchs setzt hier auch die Poren zu.

Aufbauend auf die Ergebnisse in Kap. 4.4.2 wurde testweise mit einer bewährten Steinreinigungssproduktserie (Fa. Lithofin) und einem Textilreiniger versucht die Verschmutzungen ab zu nehmen (Grassegger et al. 2017). Es wurden an der Kirche St. Anna, Bernhardsweiler sieben Probenreinigungsfelder mit den unten geschilderten Substanzen behandelt, siehe Liste unten. Dabei wurden verschiedene Strategien angewendet, die auch Aufschluss über den Haupteffekt und die Löslichkeit liefern sollten:

- Organische Lösemittel
- Verschiedene Fettlöser, z.T. Enzyme
- Tenside
- Bewährte Kombinationsprodukte mit Bleichmittel plus Oxidationsmittel
- Schwaches Biozid

Die Versuche zeigten (Tab. 6), dass die organischen Schichten und Verschmutzungen selbst hydrophob waren, Poren durch Mikroorganismen bis Schmutz verstopft wurden (Abb. 15), und dass dies durch geeignete Reinigungsstrategien stark reduziert werden konnte (Interne Berichte, A. Kieferle 2016 und G. Grassegger, U. Dettmann & M. Varga 2016).

Tab. 6: St. Anna Kirche, Bernhardsweiler, Reinigungsversuche am Sockel vor Ort am 20.4.2016 mit diversen Verfahren und chemischer Reinigung.

Probe, Versuchsfeld	Reinigungsmittel Name	Vorgaben Durchführung, Inhaltsstoffe lt. Firmenangaben	Erfolg, Effekt	Karsten'sche Wasseraufnahme am 21.4.16
Versuchsfeld A 0-Proben, Probe BhW A	-	-	Deutlich schwarze Krusten, alles hydrophob bei Tropfentest	allg. geringe Wasseraufnahme
Versuchsfeld 0 Probe BhW 7	Dampf gestrahlt, Kärcher Gerät HDS	Temperatur über 100 °C Ausgangstemperatur, Material geschätzt auf 50 °C erwärmt, Arbeitsabstand ca. 20 cm	Optisch geringer Reinigungseffekt, sehr lange behandelt.	allg. geringe Wasseraufnahme
Versuchsfeld 1 Probe BhW 8	Fa. Lithofin MN Außenreiniger	Unverdünnt, Wirkzeit 2-10 h, mit Wasser, Bürste abwaschen, ggf. leichte Verunreinigungen nach 10 min. mit Wasser, Bürste abwaschen. Zusammensetzung: Natrium-carbonat, Natriumhypochlorid, unter 5 % Bleichmittel auf Chlorbasis, pH –Wert im Lieferzustand ca. 11,5-13,5	Optisch guter Reinigungseffekt, bestes Ergebnis	allg. geringe Wasseraufnahme
Versuchsfeld 2 Probe 2	Lithofin MN Zement-schleier und Rostentferner	1:10 mit Leitungswasser verdünnt - angabegemäß. Tenside, <5% Nitrilotriessigsäure	Optisch sehr geringer Reinigungseffekt	allg. geringe Wasseraufnahme
Versuchsfeld 3 Probe 3	Lithofin Lösefix, Wachs- und Ölentferner	>30% aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, 5-15% nichtionische Tenside, Limonene, Hilfsstoffe *).	Optisch kaum Reinigungseffekt	Lt. H. Kieferle beste Wasseraufnahme aber allg. geringer Effekt.
Versuchsfeld 4 Probe 4	Fa. Lithofin Allex, Der Grünbelag-Entferner	Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-16-alkyldimethyl-, Chloride, 15g/100g. Hilfsstoffe, Biozide.	Optisch mäßiger Reinigungseffekt, 2. bestes Ergebnis	allg. geringe Wasseraufnahme
Versuchsfeld 5 Probe 5	Fa. W. Fleckenpaste für Textilien	5-15% anionische Tenside, 15-30% nichtionische	Optisch sehr geringer Reinigungseffekt	allg. geringe Wasseraufnahme

		Tenside, Lösemittel, Duftstoffe (Benzyl Benzoate, Citronellol), Konservierungsmittel (Benzisothiazolinon, Methylisothiazolinon).		
Versuchsfeld 6 Probe 6	Fa. W. Feckenspray für Textilien	Unter 5% anionische Tenside, nichtionische Tenside, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis.	Optisch sehr geringer Reinigungseffekt	allg. geringer Wasseraufnahme

*)Detailangaben laut Sicherheitsdatenblatt: 2-Butoxyethanol, Butoxyessigsäure 100mg/l, Siedebeginn < 130°C, nichtionische Tenside, Orange, süß, Extrakt, Naphtha (Erdöl), hydrodesulfurierte schwere ; Naphtha, wasserstoffbehandelt, niedrig siedend. Lösungsmittelnaphtha (Erdöl), leichte aromatische ; Naphtha,niedrig siedend,nicht spezifiziert. Benzolgehalt < 0,1 %; LIMONENE (CAS 5989-27-5). 5% und darüber, jedoch weniger als 15% nichtionische Tenside. 5% und darüber, jedoch weniger als 15% aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. 5-15% nichtionische Tenside, 30% und darüber aromatische Kohlenwasserstoffe, Limone, Hilfsstoffe.

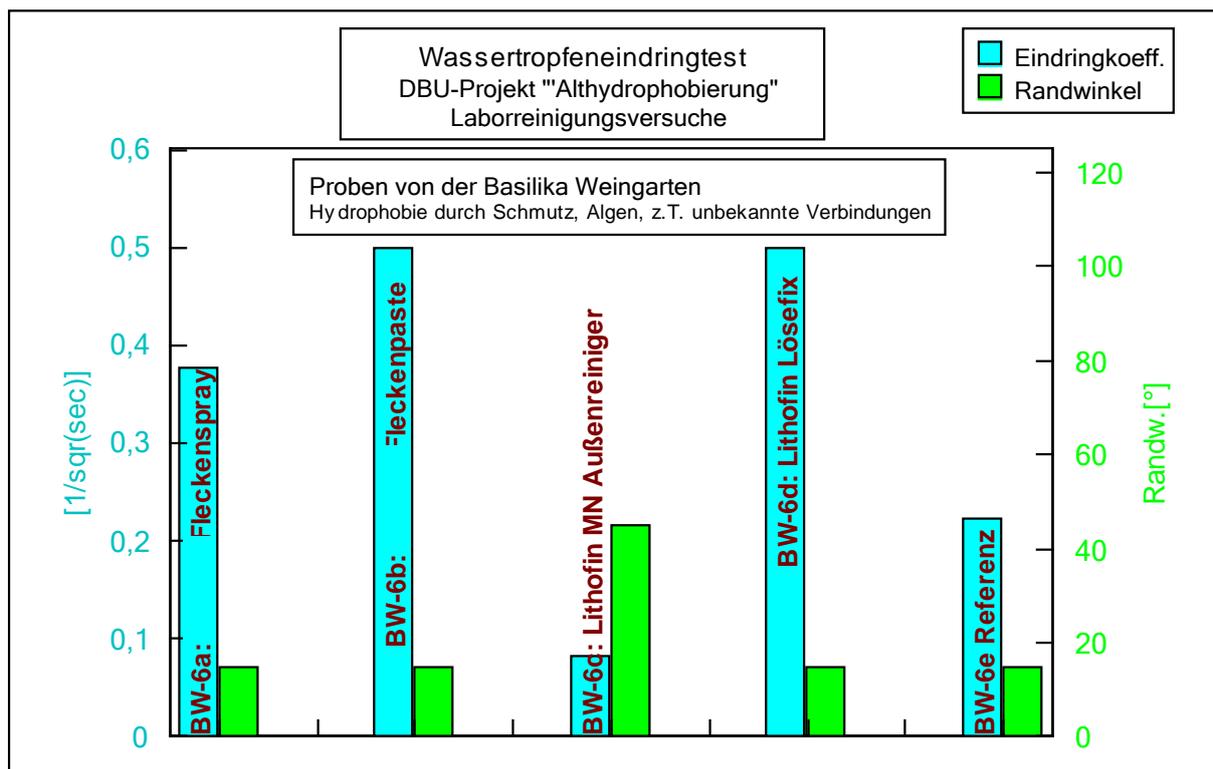


Abb. 16 Wassertropfeneindringzeit (hier als Eindringkoeffizient in blau dargestellt, d.h. je höher der Balken, desto schneller drang das Wasser ein) und Kontaktrandwinkel (grün) auf einer Althydrophobierung, Basilika Weingarten, vor (letztes blau/grünes Balkenpaar „BW-6e Referenz“) und nach Anwendung unterschiedlicher Reinigungspasten und –sprays (Abschlussbericht Dr. Wendler vom 22.03.2017).

Alle Reinigungsversuche wurden im Bauchemie-Labor zweifach an den Ausbauteilen der Balustraden Neuenstein (siehe Abb. 2) nachvollzogen, dies mit nahezu demselben Ergebnis. Am besten waren im Labor: Fa. W. Textilreinigung: Fleckenspray für Textilien (Tensidmischung mit Fettlöser), Fa. W. Textilreinigung: Fleckenpaste für Textilien (andere Tensidmischung mit Emulgatoren und Fettlöser, pastenartig), Lithofin Lösefix (aliphatische KW und Fettlöser für Wachse, Öle). Im Labor überhaupt nicht geklappt: Lithofin MN Außenreiniger (hatte aber in Berhardsweiler auf den starken schw. Krusten optisch die beste Reinigung, d.h. "Aufhellung" erzielt, enthält hohen Anteil Peroxide). Außerdem war ein Dampfstrahlen im Labor der Fa. AeDis (A. Kieferle) auch sehr erfolgreich: die Poren konnten nahezu vollständig wieder geöffnet werden, keine Hydrophobie mehr nachweisbar. Eine nachfolgende Untersuchung mittels GC-MS (Bericht Nr. 1605037 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016,) ergab, dass durch die Reinigung erhebliche Teile der organischen Belastung abreinigbar waren, aber auch Rückstände der Reiniger in den Proben gefunden werden konnten.

Fazit: Die drei chemischen Beseitigungsversuche mit konventionellen Reinigungsmitteln (s.o.) und Abb. 16 zeigten, dass die nachgewiesenen organischen Verschmutzungen, sowie Moose und Flechten bedingten, Spuren vermutlich den chemischen Gruppen der Fette, Proteine und Zucker (zyklische Ether, zuckerähnliche Stoffe) angehören. Der Reinigungserfolg ließ sich optisch als Aufhellung, Abnahme der Verschmutzung und als Kontrollparameter mittels Wassereindringen klar nachweisen. Die chemische Zusammensetzung und die Erfolge dieser Reiniger zeigen, dass die Hydrophobie mit Tensiden, organischen Lösemitteln lösbar ist, und somit überwiegend organisch und von Pflanzen gebildet sind.

Auch der Einsatz von (Heißwasser-) Dampfreinigern durch H. Kieferle, zeigte neben dem umfangreichen optischen Effekt, dass die W-Werte danach annähernd dem normalen Kennwerten entsprachen.

6. UV-Bestrahlungsversuche

6.1 Strahlenphysikalischer Effekt an Polymeren

Bei Polymeren liegt die Bindungsenergie der kovalenten Polymerketten –Si-O- bei ca. 480-550 kJ/mol, –Si-C- bei ca. 370 kJ/mol als kleinerer Wert, und die Bindung der Seitengruppen

des Typs Alkyl- und Alkoxy- zwischen -C-O- bei ca. 350-450 kJ/mol (u.a. Brook 2000), Details in Tab. 7.

Bei der Zerstörung der Hydrophobierung auf Naturstein durch UV-Licht (entscheidend sind hier die Frequenz, der UV-Typ und die Strahlungsmenge) laufen verschiedene, mehrstufige photochemische Prozesse ab: Aufbrechen der chemischen Bindungen und Folgereaktionen (Rabek 1996). Dementsprechend ist es vorteilhaft zur Zerstörung von Hydrophobierung spektralbreitbandiges, d.h. polychromatisches UV-Licht einzusetzen, wie es von Mitteldruckstrahlern emittiert wird (Abb. 18 und Abb. 19), im Gegensatz zu annähernd monochromatischen UV-Amalgamstrahlern (Abb. 20).

Tab. 7: Bindungs- bzw. Dissoziationsenergien häufig vorkommender Bindungstypen in Silikon-Hydrophobierungsmitteln (Munzert 2004, Blanksby und Ellison 2003, Walsh 1981, Brook 2000).

Bindung	Bindungs- bzw. Dissoziationsenergie in kJ/mol
C-H	ca. 380 - 420
C-C	ca. 340 - 350
C-O	ca. 320 - 380
Si-C	ca. 340 - 390
Si-H	ca. 300 - 390
Si-O	ca. 520 - 630

Luftschadstoffe, wie z.B. NO_x, Peroxyacetylnitrat (PAN), O₃, SO₂, Aerosole etc., die bei der natürlichen Zersetzung von Hydrophobierungsmitteln eine Rolle spielen, haben bei der gezielten Zerstörung durch Bestrahlung aufgrund der relativ geringen Konzentration in der Luft und der kurzen Bestrahlzeit von wenigen Stunden vermutlich nur eine untergeordnete Bedeutung. Bestimmte Minerale und die Anwesenheit von Salzen, wie z.B. NaNO₃ und NaNO₂, kann in wässriger Lösung die Zersetzungsraten unter UV-Bestrahlung erhöhen (Bruchertseifer 1999).

6.2 Versuchsaufbau Bestrahlungsexperimente

Als Probenkörper dienten die unter Kapitel 4.3 beschriebenen, von uns hydrophobierten HS-Sandsteinproben. Eine Hälfte des Sandsteins wurde während der Bestrahlung in der UV-Kammer mit Aluminiumfolie abgedeckt.

Die Bestrahlung erfolgte durch zwei Hersteller von UV-Anlagen. Die Fa. UV-EL, Dresden, bestrahlte die Proben mit dem UV-Mitteldruckstrahler „Bestrahlungseinheit 400 W“. Die

Wellenlängen des emittierten UV-Lichtes reichen von unter 200 nm bis zu mindestens 400 nm (Abb. 18). Aufgrund der Luftabsorption erreicht laut beiden Herstellern allerdings nur Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 220 nm die Oberfläche. Die bestrahlte Fläche war ca. 10 x 10 cm groß. Der Abstand Strahler und Fläche lag bei ca. 10 cm. Die Strahlungsenergie erreichte bei diesem Versuchsaufbau auf der Fläche ca. 30 bis 50 mW/cm². Eine Hälfte der Proben wurde bei der Bestrahlung zusätzlich mit Ozon gespült, in der Erwartung, dass die chemische Reaktion des Sauerstoffs mit den Hydrophobierungsmitteln die Zersetzung unterstützt.



Abb. 17 Versuchsaufbau der Firma UV-EL (Dresden). In dem Aluminiumgehäuse befindet sich die UV-Lampe, in dem darüber liegenden schwarzen Zylinder der Lüfter. Die beiden metallischen Zylinder an den Seiten dienen als Abstandshalter. Die hydrophobierten Sandsteinproben sind jeweils zur Hälfte mit Aluminiumfolie abgedeckt. (Bild und Quelle: Dr. Andreas Meyer und Dipl.-Ing. Rico Schwarzbach, Fa. UV-EL GmbH & Co. KG, Dresden)

Bei der Fa. Opsytec, Ettlingen, kamen zwei unterschiedlichen Bestrahlungseinheiten zum Einsatz. Zum einen der UV-Mitteldruckstrahler BSM-03, der ein relativ heterogenes Wellenlängenspektrum emittiert von unter 200 nm bis zu mindestens 450 nm (Abb. 19, Tab. 8). Auch hier erreicht nur Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 220 nm die Oberfläche. Zum anderen wurde der UV-Amalgamstrahler BSH-02 eingesetzt, der annähernd monochromatisches Licht mit einer Wellenlänge von ca. 254 nm erzeugt (Abb. 20). Der Abstand zur Probe lag bei beiden Geräten bei ca. 10 cm. Dabei erreicht die Bestrahlungsstärke

auf der Oberfläche ca. 100 mW/cm² bei der BSM-03 und ca. 50 mW/cm² bei der BSH-02. Als erste Versuche wurden die Proben entweder 0,5 h, 1 h oder 24 h lang bestrahlt (Tab. 8).

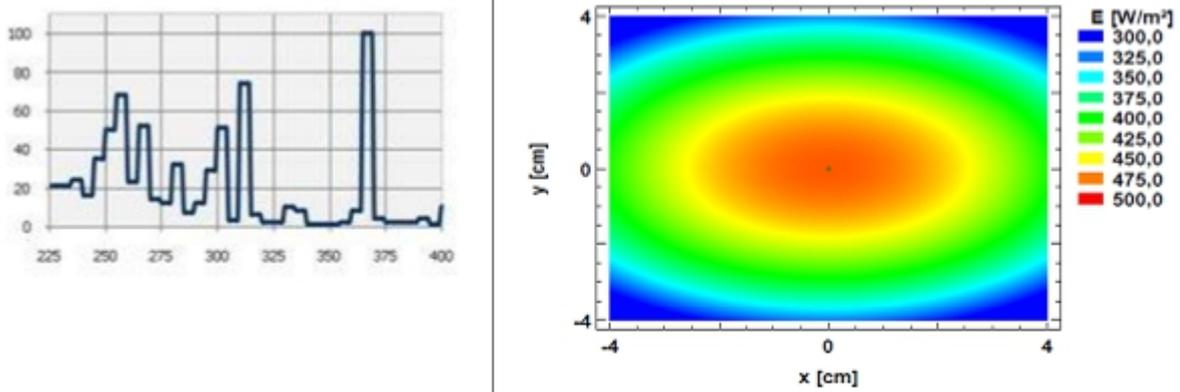


Abb. 18 Wellenlängenspektrum des UV-Mitteldruckstrahlers „Bestrahlungseinheit 400 W“ der Fa. UV-EL (Dresden) und Verteilung der Bestrahlungsstärke auf der Oberfläche bei einem Abstand von ca. 10 cm. (Quelle: Dr. Andreas Meyer und Dipl.-Ing. Rico Schwarzbach (UV-EL GmbH & Co. KG, Dresden))

Tab. 8: Geräteparameter der hier verwendeten UV-Bestrahlungseinheiten der Firmen UV-EL (Dresden) und Opsytec (Ettlingen). Der Abstand zwischen der UV-Quelle und der Steinoberfläche betrug bei allen Geräten ca. 10 cm. Bei der Fa. UV-EL wurde ein Teil der Experimente bei gleichzeitigem Einblasen von Ozon durchgeführt.

Firma	Fa. UV-EL (Dresden)	Fa. Opsytec (Ettlingen)	Fa. Opsytec (Ettlingen)
Bezeichnung	Bestrahlungseinheit. 400 W	BSM-03	BSH-02
Strahler	Mitteldruckstrahler	Mitteldruckstrahler	Amalgamstrahler
Wellenlänge	ca. 220 bis mind. 400 nm	ca. 220 bis mind. 450 nm	Ca. 254 nm
Erzielbare Leistung auf der Steinoberfläche	ca. 30 – 50 mW/cm ²	ca. 100 mW/cm ²	ca. 50 mW/cm ²

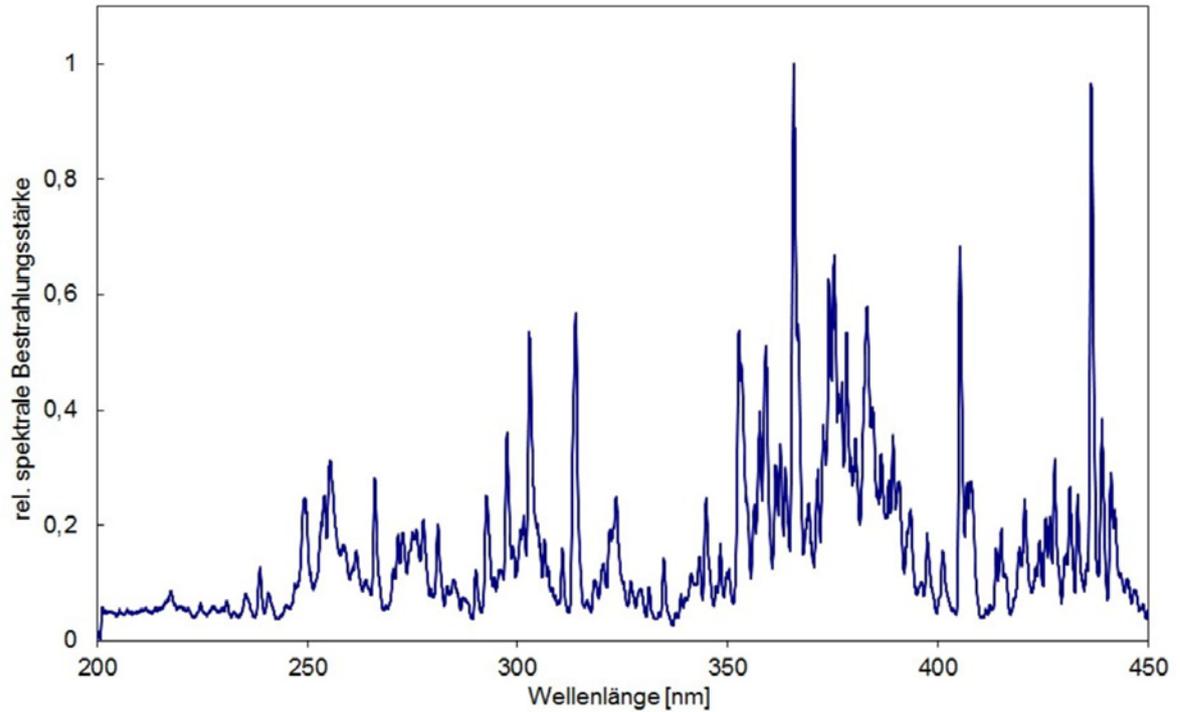


Abb. 19 Wellenlängenspektrum des verwendeten UV-Mitteldruckstrahlers BSM-03 der Fa. Opsytec (Ettlingen). Quelle: <http://www.opsytec.de>, abgerufen am 22.06.2016.

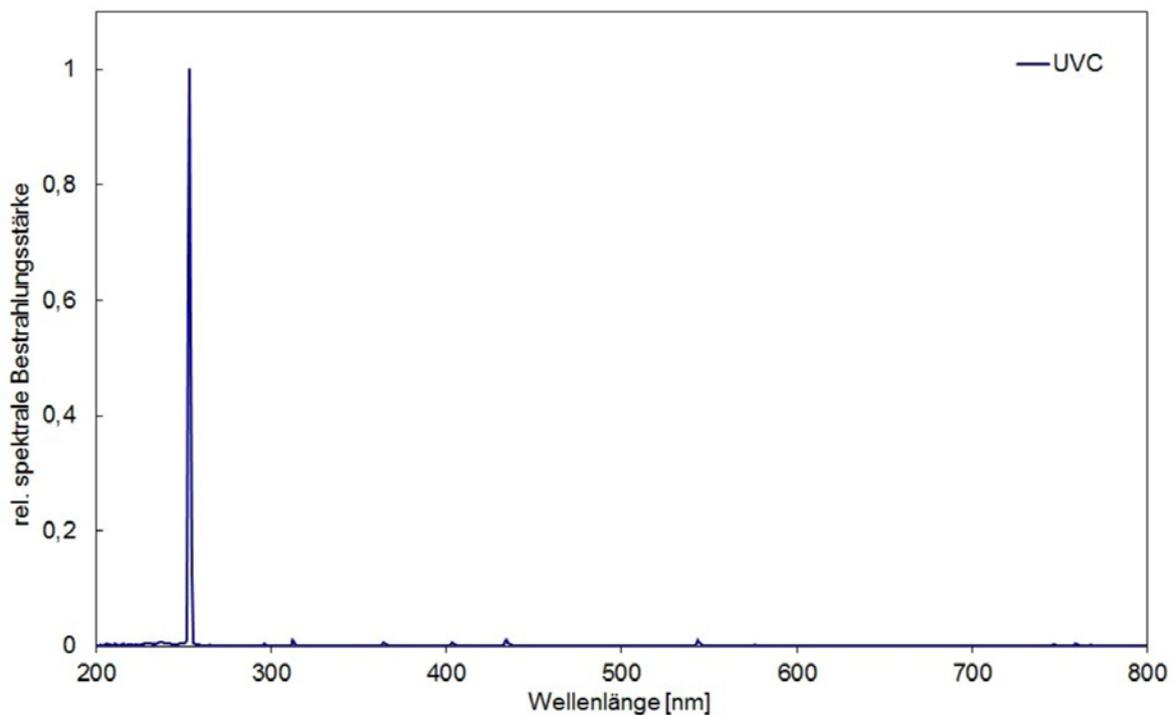


Abb. 20 Wellenlängenspektrum des UV-Amalgamstrahlers BSH-02 der Fa. Opsytec (Ettlingen). Quelle: <http://www.opsytec.de>, abgerufen am 22.06.2016.

6.3 Ergebnisse

Die Wirkung der Bestrahlung wurde mit dem Benetzungsversuchen, sowie mit FT-IR, GC-MS und TOF-SIMS untersucht. Dabei zeigten sich zum Teil unterschiedliche Ergebnisse.

Bei den Benetzungsversuchen wurde destilliertes Wasser mit der Pipette auf die Oberfläche getropft und das Benetzungsverhalten erfasst und fotografiert. Dabei zeigte die Bestrahlung mit dem UV-Amalgamstrahler (ca. 254 nm) selbst nach 24 h keine Auswirkung auf die Hydrophobierung, wohingegen bei den beiden UV-Mitteldruckstrahler bereits nach 1 h eine leichte Veränderung der wasserabweisenden Eigenschaften auftrat und nach 24 h keine hydrophobe Wirkung mehr beobachtbar war (Abb. 21 und Tab. 9). Zusätzliches Einblasen von Ozon zeigt bei dem hier gewählten Versuchsaufbau keine Wirkung bei den Benetzungsversuchen. Die Bestrahlung wirkt sich auf beide Hydrophobierungsmittel vergleichbar aus.

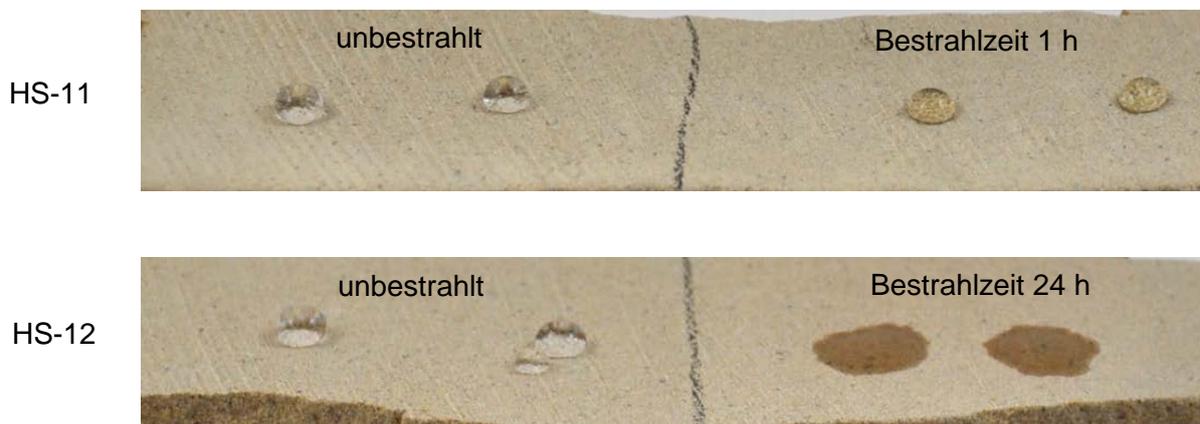


Abb. 21 Die beiden Sandsteinproben HS-11 (oben) und HS-12 (unten) wurden mit Remmers Fungosil SNL imprägniert. Die jeweils linke Seite war während der Bestrahlung mit Aluminiumfolie abgedeckt, und blieb dadurch weitgehend unbestrahlt, aber ggf. entstehendem Ozon-Gas ausgesetzt. Die Benetzungsversuche zeigen die Wirkung nach 1 h (HS-11) und 24 h (HS-12) Bestrahlzeit mit dem UV-Mitteldruckstrahler der Fa. Opsytec (Ettlingen).

Mit Wassertropfeneindringtests sowie Kontaktrandwinkelmessungen konnten die obigen Beobachtungen an einem Teil der Probenkörper durch das Labor Dr. Wendler quantifiziert werden (Abb. 22, Abschlussbericht Labor Dr. Wendler vom 22.03.2017): Bei den Proben HS-2 (SILRES BS 1701, 1 h UV-Mitteldruckstrahler) und HS-11 (Fungosil SNL, 1 h UV-Mitteldruckstrahler) ist durch die Bestrahlung der Wassereindringkoeffizient jeweils leicht gestiegen, von 0,19 auf ca. $0,023 \text{ sec}^{-0,5}$ (HS-2) und von 0,024 auf $0,025 \text{ sec}^{-0,5}$ (HS-11), der Kontaktrandwinkel sank von 120° auf 90° (HS-2) und von 120° auf 105° (HS-11). Bei der mit Fungosil SNL imprägnierte Probe HS-12, die 24 h dem UV-Mitteldruckstrahler ausgesetzt war, hat sich der Wassereindringkoeffizient von 0,023 auf $0,055 \text{ sec}^{-0,5}$ verdoppelt und der Kontaktrandwinkel sank von 120° auf 75° . Der frische, unbehandelte Heilbronner Sandstein

zeigt hingegen einen Wassereindringkoeffizienten von 0,5 bis 1,0 sec^{-0,5} und einen Kontaktrandwinkel von annähernd 0°, d.h. auch nach 24 stündiger Bestrahlung der Probe HS-12 liegt der Eindringkoeffizient bei einem Zehntel des ursprünglichen Wertes.

Tab. 9: Erfassung des Effekts von verschiedenen UV-Bestrahlungseinheiten der Firmen UV-EL (Dresden) und Opsytec (Ettlingen) auf die Wiederbenetzbarkeit, also Abbau der Hydrophobie durch den einfachen Wassertropfentest. Die Bestrahlung erfolgte auf frisch hergestellte Proben verschiedener Hydrophobierungsmittel und von Hydrophobierungsstandards (2. Spalte).

Probe	Hydrophobierungsmittel	Strahler	Bestrahlungszeit (h)	Abbau der Hydrophobie (Benetzungsversuche)
HS-1	Funcosil SNL	UV-EL (Dresden) Mitteldruckstrahler > 220 nm	0,5	keine
HS-2	SILRES BS 1701	UV-EL (Dresden) Mitteldruckstrahler > 220 nm	1	schwach
HS-4	Funcosil SNL	UV-EL (Dresden) Mitteldruckstrahler > 220 nm, mit Ozon	0,5	keine
HS-5	SILRES BS 1701	UV-EL (Dresden) Mitteldruckstrahler > 220 nm, mit Ozon	1	schwach
HS-11	Funcosil SNL	Opsytec (Ettlingen) Mitteldruckstrahler > 220 nm	1	schwach (siehe Abb. 21)
HS-12	Funcosil SNL	Opsytec (Ettlingen) Mitteldruckstrahler > 220 nm	24	bestes Ergebnis (siehe Abb. 21)
HS-13	Funcosil SNL	Opsytec (Ettlingen) Amalgamstrahler ca. 254 nm	1	keine
HS-14	Funcosil SNL	Opsytec (Ettlingen) Amalgamstrahler ca. 254 nm	24	keine

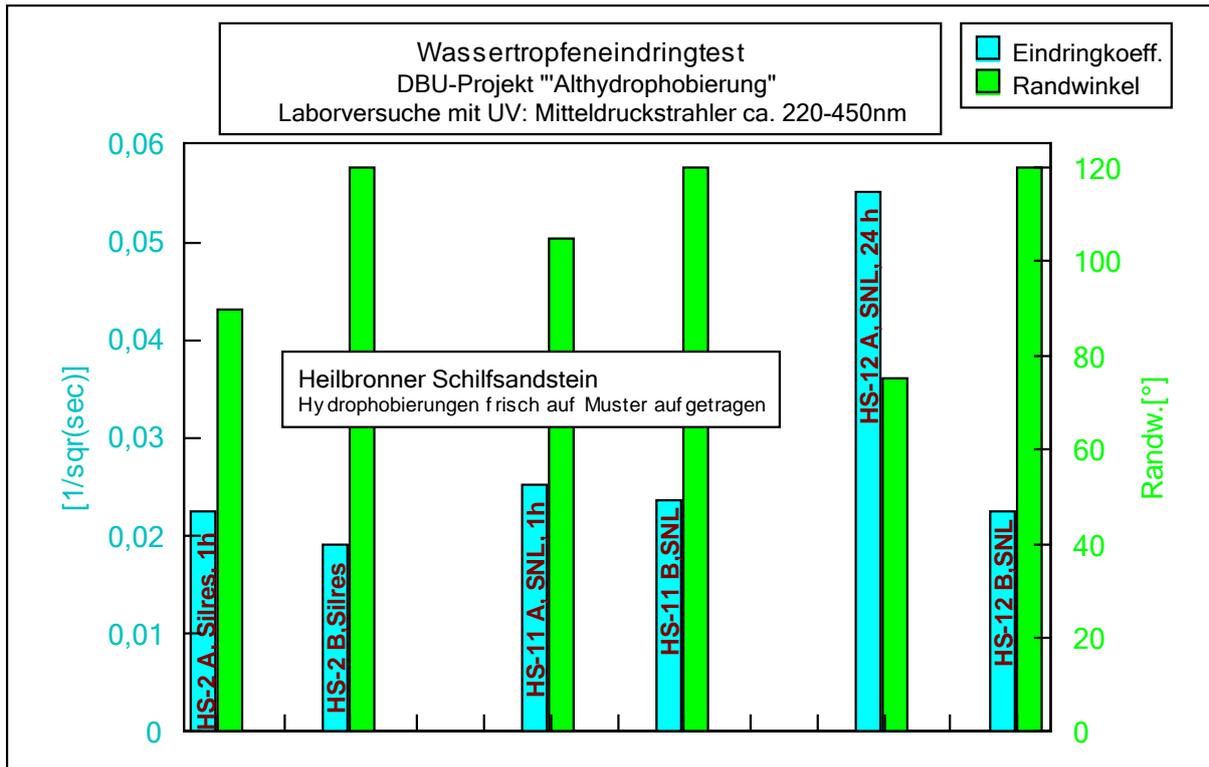


Abb. 22 Wassertropfeneindringtest (hier als Eindringkoeffizient in blau dargestellt, d.h. je höher der Balken, desto schneller drang das Wasser ein) und Kontaktrandwinkelmessung (grün) an frischem Heilbronner Sandstein, der mit SILRES BS 1701 (HS-2) und mit Funcosil SNL (HS-11 und HS-12) imprägniert wurde. Mit „B“ ist die unbestrahlte Probenoberfläche gekennzeichnet und mit „A“ die Probenoberfläche, die entweder 1 h (HS-2 und HS-11) oder 24 h (HS-12) bestrahlt wurde (Bericht von Dr. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3).

In den FTIR-Spektren sind an der Probe HS-12 (Funcosil SNL, 24 h UV-Mitteldruckstrahler) im Bereich von 2900 bis 3000 Wellenzahlen deutliche Veränderungen zu sehen, die auf einen Abbau von C-H-Bindungen hindeuten (Abb. 23). Zukünftigen Untersuchungen sollte daran anknüpfen.

Erste Versuche mit ausschließlicher Ozonbehandlung zeigen zwar Veränderungen an den Kontaktrandwinkeln, die sehr sensibel auf Oberflächenveränderungen reagieren, für eine abschließende Beurteilung wären allerdings weiterführende Untersuchungen nötig (Bericht von Dr. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3).

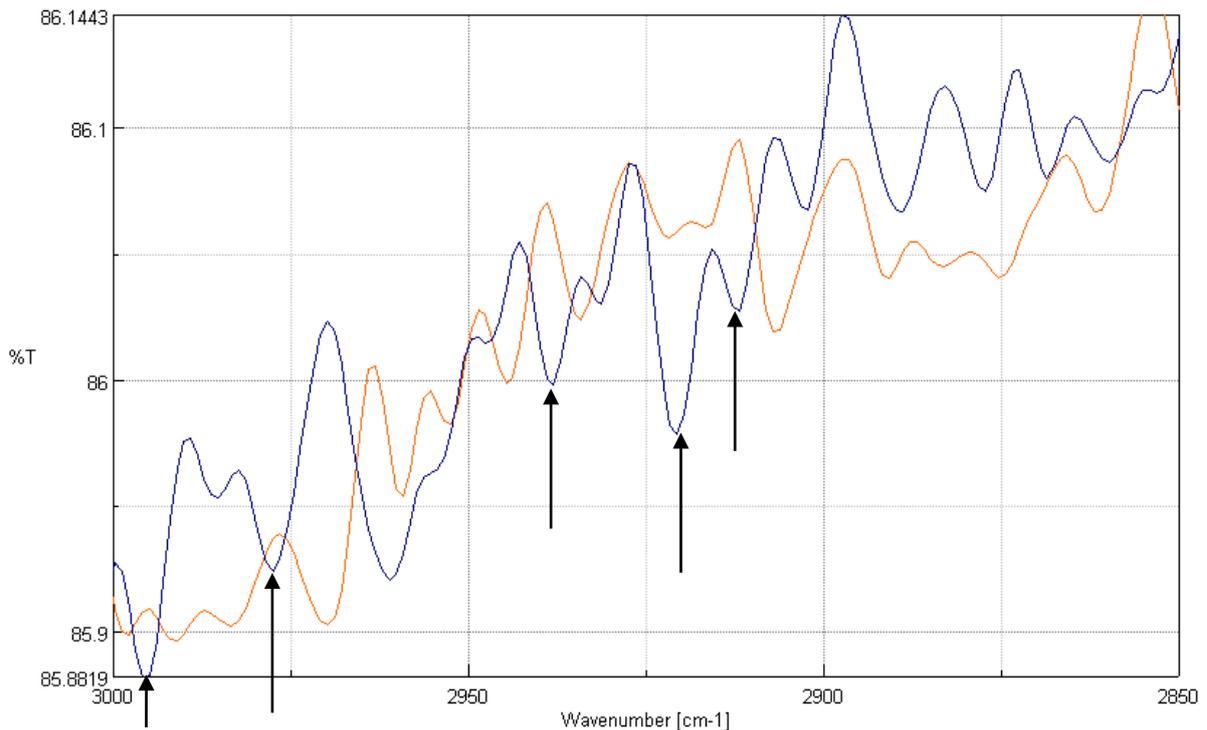


Abb. 23 Teilbereich der FTIR-Spektren, der mit Funcosil SNL imprägnierten Probe HS-12. In blau ist das Spektrum eines unbestrahlten Bereichs zu sehen und in orange nachdem die Probe für 24 h einem UV-Mitteldruckstrahler (ca. 220 – 450 nm) ausgesetzt war. Die mit Pfeilen markierten deutlichen Veränderungen weisen auf einen Abbau von C-H Bindungen hin. Bericht E. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3.

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, konnten die Ergebnisse der beiden mit SILRES BS 1701 imprägnierten Proben HS-2 und HS-5 mit Hilfe von GC/MS-Spektren nicht ausgewertet werden, da nach wenigen Monaten selbst auf der unbestrahlten Seite keine Silane oder Siloxane mehr detektierbar waren (Bericht Nr. 1605038 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.2).

Die Untersuchungen der Proben, die mit Funcosil SNL imprägniert wurden, waren hier ergiebiger. Die Konzentration der zyklischen Siloxane mit Ringgrößen von D3 – D5 auf der Probe HS-11 nahm bereits nach einer Stunde Bestrahlung mit dem UV-Mitteldruckstrahler signifikant ab. Nach 24-stündiger Bestrahlung mit dem UV-Mitteldruckstrahler lagen die Gehalte der Siloxane deutlich niedriger (Bericht Nr. 1605068 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.3, Abb. 24).

Die Zerstörungseffekte müssen im Prinzip als positiv und nachgewiesen betrachtet werden, wenn die detaillierten chemischen Nachweise auch noch ausstehen.

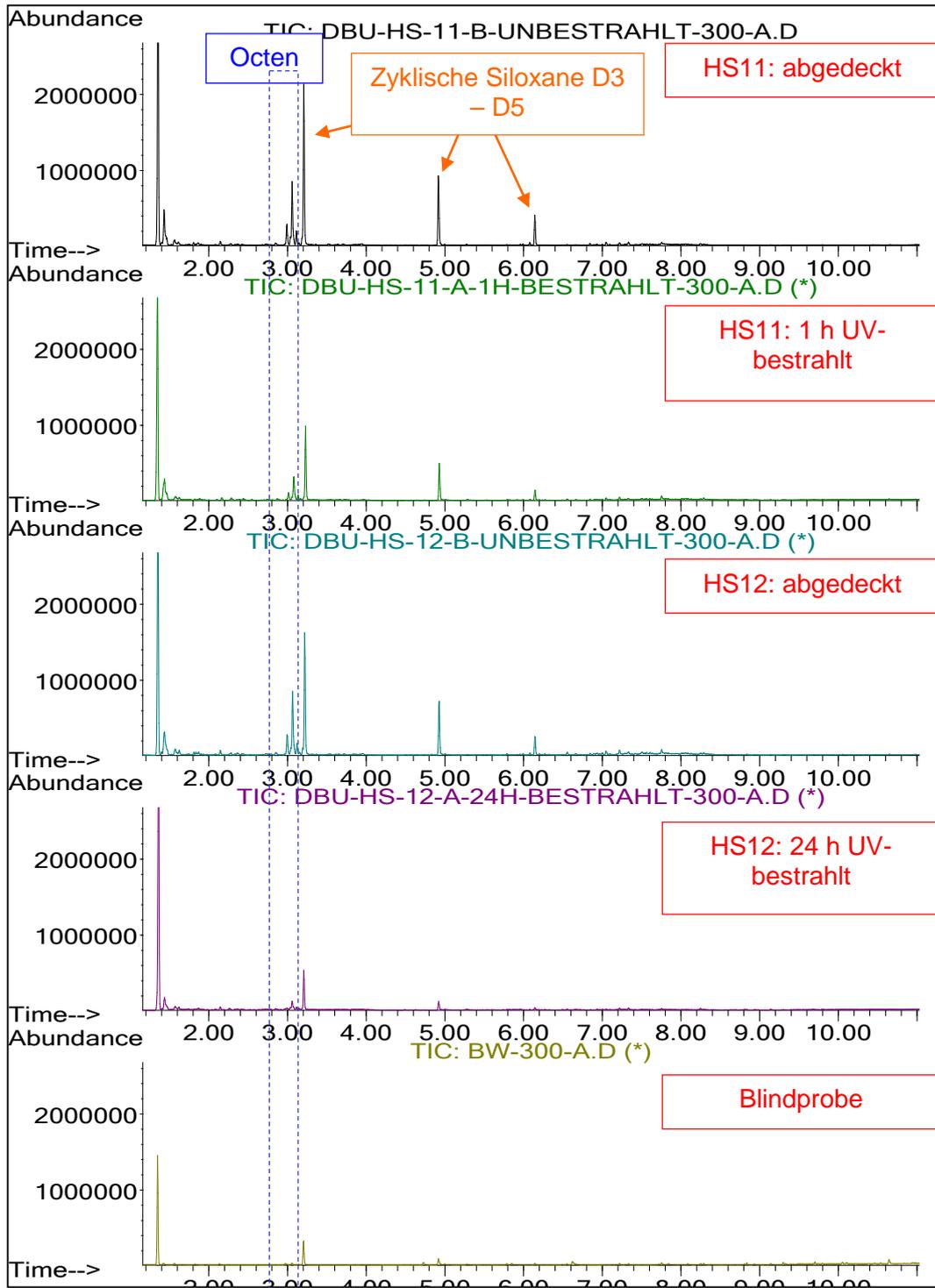


Abb. 24 GC-MS Totalionen chromatogramme von bestrahlten und abgedeckten Proben des mit „Funcosil SNL“ behandelten Heilbronner Sandsteins nach Thermodesorption bei 300 °C. Bereits nach 1 h UV-Bestrahlung (Mitteldruckstrahler) ist bereits eine erste Reduzierung des Hydrophobierungsmittels erkennbar, und nach 24 h Bestrahlzeit von der Blindprobe nicht mehr sicher zu unterscheiden. Bericht Nr. 1605068 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.3.

Fazit: Eine testweise UV-Bestrahlung war in der Lage diese modernen Silikone in der Wirkungsweise „abzubauen“. Die Molekülfragmente beim Abbau konnten noch nicht strukturell nachgewiesen werden.

Für gezielte Bestrahlungsversuche sollten möglichst hochenergetische, kurzfrequente und breitbandige Strahler in Bereichen \ll 250 nm Wellenlänge eingesetzt werden. Die Bestrahlzeiten, die Rolle von Ozon, die erforderliche Bestrahlungsleistung und das System selber konnten wegen der anderen zu klärenden Parameter noch nicht festgelegt werden. Die möglichen Hersteller und Labore der Firmen wurden oben benannt, es wurden erfolgreiche Testversuche durchgeführt.

7. Diskussion der Ergebnisse

Erreichte Ziele, Ergebnisse, Veränderungen

Wie oben in den jeweiligen Abschnitten im jeweiligen **Fazit** erwähnt, wurden die Teilschritte einzeln bewertet. Zusammenfassend kann gesagt werden, mit chemischen, physikalischen und makroskopischen Methoden konnten hydrophobe Eigenschaften von Silikonen auf alten, verwitterten Sandsteinproben nachgewiesen werden. In den sehr lange exponierten, alhydrophoben Proben von 12 - 35 Jahren Expositionszeit konnten keine Silikonfragmente mehr gefunden werden. Aber die FT-IR- und GC/MS- und weitere Verfahren und Analysen haben eine 2. Hydrophobie durch Umweltpuren, Schadstoffe und möglicherweise biologischen Bewuchs auf unterschiedlichen Objekten sicher identifiziert. Diese konnten chemisch-physikalisch entfernt werden.

Eine exakte Identifikation möglicher Reaktionsprodukte der Hydrophobierungsmittel (Silikone) sowie die chemisch Identifizierung sollten das vorrangige Ziel weiterer GC/MS- und anderer hochaufgelöster Untersuchungen sein. Bei den frisch hergestellten, neu hydrophobierten Heilbronner Schilfsandsteinproben (HS) mit zwei Silikonen (Remmers Funcosil SNL und Wacker SILRES BS 1701) war es kein Problem, die Silikone und viele Hilfsstoffe und Zusätze nachzuweisen. Hier ergaben sich aber überraschende Unterschiede in der Struktur und der Zusammensetzung der als Hydrophobierung eingesetzten Silikone. Die Bestrahlzeiten, die erforderlichen Frequenzen sowie die Rolle von Ozon, die erforderliche Bestrahlungsleistung und das mögliche System für die Praxis selber, konnten wegen der anderen zu klärenden Parameter, noch nicht bestimmt werden.

Ein wichtiges Ergebnis des Projektes ist, dass der einfache Nachweis des Vorhandenseins einer alten Hydrophobie durch „Karsten’sche Prüfungen bis Benetzungsversuche“ mehrdeutig ist, da auch andere Effekte auf altem Steinmaterial zu einer deutlichen Hydrophobie führen können. Dies hat sicherlich an vielen Bauwerken zu einer Fehleinschätzung der Rolle der

„Althydrophobierungen“ gespielt, d.h. dass Gebäude wieder hydrophobiert oder Oberflächen entfernt wurden, weil man der Auffassung war, dass erhebliche Menge von Althydrophobie vorlag.

Kooperationspartner (Institute, Firmen, Kommunen, Länder)

Die Kooperation mit allen Partnern war sehr gut und hilfreich. Es zeigte sich nur, dass der Bauablauf und das Warten auf spezielle Proben in großen Mengen von uns in der Versuchsplanung bei anderen Projekten stärker berücksichtigt werden muss.

8. Öffentlichkeitsarbeit

Die Ergebnisse wurden bereits als Teilaspekte, d.h. der gefundenen 2. Hydrophobie und deren Abreinigungsmöglichkeiten sowie der Reinigungsauswirkung von Grassegger et al. 2017 publiziert und vorgetragen. Weitere internationale Publikationen sind in der Planungsphase. Unpublizierte Forschungsberichte und Teilberichte aller Beteiligten liegen vor.

An den publizierten Daten partizipieren die Denkmaleigentümer, die Denkmalpflege und die Wissenschaft. Es finden bereits Umsetzungen in Bezug auf „Reinigungsversuche“ statt. Es soll ein erweiterter Folgeantrag gestellt werden.

Die wichtigsten Aspekte aus dem Endbericht sollen deutschlandweit und international publiziert werden.

9. Fazit

Die konzipierte Vorgehensweise hat sich bewährt, wurde aber durch zusätzlich erforderliche chemische bis physikalische Messungen verzögert. Die technischen Versuche und Variationen müssten bei den Abbauversuchen konsequent durchgespielt werden, um die optimale aber umweltverträglichste Methode theoretisch fest zu legen. Dies mit einer Varianz der Parameter zur Zerstörung der Silikone im Substrat.

Es wird angestrebt einen Folgeantrag für die für die Praxis sehr wichtigen Fragen zu stellen. Außerdem soll ein mobiles Verfahren für die Baustelle entwickelt werden. Der Neuantrag soll die praxisrelevanten und ökologisch wichtigen, oben erwähnten, nicht geklärten Aspekte umfassen.

Eine Änderung der Zielsetzung ist nicht erforderlich.

Die Lösungsansätze waren erfolgreich und müssen nicht geändert werden.

In den Anhang wurden nur maßgebliche Berichte angehängt, da die wichtigen Ergebnisse alle in den zusammenfassenden Endbericht aufgenommen wurden, auf Anfrage können die zusätzlichen Daten gerne zur Verfügung gestellt werden.

10. Interne Berichte

1. Colak, Hazar (2016): Mechanische Bewertung von Rückbauverfahren an Altbauten, Baudenkmalern und unterstützende Versuche zum physikalischen Abbau von Althydrophobierungen. (Masterarbeit, Konstruktiver Ingenieurbau, Bauingenieurwesen). Erstbetreuerin G. Grassegger – Zweitbetreuer: Dipl. Ing. Georg Keller, IB Keller, Tübingen, (Stichwort: Denkmalschutz, Teilabbruch von Bauwerken).
2. Dettmann, U. (16.9.2013): DBU-Projekt: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Althydrophobierungen auf Silikonbasis“. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor. Interner Teilbericht - Materialzustand. (Anhang)
3. Flemming, Hans-Curt – persönliche Mitteilung Oktober 2016
4. Grassegger, G.; Kieferle, A. (20./21.4.2016): Reinigungsversuche im Bereich Sockelzone Evangelische Kirche Bernhardsweiler. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor. AeDis AG. Interner Teilbericht. (Anhang)
5. Hartmann, E. (2.6.2015): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. GC-MS-Analysen. Interner Bericht Nr. 1503098. (Anhang)
6. Hartmann, E. (12.10.2015): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. Analysen an Steinproben nach UV-Bestrahlung. Interner Bericht Nr. 1510009.
7. Hartmann, E. (27.11.2015): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. Analysen an Rückstellproben vom Labor Wendler. Interner Bericht Nr. 1510048.
8. Hartmann, E. (27.6.2016): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. Heilbronner Sandstein mit SILRES 1701 behandelt, UV-Versuche. Interner Bericht Nr. 1605038. (Anhang)
9. Hartmann, E. (27.6.2016): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. Heilbronner Sandstein mit Funcosil behandelt, UV-Versuche. Interner Bericht Nr. 1605068. (Anhang)
10. Hartmann, E. (27.6.2016): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. Basilika Weingarten Sandstein mit Reinigungsmitteln behandelt. Interner Bericht Nr. 1605037.
11. Hartmann, E. (25.10.2016): Nachweis von Althydrophobierungen auf Steinproben vom Hoppenlaufriedhof in Stuttgart mittels GC-MS. Interner Bericht Nr. 1610025.
12. Hartmann, E. (2.11.2016): DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen. Zusammenfassung der Ergebnisse der chemischen Analysen mittels GC-MS. ATU GmbH. Interner Bericht. (Anhang)
13. Hommrichhausen, N. (8.7.2016): DBU-Projekt: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Althydrophobierungen auf Silikonbasis“. Raman- und Röntgenfluoreszenzuntersuchungen von Hydrophobierungsmitteln. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor. Interner Bericht. (Anhang)

14. Hommrichhausen, N. und Malang U. (29.06.2016): DBU-Projekt: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“. REM und EDX Untersuchungen von Hydrophobierungsmitteln auf Sandstein. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor und ATU GmbH, Herrenberg. Interner Bericht.
15. Reichlmaier, S. (31.7.2015): Referenz (SNL) des Silikons. TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht. (Anhang)
16. Reichlmaier, S. (4.8.2015): Zusatz XPS Messung. Silikon SNL auf Alu Folie. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht.
17. Reichlmaier, S. (12.10.2015): Sandstein ohne Hydrophobierung (Ref.) und HS-3: Sandstein mit Alhydrophobierung. TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht.
18. Reichlmaier, S. (17.2.2016): Zwei Proben eines Silans. 1. Remmers Funcosil SNL. 2. Wacker Silres. TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht. (Anhang)
19. Reichlmaier, S. (1.7.2016): Zwei Proben eines Sandsteins: 1. DBU-HS-12A Remmers Funcosil SNL (24 Stunden UV bestrahlt). 2. DBU-HS-2A Wacker Silres (1 Stunde UV bestrahlt). TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht. (Anhang)
20. Kieferle, A. (18.10.2016): Praktischer Umgang mit Hydrophobierung. AeDis AG. Interner Teilbericht. (Anhang)
21. Warscheid, Thomas – persönliche Mitteilung November 2016
22. Wendler, E. (22.3.2017): DBU-Projekt: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“. Fachlabor für Konservierungsfragen in der Denkmalpflege Dr. Eberhard Wendler. Interner Abschlussbericht. (Anhang)
23. Wendler, E; Steinhäuser, U.: DBU-Bericht, Vortrag im Projekt vom 14.10.2015: Erste Resultate und Erkenntnisse.
24. Wendler, E; Steinhäuser, U.: DBU-Bericht, Resultate und Erkenntnisse, Vortrag im Projekt, 5. Projekttreffen 21.Okt. 2016.

11. Literaturverzeichnis

- Bergmann, M.; Brieger, R.; Eisler, M.; Funk, C.; Hadders, M.; Keyssner, E. et al. (1933): Spezielle Analyse. Dritter Teil Organische Stoffe III Besondere Methoden Tabellen. Vienna: Springer Vienna; Imprint; Springer.
- Blanksby, Stephen J.; Ellison, G. Barney (2003): Bond dissociation energies of organic molecules. In: *Accounts of chemical research* 36 (4), S. 255–263. DOI: 10.1021/ar020230d.
- Brook, Michael A. (2000): Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry. New York u.a.: Wiley.
- Bruchertseifer, Christian (1999): Spektroskopische Untersuchungen zur Effektivität und Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungsmitteln auf der Basis von Organosiliciumverbindungen auf mineralischen Oberflächen. Dissertation / Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Fachbereich Chemie. 1. Auflage. Hamburg: Diplom.de.
- Eisenbrand, Gerhard (Hg.) (1995): Römpp-Lexikon Lebensmittelchemie. 2. Aufl. Stuttgart u.a.: Thieme.
- Grassegger, Gabriele; Adam, S. (1994): Untersuchungen zur Entwicklung der mikroskopischen Gefüge von Kieselsäureester-Gelen in Porenräumen mit und ohne Salz-, Feuchtestöreffekte. In: Rolf Snethlage (Hg.): Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung 1992. Ein Förderprojekt des Bundesministers für Forschung und Technologie. Berlin: Ernst & Sohn (4), S. 127–133.
- Grassegger, Gabriele; Dettmann, Ute; Wendler, Eberhard; Hartmann, Edmund; Kieferle, Albert; Hommrichhausen, Norbert; Wölbert, Otto (2017): Organische und anorganische Komponenten von Verschmutzungen. 1. Folgen für die Reinigungstechnik 2. Ursache für Hydrophobie. In: Gabriele Patitz, Gabriele Grassegger und Otto Wölbert (Hg.): Natursteinsanierung Stuttgart 2017. Neue Natursteinrestaurierungsergebnisse und messtechnische Erfassungen sowie Sanierungsbeispiele, Tagung am 17. März 2017 in Stuttgart. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, S. 35–44.
- Grassegger, Gabriele; Plehwe-Leisen, Esther von; Neufeld, Kai; Dettmann, Ute (2016): Chemisch-technische Untersuchung an Schmutzkrusten. In: Welterbe gemeinsam erhalten. Ein Modellprojekt zur denkmalgerechten Reinigung am Aachener Dom. München: Callwey, S. 47–51.
- Institut für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen: Wasser-Wissen-Lexikon für Wasser und Abwasser. ISSN 1614-0362. Online verfügbar unter <http://www.grenzflaeche.de/lexikon/e/essigsaeure.htm>, zuletzt geprüft am 13.10.2017.

- Karrer, Walter (1976): Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide). Zweite Auflage. Basel, s.l.: Birkhäuser Basel (Chemische Reihe, 12). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-0348-5142-8>.
- Keppler, F.; Eiden, R.; Niedan, V.; Pracht, J.; Scholer, H. F. (2000): Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. In: *Nature* 403 (6767), S. 298–301. DOI: 10.1038/35002055.
- Legrum, Wolfgang (2011): Riechstoffe, zwischen Gestank und Duft. Vorkommen, Eigenschaften und Anwendung von Riechstoffen und deren Gemischen. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden (Studienbücher Chemie). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-8276-9>.
- Munzert, Peter (2004): Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat. Dissertation. Universität Halle-Wittenberg. Online verfügbar unter <https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H209/prom.pdf>, zuletzt geprüft am 06.10.2016.
- Ožbolt, J.; Grassegger, G.; van der Veken, P.; Periškić, G.; Reinhardt, H.-W. (2008): Experimental and numerical study of hygro-thermo-mechanical properties of "Schilfsandstein" from Baden-Württemberg. In: *Environ Geol* 56 (3-4), S. 535–546. DOI: 10.1007/s00254-008-1467-x.
- Rabek, Jan F. (1996): Photodegradation of Polymers. Physical Characteristics and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Remmers GmbH (2016): Funcosil SNL. Artikelnummer: 0602, Sicherheitsdatenblatt (3). Online verfügbar unter http://www.remmers.de/html/doc/sida/SIDA1_0602_DE.pdf, zuletzt geprüft am 07.03.2017.
- Roth (1981): Veröffentlichungen und Prospekte der Wacker Chemie.
- Sattelberger, Robert (2002): Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt. Analytische Ergebnisse und Überblick. Wien: Umweltbundesamt (Monographien / Umweltbundesamt, 161). Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M161.pdf>.
- Schädel, Stefan; Zettler, Herrmann; Kreisl, Walter; Coiro, Daniele; Grassegger, Gabriele; Läßle, Till (2015): Die Sanierung von Nordturm und Mittelbau der Basilika Weingarten. In: Gabriele Patitz, Gabriele Grassegger und Otto Wölbart (Hg.): Natursteinsanierung Stuttgart 2015. Neue Natursteinrestaurierungsergebnisse und messtechnische Erfassungen, 13. und 14. März 2015. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, S. 33–42.

Scheuven, Dirk; Kandler, Konrad; Weinbruch, Stephan (2015): Feinstaub-Filterung durch Vegetation – Untersuchungen an der Luftmessstation Mainz-Zitadelle. In: Institut für Steinkonservierung e. V. und Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Hg.): Baudenkmäler unter dem Einfluss verkehrsbedingter Immissionen. Abschlussbericht zum DBU-Forschungsprojekt AZ 29728-45. Mainz: IFS (IFS Bericht, 49), S. 145–154.

Schuck, Tanja; Pfeffer, Ulrich; Breuer, Ludger; Adolfs, Dorothee; Gladke, Dieter (2013): Der Beitrag der Holzverbrennung zur PM₁₀-Belastung. Levoglucosan-Messungen in Nordrhein-Westfalen. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen.

Online verfügbar unter

http://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/pdf/lai_fachgespraech/2_Schuck_2013_10_Levo-glucosan_NRW.pdf, zuletzt geprüft am 13.10.2016.

Seewald, Björn (2015): Zur Schadenwirkung von Salzen und Stäuben. In: Institut für Steinkonservierung e. V. und Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Hg.): Baudenkmäler unter dem Einfluss verkehrsbedingter Immissionen. Abschlussbericht zum DBU-Forschungsprojekt AZ 29728-45. Mainz: IFS (IFS Bericht, 49), S. 101–144.

Snethlage, Rolf; Auras, Michael (2015): Denkmäler unter Verkehrseinfluss – Bewertung der aktuellen Situation und Möglichkeiten der Belastungsminderung. In: Institut für Steinkonservierung e. V. und Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Hg.): Baudenkmäler unter dem Einfluss verkehrsbedingter Immissionen. Abschlussbericht zum DBU-Forschungsprojekt AZ 29728-45. Mainz: IFS (IFS Bericht, 49).

Snethlage, Rolf; Wendler, Eberhard (1987a): Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen an Natursteingebäuden. In: Dt. Min. Ges. (Hg.): Kleber-Symposium, 65. Jahrestagung der Dt. Min. Ges., 13.-18. Sept. 1987, Clausthal-Zellerfeld. Fortschr. Mineral. 65, Beiheft 1, S. 178.

Snethlage, Rolf; Wendler, Eberhard (1987b): Messungen zur Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen an Sandsteingebäuden. In: BMFT (Hg.): Bautenschutz & Bausanierung, Sonderheft 1. Statusseminar BMFT Erhaltung von Naturstein, 17./18. Dez. 1986, Mainz. Mainz. Köln: Müller-Verlag.

Walsh, Robin (1981): Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications. In: *Acc. Chem. Res.* 14 (8), S. 246–252. DOI: 10.1021/ar00068a004.

Wendler, Eberhard; Grassegger, Gabriele (2014): Chemie der Steinfestigung mit Kieselsäureestern. Reaktionen bei Erhärtung, Anwendung und Modifizierung. In: Gabriele Patitz, Gabriele Grassegger und Otto Wölbert (Hg.): Natursteinbauwerke. Untersuchen - Bewerten - Instandsetzen. Stuttgart: Fraunhofer-IRB-Verl.; Theiss (Arbeitsheft, 29), S. 209–218.

Wendler, Eberhard; Snethlage, Rolf (1988): Durability of Hydrophobing Treatments of Natural Stone Buildings. In: P. G. Marinos und G. C. Koukis (Hg.): The Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites. Vol.2.- (Proc. Intern. Symp., Athens, 19.-23. Sept. 1988). Rotterdam: Balkema, S. 945–951.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Projektproben - Ansicht der Ausbauteile der Basilika Weingarten, Westfassade mit Althydrophobie (Foto S. Schädel).....	7
Abb. 2	Projektproben - Ansicht der Ausbauteile (Oktogon-Balustrade) der Kirche Neuenstein nach einfachem Wassertest auf Hydrophobie im HFT-Bauchemielabor. Fazit: Bei gleichförmiger Benetzung zeigen die drei Balustradenteile mit Altbehandlung unterschiedliche Wasseraufnahme.	8
Abb. 3	Mögliche käufliche Produkte, Herstellungsverfahren, Kondensation, Zwischenprodukte und Reaktionen bis zum Polysiloxan-Siliconharz der Hydrophobierungsmittel (Roth 1981; Übersetzung der Beschriftungen: Handelsprodukte, instabile Übergangsstadien, Polysiloxan-Siliconharz).....	12
Abb. 4	Auszug aus dem Remmers Funcosil SNL-Sicherheitsdatenblatt vom 28.7.2014, Version 1, (www.remmers.de, abgerufen 2015).....	13
Abb. 5	GC/MS-Massenspektren der Referenzprobe Funcosil SNL, hergestellt am 12.11.2014 (Ch.-Nr.: 14656364), nach Thermodesorption bei 300°C. Im Widerspruch zum dazugehörigen Sicherheitsdatenblatt (28.7.2014, Version 1) wurde hier kein Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan detektiert, sondern Methyltrimethoxysilan (a1, mit Vergleichsspektrum a2) und Dodekamethylcyclohexasiloxan (b1, mit Vergleichsspektrum b2). Bericht Nr. 1503 098 von Dr. Hartmann vom 2.6.2015, Anhang 2.1, siehe Abb. 9 und 13).....	14
Abb. 6	Oktober 2016: aktuelle Zusammensetzung von Funcosil SNL, Fa. Remmers, Lönigen, aus dem Sicherheitsdatenblatt (Remmers GmbH 2016, Stand: 26.10.16, Version 3, zum Technischen Merkblatt 0602 TM_Funcosil SNL_11 16, EW-JEn-Amy).....	15
Abb. 7	Massenspektrum der GC/MS-Messung von Hexamethylcyclotrisiloxan (D3) als Beispiel für cyclische Siloxanbestandteile von Funcosil SNL auf den Heilbronner Sandsteinen (oben). Darunter ist ein Vergleichsspektrum aus der verwendeten Datenbank zu sehen. Bericht Nr. 1605068 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.3).	20
Abb. 8	Totalionenchromatogramme des mit SILRES BS 1701 (Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan) am 15. und 17.12.2015 behandelten Heilbronner Sandsteins. Im Retentionsbereich des Silans ist zu sehen, wie die Konzentration von Dezember 2015 (oben) bis Januar 2016 (Mitte) abnimmt, und im Mai 2016 (unten) nicht mehr detektierbar ist. Bericht Nr. 1605 038 vom 27.6.2016, Anhang 2.2.	21
Abb. 9	TOF-SIMS-Spektrum einer Schilfsandsteinprobe, die fünf Monate zuvor mit SILRES BS 1701 hydrophobiert worden ist, d.h. derselbe Zeitraum, nachdem mit GC/MS keine Silikone mehr nachweisbar waren. Die detektierte Molekülkombination mit Massen von 147, 207, 221 und 281 sind typisch für Silikone. Hier ist zudem zu berücksichtigen, dass diese Probe bereits eine Stunde mit einem UV-Mitteldruckstrahler bestrahlt worden ist, der im	

Benetzungsversuche bereits eine beobachtbare Wirkung zeigte. (Bericht von S. Reichlmaier vom 01.07.2016, Anhang 4.2)	22
Abb. 10 Ramanspektren von purem, flüssigem Fungosil SNL (rot) und SILRES BS 1701 (blau). Die beiden Hydrophobierungsmittel lassen sich anhand ihrer Spektren im flüssigen und ausgehärteten Zustand charakterisieren. Auf Sandstein werden diese Banden hingegen durchgehend von Fluoreszenz überdeckt, unabhängig vom Vorhandensein einer Hydrophobierung und der eingesetzten Wellenlänge der Laser (532 und 785 nm), und ist wohl durch das Substrat bedingt (Bericht von Herr Hommrichhausen vom 8.7.2016, Anhang 5)	23
Abb. 11 Oben: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an der Probenplatte DBU-BW 8 (unten) aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen. Das Profil ist typisch für eine Schalenbildung und eine Schwächung des Materials bis Bohrungsende (ca. 30 mm). Unten: Lage der Bohrwiderstandsmessungen 1-6, Verfahren Tersis 2 (Hersteller Geotron, Pirna)	27
Abb. 12 Ausbauteil der Basilika Weingarten mit Schadensbilder und der Zustand vor den Haftzugtests. Deren Ergebnisse haben ca. 0,65 N/mm ² Haftzugfestigkeit mit 5 cm Prüfstempeln und einer Abrisstiefe von max. 8 mm gezeigt. Der Bereich mit „Resthydrophobie“ wurde hier weiß umgrenzt. (Hazar Colak, 2016, Masterarbeit)	28
Abb. 13 Kirche in Waiblingen, Messung zeigt die extrem schwache Wasseraufnahme durch eine „Resthydrophobie“ durch Messungen der Wasseraufnahme mittels Karsten'schen Prüfröhrchen. Die Menge war maximal 0,20 ml/4,9 cm ² (Foto: Colak, 2016, und Messungen. Sowie bauchemischer interner Bericht U. Dettmann, G. Grassegger, 2016 für die Kirchengemeinde Waiblingen)	29
Abb. 14 Wassertropfeneindringzeit (hier als Eindringkoeffizient in blau dargestellt, d.h. je höher der Balken, desto schneller drang das Wasser ein) im Querbruch eines Bohrkerns, der von einem althydrophobierten Baluster der Evangelischen Kirche Neuenstein entnommen wurde. Die grünen Balken stellen den Kontaktrandwinkel zwischen der Tropfen- und der Steinoberfläche an. Deutlich ist in einer Tiefe von ca. 0,5 cm (zwei Messpunkte) eine Resthydrophobie zu erkennen, wohingegen die Oberfläche ihre hydrophoben Eigenschaften weitgehend verloren hat.	30
Abb. 15 Aufnahme mit dem Auflichtmikroskop (links) und dem REM im Rückstreubild (rechts) des biologischen Bewuchses auf der Sandsteinoberfläche der St. Anna-Kirche (Bernhardsweiler Lk. Schwäbisch Hall). Der Bewuchs setzt hier auch die Poren zu	35
Abb. 16 Wassertropfeneindringzeit (hier als Eindringkoeffizient in blau dargestellt, d.h. je höher der Balken, desto schneller drang das Wasser ein) und Kontaktrandwinkel (grün) auf einer Althydrophobierung, Basilika Weingarten, vor (letztes blau/grünes Balkenpaar „BW-6e Referenz“) und nach Anwendung unterschiedlicher Reinigungspasten und –sprays (Abschlussbericht Dr. Wendler vom 22.03.2017)	37

Abb. 17 Versuchsaufbau der Firma UV-EL (Dresden). In dem Aluminiumgehäuse befindet sich die UV-Lampe, in dem darüber liegenden schwarzen Zylinder der Lüfter. Die beiden metallischen Zylinder an den Seiten dienen als Abstandshalter. Die hydrophobierten Sandsteinproben sind jeweils zur Hälfte mit Aluminiumfolie abgedeckt. (Bild und Quelle: Dr. Andreas Meyer und Dipl.-Ing. Rico Schwarzbach, Fa. UV-EL GmbH & Co. KG, Dresden) ...40

Abb. 18 Wellenlängenspektrum des UV-Mitteldruckstrahlers „Bestrahlungseinheit 400 W“ der Fa. UV-EL (Dresden) und Verteilung der Bestrahlungsstärke auf der Oberfläche bei einem Abstand von ca. 10 cm. (Quelle: Dr. Andreas Meyer und Dipl.-Ing. Rico Schwarzbach (UV-EL GmbH & Co. KG, Dresden)41

Abb. 19 Wellenlängenspektrum des verwendeten UV-Mitteldruckstrahlers BSM-03 der Fa. Opsytec (Ettlingen). Quelle: <http://www.opsytec.de>, abgerufen am 22.06.2016.42

Abb. 20 Wellenlängenspektrum des UV-Amalgamstrahlers BSH-02 der Fa. Opsytec (Ettlingen). Quelle: <http://www.opsytec.de>, abgerufen am 22.06.2016.42

Abb. 21 Die beiden Sandsteinproben HS-11 (oben) und HS-12 (unten) wurden mit Remmers Funcosil SNL imprägniert. Die jeweils linke Seite war während der Bestrahlung mit Aluminiumfolie abgedeckt, und blieb dadurch weitgehend unbestrahlt, aber ggf. entstehendem Ozon-Gas ausgesetzt. Die Benetzungsversuche zeigen die Wirkung nach 1 h (HS-11) und 24 h (HS-12) Bestrahlzeit mit dem UV-Mitteldruckstrahler der Fa. Opsytec (Ettlingen).43

Abb. 22 Wassertropfeneindringtest (hier als Eindringkoeffizient in blau dargestellt, d.h. je höher der Balken, desto schneller drang das Wasser ein) und Kontaktrandwinkelmessung (grün) an frischem Heilbronner Sandstein, der mit SILRES BS 1701 (HS-2) und mit Funcosil SNL (HS-11 und HS-12) imprägniert wurde. Mit „B“ ist die unbestrahlte Probenoberfläche gekennzeichnet und mit „A“ die Probenoberfläche, die entweder 1 h (HS-2 und HS-11) oder 24 h (HS-12) bestrahlt wurde (Bericht von Dr. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3).45

Abb. 23 Teilbereich der FTIR-Spektren, der mit Funcosil SNL imprägnierten Probe HS-12. In blau ist das Spektrum eines unbestrahlten Bereichs zu sehen und in orange nachdem die Probe für 24 h einem UV-Mitteldruckstrahler (ca. 220 – 450 nm) ausgesetzt war. Die mit Pfeilen markierten deutlichen Veränderungen weisen auf einen Abbau von C-H Bindungen hin. Bericht E. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3.46

Abb. 24 GC-MS Totalionen chromatogramme von bestrahlten und abgedeckten Proben des mit „Funcosil SNL“ behandelten Heilbronner Sandsteins nach Thermodesorption bei 300 °C. Bereits nach 1 h UV-Bestrahlung (Mitteldruckstrahler) ist bereits eine erste Reduzierung des Hydrophobierungsmittels erkennbar, und nach 24 h Bestrahlzeit von der Blindprobe nicht mehr sicher zu unterscheiden. Bericht Nr. 1605068 von Dr. Hartmann vom 27.6.2016, Anhang 2.3.

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Projektbeteiligte und übernommene Fachaufgaben	4
Tab. 2: Gegenüberstellung der mit TOF-SIMS gemessenen Massen/Moleküle an ausgehärteten Reinsubstanzen von Funcosil SNL (Charge älter als 2012) und SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869) mit Werten aus der Literatur für Polydimethylsiloxan (PDMS). (Bericht von Herrn Reichmaier vom 17.02.2016, Anhang 4.1, Bericht vom 31.07.2015, Anhang 4.3, und Bericht von E. Wendler vom 22.03.2017, Anhang 3)	17
Tab. 3: Petrophysikalische und technische Vergleichsdaten für bruchfrischen Schilfsandstein. Zusammenfassung aller Materialkennwerte und Funktionen, die in der numerischen Analyse ausgewertet wurden (aus Ožbolt et al. 2008, dort Table 1).....	25
Tab. 4: Haftzugfestigkeit der geschädigten Oberflächen, Proben von der Basilika Weingarten, alhydrophobiert (Masterarbeit Colak, 2016).....	26
Tab. 5: Grobe Zuordnung möglicher Quellen der organischen Bestandteile (Grassegger et al. 2017, gekürzt).....	32
Tab. 6: St. Anna Kirche, Bernhardsweiler, Reinigungsversuche am Sockel vor Ort am 20.4.2016 mit diversen Verfahren und chemischer Reinigung.....	36
Tab. 7: Bindungs- bzw. Dissoziationsenergien häufig vorkommender Bindungstypen in Silikon-Hydrophobierungsmitteln (Munzert 2004, Blanksby und Ellison 2003, Walsh 1981, Brook 2000).....	39
Tab. 8: Geräteparameter der hier verwendeten UV-Bestrahlungseinheiten der Firmen UV-EL (Dresden) und Opsytec (Ettlingen). Der Abstand zwischen der UV-Quelle und der Steinoberfläche betrug bei allen Geräten ca. 10 cm. Bei der Fa. UV-EL wurde ein Teil der Experimente bei gleichzeitigem Einblasen von Ozon durchgeführt.....	41
Tab. 9: Erfassung des Effekts von verschiedenen UV-Bestrahlungseinheiten der Firmen UV-EL (Dresden) und Opsytec (Ettlingen) auf die Wiederbenetzbarkeit, also Abbau der Hydrophobie durch den einfachen Wassertropfentest. Die Bestrahlung erfolgte auf frisch hergestellte Proben verschiedener Hydrophobierungsmittel und von Hydrophobierungsstandards (2. Spalte).	44

12. Übersicht Anhänge

Anhang 1: Kieferle, A. (18.10.2016): Praktischer Umgang mit Hydrophobierung. AeDis AG. Interner Teilbericht.

Anhang 2: Hartmann, E., Fa. ATU, Herrenberg: DBU-Projekt: Abbau von Alhydrophobierungen

2.1 02.06.2015: GC-MS-Analysen. Interner Bericht Nr. 1503098.

2.2 27.06.2016: Heilbronner Sandstein mit SILRES 1701 behandelt, UV-Versuche. Interner Bericht Nr. 1605038.

2.3 27.06.2016: Heilbronner Sandstein mit Funcosil behandelt, UV-Versuche. Interner Bericht Nr. 1605068.

2.4 02.11.2016: DBU-Projekt: Abbau von Alhydrophobierungen. Zusammenfassung der Ergebnisse der chemischen Analysen mittels GC-MS. ATU GmbH. Interner Bericht.

Anhang 3: Wendler, E. (22.03.2017): „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“.

Anhang 4: Reichlmaier, S., Fa. Physical Electronics, Ismaning bei München

4.1 17.02.2016: Zwei Proben eines Silans. 1. Remmers Funcosil SNL. 2. Wacker Silres. TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht.

4.2 01.07.2016: Zwei Proben eines Sandsteins: 1. DBU-HS-12A Remmers Funcosil SNL (24 Stunden UV bestrahlt). 2. DBU-HS-2A Wacker Silres (1 Stunde UV bestrahlt). TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht.

4.3 31.07.2015: Referenz (SNL) des Silikons. TOF-SIMS. Physical Electronics GmbH. Interner Bericht.

Anhang 5: Hommrichhausen, N. (8.7.2016): DBU-Projekt: Abbau von Alhydrophobierungen. Raman- und Röntgenfluoreszenzuntersuchungen von Hydrophobierungsmitteln. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor. Interner Teilbericht.

Anhang 6: Dettmann, U. (16.9.2016): DBU-Projekt: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor. Interner Teilbericht.

Anhang 7: Grassegger, G.; Kieferle, A. (20./21.4.2016): Reinigungsversuche im Bereich Sockelzone Evangelische Kirche Bernhardsweiler. Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor. AeDis AG. Interner Teilbericht.