

DBU-Förderprojekt Az. 31540/01

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

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

Teil 2: Anhang (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, 06.04.2017



Teilbericht AeDis, Albert Kieferle

Praktischer Umgang mit Hydrophobierungen

Abstract

Der Autor trifft immer wieder auf hydrophobe Denkmale. Der restauratorische Umgang mit diesen Oberflächen ist sehr kritisch. Eine Verwendung wässriger, bauüblicher Materialien ist sehr stark erschwert, da diese auf eine hydrophobe Oberfläche nicht oder nur sehr schwach anbinden. Im Zuge des Abbaus der Hydrophobierungen kommt es darüber hinaus zu ungleichmäßigen Hydrophobien, die sehr schadensträchtig sind.

Zunächst wurden exemplarische, AeDis als hydrophobiert bekannte Objekte nachuntersucht. Mit Hilfe des Denkmalamts (H. Wölbart) wurde eine Liste hydrophobierter Objekte zusammengestellt. Die Liste beinhaltet allerdings nur die sehr hochrangigen Objekte, wo dies nur sehr selten zur Anwendung kam. Weniger prominente Objekte wurden sehr viel öfter behandelt.

Einzelne Objekte wurden restauratorisch untersucht und zeigten sehr unterschiedliche Zustände der Hydrophobierung, beginnend bei kaum noch auffindbar bis hin zu völlig abgedichteten Bereichen. Frische Hydrophobierungen wurden nicht aufgefunden, da diese Art der Behandlung in den letzten Jahren nicht mehr angewendet wurde.

An Musterkörpern und an einem Objekt wurden Reduktionsversuche mit bei der Restaurierung üblichen Verfahren und mit handelsüblichen Reinigern vorgenommen. Eine abschließende Bewertung kann hier noch nicht vorgenommen werden bzw. es sind hierbei noch weitgehende Optimierungen erforderlich.

Probleme der Restaurierung hydrophober Flächen

Hydrophobierte Flächen werden nicht wie erwartet einigermaßen gleichmäßig reduziert, vielmehr bilden sich inselförmige Flächen mit Resthydrophobie. Die nicht mehr hydrophoben Flächen erlauben dann ein Eindringen von Niederschlag, der sich hinter den resthydrophoben Flächen staut. Es kommt in diesen Bereichen zu verstärkten Schäden, z.B. Blasen- 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 kehrt sich in ihr Gegenteil um.

Die Weiterbearbeitung hydrophober Flächen stellt ein recht umfangreiches Problem dar. Mörtel oder die für die Konservierung beliebten Kieselsol gebundenen Materialien binden nicht, oder nur unter Zugabe von Dispersionen an den Altbestand an. 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 muss wegen der zunehmenden Verstopfung des Porenraums irgendwann als problematisch angesehen werden.

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

Verbreitung der Hydrophobierungen:

Die Liste hydrophobierter Objekte, die mit Hilfe von H. Wölbart vom Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstatt zusammengestellt wurde, ist überraschend kurz ausgefallen. Sie umfasst allerdings nur erstrangige Objekte, bei denen die Denkmalpflege sehr zurückhaltend mit Hydrophobierungen war. In der zweiten, weniger intensiv durch die Restaurierungswerkstatt des Denkmalamts betreuten Reihe von Denkmälern sind deutlich mehr hydrophobierte Objekte zu beobachten und der Autor trifft immer wieder auf Objekte, die überraschenderweise (undokumentiert) hydrophobiert sind. Die Dokumentation wurde an den weniger prominenten Objekten, gerade auch zur Hochzeit der Hydrophobierungen (1980er-Jahre) weniger ernst genommen, bzw. nur in seltenen Fällen geleistet.

Dem Autor bekannte, undokumentierte Objekte sind in der obigen Liste ebenfalls aufgeführt.

Liste hydrophobierter Objekte:

	Bauteil	Jahr
Stuttgart Oper	Attika mit Skulpturen	nn mögl. Ca. 1984
Georgskirche Ulm		1980er Jahre
Kirche Massenbachhausen	Insges.	ca. 1980er Jahre
Kapellenturm Rottweil		ca. 1980er Jahre
Basilika Weingarten	Westfassade	1985
Sts. Ulrich & Magnus, Bodnegg	Westgiebel	frühe 1980er Jahre
König Karls Bad, Bad Wildbad	Fassade insges.	frühe 1990er Jahre
Stiftskirche Bad Wimpfen	Südliche Querhausfassade	1988-90
Ulm. Münster	Div	ab frühe 1980er-1995?
Freiburg, Münster	Musterflächen	
Waiblingen, Ev. Kirche	Putzflächen	ca. 1980er Jahre

Lukaskirche, Stuttgart	Turm, Rundfenster, Schallöffnungen	vor 2000
Bernhardsweiler, Kirche	Sockel, Mauerwerk	
Matthäuskirche Stuttgart	Sockel	nn vor 1990
Bambert, Karmelliterkloster		
Leutkirch, Amtsgericht	Sockel	
Neuenstein, Ev. Kirche	Turmoktogon	1984
Johanneskirche Crailsheim		
Stötten, Kirche		
Aalen, Stadtkirche	Westfassade	
Radolfzell, Münster	Turm	ca. 1984
Rottenburg, Ev. Kirche		
Hist. Stadtor Neckargmünd		1988
Jesuitenkirche Heidelberg		1993
Mannheim, Ev. Christuskirche		1989
Weinsberg, Ev. Kirche	Chor, Turm	ab 1983
Friedenskirche, Ludwigsburg	Turm, evtl. auch wesentlich weitergehend	ca. 1989ff

Nachuntersuchung von Einzelobjekten:

Die nachuntersuchten Einzelobjekte zeigten sehr unterschiedliche Grade bzw. Alterungserscheinungen der Hydrophobierung.

- Am Kruzifix in Schöntal konnte eine Hydrophobie nur noch in kleinsten Resten aufgefunden werden. Eine Analyse wurde hier nicht durchgeführt, grundsätzlich (aber eher unwahrscheinlich) könnte es sich auch um eine viel ältere Leinölbeschichtung handeln. Auf eine Beprobung wurde wegen der Unsicherheiten verzichtet.
- Am Turmoktogon der Kirche in Neuenstein war eine Hydrophobierung zu beobachten und auch durch eine Rechnung belegbar. Hier wurde Probematerial entnommen und untersucht, sowie für Reduktionsversuche herangezogen. Die Hydrophobierung ist stark gelatert.
- An der Kirche Bernhardsweiler wurde eine Hydrophobierung beobachtet. Es wurden Proben genommen und analysiert. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden auch Versuche zur Reduktion vorgenommen.

In der Anlage sind Untersuchungsprotokolle der einzelnen Objekte beigefügt.

Reduktionsversuche:

Nachdem klar wurde, dass bei der Alterung der Silane sehr unterschiedliche Produkte entstehen können wurden zusätzliche Möglichkeiten der Reduktion sondiert.

Im Wesentlichen wurden zwei Reihen von Reduktionsversuchen mit restauratorischen Mitteln durchgeführt.

- Thermische Reduktion durch Dampfreinigung.
- Reduktion mit unterschiedlichen Tensiden.

Die Versuche wurden an Probematerial aus Neuenstein und am Sockel der Kirche in Bernhardsweiler durchgeführt.



Die Thermische Reduktion wurde mittels Dampfsauger durchgeführt. Die Erwartung war, dass die hydrophoben Reste womöglich etwas plastischer würden oder durch die Hitze umgesetzte Bestandteile womöglich sogar lösen könnten und durch das Absaugen entfernt würden. Die Einwirkdauer wurde möglichst lange gewählt, ohne dass sich die Proben so weit aufheizen konnten, dass Schäden zu befürchten waren. Die Versuche führten an den stärker gealterten Proben aus Neuenstein zu einer deutlich verbesserten Benetzbarkeit der Oberfläche, Messungen mit dem Karstensen Prüfrohre gaben aber nur eine eher marginale Verbesserung. Grundsätzlich scheint das Verfahren eine gewisse Reduktion herbeiführen zu können, die jedoch – zumindest in der untersuchten Variante – nicht ausreichend ist. Eine Wiederholung der Reinigung führte kaum noch zu besseren Ergebnissen. Am Sockel in Bernhardsweiler konnten keine Verbesserungen nachgewiesen werden.



Eine Reihe von Tensiden und Bioziden wurden an Musterflächen in Bernhardsweiler und an Probestücken aus Neuenstein angewendet. In Bernhardsweiler wurde eine bautypische Anwendung mit recht kurzer Einwirkzeit durchgeführt, was zu geringen Ergebnissen geführt hat. Dieselben Materialien wurden an Balustern aus Neuenstein, allerdings mit einer möglichst langen Einwirkzeit angewendet. Die Einwirkzeit wurde dadurch verlängert, dass sie mit Hilfe von Kompressen appliziert wurden. Hier wurde eine sehr gute Benetzbarkeit der Oberfläche beobachtet. Messungen mit dem Karstenschen Prüfröhrchen ergaben bei einem Teil der Reiniger deutliche Verbesserungen der Wasseraufnahme. Das Ergebnis kann auf einer echten Reduktion der Hydrophobierung beruhen, oder auf einem Überbrücken der Hydrophobie durch Tenside beruhen, was hier nicht mehr untersucht werden konnte.



Eislingen, am 18.10.2016

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Albert Kieferle'.

Albert Kieferle

Einzelobjekte:

Kruzifix Schöntal:

Im Zuge der Maßnahmenvorbereitung und der Restaurierungsarbeiten in den Jahren 2008 bzw. 2014 wurden hydrophobe Bereiche an der Marienskulptur, am Corpus und am Kreuzstamm beobachtet. Die Hydrophobierung war 2014 nur noch in geringem Umfang vorhanden und sehr fleckig. Eine Durchsicht im Dezember 2014 vom Gerüst aus ergab eine nur noch in sehr geringem Umfang erhaltene Hydrophobierung.

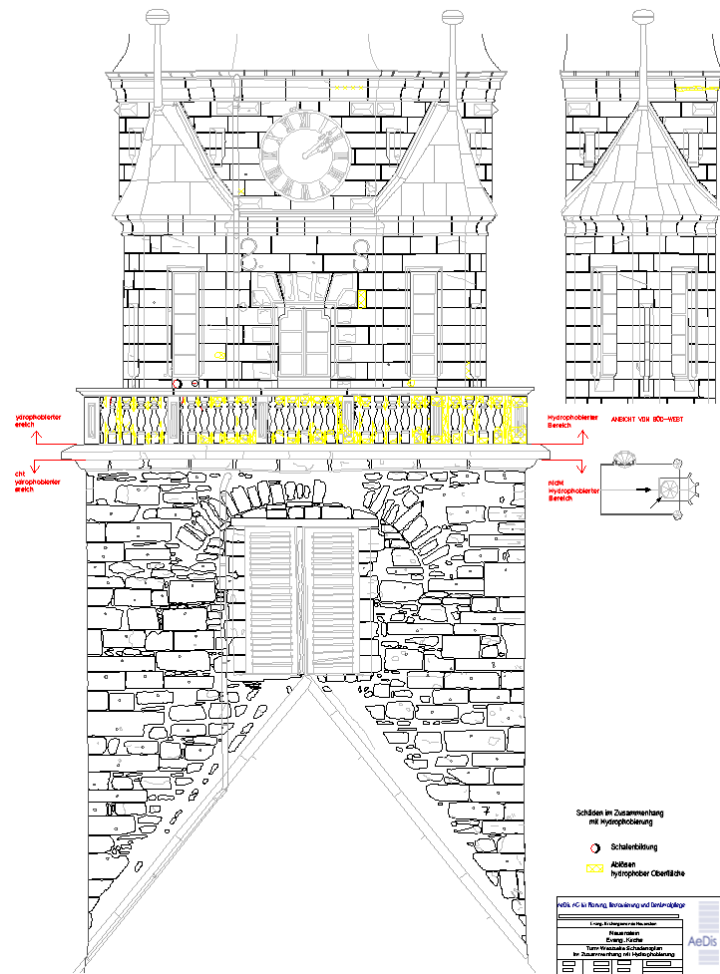
Probeentnahme: Keine.



Neuenstein Evangelische Kirche:

Im Zuge der laufenden Restaurierung wurde der Turm auf hydrophobierungsspezifische Schäden durchgesehen. Die im Dezember 2014 abgebauten und teilweise zum Austausch vorgesehenen Baluster wurden als Probematerial organisiert. Eine Überprüfung der Hydrophobierung durch Benetzungstests war im Vorfeld durchgeführt worden. Das Objekt weist im Bereich ab der Unterkante der Balustrade eine deutliche Hydrophobierung auf.

Probeentnahme: 3 Stk Baluster.





Analytik für Technik und Umwelt

ATU GmbH - Analytik für Technik und Umwelt

Postfach 1224
D-71071 Herrenberg
Hertzstrasse 17
D-71083 Herrenberg
☎ 07032/7960-0 📠 -99
info@atu-lab.de

[ATU GmbH · Postfach 1224 · D-71071 Herrenberg](#)

1. Prof. Dr. Gabriele Grassegger-Schön
Hochschule für Technik Stuttgart, HFT
Schellingstr.

70174



24

Stuttgart

2. Juni 2015

DBU-Projekt: Abbau von Althydrophobierungen

GC-MS-Analysen

Ihr Auftrag v. 05.03.2015 / ATU-Nr. #1503 098 / Bearbeiter: Dr. Edmund Hartmann

1. Gegenstand der Untersuchung

Im Rahmen des DBU-Projektes „Abbau von Althydrophobierungen“ erhielten von ihnen verschiedene Proben mit möglicherweise vorhandenen silikonhaltigen Althydrophobierungen auf Sandsteinen, einige frisch mit einem Hydrophobierungsmittel behandelte Sandsteinproben sowie eine Probe des Hydrophobierungsmittels zur Optimierung einer GC-MS-Analysenmethode zum Nachweis dieser silikonhaltigen Althydrophobierungen. Die Proben erhielten folgende ATU-Bezeichnungen:

- Referenz: PO Funcosil SNL, Hydrophobierungsmittel ATU # 1503 098 / 01
- PO1: Heilbronner Sandstein gelb, behandelt ATU # 1503 098 / 02
- PO2: Heilbronner Sandstein braun, behandelt ATU # 1503 098 / 03
- PO3: Kirche Neuenstein geschützter Bereich ATU # 1503 098 / 04
- PO4: Kirche Neuenstein schwarze Kruste ATU # 1503 098 / 05
- PO5: Kirche Neuenstein abgeplatzte Schale ATU # 1503 098 / 06
- PO6: Kirche Neuenstein Algen-Moos-Schicht ATU # 1503 098 / 07
- PO7: Kirche Neuenstein unberührter Tiefenbereich ATU # 1503 098 / 08

2. Durchführung / Methodik

Von den Oberflächen der angelieferten Steinproben wurden mit einem Skalpell Teilproben abgeschabt, davon definierte Mengen in ein Mikrovial eingewogen (2,4 – 3,6 mg) und im Pyrolyseofen unter He-Atmosphäre bei Thermodesorptionsbedingungen von 300°C / 1 min behandelt (Double Shot Pyrolysator 2020 / Frontier Lab). Die dabei jeweils desorbierenden Verbindungen wurden in einer nachgeschalteten Kryofokussiereinrichtung bei -180°C vollständig

auskondensiert. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und das entstehende Gasgemisch mittels Gaschromatographie (GC/MS: Agilent GC 6890N, Säule Phenomenex Zebron ZB-5MSI: 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm FD, Agilent 5973 inert MSD) in die Einzelkomponenten aufgetrennt und massenspektrometrisch identifiziert (Screening-Analyse). Die MS-Identifizierung detektierter Komponenten erfolgte über die aktuellste NIST-Bibliothek sowie über die Datenbank „F-Search“ von Frontierlab.

Eine Teilprobe des Referenzmaterials wurde direkt eingewogen und wie oben beschrieben analysiert.

Um Einflüsse der verwendeten Gerätschaften sowie des Analysensystems zu erfassen, wurden jeweils Verfahrensblindwertproben (BW) mit untersucht.

3. Untersuchungsergebnisse

Bei den GC-MS-Analysen des Hydrophobierungsmittel „Funcosil SNL“ wurden erwartungsgemäß als Hauptbestandteile zyklische und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 9 – 11 C-Atomen und 2 Siloxanverbindungen gefunden (s. Abb. 3 + Abb. 9 – 11, 13).

Die beiden Heilbronner Sandsteine ergaben identische Chromatogramme, auf denen ausschließlich zyklische Siloxane mit 3 – 6 Si-Atomen zu erkennen sind (s. Abb. 2). Vermutlich werden bei der Aushärtung des Hydrophobierungsmittels derartige oligomere Siloxane an der Steinoberfläche gebildet (s. Abb. 12 + 13).

Auf keiner der Steinproben von der Kirche Neuenstein konnten Siloxane nachgewiesen werden (s. Abb. 1). Auch ergänzend durchgeführte Untersuchungen, bei denen größere Flächen der Steine mit Methylenchlorid (MC) extrahiert wurden, ergaben keine Hinweise auf das Vorhandensein von siloxanartigen Verbindungen. Die auffälligsten Organikbestandteile wurden auf der Probe „P04 Neuenstein schwarze Kruste“ gefunden: Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexanol, Di-(2-Ethylhexyl)phthalat (Weichmacher DEHP). Auf allen Proben wurden in Spuren zyklische Ether (Furan + Furanderivate) sowie zuckerartige Verbindungen (Levoglucosenon s. Abb. 6, Levoglucosan s. Abb. 8) identifiziert.

Im Anhang sind vergleichend Totalionenchromatogramme (TIC) sowie beispielhaft einige massenspektrometrische Vergleiche aufgeführt.

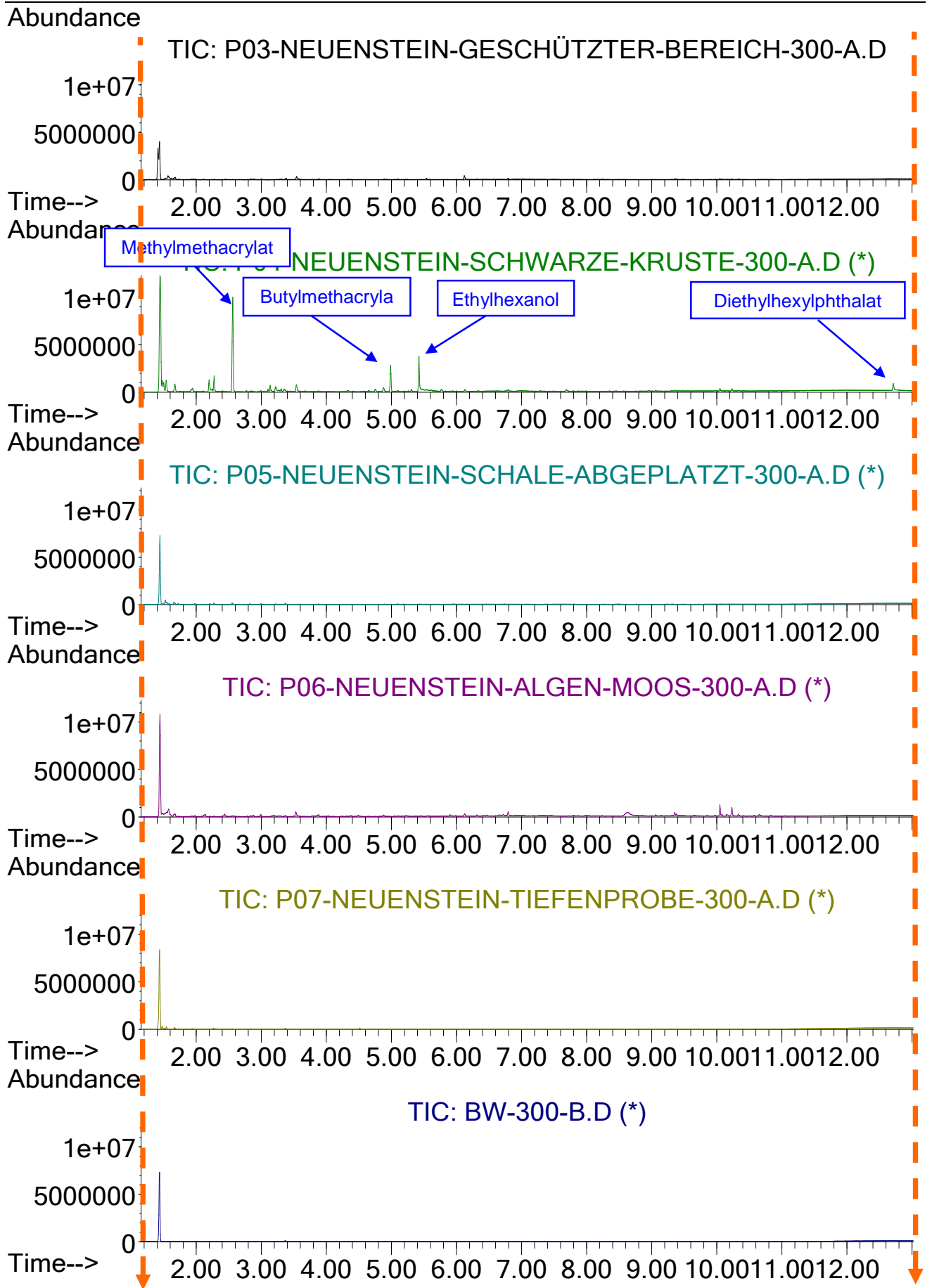
Für Rückfragen stehen wir Ihnen natürlich gerne zur Verfügung!

Mit freundlichen Grüßen
ATU GmbH

gez. Hans-Dieter Schmidt
h.d.schmidt@atu-lab.de

gez. i.A. Dr. Edmund Hartmann
e.hartmann@atu-lab.de

Die vorliegenden Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die hier untersuchten Probe(n). Die Vervielfältigung des vorliegenden Untersuchungsberichtes und/oder die Weitergabe an Dritte sind nur mit unserer ausdrücklichen Genehmigung erlaubt.



Vergößerte Darstellung

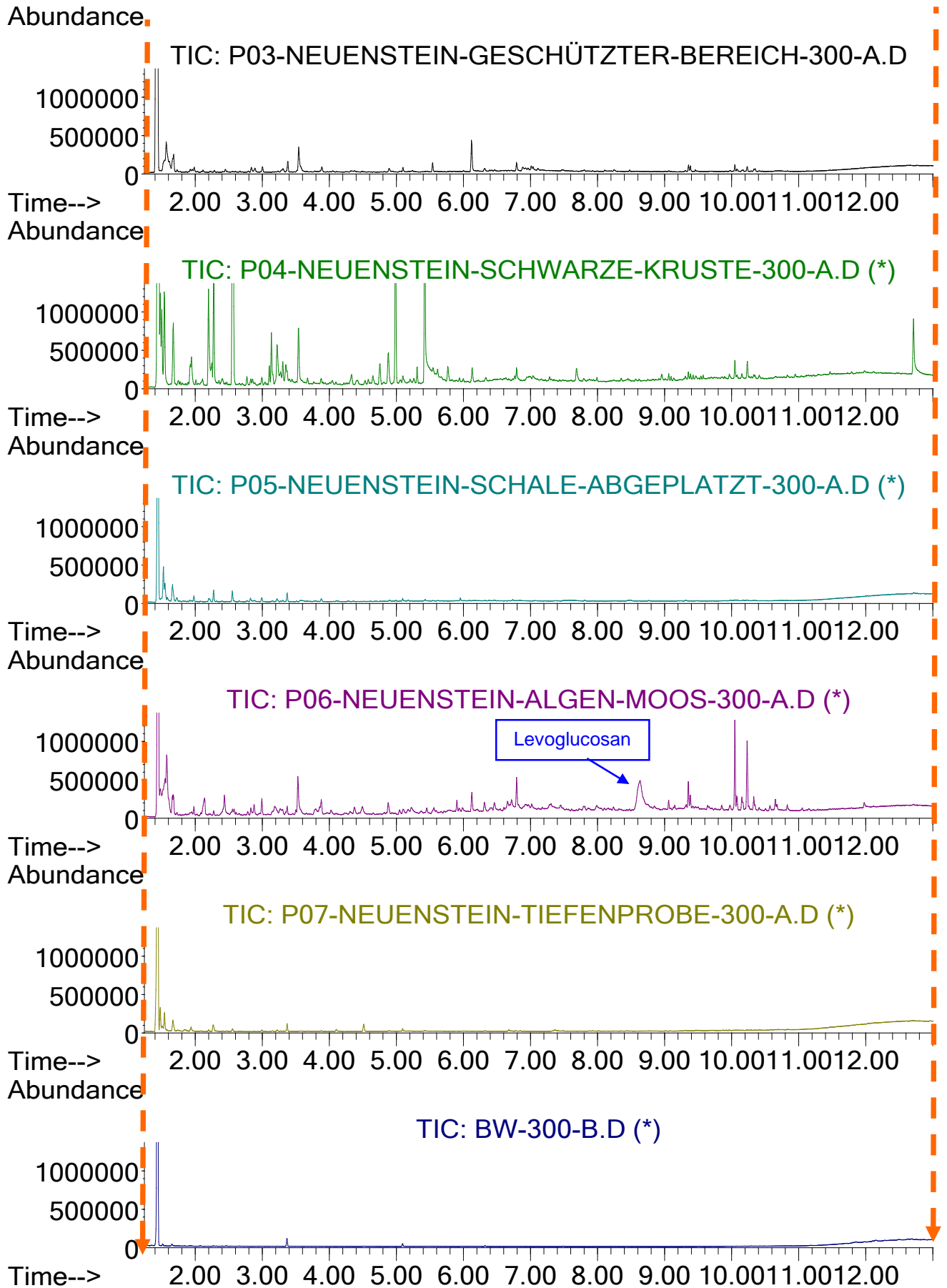


Abb. 1: Vergleich der Totalionenchromatogramme der Steinproben von der Kirche Neuenstein nach Thermodesorption bei 300°C (Seite 2: vergrößerte Darstellung)

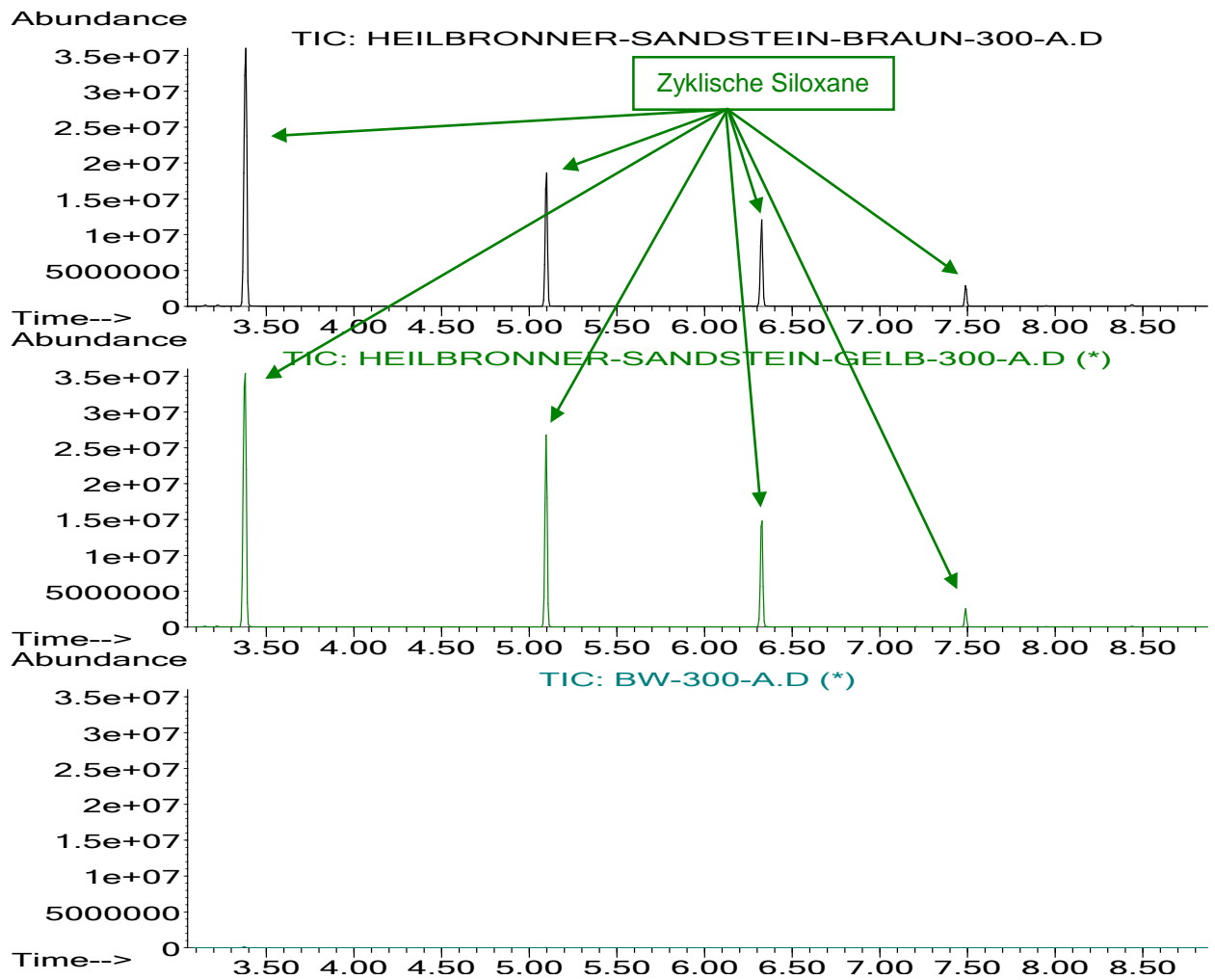


Abb. 2: Totalionenchromatogramme der Heilbronner Sandsteinproben und einer Blindprobe nach Thermodesorption bei 300°C

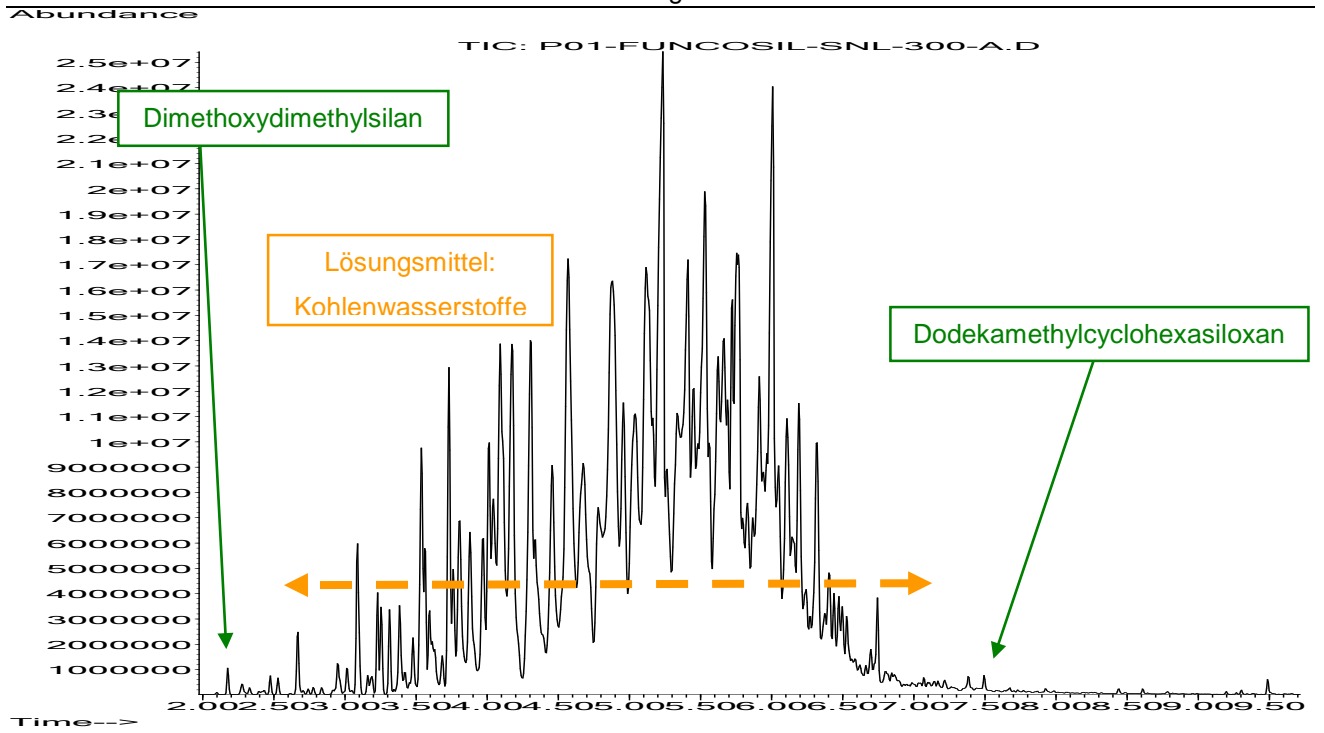


Abb. 3: Totalionenchromatogramm der Referenzprobe „PO Fucosil SNL“ nach Thermodesorption bei 300°C

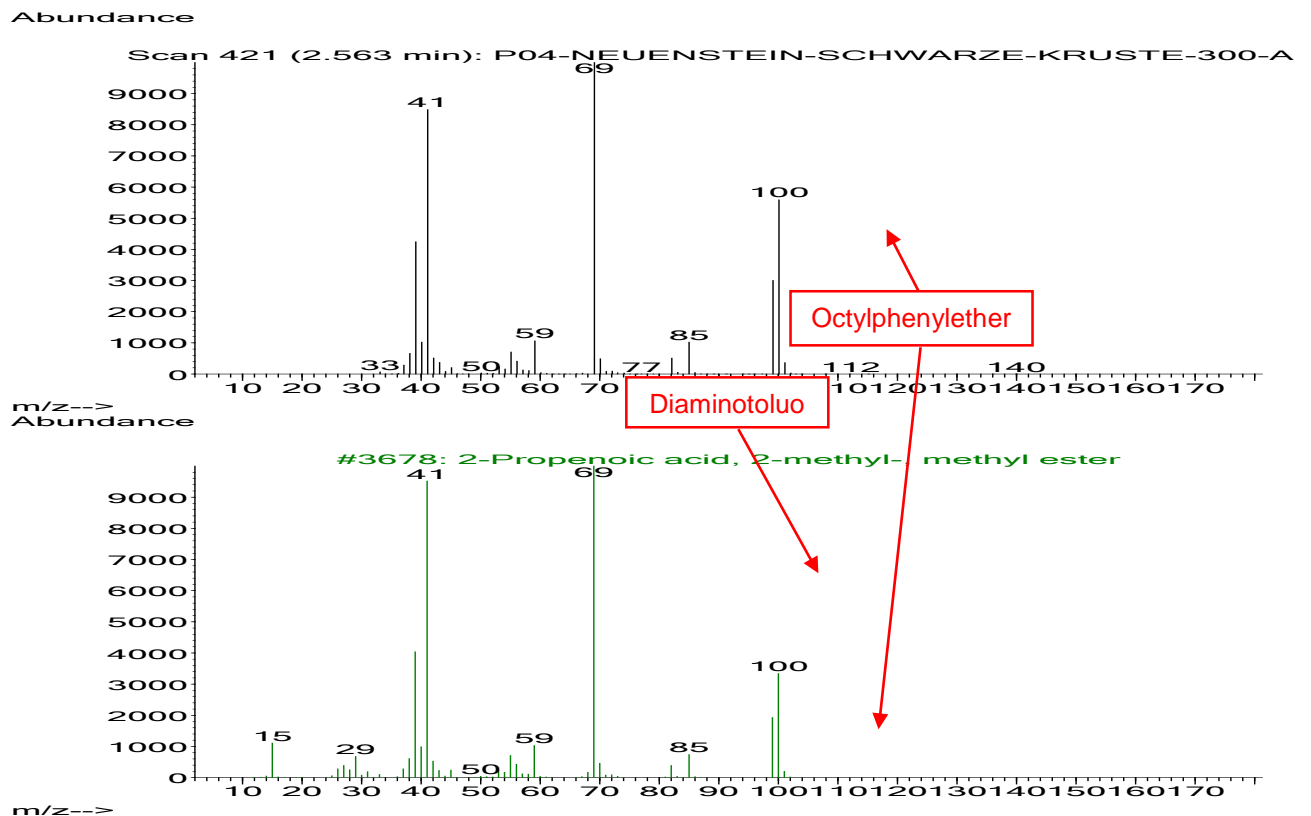
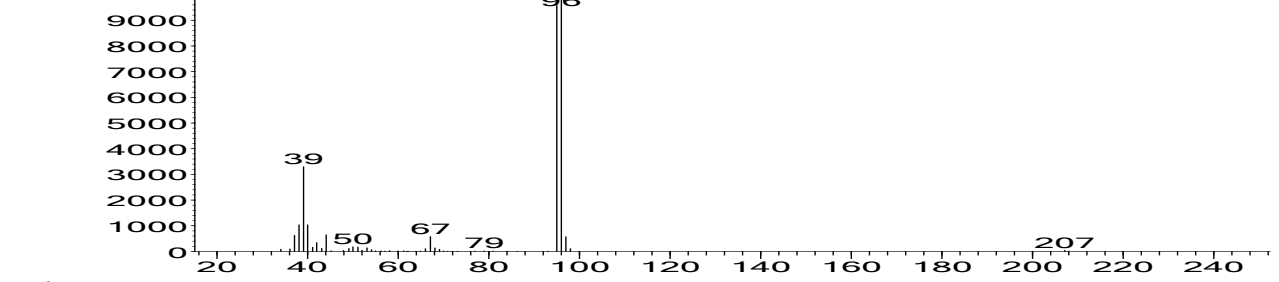


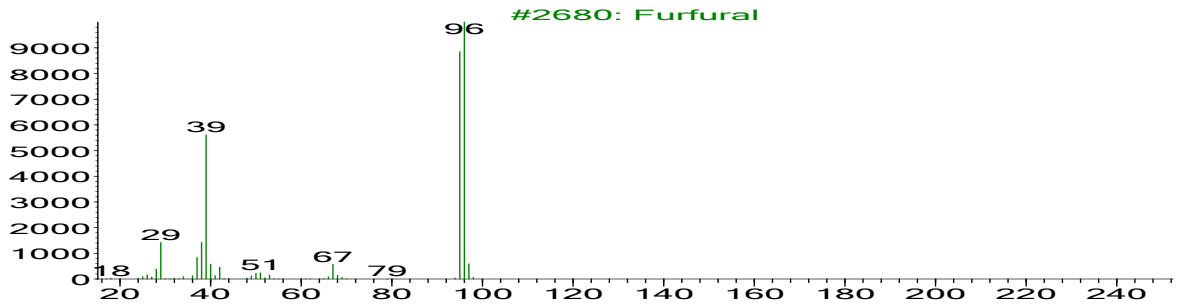
Abb. 4: Sandstein Neuenstein: MS-Identifizierung Peak 2,56 min als Methylmethacrylat

Abundance

Scan 587 (3.542 min): P03-NEUENSTEIN-GESCHÜTZTER-BEREICH-300



m/z-->
Abundance



m/z-->

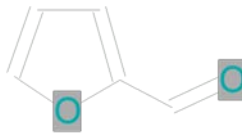
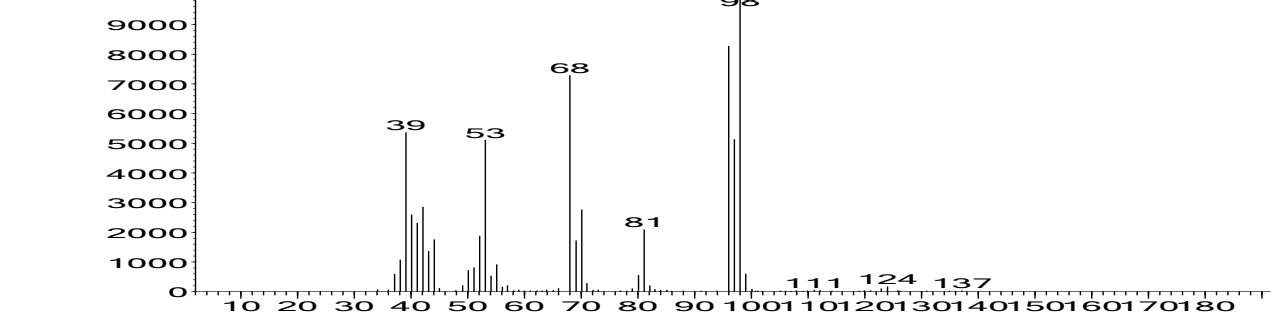


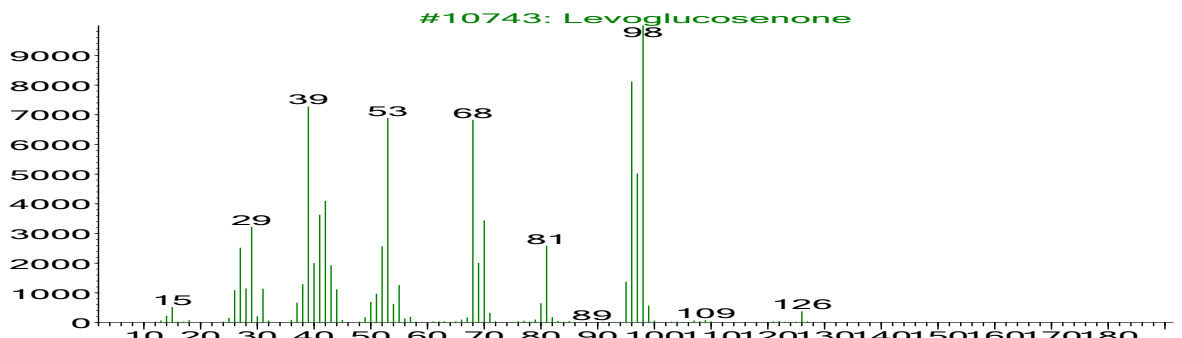
Abb. 5: Sandstein Neuenstein: MS-Identifizierung Peak 3,54 min als Furfural

Abundance

Scan 1025 (6.125 min): P03-NEUENSTEIN-GESCHÜTZTER-BEREICH-300



m/z-->
Abundance

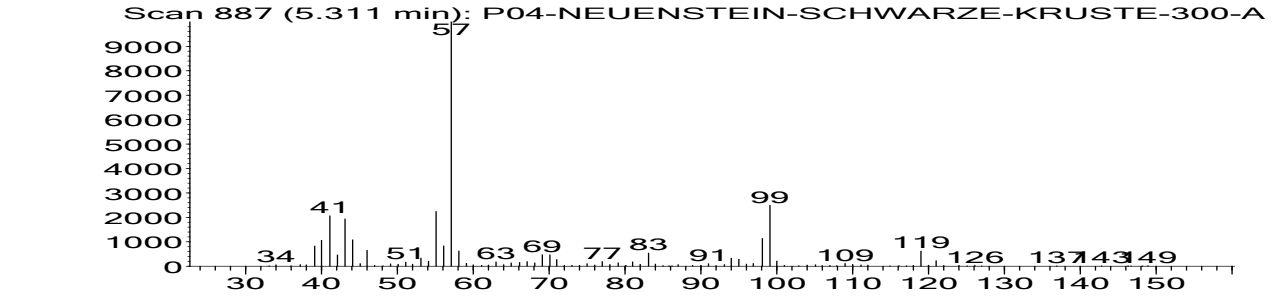


m/z-->



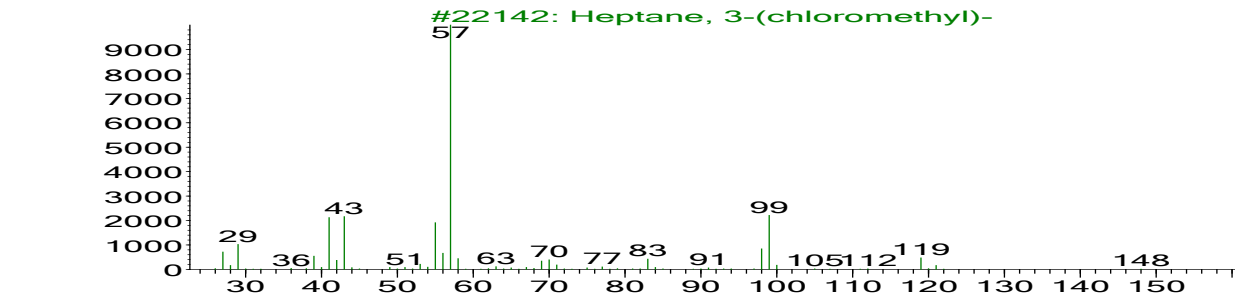
Abb. 6: Sandstein Neuenstein: MS-Identifizierung Peak 6,13 min als Levoglucosenon

Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->

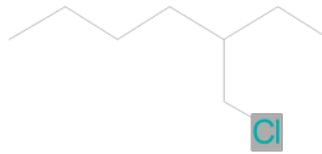
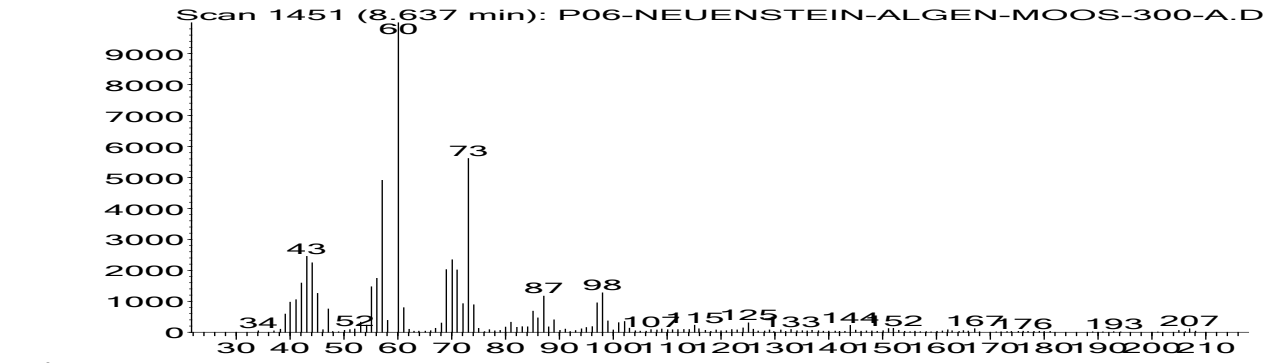


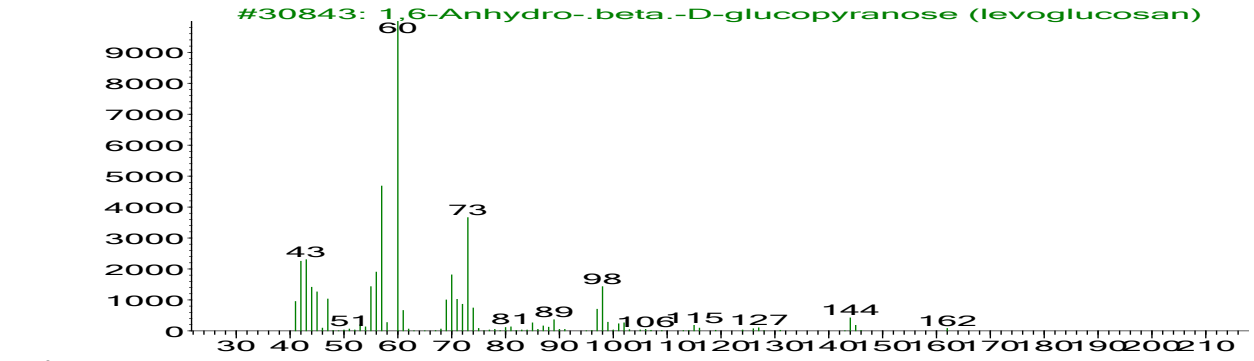
Abb. 7: Sandstein Neuenstein: MS-Identifizierung Peak 5,31 min als 2-(Chloromethyl)-Heptan

Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->

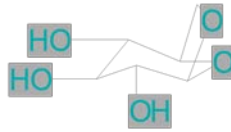
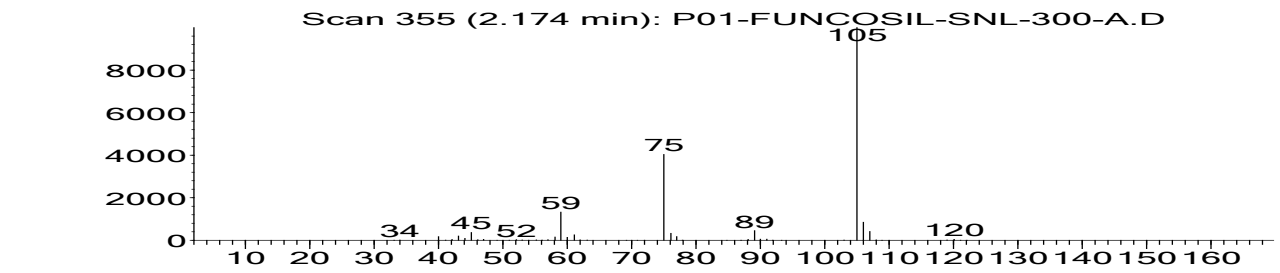


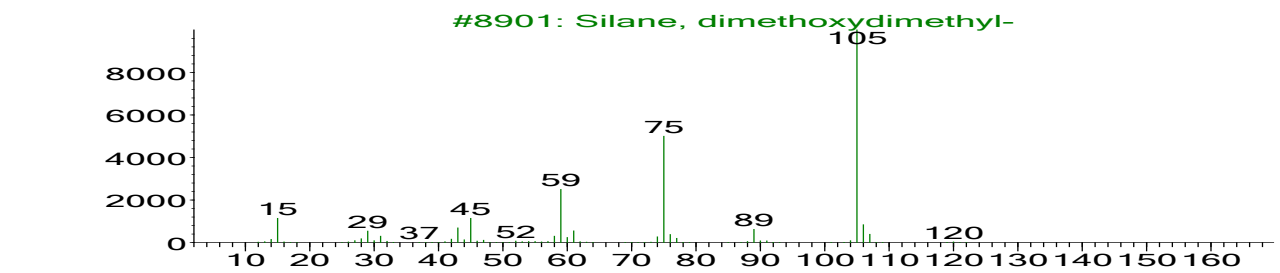
Abb. 8: Sandstein Neuenstein: MS-Identifizierung Peak 8,64 min als
1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose (Levoglucosan)

Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->



Abb. 9: Beispiel für Siloxanbestandteile im Funcosil: MS-Identifizierung Peak 2,17 min als Dimethoxydimethylsilan (KBM 22)

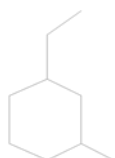
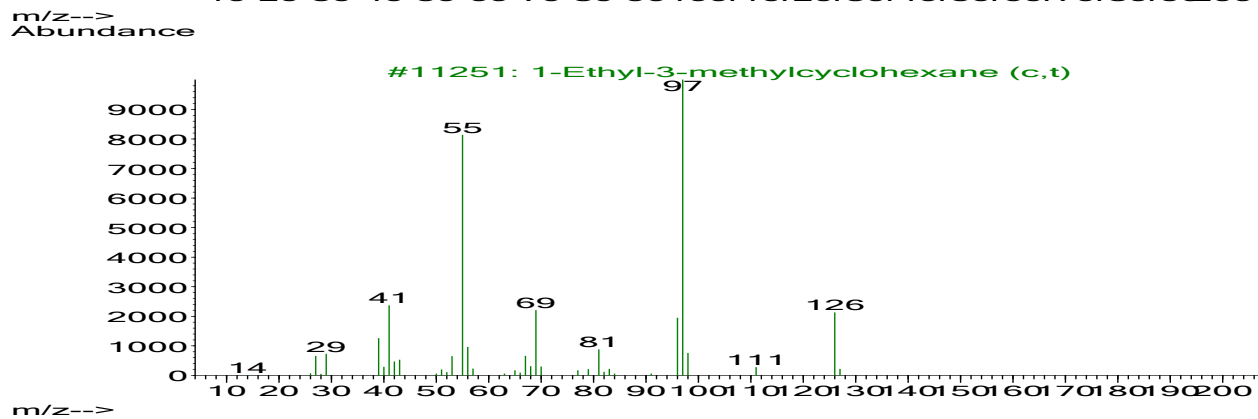
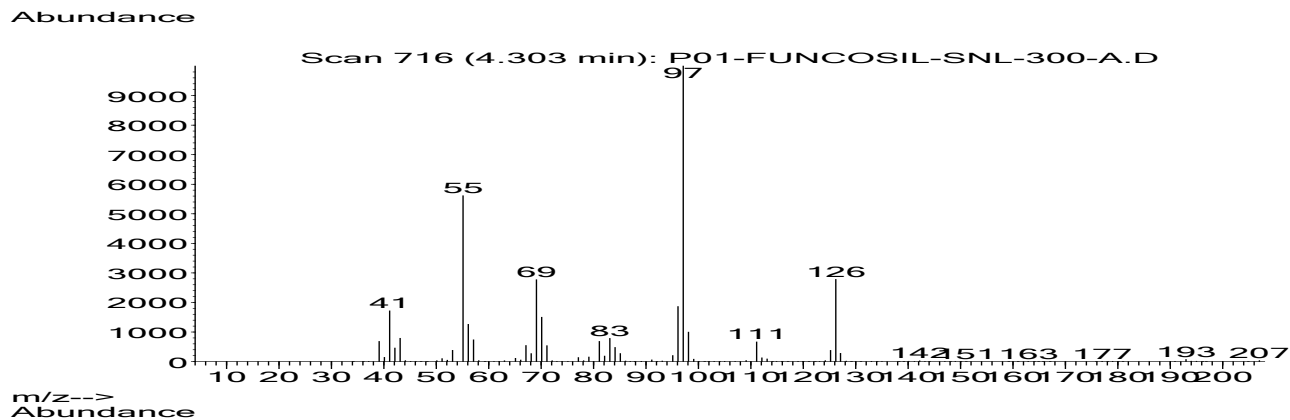


Abb. 10: Beispiel für Lösungsmittelbestandteile im Funcosil: MS-Identifizierung Peak 4,30 min als 1-Ethyl-3-methylcyclohexan

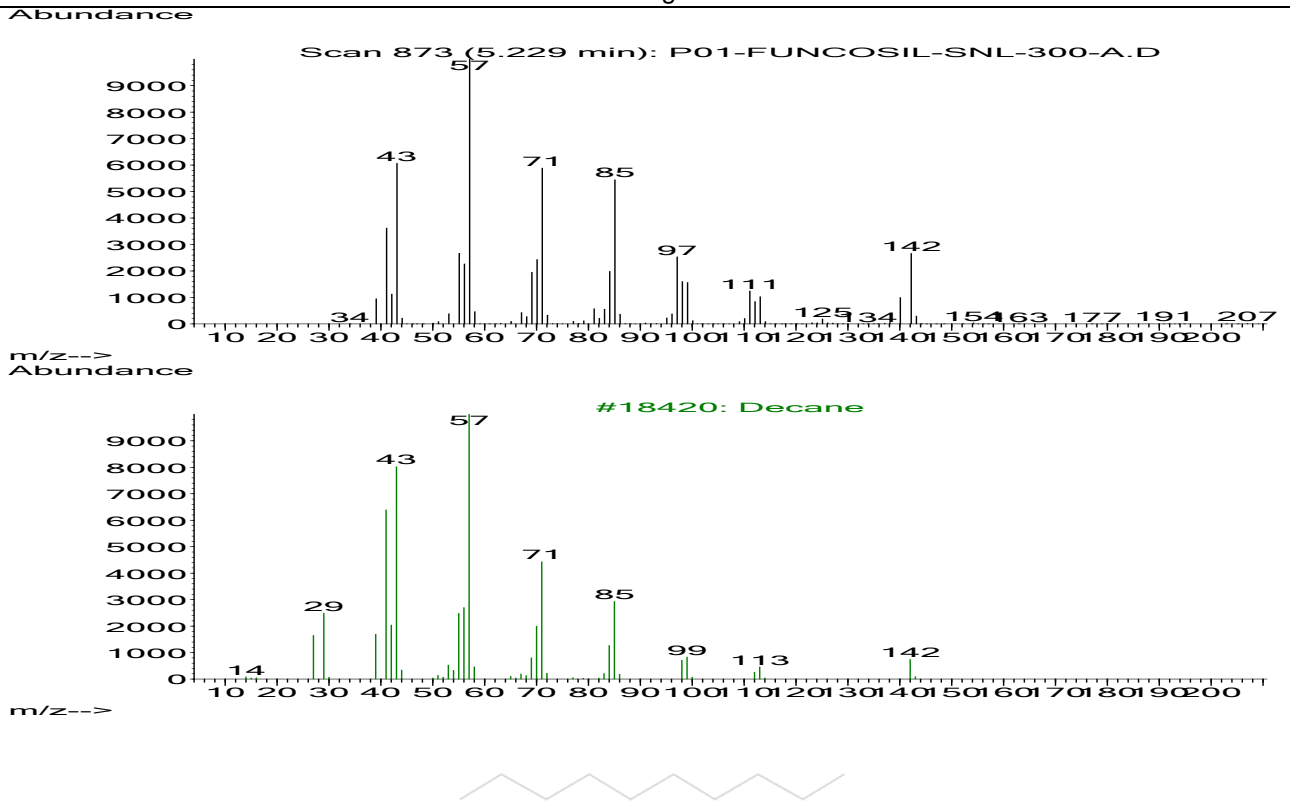


Abb. 11: Beispiel für Lösungsmittelbestandteile im Funcosil: MS-Identifizierung Peak 5,23 min als Dekan ($C_{10}H_{22}$)

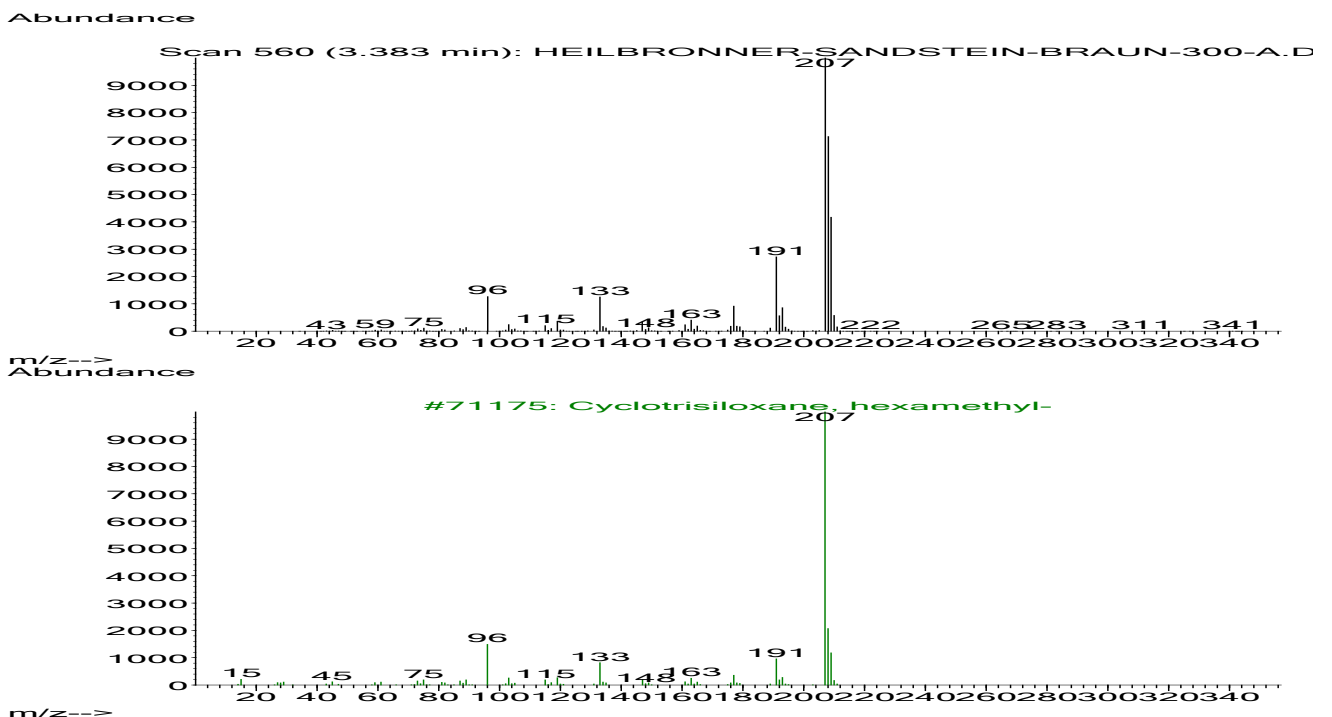


Abb. 12: Beispiel für Siloxanbestandteile auf den Heilbronner Sandsteinen: MS-Identifizierung Peak 3,83 min als Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)

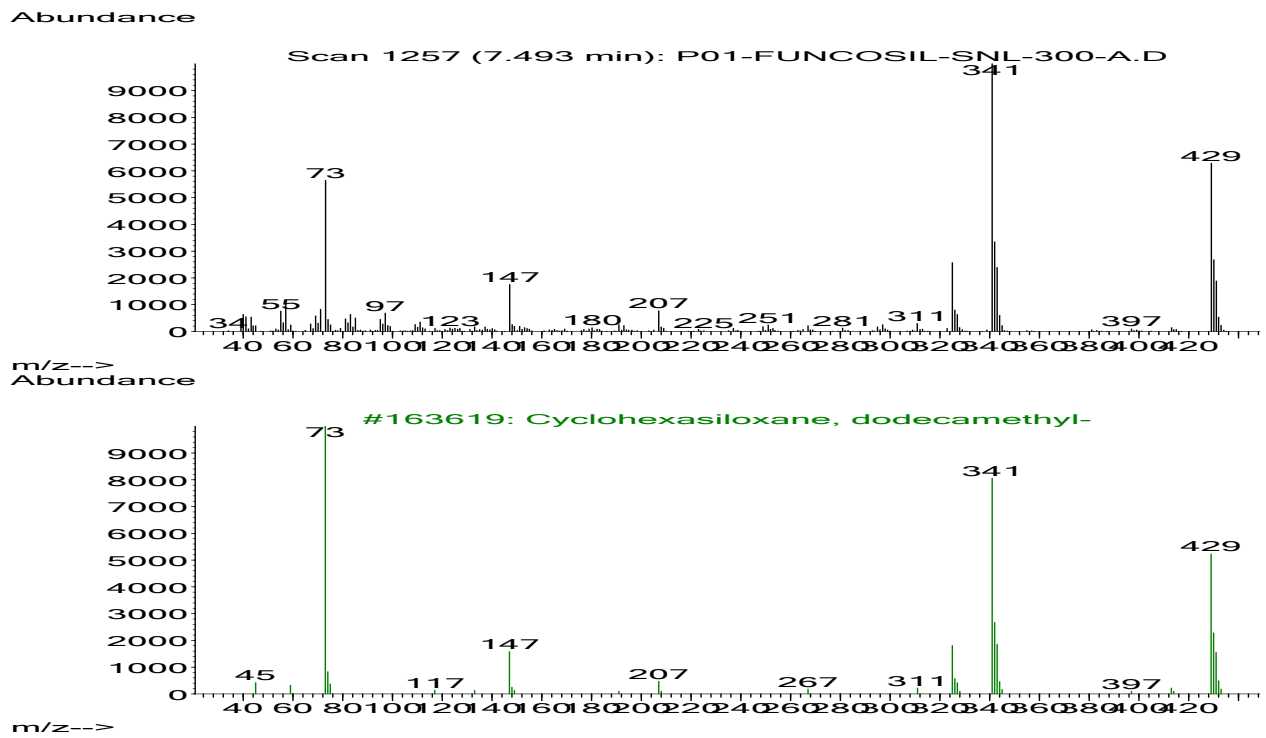


Abb. 13: Beispiel für Siloxanbestandteile im Funcosil und auf den Heilbronner Sandsteinen: MS-Identifizierung Peak 7,49 min als Dodekamethylcyclohexasiloxan (D6)

[ATU GmbH · Postfach 1224 · D-71071 Herrenberg](#)

2. Prof. Dr. Gabriele Grassegger-Schön
Hochschule für Technik Stuttgart, HFT
Schellingstr.
70174 Stuttgart



24

27. Juni 2016

DBU-Projekt: Abbau von Alhydrophobierungen

Heilbronner Sandstein mit SILRES1701 behandelt, UV-Versuche

Ihre Aufträge v. 18.12.15 und 12.5.16 / ATU-Nr. #1512 063 + #1605 038 / Bearbeiter: Dr. Edmund Hartmann

1. Gegenstand der Untersuchung

Im Rahmen des DBU-Projektes „Abbau von Alhydrophobierungen“ erhielten wir von ihnen Proben des bruchfrischen Heilbronner Sandsteins (HS), auf den am 15.12..2016 von der HFT satt das Hydrophobierungsmittel „Wacker SILRES BS 1701“ aufgetragen wurde. Die Steinproben wurden dann im Mai 2016 unter unterschiedlichen Bedingungen mit UV-Licht bestrahlt. Mittels GC-MS-Analysen sollten die Oberflächen des behandelten Sandsteins zu unterschiedlichen Zeiten und nach der UV-Bestrahlung charakterisiert und der mögliche Abbau der Hydrophobierung nachgewiesen werden. Die Proben erhielten folgende ATU-Bezeichnungen:

- DBU-HS-Wacker mit SILRES BS 1701 behandelt; Analyse 22.12.15 ATU #1512 063 / 01
- DBU-HS-2A; 60 min Bestrahlung UV-Licht; Analyse 17.05.16 ATU #1605 038 / 01
- DBU-HS-5A; 60 min Bestrahlung UV-Licht + Ozon; Analyse 17.05.16 ATU #1605 038 / 02

2. Durchführung / Methodik

Die Probenahmen erfolgten an den gekennzeichneten Oberflächen der Steinproben durch Abkratzen der obersten Schicht mit einem Skalpell (s. Abb. 1). Von diesen staubförmigen Materialien wurden definierte Mengen in ein Mikrovial eingewogen (5,9 – 6,1 mg), im Pyrolyseofen unter He-Atmosphäre bei 300°C / 2 min (Thermodesorption) und konsekutiv bei 550°C / 0,5 min (Pyrolyse) behandelt (Double Shot Pyrolysator 2020 / Frontier Lab). Die dabei desorbierenden Verbindungen wurden in einer nachgeschalteten Kryofokussiereinrichtung bei -180°C vollständig auskondensiert. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und das entstehende Gasmischung mittels Gaschromatographie (GC/MS: Agilent GC 6890N, Säule Phenomenex Zebron ZB-5MSI: 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm FD, Agilent 5973 inert MSD) in die Einzelkomponenten aufgetrennt und massenspektrometrisch identifiziert (Screening-Analyse). Die MS-Identifizierung detektierter Komponenten erfolgte über eine NIST-Bibliothek sowie über die Datenbank „F-Search“ von Frontierlab.

Um Einflüsse der verwendeten Gerätschaften sowie des Analysensystems zu erfassen, wurden jeweils Verfahrensblindwertproben (BW) mit untersucht.

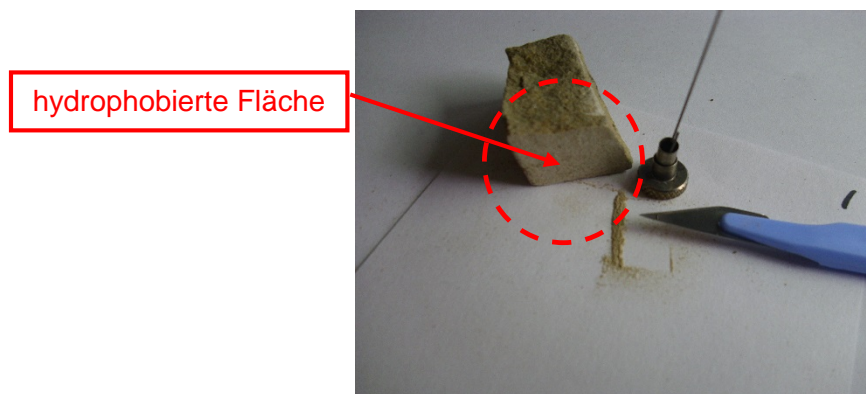


Abb. 1: Beispiel für die Entnahme der Kratzproben

3. Untersuchungsergebnisse

In einem ersten Untersuchungsblock wurden Proben des am 17.12.2015 „satt mit SILRES BS1701“ behandelten Heilbronner Sandsteins nach unterschiedlichen Lagerdauern mittels GC-MS-Analysen untersucht. Dabei konnte mit zunehmenden Lagerzeiten eine deutliche Abnahme des aufgetragenen Mittels beobachtet werden. Gegenüber der ersten Analyse am 22.12.2015 sind bei der 2. Analyse am 1.01.2016 nur noch ca. 20% der Ausgangskonzentration nachweisbar, während bei der Analyse vom 17.5.2016 das Hauptprodukt des ursprünglich aufgetragenen Mittels „Triethoxyisooctylsilan TEIOS“ nicht mehr gefunden wurde (s. Abb. 2).

Die Analysen der UV-behandelten Probenflächen zeigten keine Unterschiede zu Bereichen auf den Sandsteinen, die während der Bestrahlung mit Alu-Folie abgedeckt waren. Das ursprünglich eingesetzte Silan konnte auf keiner der Flächen identifiziert werden. Hauptbestandteile waren gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 8 C-Atomen (s. Abb. 3).

Auch die GC-MS-Analysen nach Pyrolyse bei 550°C ergaben keine anderen Ergebnisse (s. Abb. 4).

Im Anhang sind vergleichend Totalionenchromatogramme (TIC) aufgeführt.

Für Rückfragen stehen wir Ihnen natürlich gerne zur Verfügung!

Mit freundlichen Grüßen
ATU GmbH

gez. Hans-Dieter Schmidt
h.d.schmidt@atu-lab.de

gez. i.A. Dr. Edmund Hartmann
e.hartmann@atu-lab.de

Die vorliegenden Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die hier untersuchten Probe(n). Die Vervielfältigung des vorliegenden Untersuchungsberichtes und/oder die Weitergabe an Dritte sind nur mit unserer ausdrücklichen Genehmigung erlaubt.

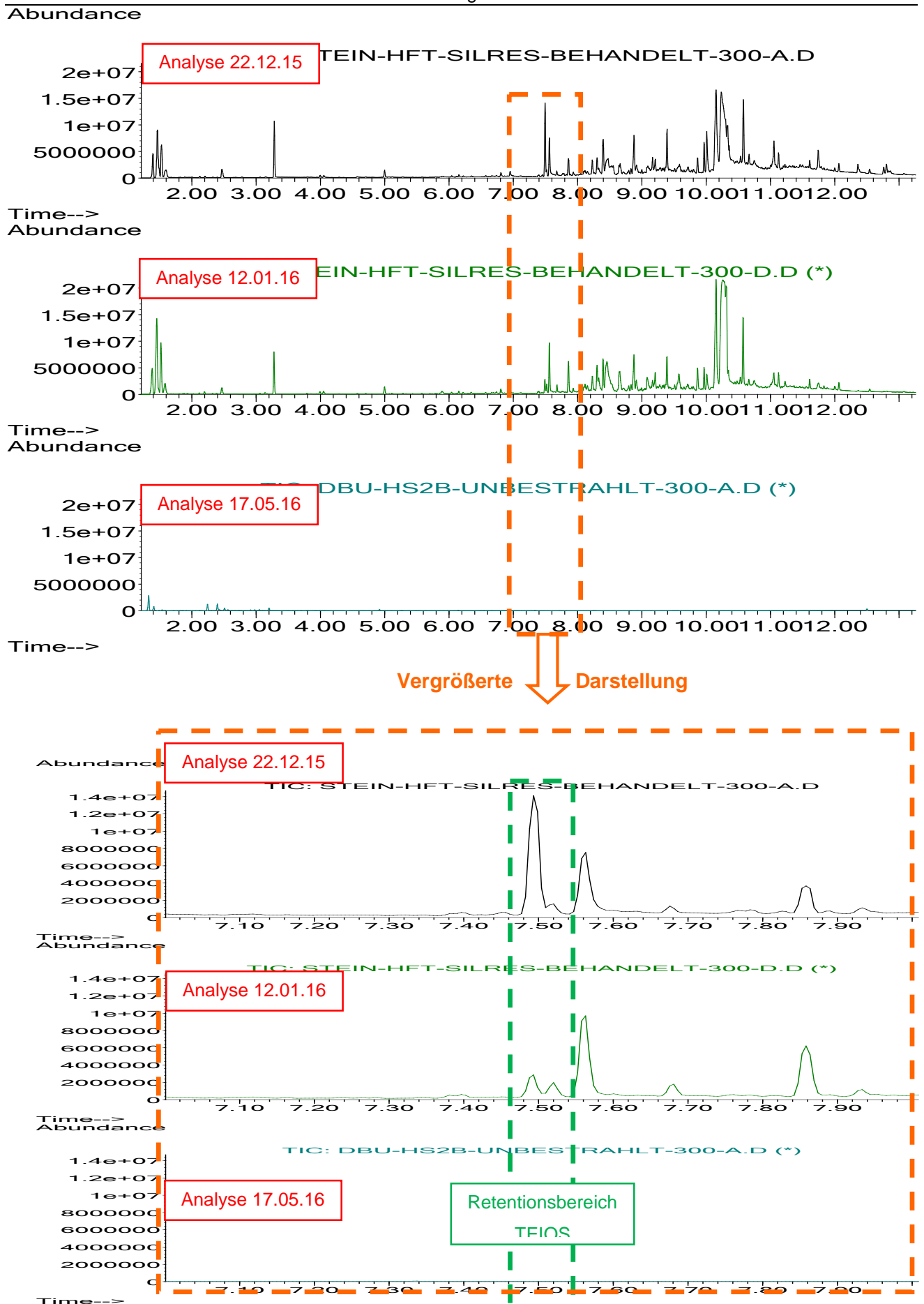


Abb. 2: Totalionenchromatogramme des mit SILRES BS1701 behandelten Heilbronner Sandstein (HS nach Probenahme zu verschiedenen Zeitpunkten und Thermodesorption bei 300°C

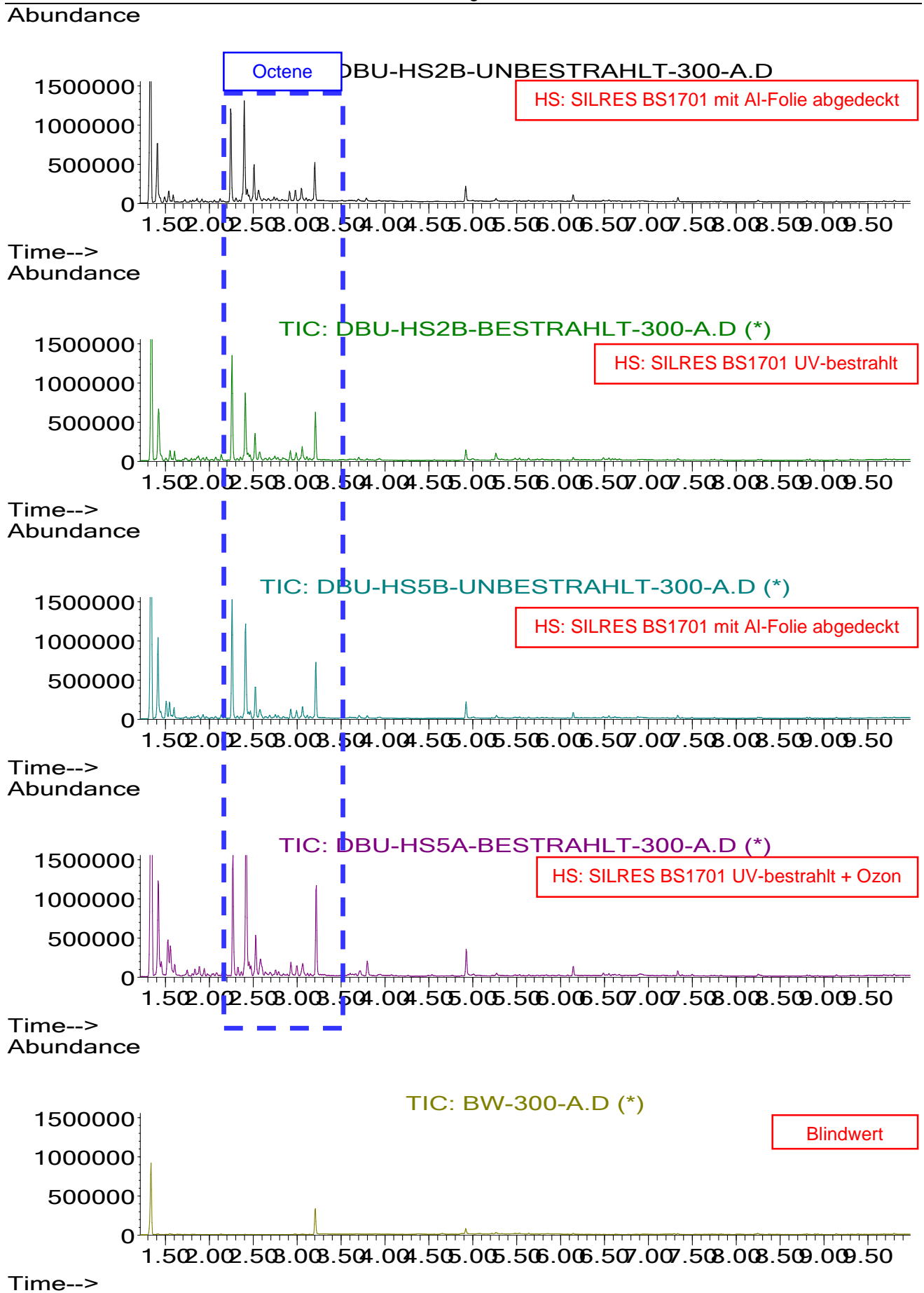


Abb. 3: Totalionenchromatogramme des mit SILRES BS 1701 behandelten Heilbronner Sandsteins und Bestrahlung mit UV-Licht nach Thermodesorption bei 300°C

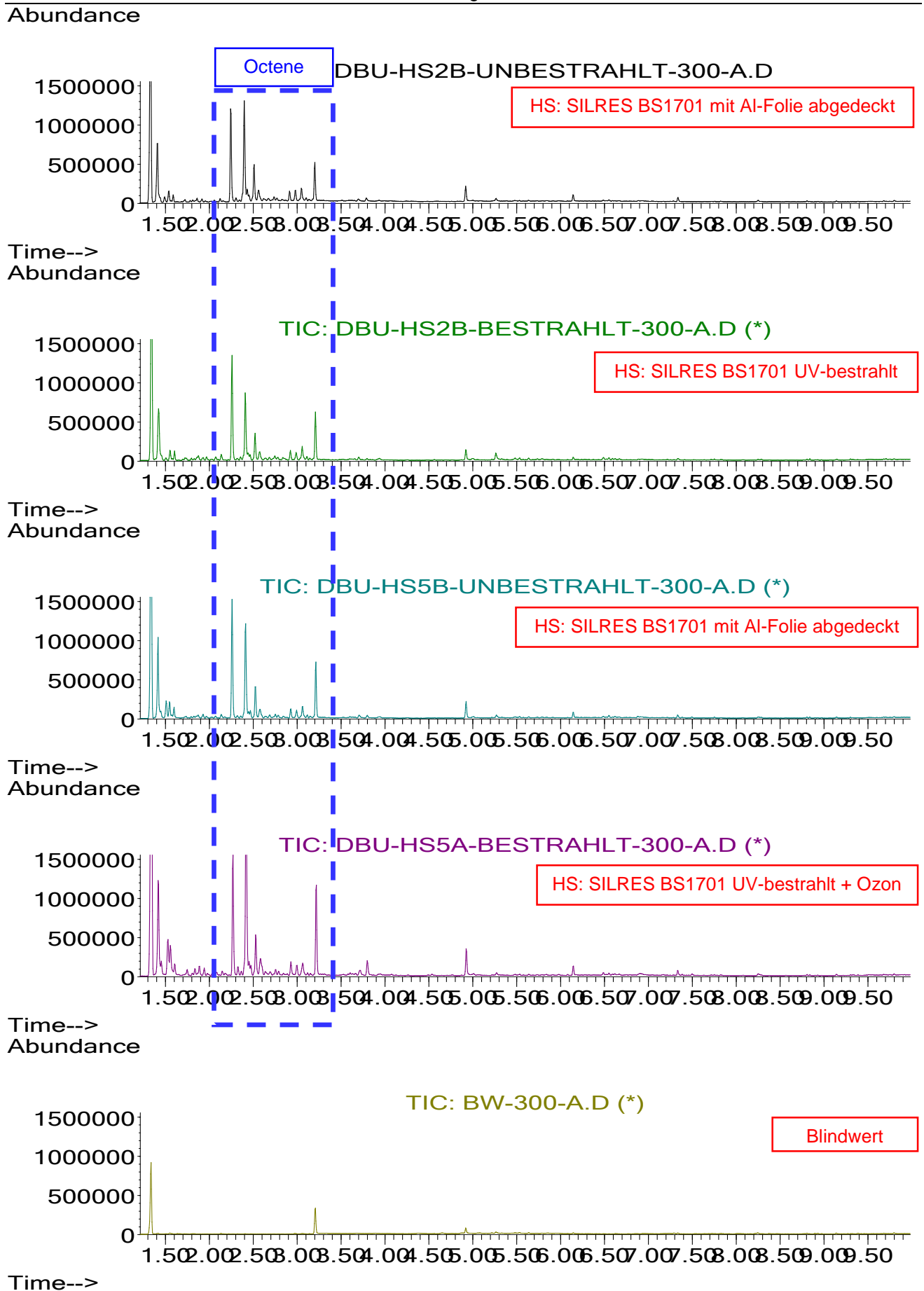


Abb. 4: Totalionenchromatogramme des mit SILRES BS 1701 behandelten Heilbronner Sandsteins und Bestrahlung mit UV-Licht nach Pyrolyse bei 550°C

3. Prof. Dr. Gabriele Grassegger-Schön
Hochschule für Technik Stuttgart, HFT
Schellingstr.
70174 Stuttgart



24

27. Juni 2016

DBU-Projekt: Abbau von Alhydrophobierungen

Heilbronner Sandstein mit Funcosil behandelt, UV-Versuche

Ihre Auftrag v. 20.05.16 / ATU-Nr. #1605 068 / Bearbeiter: Dr. Edmund Hartmann

1. Gegenstand der Untersuchung

Im Rahmen des DBU-Projektes „Abbau von Alhydrophobierungen“ erhielten wir von ihnen Proben des bruchfrischen Heilbronner Sandsteins (HS), auf den am 15.12.2016 von der HFT das Hydrophobierungsmittel „Funcosil SNL“ satt aufgetragen wurde. Die Steinproben wurden dann im April 2016 unter unterschiedlichen Bedingungen mit UV-Licht bestrahlt. Mittels GC-MS-Analysen sollten die Oberflächen des behandelten Sandsteins vor und nach der UV-Bestrahlung charakterisiert und der mögliche Abbau der Hydrophobierung nachgewiesen werden. Die Proben erhielten folgende ATU-Bezeichnungen:

- | | | |
|---|--|--------------------|
| • | DBU-HS-11A; 1 h mit UV-Licht bestrahlt | ATU #1605 068 / 01 |
| • | DBU-HS-11B; mit Alufolie abgedeckte Fläche | ATU #1605 068 / 02 |
| • | DBU-HS-12A; 24 h mit UV-Licht bestrahlt | ATU #1605 068 / 03 |
| • | DBU-HS-12B; mit Alufolie abgedeckte Fläche | ATU #1605 068 / 04 |

2. Durchführung / Methodik

Die Probenahmen erfolgten an den gekennzeichneten Oberflächen der Steinproben durch Abkratzen der obersten Schicht mit einem Skalpell (s. Abb. 1). Von diesen staubförmigen Materialien wurden definierte Mengen in ein Mikrovial eingewogen (6,0 – 6,2 mg), im Pyrolyseofen unter He-Atmosphäre bei 300°C / 2 min (Thermodesorption) und konsekutiv bei 550°C / 0,5 min (Pyrolyse) behandelt (Double Shot Pyrolysator 2020 / Frontier Lab). Die dabei desorbierenden Verbindungen wurden in einer nachgeschalteten Kryofokussiereinrichtung bei -180°C vollständig auskondensiert. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und das entstehende Gasgemisch mittels Gaschromatographie (GC/MS: Agilent GC 6890N, Säule Phenomenex Zebron ZB-5MSI: 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm FD, Agilent 5973 inert MSD) in die Einzelkomponenten

aufgetrennt und massenspektrometrisch identifiziert (Screening-Analyse). Die MS-Identifizierung detektierter Komponenten erfolgte über eine NIST-Bibliothek sowie über die Datenbank „F-Search“ von Frontierlab.

Um Einflüsse der verwendeten Gerätschaften sowie des Analysensystems zu erfassen, wurden jeweils Verfahrensblindwertproben (BW) mit untersucht.

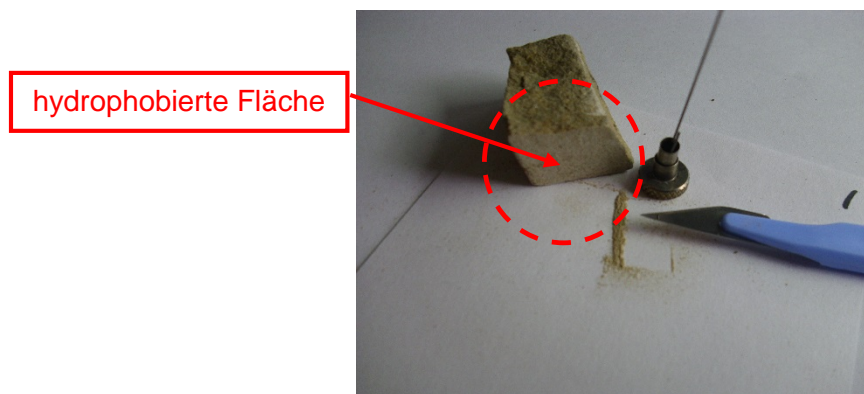


Abb. 1: Beispiel für die Entnahme der Kratzproben

3. Untersuchungsergebnisse

Bei den GC-MS-Analysen aller Proben konnten zyklische Siloxane mit Ringgrößen von D3 – D5 als analytische Produkte der Fungosilbehandlung nachgewiesen werden. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht war eine signifikante Abnahme der Siloxankonzentrationen sowie der Gehalte an sonstigen Organika zu beobachten. Die Dauer der Bestrahlung wies ebenfalls einen Einfluss auf. Nach 24-stündiger UV-Bestrahlung waren die Gehalte deutlich geringer als bei nur einstündiger Bestrahlungsdauer (s. Abb. 2).

Bei den GC-MS-Analysen nach Pyrolyse bei 550°C wurden vor allem aliphatische Spaltprodukte sowie aromatische Rekombinationsprodukte wie z.B. Styrol gefunden (s. Abb. 3).

Im Anhang sind vergleichend Totalionenchromatogramme (TIC) sowie ausgewählte Beispiele für massenspektroskopische Identifizierungen aufgeführt.

Für Rückfragen stehen wir Ihnen natürlich gerne zur Verfügung!

Mit freundlichen Grüßen
ATU GmbH

gez. Hans-Dieter Schmidt
h.d.schmidt@atu-lab.de

gez. i.A. Dr. Edmund Hartmann
e.hartmann@atu-lab.de

Die vorliegenden Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die hier untersuchten Probe(n). Die Vervielfältigung des vorliegenden Untersuchungsberichtes und/oder die Weitergabe an Dritte sind nur mit unserer ausdrücklichen Genehmigung erlaubt.

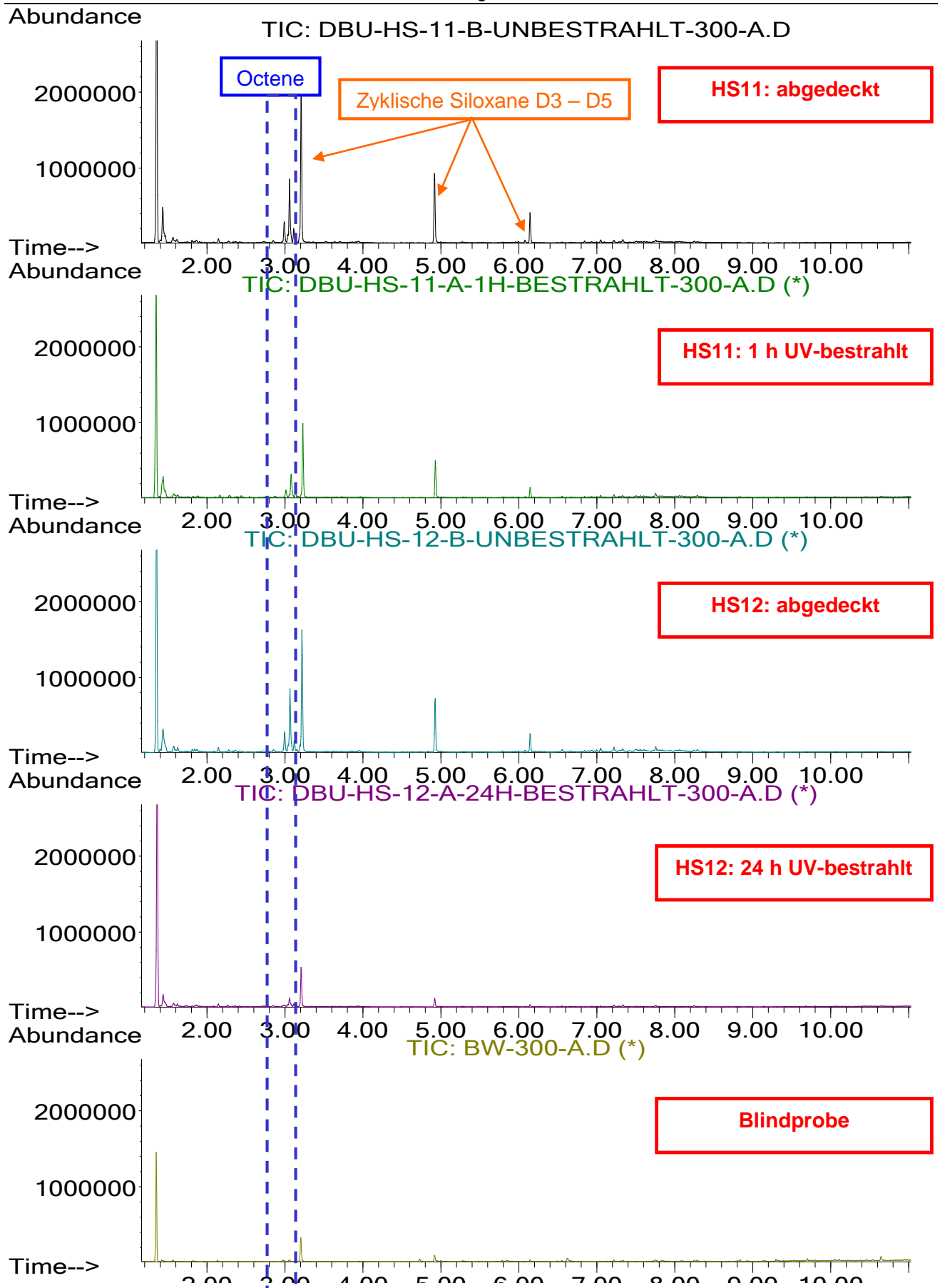


Abb. 2: Totalionenchromatogramme von bestrahlten und abgedeckten Proben des mit „Funcosil SNL“ behandelten Heilbronner Sandsteins nach Thermodesorption bei 300°C

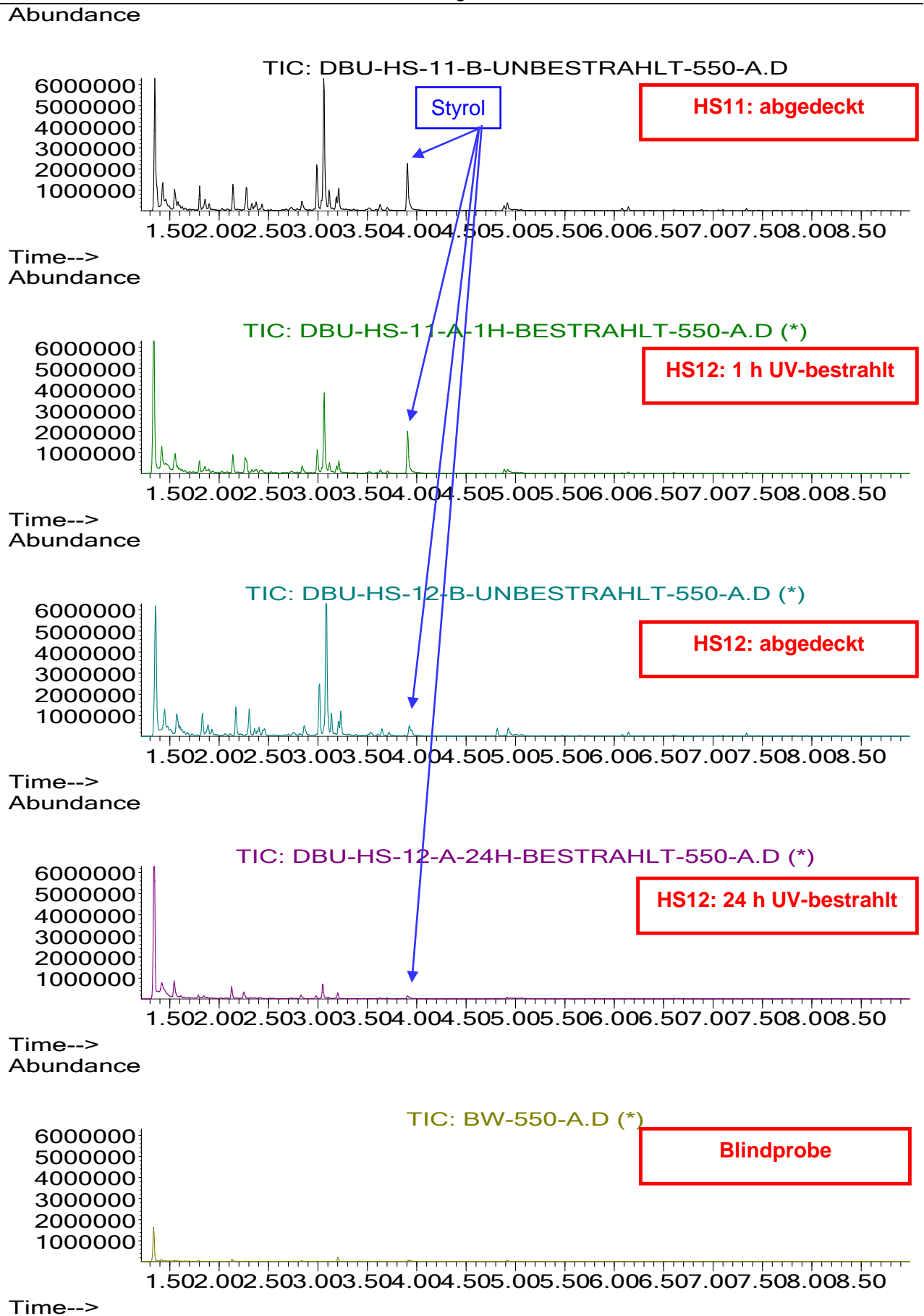


Abb. 3: Totalionenchromatogramme von bestrahlten und abgedeckten Proben des mit „Funcosil SNL“ behandelten Heilbronner Sandsteins nach Pyrolyse bei 550°C

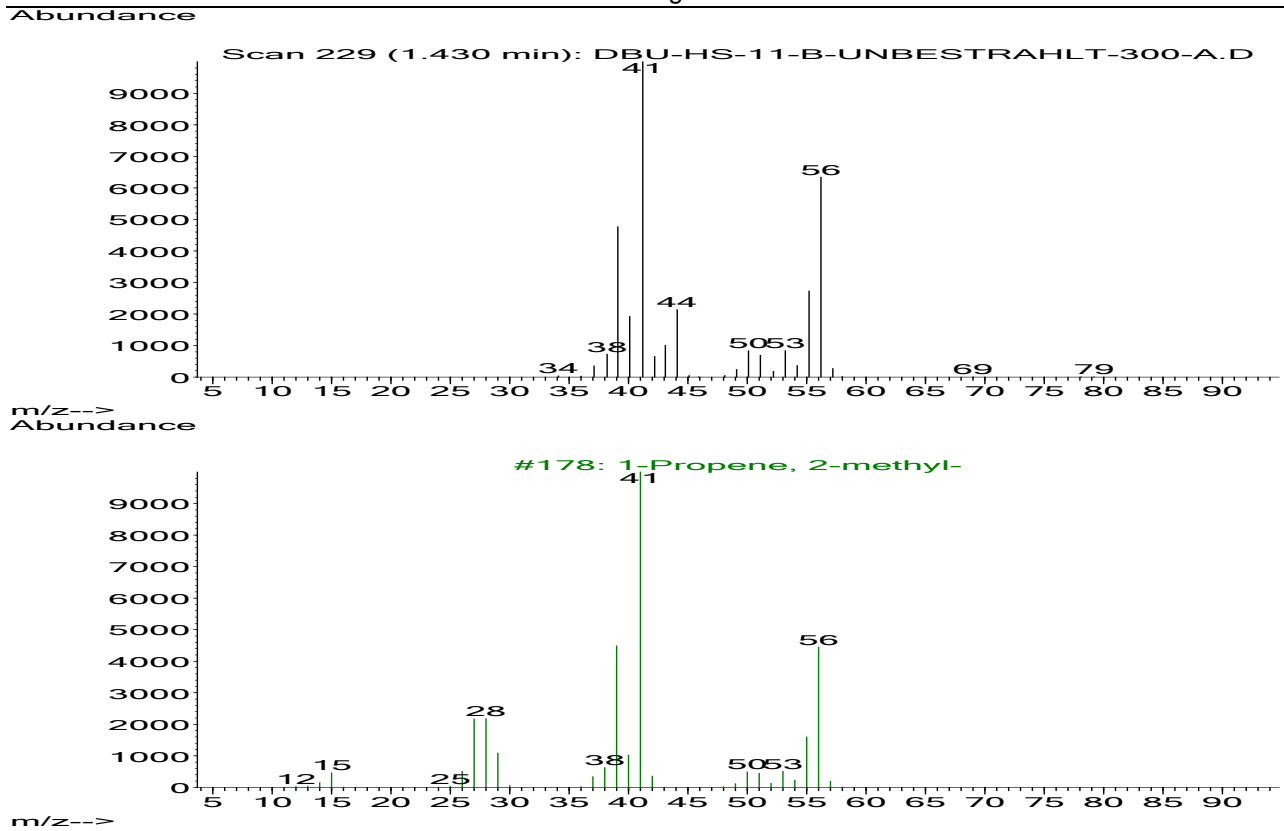


Abb. 4: MS-Identifizierung Peak 1,43 min als Isobuten

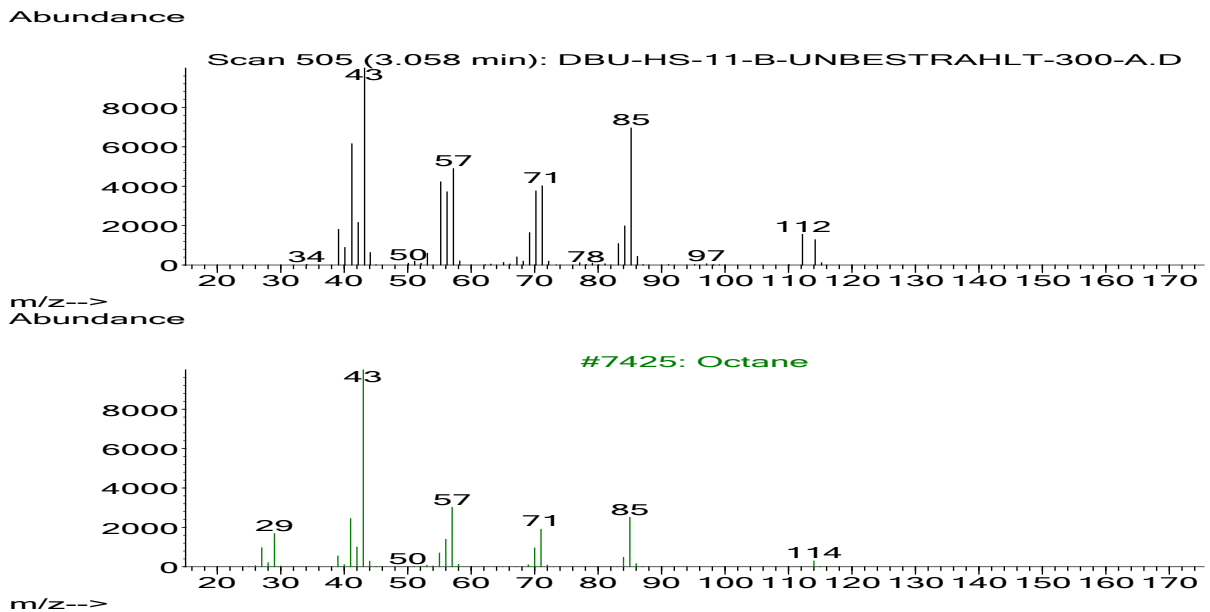


Abb. 5: MS-Identifizierung Peak 3,06 min als Octan

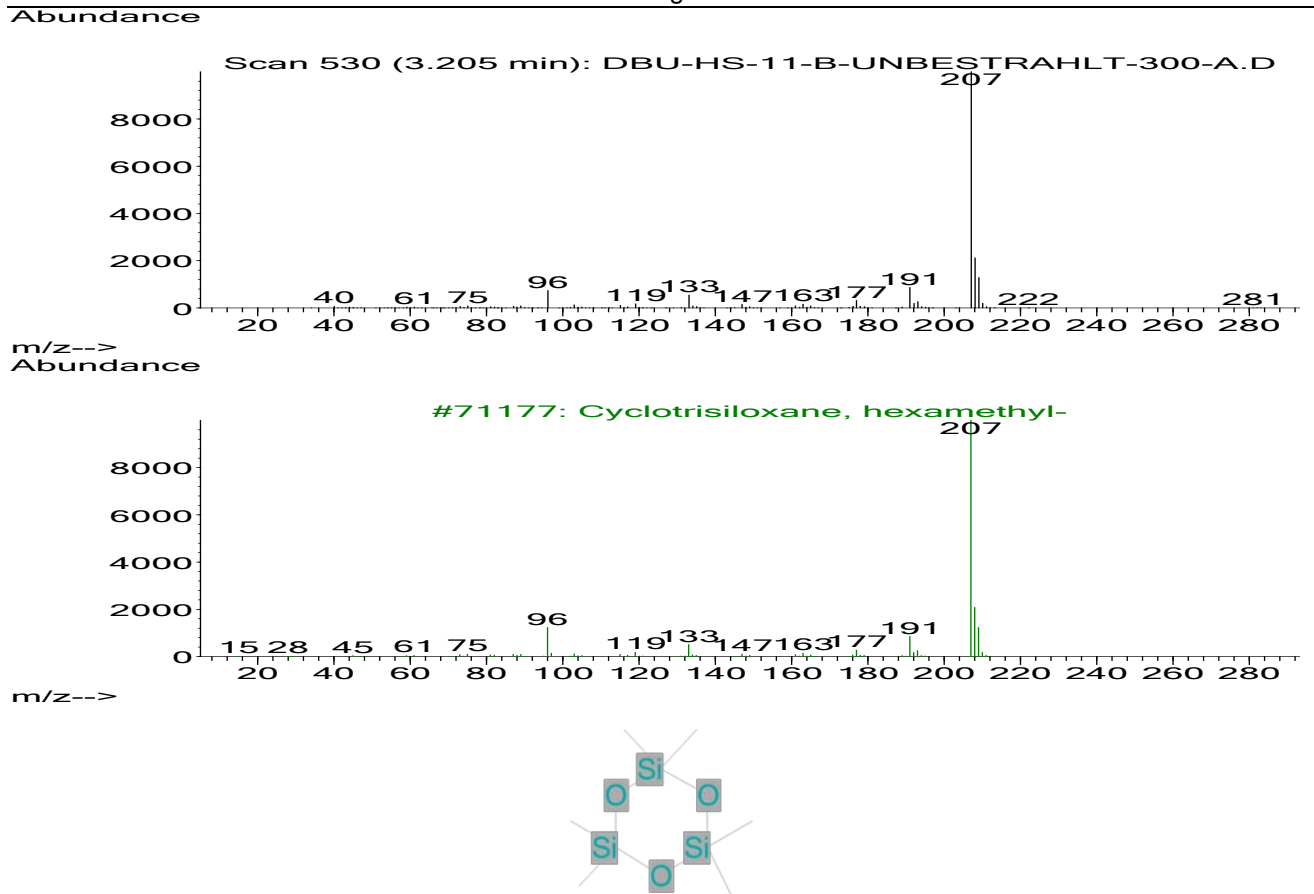


Abb. 6: Beispiel für zyklische Siloxane: MS-Identifizierung Peak 3,21 min als Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)

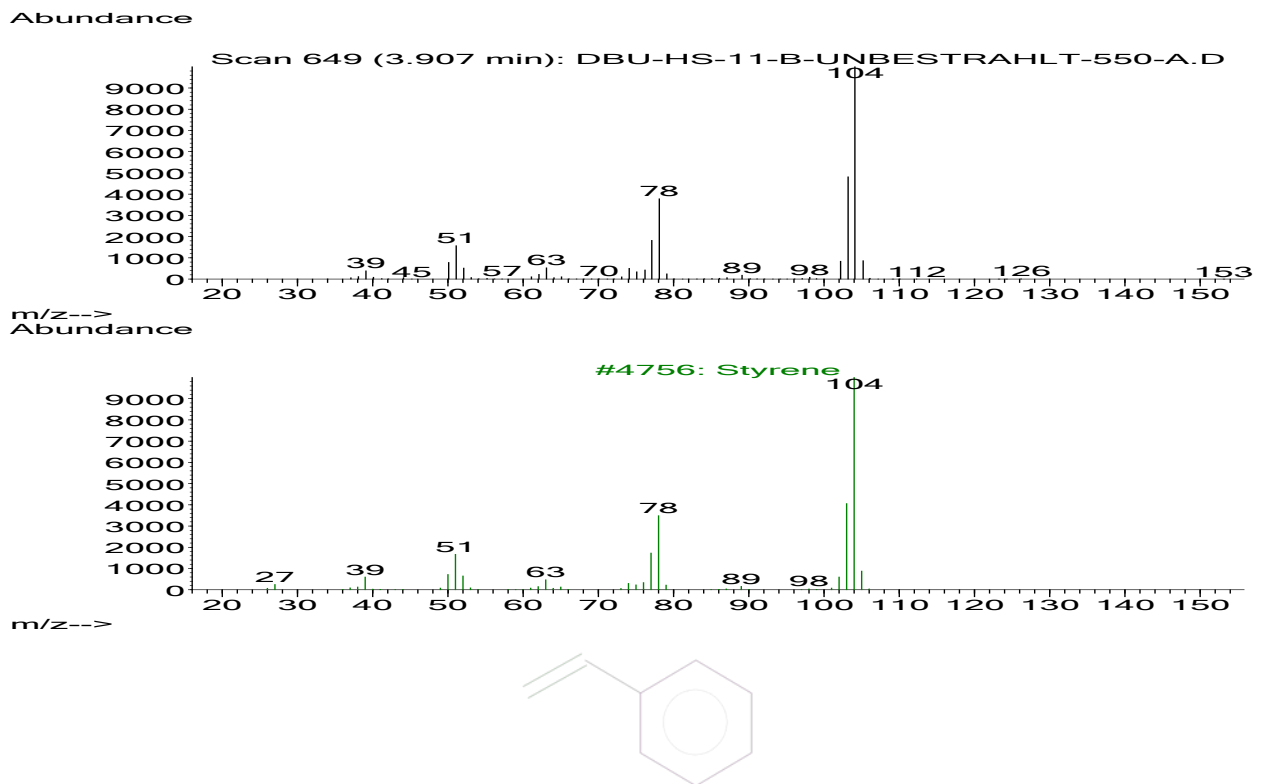


Abb. 7: MS-Identifizierung Peak 3,91 min als Styrol



Analytik für Technik und Umwelt

Postfach 1224
D-71071 Herrenberg
Hertzstrasse 17
D-71083 Herrenberg
☎ 07032/7960-0 📠 -99
info@atu-lab.de

[ATU GmbH · Postfach 1224 · D-71071 Herrenberg](#)

4. Frau Ute Dettmann
Hochschule für Technik Stuttgart, HFT
Schellingstr.
70174 Stuttgart



24

02. November 2016

DBU-Projekt: Abbau von Alhydrophobierungen

Chemische Analysen mittels GC-MS

Bearbeiter: Dr. Edmund Hartmann

1. Gegenstand der Untersuchungen

Im Rahmen des DBU-Projektes „Abbau von Alhydrophobierungen“ wurden im Zeitraum 2015 – 2016 folgende Proben mittels Thermodesorptions-GC-MS untersucht. Die Proben sind mit Berichts- und Probenbezeichnungen aufgelistet:

Hydrophobierungsmittel:

#1503 098 Funcosil SNL (Fa. Remmers, 2 dokumentierte Chargen)

#1510 048 Wacker SILRES BS 1701 (als Standard)

Sandsteinproben gezielt mit Hydrophobierungsmitteln behandelt:

#1503 098 Heilbronner Sandstein (HS) mit Funcosil SNL behandelt

#1510 048 Rückstellproben Labor Wendler: 2003 mit Funcosil SNL behandelt (Lagerung im Freien, voll bewittert)

#1511 048 Rückstellproben Labor Wendler: 2003 mit Funcosil SNL behandelt (Lagerung im Labor)

#1512 063 Heilbronner Sandstein (HS) von HFT mit SILRES BS 1701 behandelt

Sandsteinproben gezielt mit Hydrophobierungsmitteln behandelt, UV-Abbauversuche:

- #1510 009 Heilbronner Sandstein von HFT mit Fungosil SNL behandelt (1h UV)
- #1605 038 Heilbronner Sandstein von HFT mit SILRES BS 1701 behandelt (1 h UV + Ozon)
- #1605 068 Heilbronner Sandstein von HFT mit Fungosil SNL behandelt (1h + 24 h UV)

Sandsteinproben verschiedener Bauwerke, Altproben mit früherem Hydrophobierungsmittel:

- #1510 009 Referenzprobe: Gartenmauer nicht hydrophobiert
- #1503 098 Kirche Neuenstein
- #1506 048 St. Anna-Kirche Bernhardsweiler
- #1608 038 „Granit“ von Stonewall Jackson (Quarzmonzonit), USA
- #1610 025 Hoppenlaufriedhof Stuttgart

Reinigungsversuche an realen, hydrophoben Sandsteinproben:

- #1605 037 Basilika Weingarten Reinigungsversuche, Test verschiedene Reinigungsmittel im Labor
- #1605 069 Basilika Weingarten, Ausbauproben nicht mit Reinigungsmittel behandelte Referenzfläche

2. Durchführung / Methodik

Von den Oberflächen der angelieferten Steinproben wurden mit einem Skalpell Teilproben abgeschabt, in ein Mikrovlial eingewogen (3 – 16 mg) und im Pyrolyseofen unter He-Atmosphäre bei Thermodesorptionsbedingungen von 300°C / 2 min und konsekutiv unter Pyrolysebedingungen bei 550°C behandelt (Double Shot Pyrolysator 2020 / Frontier Lab). Die dabei jeweils desorbierenden Verbindungen wurden in einer nachgeschalteten Kryofokussiereinrichtung bei -185°C vollständig auskondensiert. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und das entstehende Gasgemisch mittels Gaschromatographie (GC/MS: Agilent GC 6890N, Säule Phenomenex Zebron ZB-5MSI: 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm FD, Agilent 5973 inert MSD) in die Einzelkomponenten aufgetrennt und massenspektrometrisch identifiziert (Screening-Analyse).

Im Massenspektrometer werden die Moleküle durch Beschuss mit energiereichen Elektronen in einzelne Molekülfragmente zerlegt. Die einzelnen Molekülfragmente ergeben das Massenspektrum einer chemischen Verbindung. Dieses ist sehr charakteristisch für die jeweilige Verbindung und kann mit gutem Erfolg zur Identifizierung des Stoffes herangezogen werden. Die Identifizierung detektierter Komponenten erfolgt durch Vergleich der gemessenen Massenspektren mit den in den Datenbanken hinterlegten Referenzspektren. Als Datenbanken wurden die NIST-Bibliothek sowie die Datenbank „F-Search“ von Frontierlab verwendet.

Um Einflüsse der verwendeten Gerätschaften sowie des Analysensystems zu erfassen, wurden jeweils Verfahrensblindwertproben (BW) mit untersucht.

3. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Analyse der Hydrophobierungsmittel

Das Hydrophobierungsmittel „Funcosil SNL“ der Fa. Remmers enthielt nicht – wie ursprünglich im Sicherheitsdatenblatt angegeben – Triethoxyisooctylsilan mit der CAS-Nr. 35435-21-3 sondern Dimethoxydimethylsilan, Trimethoxymethylsilan sowie PDMS-Bestandteile insbesondere Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und andere zyklische Siloxane (D5 – D1. Inzwischen wurde das Sicherheitsdatenblatt von der Fa. Remmers aktualisiert (überarbeitet am 04.02.2016) und zumindest teilweise den tatsächlichen Inhaltsstoffen angepasst. Auf Oberflächen aus Heilbronner Sandstein, die mit diesem Mittel behandelt bzw. hydrophobiert wurden, konnten ausschließlich zyklische PDMS-Komponenten (D3 – D6) identifiziert werden.

Das ursprünglich als Inhaltsstoff angegebene Triethoxyisooctylsilan (TEIOS) wurde dann im Wackerprodukt SILRES BS 1701, einem Hydrophobierungsmittel, das unverdünnt für Betonfassaden empfohlen wird, identifiziert. (Produkt SILRES BS 1701 wurde dann als bestmöglicher chemischer Standard verwendet, Reinsubstanz war nicht erhältlich).

UV-Bestrahlung gezielt hydrophobierter Flächen

Erste Versuche zum Abbau von Hydrophobierungen mittels UV-Bestrahlung an mit heutigem Funcosil SNL imprägnierten Oberflächen des Heilbronner Sandsteins (HS) zeigten nur Silikongehalte unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen und eine Reduktion von leichterflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Octene) nach Bestrahlung. Längerkettige Kohlenwasserstoffe blieben nahezu unverändert.

Weitere Versuche zum Abbau von Hydrophobierungen mittels UV-Bestrahlung wurden mit beiden Hydrophobierungsmitteln (SILRES BS 1701 und heutigem Funcosil SNL) durchgeführt. Bei kurzzeitigen Bestrahlungen mit maximal einer Stunde Dauer konnten mittels GC-MS keine Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Flächen entdeckt werden. Erst bei einer Bestrahlungsdauer von 24 h konnten an gezielt mit Funcosil SNL hydrophobierten Flächen von Heilbronner Sandstein deutliche Abbauraten nachgewiesen werden.

Die Überprüfung des Wassereindringverhaltens mittels Tröpfchentests (Abbau der Hydrophobie) an der HFT nach Bestrahlungsversuchen an SILRES BS 1701 - behandelten Sandsteinflächen zeigte nach einstündiger Bestrahlung eindeutig eine bessere Benetzbarkeit und damit ein Abbau der Hydrophobierung. Diese Ergebnisse ließen sich allerdings mittels GC-MS-Messungen nicht verifizieren. Die GC-MS-Analysen ergaben keine Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Flächen. Dabei wurde der ursprüngliche Wirkstoff des SILRES BS 1701 „Triethoxyisooctylsilan, TEIOS“ auf keiner der Flächen gefunden. (methodische Untersuchungen wurden intensiv diskutiert und sind noch nicht abgeschlossen, s.u.)

Strukturelle Untersuchungen an Silikonen – Nachweisteknik

Daraufhin durchgeführte Versuche zur Stabilität des vorschriftsmäßig aufgetragenen SILRES BS 1701 führten zu überraschenden Ergebnissen. Wiederholungsanalysen an SILRES BS 1701 – hydrophobierten Flächen zeigten innerhalb von 2 Wochen einen deutlichen Abbau des ursprünglichen Wirkstoffes (> 50%), bei einer weiteren Wiederholungsmessung nach ca. 6 Monaten konnte der Wirkstoff nicht mehr nachgewiesen werden. Dieser Zusammenhang bestätigte sich möglicherweise

auch bei der Analyse von alten Rückstellproben aus dem Labor Wendler. Auch bei diesen Proben lag der Wirkstoffgehalt der vor ca. 12 Jahren aufgebracht und zweifelsfrei noch vorhandenen Hydrophobierung unabhängig von der Lagerungsart unterhalb der analytischen Nachweisgrenze. Die Proben wurden vergleichend unter Laborbedingungen (Licht- und Witterungsausschluss) sowie im Freien unter normalem Witterungseinfluss gelagert.

Silikonabbau – dies wirft die Frage nach einem andersartigen Silikonabbau auf?

Suche nach Alhydrophobierungen - Sandsteinproben verschiedener Bauwerke

Die GC-MS-Analysen realer Sandsteinproben verschiedener Bauwerke ergaben häufig ähnliche chromatographische Muster. Nach Thermodesorption bei 300°C, bei der unzersetzt verdampfende Substanzen erfasst werden, konnten auf allen der Witterung ausgesetzten Steinproben von Fassaden vor allem sauerstoffhaltige und zuckerähnliche Verbindungen sowie N-Aromaten, die vermutlich auf den biologischen Bewuchs des Steines (Kohlenhydrate, Cellulose) zurückzuführen sind, identifiziert werden. Die wichtigsten der identifizierten Einzelstoffe sind nachfolgend aufgelistet:

- Furan + Furanderivate
(Methylfurane, Furfural, Furanmethanol, Furanon, Furancarboxyaldehyd)
- Essigsäure
- Hydroxypropanon
- Cyclopentendion
- Levoglucosenon
- Levoglucosan
- Trimethylamin
- (Methyl)-Pyridine
- Pyrrol

Zusätzlich zu den mit ziemlicher Sicherheit vom Bewuchs stammenden Stoffen wurden immer wieder weitere Substanzen, die auf anthropogene Umwelteinflüsse zurückzuführen sind, gefunden. Einige Beispiele sind nachfolgend aufgelistet:

- Chlormethan
- Dimethyldisulfid
- Acrylate
- Aromaten: Benzol, Toluol, Styrol
- Kohlenwasserstoffe: C17 – C29, längerkettige Alkene
- Fettsäuren: Palmitinsäure, Linolsäure, Stearinsäure
- Phthalate (Weichmacher)

Siloxan- oder silikonhaltige Bestandteile, die als Rückstände von Alhydrophobierungen interpretiert werden könnten, lagen auf diesen realen, bewitterten Sandsteinproben durchgängig unterhalb der mit dieser Methode bisher erreichbaren Nachweisgrenze.

Auf keiner dieser realen, bewitterten Sandsteinproben konnten mit dieser Methode dagegen siloxan- oder silikonhaltige Bestandteile, die als Rückstände von Alhydrophobierungen interpretiert werden könnten, identifiziert werden. (Deswegen wurde angeregt, die Siloxane auch als methodische

Kontrolle- mittels TOF-SIMS (Time-of-Flight Sekundärionen-Massenspektroskopie) als Parallelproben nachmessen zu lassen).

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

Rückstände von Reinigungsversuchen an verschmutzten, „realen“ Sandsteinproben

Die Reinigungsversuche an verwitterten Sandsteinproben von der Basilika Weingarten im Labor der HFT-Bauchemie mit zufällig ausgesuchten, kommerziell erwerbbaaren Reinigungsmitteln, z.T. aus dem Steinmetzbereich, ergaben deutliche Unterschiede in der Reinigungswirkung der einzelnen Reinigungsmittel. Zum Teil wurden erhebliche Rückstände der Reinigungsmittel auf den Oberflächen gefunden. Die beste Reinigungswirkung zeigte das Reinigungsmittel „Lithofin Außenreinger MN“, bei dem die geringsten organischen Rückstände auf der Sandsteinoberfläche nachgewiesen wurden (siehe Berichte der HFT-Bauchemie).

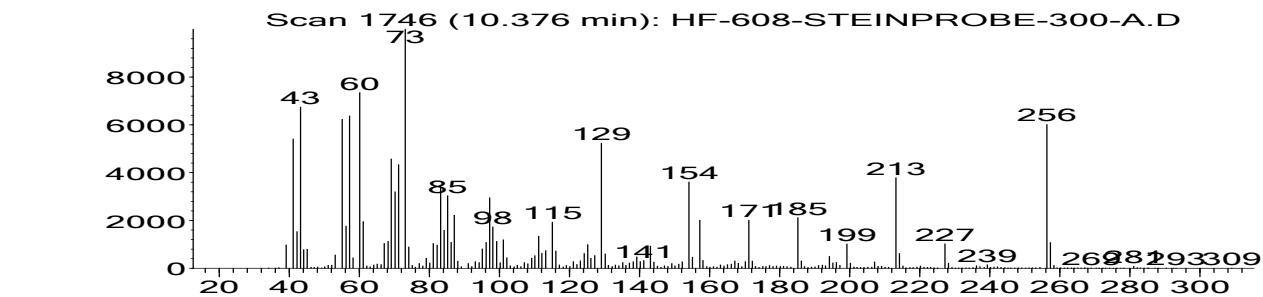
Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl mit physikalischen und makroskopischen Methoden zweifelsfrei hydrophobierende Eigenschaften von Silikonen auf verwitterten Sandsteinproben nachgewiesen werden konnten, ist es bisher nicht gelungen, den direkten chemischen Beweis hierfür zu liefern. Silikon- bzw. siloxanhaltige Alhydrophobierungen konnten bei den bisherigen GC-MS-Analysen an verwitterten Sandsteinproben nicht direkt nachgewiesen werden. Möglicherweise sind dünne Silikonschichten im Bereich von Monolagen neben dem biologischen Bewuchs für die hydrophobierende Wirkung der Gesteinsoberflächen verantwortlich. Die Abbauprodukte dieses Bewuchses wurden mittels GC-MS als zyklische Ether oder zuckerähnliche Stoffe auf unterschiedlichen Objekten sicher identifiziert werden konnten. Laborversuche legen nahe, dass ein relativ schneller Abbau der Silikonkomponenten stattfindet. Eine exakte Identifikation möglicher Reaktionsprodukte sowie die chemisch Identifizierung sollten das vorrangige Ziel weiterer GC-MS-Untersuchungen sein. (Hier sind Vergleichsmessungen mit anderen hochaufgelösten Verfahren angeregt worden).

Bei den frisch hergestellten hydrophobierten Gesteinen war es hingegen kein Problem, die Silikone nachzuweisen. Hier ergaben sich aber überraschende Unterschiede in der Struktur und der Zusammensetzung, die noch nicht geklärt werden konnten.

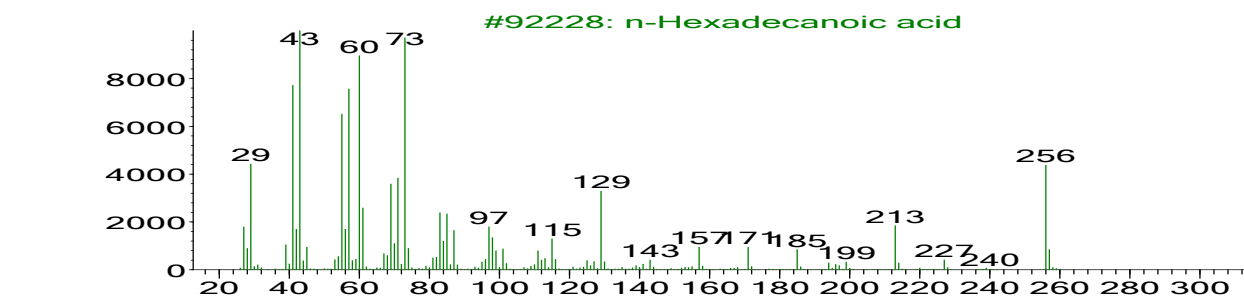
Ausgewählte massenspektroskopische Identifizierungen

Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->

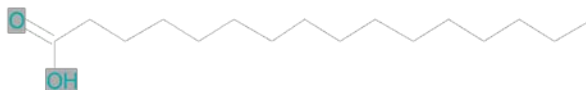
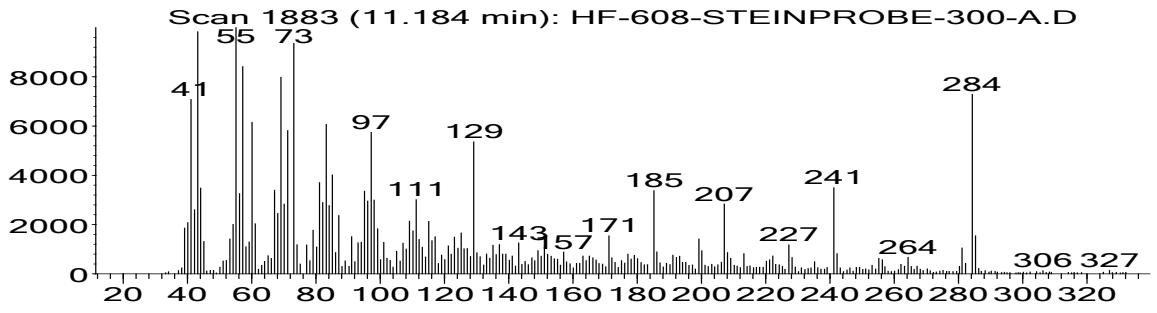


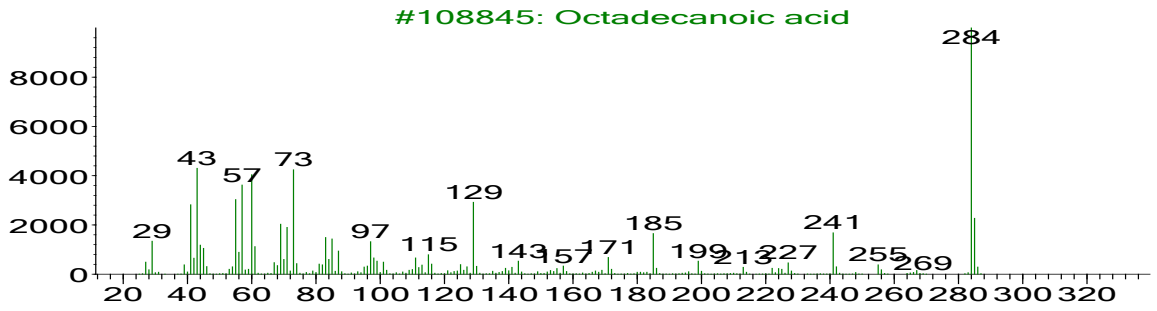
Abb. 1: Identifizierung Peak 10,38 min durch Vergleich mit Datenbankspektrum als Palmitinsäure

Abundance



m/z-->

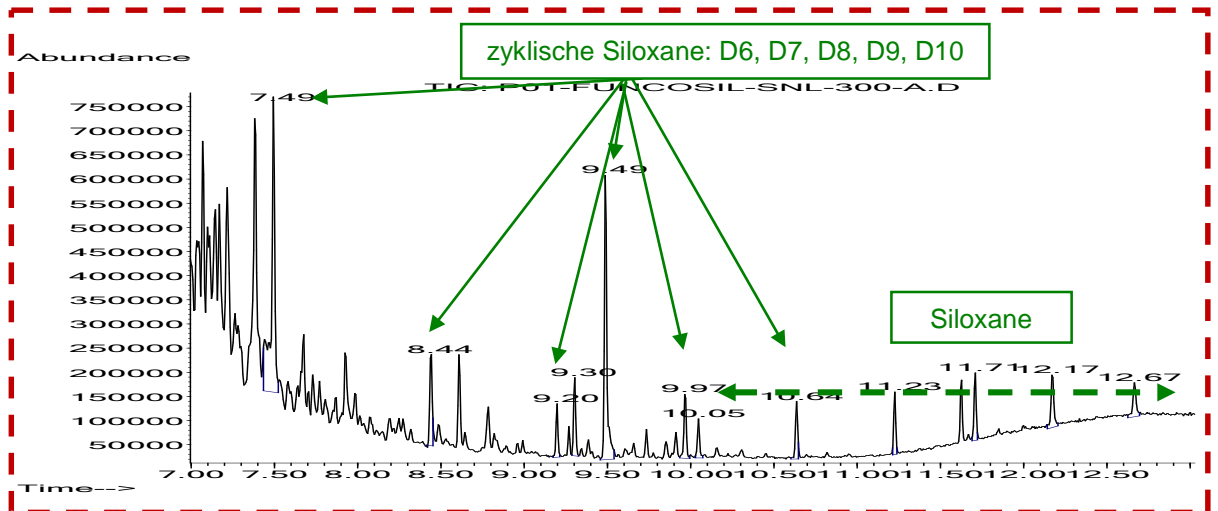
Abundance



m/z-->



Abb. 2: Identifizierung Peak 11,18 min durch Vergleich mit Datenbankspektrum als Stearinsäure



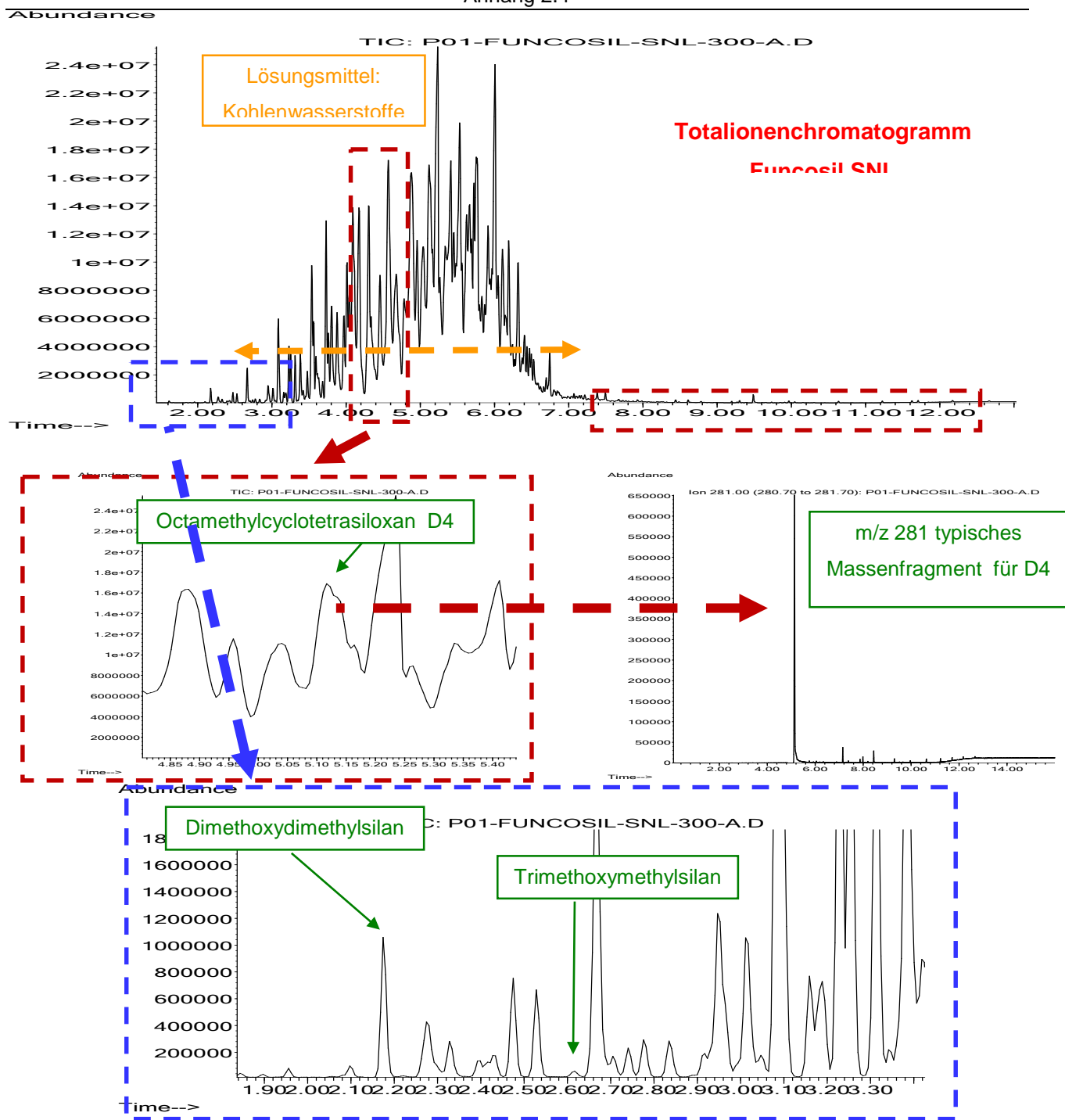
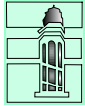


Abb. 3: Detaillierte Darstellungen Totalionenchromatogramm Funcosil SNL

Dr. Eberhard Wendler



FACHLABOR für KONSERVIERUNGSFRAGEN in der DENKMALPFLEGE

Mühlangerstr.50/I
81247 München

Tel
Fax 49-89-89129441

49-89-89129440
e.wendler@t-online.de

Prof. Dr.Gabriele Grassegger-Schön
Hochschule für Technik (HFT Stuttgart)
Schellingstr. 24
70174 Stuttgart

22.3.2017

5. DBU-Antrag: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“

Abschlussbericht

Innerhalb des geplanten Projekts wurden von unserem Labor folgende Tätigkeitsfelder bearbeiten:

1. **Messung der Kapillarwasseraufnahme nach Karsten** an Musterflächen mit frischen, natürlich gealterten und künstlich degradierten Hydrophobierungen und daraus Berechnung des kapillare Wasseraufnahmekoeffizienten w ,

ergänzt durch **Messung der Wassertropfeneindringzeit und des Kontaktwinkels** (im Labor). Der Kehrwert der Eindringzeit bei konstantem Tropfenvolumen ist näherungsweise proportional zur kapillaren Saugfähigkeit.

Langjährige Erfahrung mit dem Prüfverfahren, insbesondere im Zusammenhang mit dem Abbau von Hydrophobierungen, zeigten, dass innerhalb von 3 – 5 Jahren der Auperleffekt auf der Oberfläche abgebaut wird, wofür ein Abbau durch UV-Strahlung oder eine Einlagerung hydrophiler Staubpartikel ursächlich sein können. Es besteht die Vermutung, dass im Inneren des Mauerwerks dagegen die Hydrophobie meist über längere Zeiträume bestehen bleibt [1 – 6]. Dies führt dazu, dass nach Alterung einer Hydrophobierung mit Siloxanprodukten nach Beregnung/Benetzung die Oberfläche länger feucht bleibt als eine analoge unbehandelte

Fläche. Dadurch kann sich mikrobieller Bewuchs auf gealterten Hydrophobierungen gut entwickeln und sich daher nachteilig für die Bauwerksoberfläche auswirken. Dieser Vermutung müsste weiter nachgegangen werden.

Erkannt werden diese Alterungsphänomene aus der Zeitcharakteristik der Wasseraufnahmekurven

Die Untersuchungen wurden durchgeführt an frisch behandeltem Heilbronner Schilfsandstein (HFT Stuttgart) sowie an Objektmaterial aus Schilfsandstein nach natürlicher Alterung.

2. Systematische Untersuchungen zur natürlichen Alterung und zum künstlichen Abbau von Hydrophobierungen durch:

- differenzielle **FTIR-Messungen** in ATR-Technik
- Untersuchungen von Spaltprodukten von Silikonharzen und deren Abbauprodukten an behandelten Sandsteinproben und Silikonharzfilmen vor/nach Alterung durch UV u./o. Ozon durch **TOF-SIMS-Messungen** (Sekundärionenmassenspektroskopie), ergänzt durch **XPS-Analysen** (Röntgen-Photonenspektroskopie). Diese Untersuchungen wurden bei der Firma Physikal Electronics in Ismaning bei München durchgeführt.
- Auch die Messungen an künstlich oder natürlich gealterten Behandlungen auf Sandstein wurden durch **Messungen des Benetzungswinkels** unterstützt.

Zur Verfügung stand:

- frisches und künstlich mit UV/Ozon gealterter Heilbronner Schilfsandstein (Materialstellung: HFT Stuttgart)
- Hydrophobierte Prismen aus Regensburger Grünsandstein, die vor 12 Jahren behandelt worden sind. Ein Teil der Proben ist unter dokumentierten Verhältnissen freilandexponiert worden, behandelte Parallelproben sowie unbehandeltes Material befanden sich unter Konstantklima im Labor.
- Frische und natürlich oder künstlich gealterte Silikonharzfilme aus der Petrischale.

Künstliche Alterung frisch erzeugter Silikonharzfilme (Petrischale), Untersuchung durch differenzielle FTIR-Messungen und TOF-SIMS. Es konnte erwartet werden, dass sowohl Unterschiede in der Art der Anbindung (vgl. Arbeit Bruchertseiffer) wie auch Veränderungen durch künstliche Alterung erfasst und interpretiert werden können.

3. **Abbau von Hydrophobie durch Reinigungspasten**

Die Überprüfung nach Anwendung unterschiedlicher marktgängiger Produkte erfolgte durch **Messung der Wassertropfeneindringzeit und des Kontaktrandwinkels**.

4. Messungen der **Aushärtekinetik von Silikonharzlösungen in der Petrischale** durch gravimetrische Kontrolle über Monate hinweg bis zur Massekonstanz. Anschließend Kontrolle der gebildeten Filme durch FTIR und TOF-SIMS-Messungen.

Dieser Punkt war notwendig geworden, da sich im Verlauf der Untersuchungen herausgestellt hat, dass bei einem für die Fassadenbehandlung wesentlichen Produkt eines namhaften Anbieters trotz identischer CAS-Nummer im Technischen Merkblatt deutliche stoffliche Veränderungen vorgenommen worden sind, welche die Interpretation aller Resultate deutlich erschwerte.

Ergebnisse

1. Messung der Kapillarwasseraufnahme nach Karsten, Randwinkelmessungen

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen schematisch die zum Einsatz gekommenen Prüfmethoden. Beide Methoden liefern quantitative Angaben zur Saugfähigkeit (flächenbezogene Geschwindigkeit der Wasseraufnahme). Die Randwinkelmessung gestattet darüber hinausgehend Aussagen über die Benetzbarkeit der Oberfläche. Für die detaillierte rechnerische Auswertung sei auf die angegebenen Literatur [7, 8, 9] verwiesen.

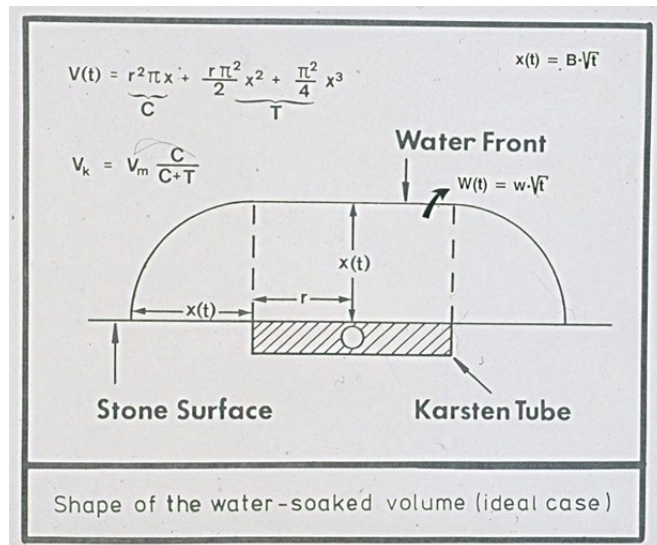


Abbildung 1: Prinzip der Wasseraufnahmemessung nach Karsten mit Auswerteverfahren zur Berechnung des kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten w [7].

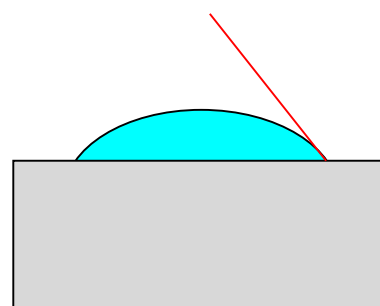


Abbildung 2: Prinzip der Messung der Wassertropfeneindringzeit und des zugehörigen Benetzungsrandwinkels [8, 9].

Frisch mit Fungosil behandelte Proben aus Heilbronner Schilfsandstein zeigen erwartungsgemäß sehr geringe Wasseraufnahmewerte mit dem Karstenschen Prüfröhrchen. Der w -Wert liegt bei $< 0,1 \text{ kg/m}^2 \text{ h}^{0.5}$ (Abb. 3). Entsprechend äußert sich dies in sehr geringen Eindringgeschwindigkeiten und hohen Benetzungsrandwinkeln beim Wassertropfeneindringtest (Abb. 4).

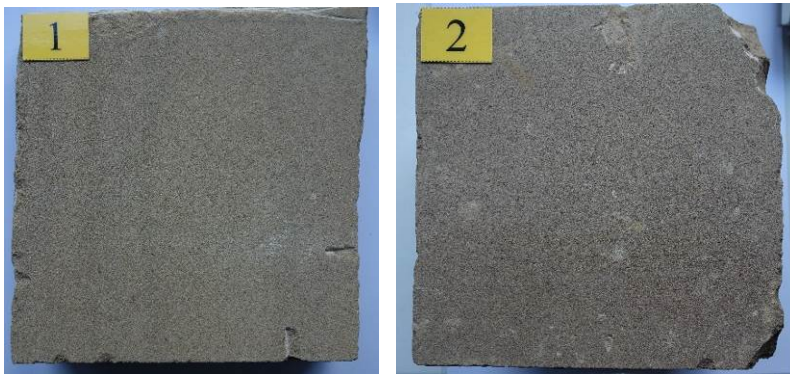
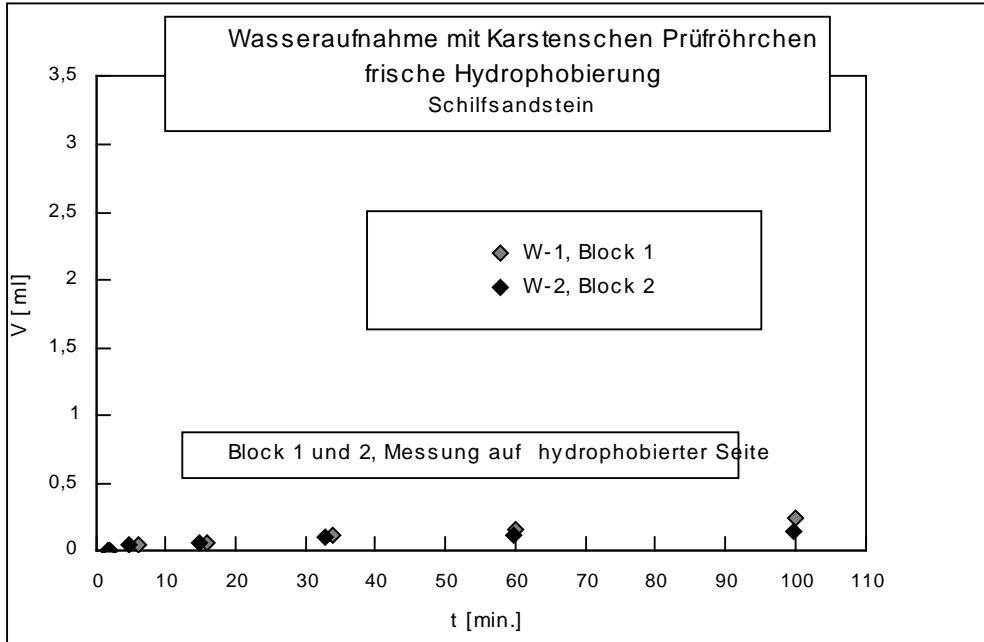


Abbildung 3: Wasseraufnahmemessung nach Karsten auf frischer Hydrophobierung (zwei Blöcke aus Heilbronner Schilfsandstein).

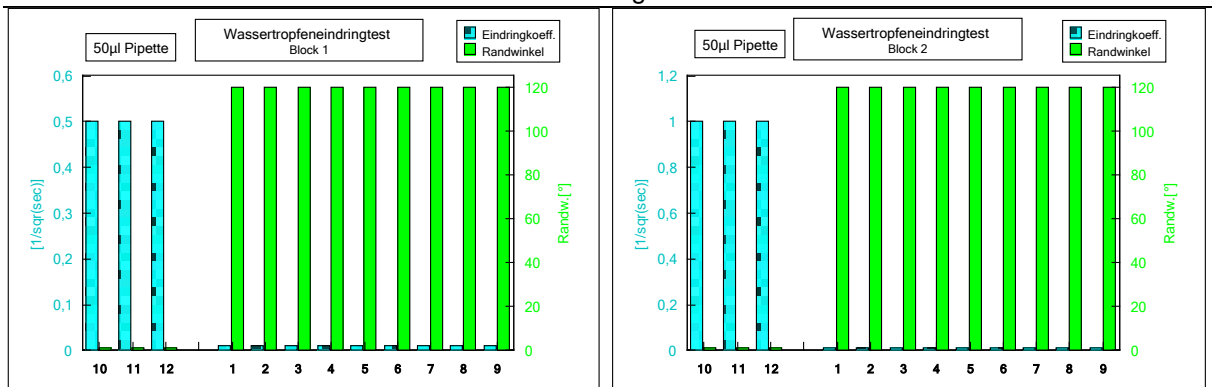


Abbildung 4 Wassertropfeneindringzeit (blau) und Kontaktrandwinkel auf frischer Hydrophobierung (Heilbronner Schilfsandstein). Balkengruppe links: die jeweils unbehandelte Rückseite des Blocks benetzt vollständig und zeigt deutlich höhere Saugfähigkeit. Blau: Kehrwert aus der Quadratwurzel der Eindringzeit (Eindringkoeffizient, Maß für die Saugfähigkeit). Grün: Kontaktrandwinkel der Benetzung.

Im Tiefenprofil (Abb. 5) zeigt sich bereits erwartungsgemäß, dass die Wirkungstiefe im engen Schilfsandsteingefüge nur wenige Millimeter beträgt, da das Wirkstoffmolekül zu groß ist, um effizient in das enge Porengefüge des Schilfsandsteins eindringen zu können. In 5 mm Tiefe ist die Wirkung gerade noch nachweisbar, in 10 mm Tiefe nicht mehr vorhanden.

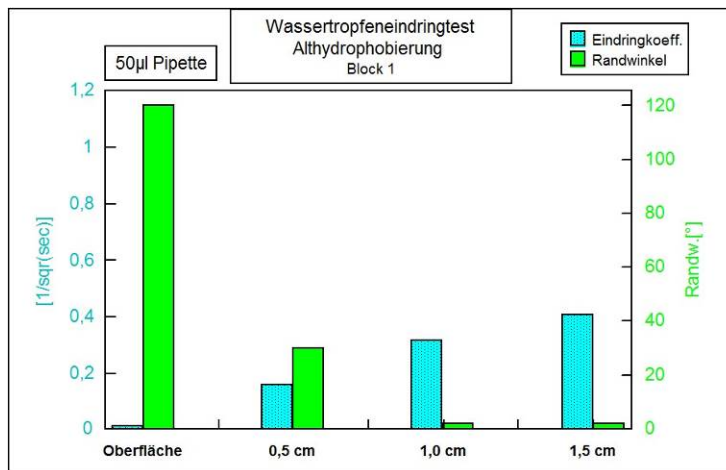


Abbildung 5 Wassertropfeneindringzeit (blau) und Kontaktrandwinkel im Querbruch. Frische Hydrophobierung (Heilbronner Schilfsandstein).

Untersuchungen an gealtertem, hydrophobierend behandelten Schilfsandstein an der Kirche in Neuenstein zeigten in unterschiedlichem Maße einen oberflächenparallelen Abbau der

Hydrophobie (Abb. 6): Messung W 3 zeigt noch intakte Hydrophobie. Die Messungen W4 und W5 zeigen dagegen nach einer rasch saugenden Anfangsphase fast linearen Zeitverlauf, der für einen oberflächenparallelen Wassertransport spricht. Innerhalb einer abgebauten Oberflächenzone spreitet das Wasser, dahinter befindet sich vermutlich eine (noch) intakte, hydrophobe Sperrzone und verhindert ein Vordringen nach innen.

Der Befund wird durch den Wassertropfeneindringtest in eindrucksvoller Weise bestätigt (Abb. 7). Ob es sich dabei tatsächlich um erhaltene Alhydrophobie handelt, müsste weiter untersucht werden.

Ein Folgeschaden durch eine Hydrophobierungsmaßnahme dokumentiert sich aus dem Benetzungstest im Tiefenprofil einer Probe aus Molassesandstein vom Alten Rathaus in Wangen/Allgäu (Abb. 8): hier zeigt sich auf der Oberfläche eine noch intakte, jedoch bereits im Abbau befindliche Hydrophobie. Unmittelbar dahinter steigt die Saugfähigkeit und die Benetzbarkeit stark an. Weiter nach innen hin kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Saugfähigkeit (bei gegebener Benetzbarkeit!), das Minimum in ca. 30 mm Tiefe lässt dort eine verwitterungsbedingte Gefügeverdichtung (etwa durch Gips) vermuten, die neben dem auch hier dichten Gefüge ein Vordringen des Hydrophobierungsmittels vollständig verhindert hat. Die erheblich zu geringe Wirkungstiefe führte nach Zutritt von Wasser von innen her zu einer schroffen Diskordanz zwischen einer sehr dünnen, trockenen Oberfläche und einer dahinter liegenden, feuchtegesättigten Zone. Spannungen durch hygrisches Quellen und Frost führten unweigerlich zum festgestellten Schaden.

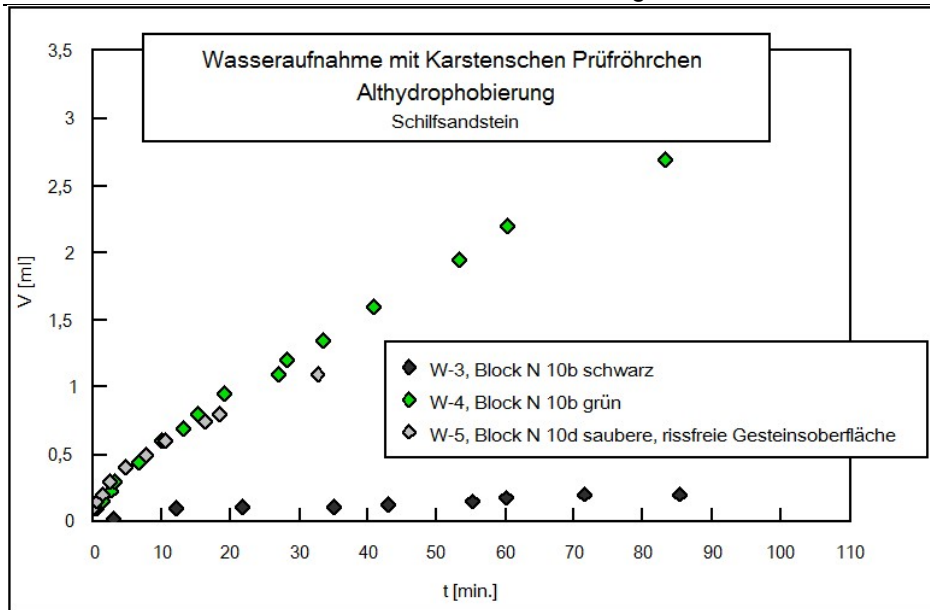


Abbildung 6: Wasseraufnahmemessung nach Karsten auf gealterter Hydrophobierung (Schilfsandstein, Kirche Neuenstein).

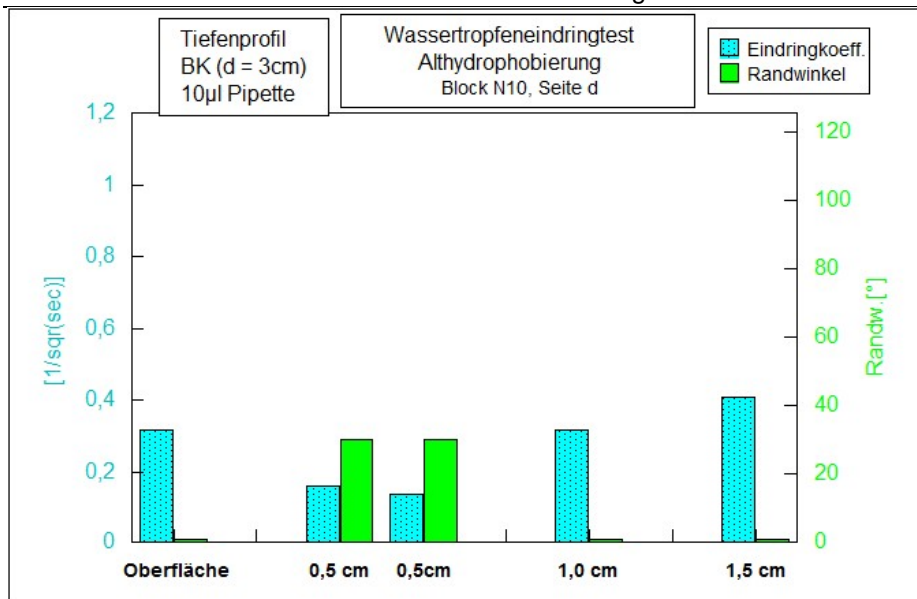


Abbildung 7: Wassertropfeneindringzeit (blau) und Kontaktrandwinkel im Querbruch (Bohrkernentnahme an roter Markierung). Gealterte Hydrophobierung (Schilfsandstein, Kirche Neuenstein).

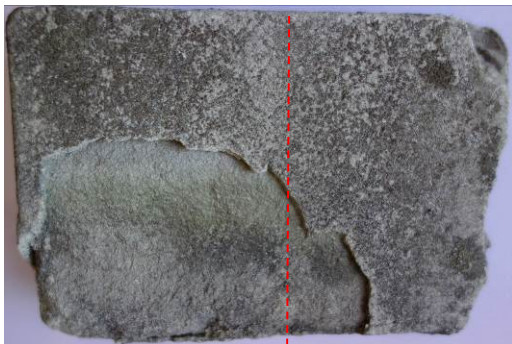
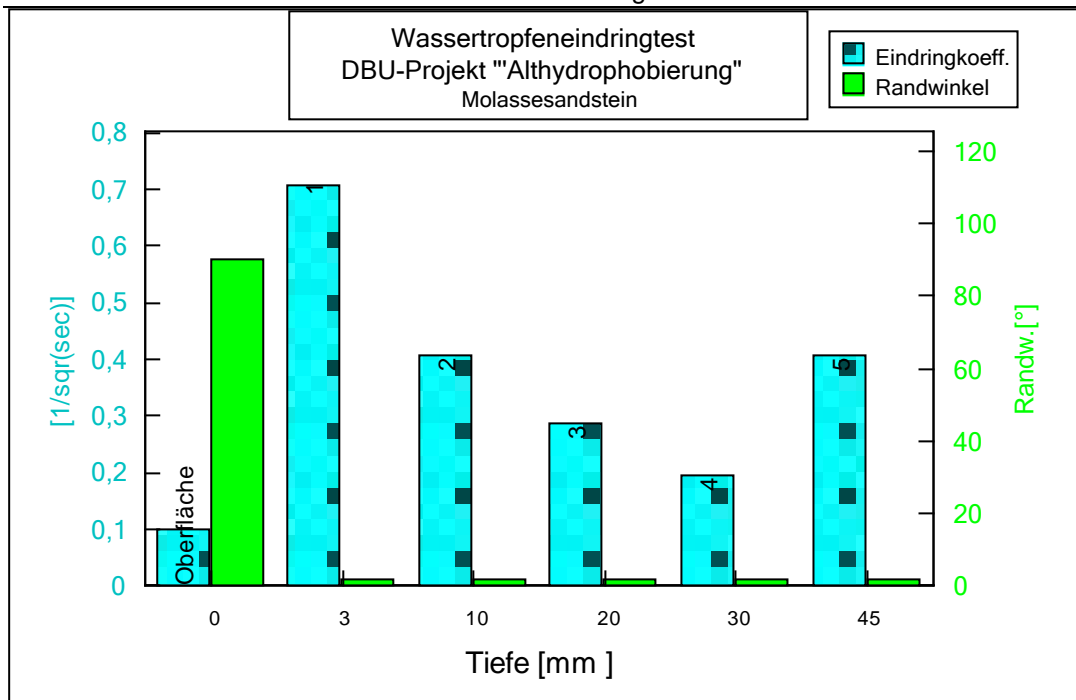


Abbildung 8: Wassertropfeneindringzeit (blau) und Kontaktrandwinkel im Querbruch (Trennschnitt an roter Markierung, Pfeil = Meßfläche). Gealterte Hydrophobierung (Molassesandstein, Altes Rathaus in Wangen).

2. Untersuchungen zur natürlichen Alterung und zum künstlichen Abbau von Hydrophobierungen

2.1 frische Hydrophobierung

Neben freien Silikonharzfilmen wurden auch frische und künstlich oder natürlich gealterte Sandsteinoberflächen untersucht. Im letzteren Fall ist ein „Durchleuchten“ der anorganischen Fragmente (Al, K, Fe, Ca, Mg etc.) ein Indiz für den flächigen Abbau der Silikon-Verbindungen. Im anderen Fall dominieren Fragmente, welche Si enthalten.

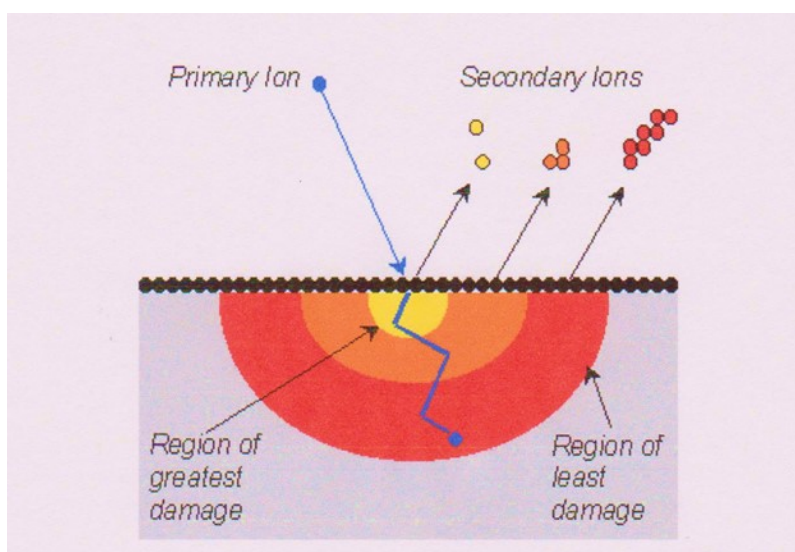
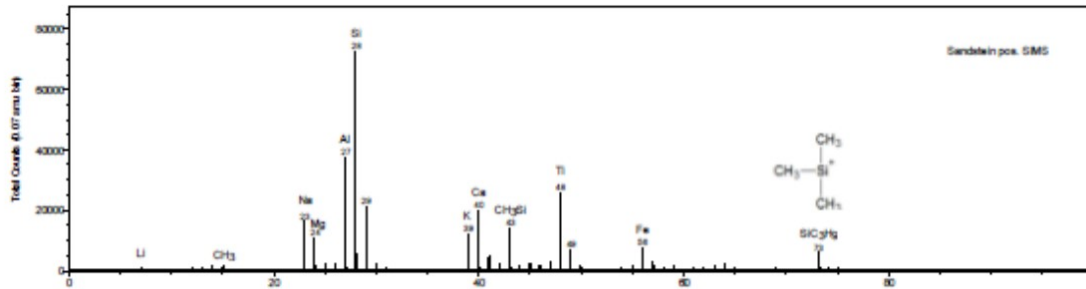


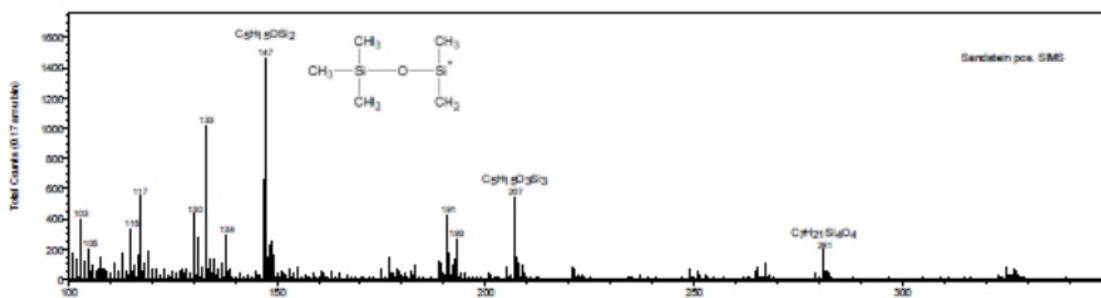
Abbildung 9: Analysenschema für die TOF-SIMS-Analyse (nach Physikal Electronics/Ismaning). Das auf die Probenoberfläche mit definierter kinetischer Energie beschleunigte Primär-Ion (blau) schlägt Sekundär-Ionen aus der Probe, deren gemessene „Flugzeit“ in den Detektor auf Masse und Ladung dieser Fragmente schließen lässt.

Eine erste Überraschung ergab sich aus dem TOF-SIMS-Spektrum einer Probe aus Heilbronner Sandstein, hydrophobierend behandelt mit dem Produkt Funcosil SNL (2015): hier finden sich eindeutig Fragmente, die auf oligomere oder polymere Polydimethylsiloxaneinheiten (PDMS) schließen lassen (Abb. 10). Diese stellen gemäß ihrer chemischen Natur jedoch keine Silikonharze, sondern Silikonöle dar. Jedes Siliziumatom ist kovalent an zwei C-Atome gebunden. Im Gegensatz dazu würden sich bei Silikonharzen (wie gem.- CAS-Nummer auch deklariert) an jedem Siliziumatom nur ein C-Atom sowie drei O-Atome befinden. Daraus müssten jedoch unterschiedliche Fragmente in der TOF-SIMS-Analytik resultieren.

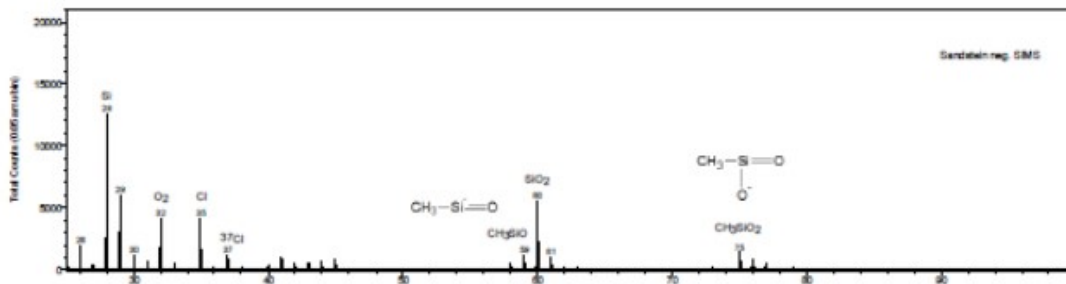
Erstaunlich ist auch das „Durchleuchten“ der anorganischen Komponenten des Sandsteins, was eine sehr dünne Belegung mit dem Polymer vermuten lässt.



Detektierte Elemente und Bruchstücke des Silikons (PDMS) im Massenbereich 0-100.



Weitere charakteristische PDMS Peaks bei Masse 147, 207, 221 und 281.

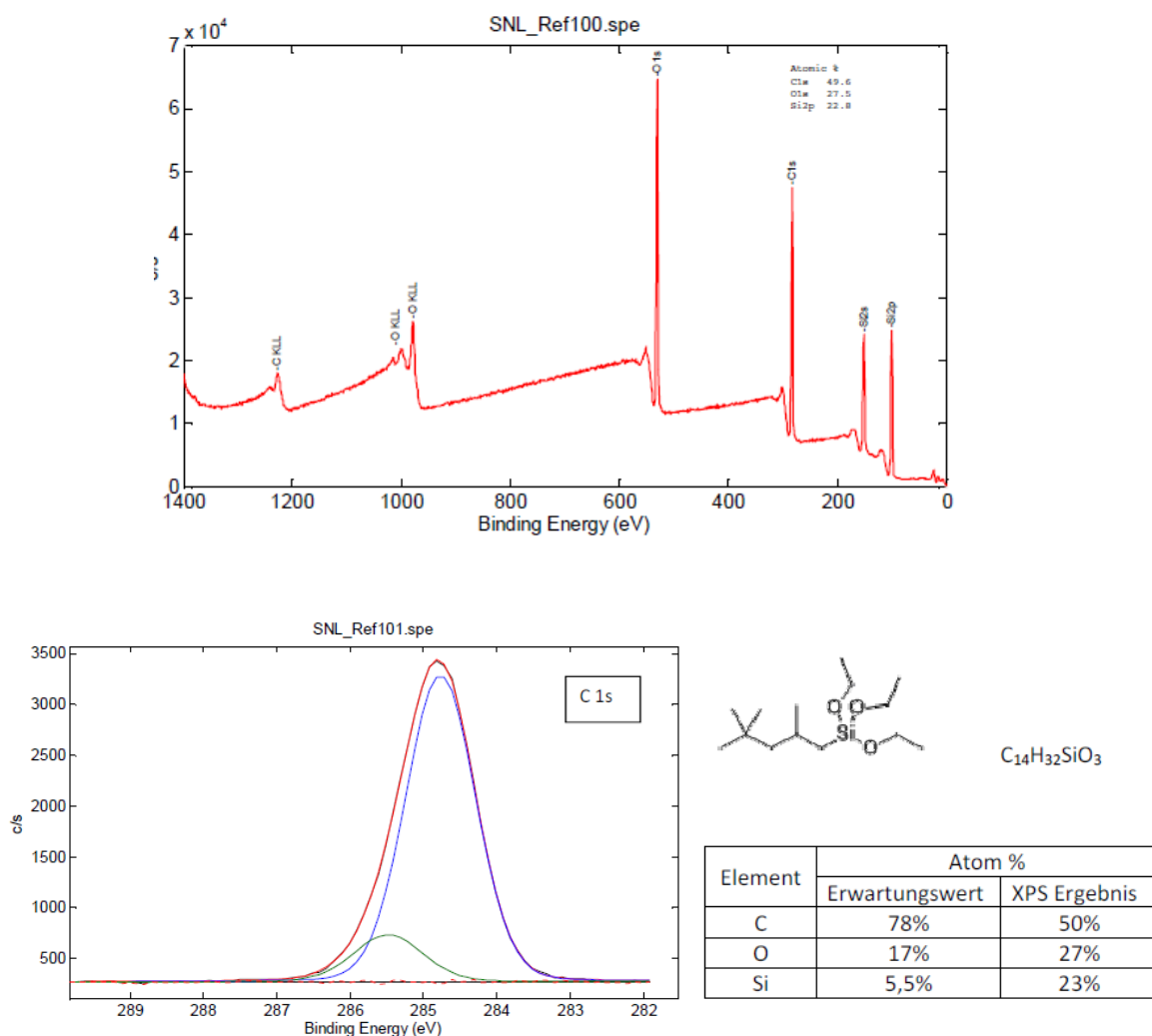


Detektierte Elemente in negativer Polarität und Silikon-Bruchstücke.

Abbildung 10: TOF-SIMS-Spektren der Oberfläche einer Probe aus Heilbronner Sandstein, frisch behandelt mit Funcosil SNL (HFT Stuttgart, 2015). Oben und Mitte: positiv geladene Fragmente. Unten: negativ geladene Fragmente.

Untersuchungen an einem reinen Film aus derselben Charge des Funcosil SNL (2015) ergaben die gleichen Fragmente, welche in Richtung eines Silikonöls vom Typ PDMS deuten. Eine ergänzende XPS-Analyse durch Integration über die Peakflächen der elementspezifischen Bindungsenergien für C, O und Si ergab auch hier bedeutende Abweichungen von den Erwartungswerten des theoretisch im Produkt enthaltenden Wirkstoffmoleküls Isooctyl-triethoxysilan (Abb. 11). Die Analyse spricht für ein Stoffgemisch von Silikonharzen und Silikonölen. Für letztere spricht auch die Beobachtung, dass der

ausgehärtete Film (im Gegensatz zum analysenreinen Vergleichsprodukt) eine Restklebrigkeit aufweist.



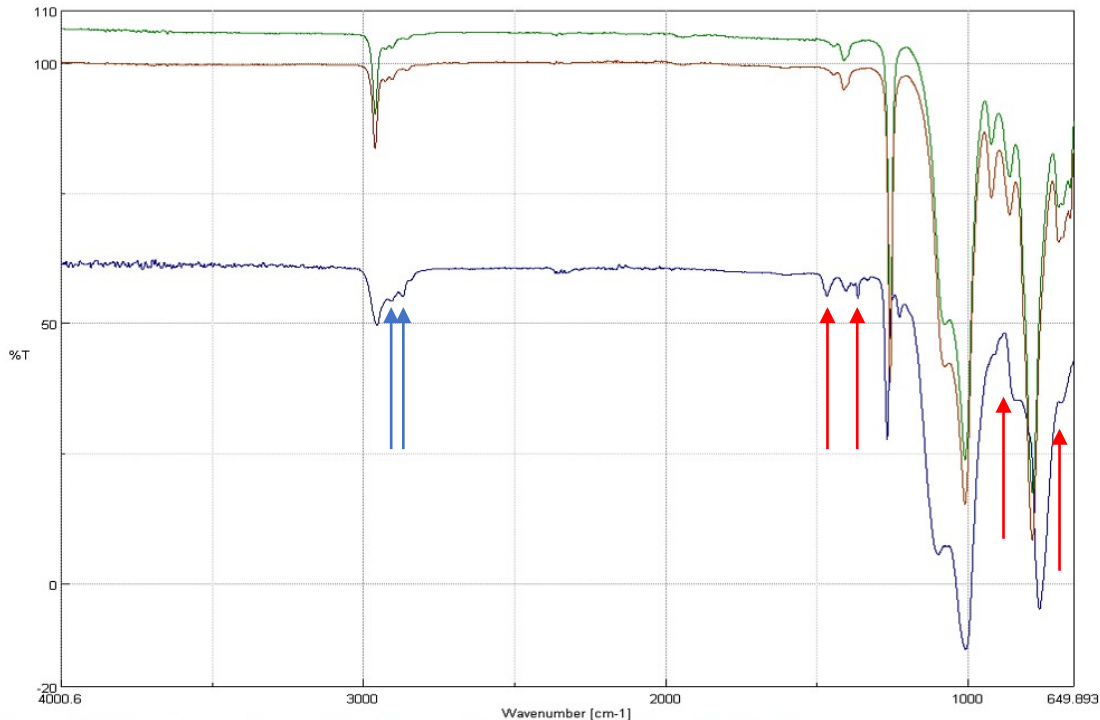
C-C: 284,8 eV

C-O: 285,5 eV

Abbildung 11: XPS-Analyse eines Polymerfilms aus Funcosil SNL (HFT Stuttgart, 2015). Die Integration über die Peak-Flächen des oberen Diagramms ergibt deutliche Abweichungen von den theoretischen Werten des Erwartungsprodukts. Unten: Bindungsenergien für C-C (blau) und C-O (grün). Eine leichte Verschiebung in Richtung C-O deutet beim SNL-Spektrum (rot) zumindest auf die Existenz einiger C-O-Bindungen hin.

Im Folgenden wurden ausgehärtete Filme aus unterschiedlich alten Chargen des Produktes Funcosil SNL hergestellt und zunächst FTIR-spektroskopisch miteinander verglichen (JASCO FT/IR-4100, Aufnahmen in ATR-Technik). Abb. 12 zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen Produkten aus dem Jahr 2015 gegenüber solchen aus dem Zeitraum 2011/2012 vor allem im Bereich der C-H-Streckschwingungen (blauer Pfeil), aber auch in der „Fingerprint“-Region (rote Pfeile). In Übereinstimmung mit den Befunden der TOF-SIMS-Messungen würde

ein überwiegend PDMS-haltiges Produkt im wesentlichen die singuläre C-H-Streckschwingung der Methylgruppe (um 2950 cm^{-1}) zeigen. Dagegen würde ein Silikonharz vom Typ des eigentlichen Erwartungsproduktes (entsprechend der blauen Kurve des älteren Produkts) ein komplexes Spektrum für die C-H-Banden zeigen.



Funcosil SNL 2015 getrockneter Film Chargen Nr. 0030057660 Datum 25022015
Funcosil SNL 2015 Charge im Glasbehälter angeliefert (Stuttgart 2015) getrockneter Film
Funcosil SNL 2012 (getrockneter Film 31.01.2012)

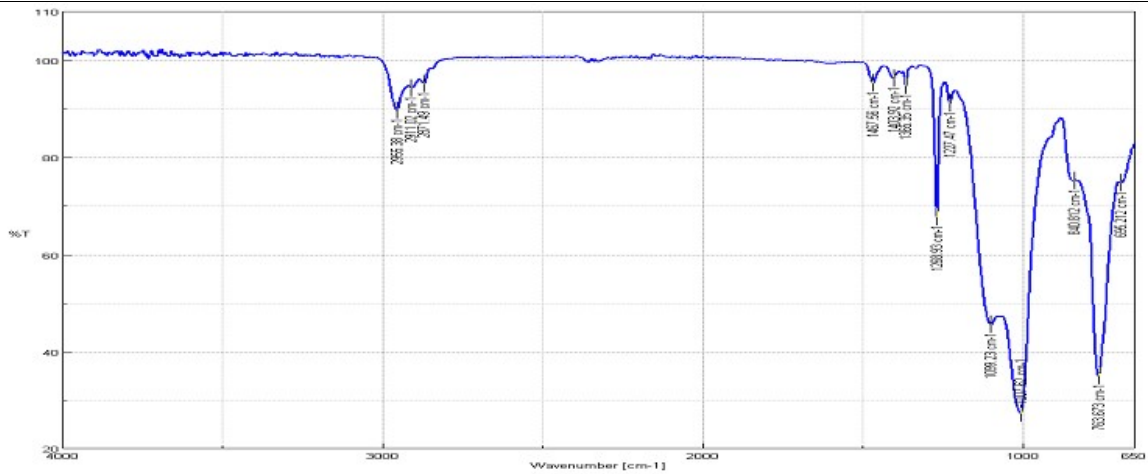
Abbildung 12: FTIR-Spektren ausgehärteter Polymerfilme, hergestellt aus unterschiedlichen Chargen des Produktes Funcosil SNL (Remmers GmbH, Löningen). Unterschiede durch Pfeile gekennzeichnet (s.o.).

Den evidenten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefern die Abbildungen 13 und 14:

das Spektrum der älteren Funcosil-SNL-Charge ähnelt stark demjenigen eines Films aus Triethoxymethylsilan (Abb. 13).

Dagegen besteht eine vergleichbare große Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum der jüngeren Funcosil-SNL-Charge und demjenigen eines Films aus einem PDXS-haltigen Weichsegment eines speziell für Marmor rezeptierten Festigers (Abb. 14).

Fazit: Das Produkt Funcosil hat innerhalb der letzten Jahre die Rezeptur grundlegend geändert. Das neue Produkt gleichen Namens enthält Silikonölkomponenten, die eine Restklebrigkeit im ausgehärteten Film bewirken.



Funcosil SNL 2012 (getrockneter Film, 31.01.2012)

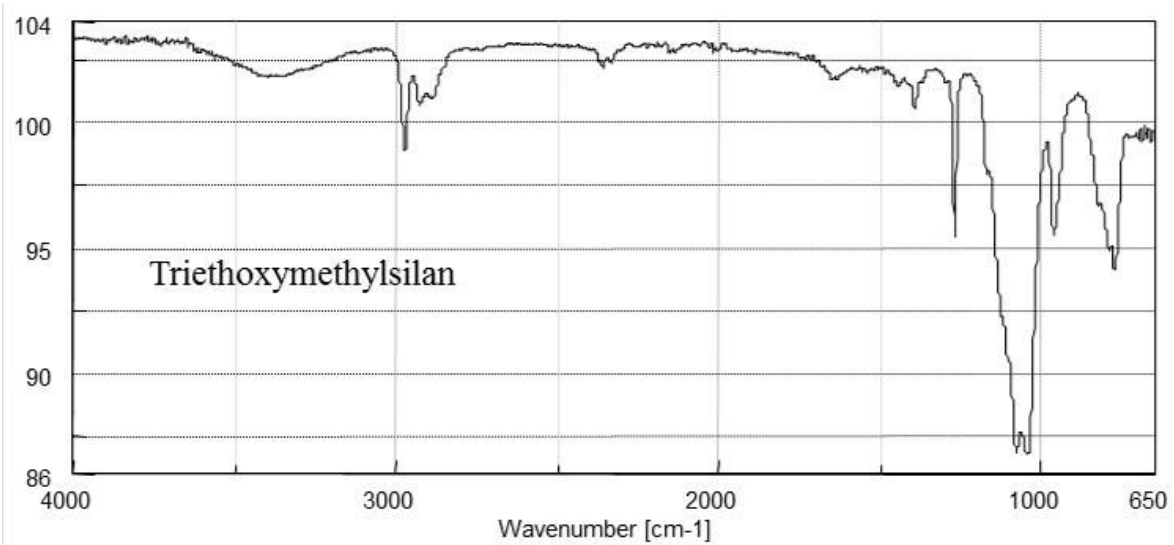
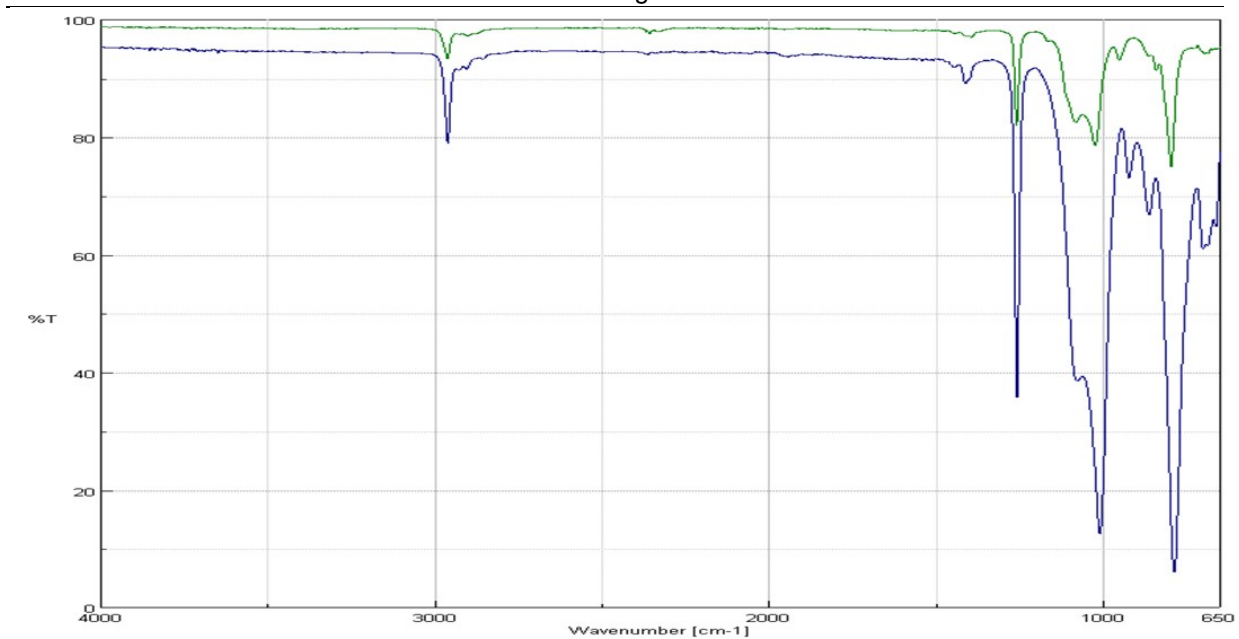


Abbildung 13: FTIR-Spektren ausgehärteter Polymerfilme. Oben: Ältere Funcosil-Charge (2012) wie Abb. 12 (blaue Kurve). Unten: Vergleichsspektrum eines Films aus Triethoxymethylsilan.



Weichsegment Steinfestiger 05-PMP-B*, Film

Funcosil SNL 2015, getrockneter Film, Chargen Nr. 0030057660, Datum 25.02.2015

Abbildung 14: FTIR-Spektren ausgehärteter Polymerfilme. Blau: Jüngere Funcosil-Charge (2015) wie Abb. 12 (grüne Kurve). Grün: Vergleichsspektrum eines Films aus dem PDXS-Weichsegment eines Steinfestigers für Marmor (05-PMP-B*).

2.2 natürlich gealterte Hydrophobierung

Vor mehr als 12 Jahren wurden bruchfrische Prismen (4 x 4 x 12 cm) aus Ihrlersteiner Grünsandstein mit Funcosil SNL durch Volltränkung unter Überdeckung intensiv hydrophobierend behandelt:

Volltränkung, zunächst kapillares Saugen bis zur Oberkante der Prüfkörper, anschließend weitere 30 Minuten unter Überdeckung. Aufnahme (flüssig): 2,1 – 2,2 kg/m³

Probe 2.4: unbehandelter, bruchfrischer Grünsandstein, ausgelagert bei 17 – 22°C / 50 – 70% rel. F. unter Ausschluss von Staub und Licht (Referenzprobe).

Probe 1.6: hydrophobierte Grünsandsteinprobe, ausgelagert bei 17 – 22°C / 50 – 70% rel. F. unter Ausschluss von Staub und Licht.

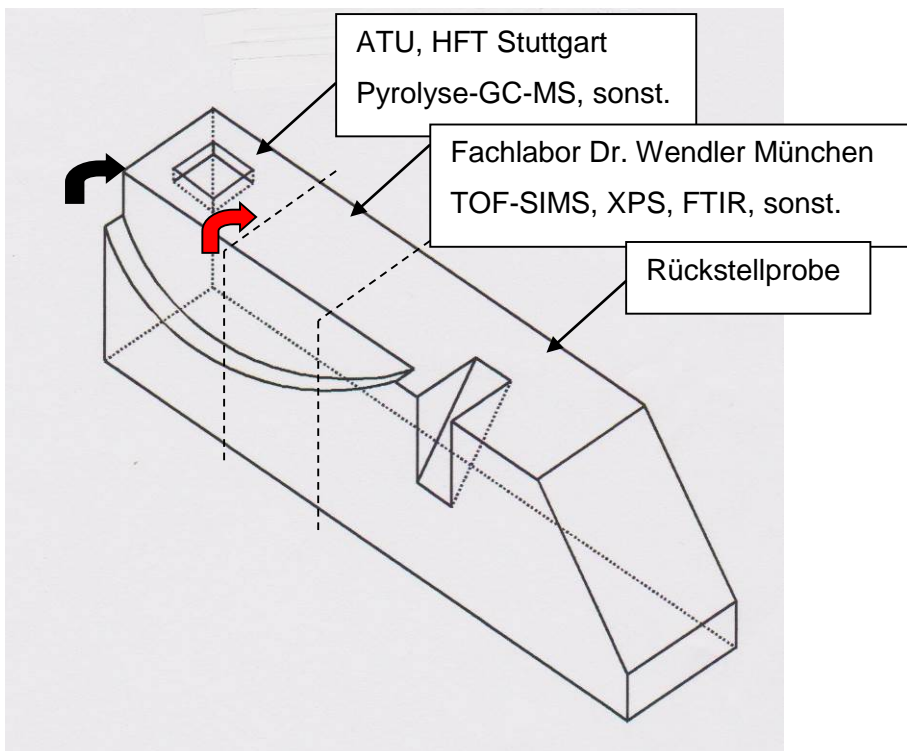
Probe 1.7: hydrophobierte Grünsandsteinprobe, ausgelagert am 5.6.2003 auf dem Expositionstisch / Flachdach des Labors (reales Wechselklima) bis zum 13.10.2015 (Exposition ca. 12,4 Jahre).

Abbildung 15 zeigt die hydrophobierte Probe (sowie eine gleichartig behandelte Probe) nach unterschiedlicher Expositionsdauer. Nach ca. 5 Jahren wirken die Proben optisch noch wie neuwertig, nach mehr als 12 Jahren ist bereits eine dichte Besiedlung mit „Schmutz“, überwiegend vermutlich Mikroorganismen, zu erkennen.

Die Proben 1.6 (geschützte Lagerung) und 1.7 (exponiert) wurden entsprechend dem Schemabild in Abbildung 16 aufgeschnitten und Teilproben unterschiedlichen Instituten für unterschiedliche analytische Prüfungen zur Verfügung gestellt.



Abbildung 15: Proben 1.7 und 1.8, jeweils behandelt mit Funcosil SNL (Feb. 2003), nach unterschiedlich langer Exposition. Standort: München-Obermenzing, Expositionstisch auf dem Flachdach des Fachlabors Dr. Wendler.



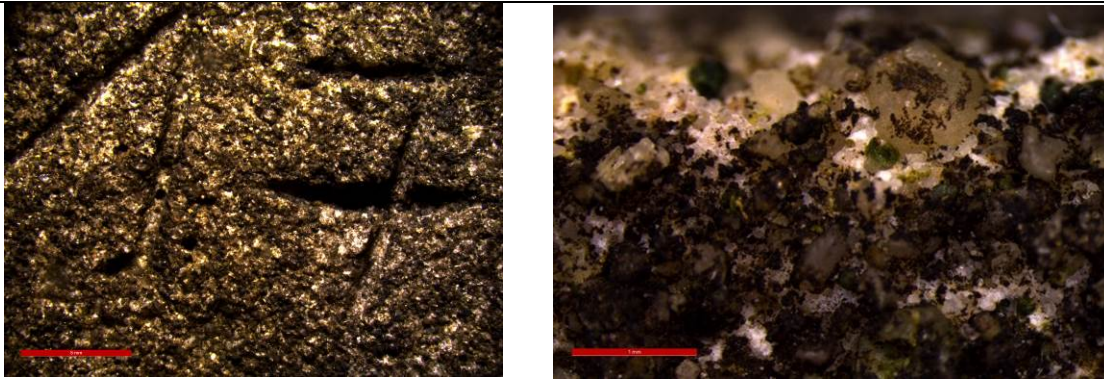


Abbildung 16: Oben: Schematische Darstellung der Prüfkörper 1.6 und 1.7. Gestrichelt: abgetrennte Scheiben und Aufteilung an verschiedene Prüfinstitute. Unten: Probe 1.7 nach 12,4 Jahren Exposition, Rückansicht (schwarzer Pfeil in der oberen Schemaskizze). Unten rechts: Detail (unt. Bildkante 4 mm).

Die Beobachtung, dass der auf die frisch gesägte Teilfläche unmittelbar unterhalb der behandelten Steinoberfläche aufgebrachte Wassertropfen vollständige Benetzung zeigte (Abb. 17), lässt vermuten, dass die hydrophobe Wirkung nach 12 Jahren Exposition auch in der Tiefe vollständig abgebaut ist.

Die ebenfalls behandelte Rückstellprobe 1.6 zeigte auf der Oberfläche noch deutliche Hydrophobie. Allerdings beschränkt sich deren Tiefenwirkung auf maximal 2 mm. Das dichte Sandsteingefüge hatte also trotz intensiver Tränkung ein weiteres Vordringen der vergleichsweise großen, oligomeren Siloxanmoleküle verhindert.

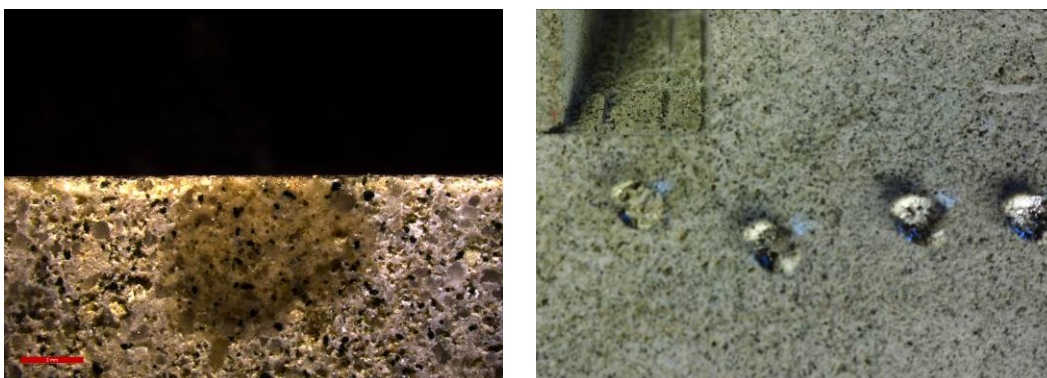


Abbildung 17: Links: Wassertropfen auf gesägter Fläche unterhalb der behandelten Oberfläche von Probe 1.7 (roter Pfeil in der Schemaskizze aus Abb. 16). Rechts: Der Abperleffekt auf der Oberfläche der geschützt gelagerten Probe 1.6 ist noch deutlich vorhanden.

TOF-SIMS-Messungen an den beiden Proben im Vergleich zur unbehandelten, geschützt gelagerten Probe ergaben folgendes Bild (Abb. 18, 19):

Die für 12 Jahre exponierte Probe 1.7 unterscheidet sich praktisch nicht von der unbehandelten Probe 2.4, in beiden Fällen sind nur die anorganischen Fragmente der typischen Gesteinskomponenten sichtbar. Anm.: Bei dem zusätzlich auftretenden Peak der Masse 130 handelt es sich um einen „Geister-Peak“, für den keine rationale Erklärung gegeben werden kann.

Dagegen zeigt die geschützt gelagerte, behandelte Probe 1.6 deutlich bis weit über die Masse 200 hinaus die charakteristischen Fragmente eines Silikonharzfilms, die anorganischen Fragmente treten nicht auf, liegen also unter dem Film. Dabei treten Koinzidentien zwischen PDMS- (Silikon-**Öl**) und Silikon**harz**bruchstücken auf, welche eine eindeutige Zuordnung der Fragmente teilweise erschweren. So ist bei Masse 73 anstelle von SiC_3H_9 (PDMS-Fragment) ebenso ein $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}$ und bei Masse 147 anstelle von $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2$ (PDMS-Fragment) gleichermaßen ein $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Si}$ möglich, beides Fragmente, die eher für ein Silikon**harz** in der verwendeten (älteren) Produktcharge sprechen.

Ein Vergleich der Spektren der exponierten Probe 1.7 mit einer gleichartig behandelten, hochporösen Glasfritte nach der gleichen Expositionsdauer am selben Ort zeigt deutlich die Unterschiede auf (Abb. 20): auf der Fritte sind noch deutlich die Fragmente der Silikonharzbehandlung nachzuweisen.

Als Fazit ergibt sich, dass ein Abbau der ursprünglich nur sehr dünnen Hydrophobierungsschicht beim engporigen Grünsandstein beinahe vollständig erfolgt ist, während die höhere Wirkungstiefe und Mittelaufnahme bei der hochporösen Glasfritte die stärkere Silikonharzschicht vor dem Abbau zumindest teilweise bewahrt hat. Dafür sprechen auch jüngere Beobachtungen an vor 30 Jahren mit gleichartigen Produkten behandelten Flächen aus hoch saugfähigem Nürnberger Burgsandstein: während die Oberfläche heute keinerlei Wirkung mehr zeigte, war im Tiefenbereich von 1 – 5 mm noch deutliche Hydrophobie vorhanden.

Positive TOF-SIMS Spektren:

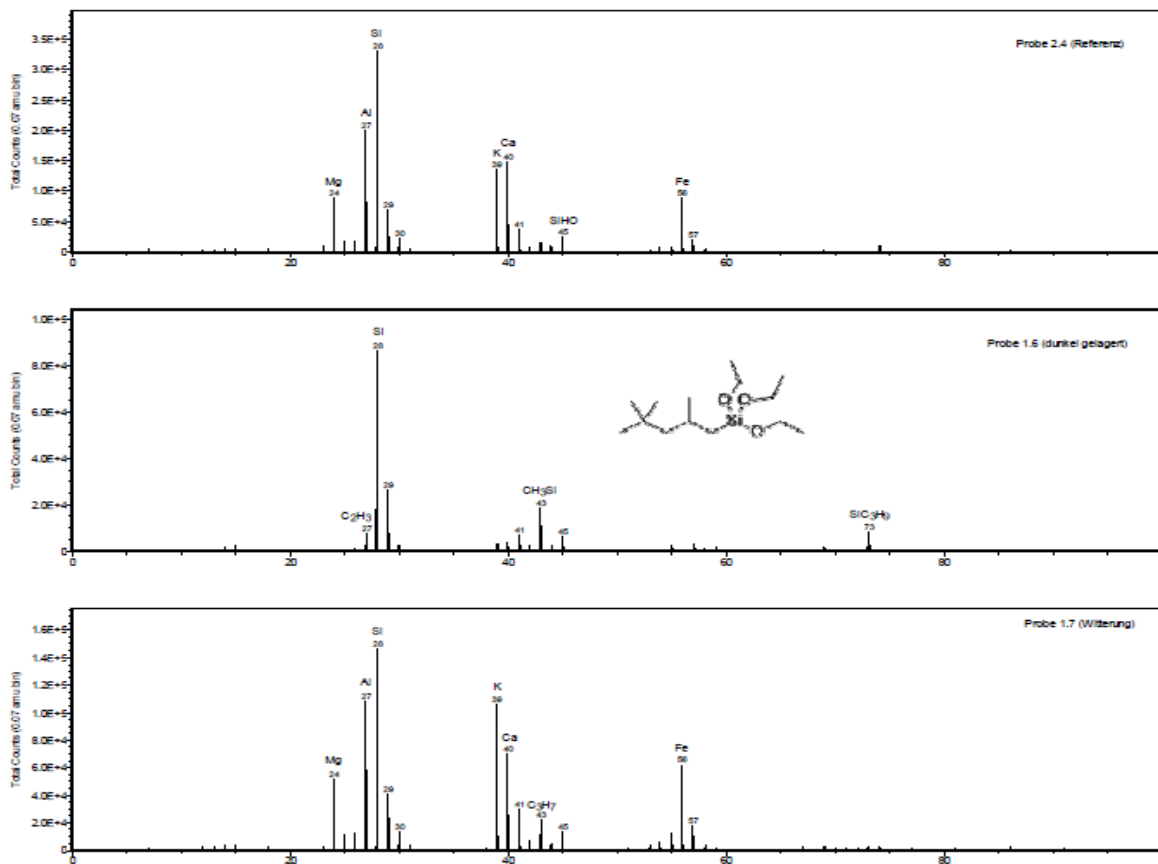


Abbildung 18: TOF-SIMS-Spektren der Oberflächen von Proben aus Ihrlereiner Grünsandstein, frisch behandelt mit Fungosil SNL (Fachlabor Dr. Wendler, 2003). Oben: unbehandeltes Vergleichsspektrum. Mitte: 12 Jahre geschützt gelagert. Unten: nach 12 Jahren Freilandexposition. Positiv geladene Fragmente bis Masse 100.

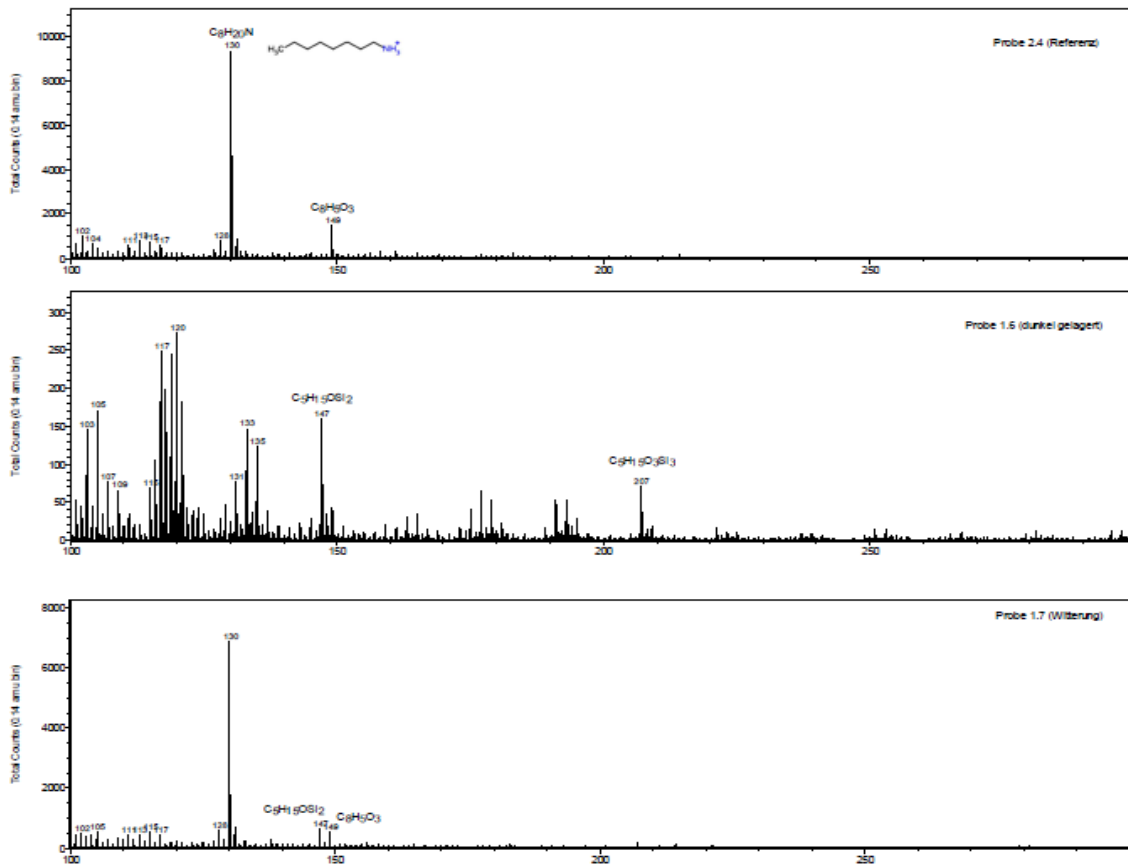


Abbildung 19: TOF-SIMS-Spektren der Oberflächen von Proben aus Ihrlinger Grünsandstein, frisch behandelt mit Funcosil SNL (Fachlabor Dr. Wendler, 2003). Oben: unbehandeltes Vergleichsspektrum. Mitte: 12 Jahre geschützt gelagert. Unten: nach 12 Jahren Freilandexposition. Positiv geladene Fragmente, Masse 100 bis 300.

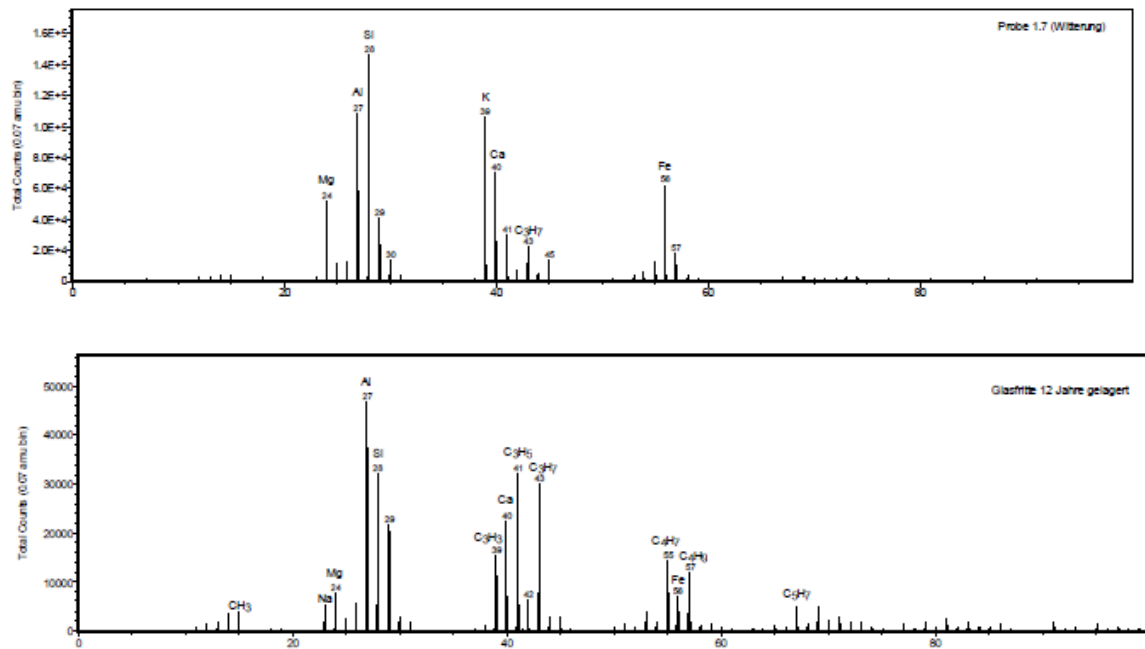


Abbildung 20: TOF-SIMS-Spektren der Oberflächen von Proben aus Ihrlersteiner Grünsandstein, frisch behandelt mit Fungosil SNL (Fachlabor Dr. Wendler, 2003). Oben: nach 12 Jahren Freilandexposition (wie Abb. 18 unten). Unten: Gleichartig behandelte, hochporöse Glasfritte nach der gleichen Expositionsdauer am selben Ort. Positiv geladene Fragmente bis Masse 100.

2.3 künstlich gealterte Hydrophobierung

Vorversuche (2015) mit monochromatischer UV-Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge hatten gezeigt, dass eine Alterung erhärteter Gele selbst nach einwöchiger Bestrahlung mit 254 nm nicht nachweisbar ist. Zu vermuten ist in diesem Zusammenhang, dass die Anregungsenergie, welche zur Spaltung der äußerst stabilen Si-C-Bindung notwendig wäre, in Form von monochromatischer Strahlung nicht vom Molekül absorbiert werden kann (mangelnde Resonanz-Einkopplung). Aus diesem Grund wurden erhärtete Gele für jeweils 8 Stunden mit polyfrequenter Strahlung einer Hg-Hochdrucklampe (Fa. Müller, Typ *Luxarette*) bestrahlt. Jeweils die Hälfte der Petrischale war durch Al-Folie so abgedeckt, dass die strahlungsgeschützte Teilfläche über einen Spalt (Höhe x Durchmesser der Petrischale) für den Zutritt von Ozon (O₃) zugänglich war. Da Ozon schwerer als Luft ist, wurde dieser Teil der (vertikal aufgehängten) Petrischalen jeweils nach unten montiert (Abb. 21), um möglichst lange Verweilzeit zu erzeugen. Insbesondere der harte UV-C-Anteil der Strahlung (< 200 nm) trägt wesentlich zur Bildung von Ozon bei. Dessen typischer Geruch wurde bereits kurze Zeit nach dem Einschalten der Lampe wahrgenommen. Die O₃-Konzentration wurde nicht gemessen, es kann jedoch in der nach außen geschlossenen Versuchsanordnung von erheblichen Werten ausgegangen werden. Eine weitere Teilfläche wurde jeweils frei belüftet für 90 Minuten nur mit der UV-Strahlung belastet (Kurzzeitbelastung ohne Ozonanteil).

Geprüft wurden folgende Gele:

- Wacker *SILRES BS 1701*
- Funcosil *SNL* (2012)
- Funcosil *SNL* (2015)

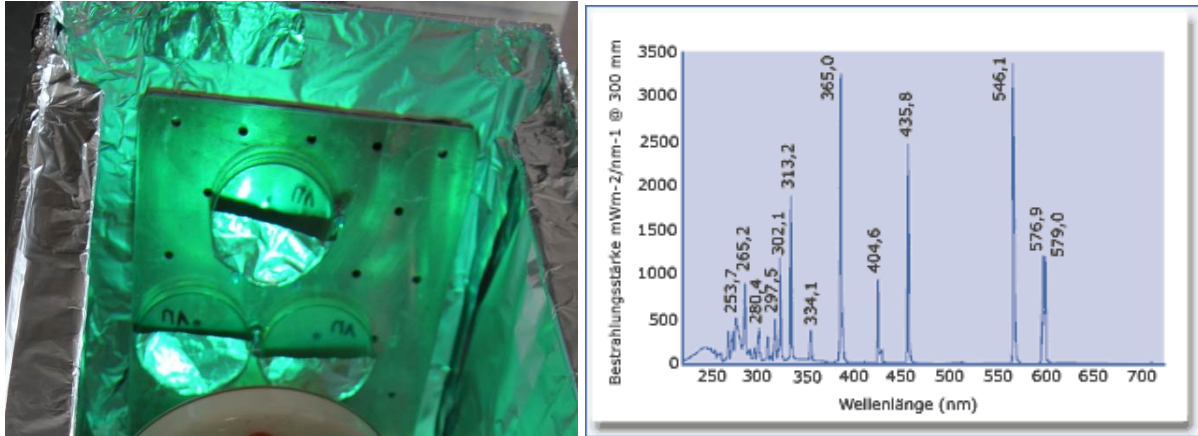


Abbildung 21: Bestrahlung ausgehärteter Polysiloxanfilme in der Petrischale mit einer Quecksilberdampfampe (8 h). Der jeweils untere Teil der Petrischalen war (luft-zugänglich) mit Aluminiumfolie vor der Einwirkung der UV-Strahlung geschützt, aber zugänglich für Ozon. Die Bestrahlung erfolgte in einer geschlossenen 200 Liter-Box aus Glas, verkleidet mit Aluminiumfolie. Rechts: vermutetes Spektrum der verwendeten, polyfrequenten UV-Strahlung.

Die Messung des Kontaktwinkels vor und nach der Belastung ergab für die neuere Funcosil SNL-Charge keine Veränderung ($\omega = 105^\circ$). Die ältere Funcosil SNL-Charge (2012) zeigte (bei identischem Ausgangswert) lediglich eine geringfügige Abnahme nach reiner Ozon-Belastung.

Im Gegensatz dazu lag der Randwinkel bei Wacker SILRES BS 1701 vor der Belastung mit $\omega = 60^\circ$ deutlich niedriger. Bereits eine Kurzzeitbelastung (90 Minuten, UV) reduzierte diesen Wert auf ca. 45° . Gleiches ergab sich auch für die kombinierte Langzeitbelastung sowie die ausschließliche Ozonbelastung. Einschränkend muss hier angemerkt werden, dass dieses Gel vermutlich nicht vollständig ausreagiert war (s.u.).

Abb. 22 zeigt die FTIR-Spektren der Gele vor/nach 8-stündiger Belastung (UV/O₃-Kombination und ausschließlich O₃). Hier sind weder im Fingerprintbereich noch im Bereich der C-H-Streckschwingungen um 2900 cm⁻¹ nennenswerte Veränderungen feststellbar. Dagegen sind auch hier die Unterschiede zwischen den beiden Funcosil SNL-Chargen sowie die Ähnlichkeit der älteren SNL-Charge mit Wacker SILRES BS 1701 klar erkennbar.

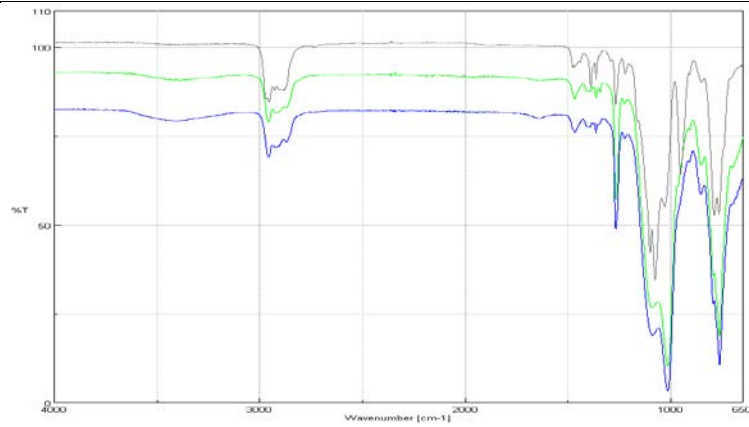
Abb. 23 zeigt die Resultate der Wassetropfeneindringtests für Proben aus frischem Heilbronner Sandstein, behandelt mit Funcosil SNL (2015) oder Wacker SILRES BS 1701, nach unterschiedlicher bzw. unterschiedlich langer Alterung mit UV (220 – 450 nm) und zusätzlichem Einblasen von Ozon:

- durch die zusätzliche Ozonbelastung ergaben sich keine Veränderungen von Eindringzeit und Kontaktrandwinkel.
- eine einstündige UV-Belastung führte bei beiden Produkten zu einer geringfügigen Verkürzung der Eindringzeit (= Erhöhung der Saugfähigkeit), aber zu einer messbaren Reduktion des Kontaktrandwinkels um 15° (HS-11, Funcosil SNL) bis 30° (HS-2, SILRES BS 1701).
- eine 24-stündige UV-Belastung führte bei Funcosil SNL (2015) zu einer deutlichen Steigerung der Saugfähigkeit und Abnahme des Kontaktrandwinkels. Dennoch liegt die Saugfähigkeit noch weit unterhalb derjenigen des unbehandelten Sandsteins (vgl. Abb. 4).

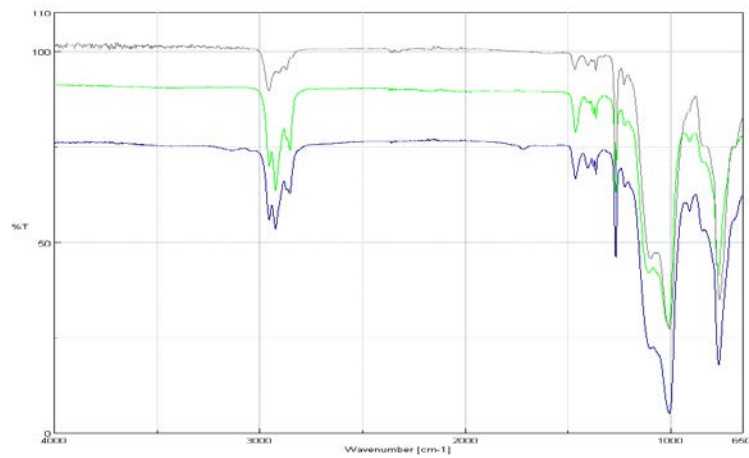
Insgesamt zeigen die Resultate, dass eine Alterung auf der Oberfläche erzielbar ist, wenn entsprechend lange Expositionszeiten eingehalten werden (gilt derzeit nur für das veränderte, silikonöhlhaltige Produkt Funcosil SNL neu). Für weitergehende Untersuchungen müsste dies allerdings auch auf die älteren Hydrophobierungsmittel (d.h., die reinen Silikonharzprodukte) angewandt werden. Der Kontaktrandwinkel stellt eine sensible Messgröße für die Veränderung der Oberfläche dar, in Kombination mit der Messung der Eindringzeit (im Vergleich zum unbehandelten Gestein) lassen sich auch Aussagen über den Abbau in der Tiefe treffen.

Abbildung 24 zeigt die entsprechenden Veränderungen im kurzwelligen Teilbereich des FTIR-Spektrums. In hoher Vergrößerung lassen sich Veränderungen im Bereich der C-H-Streckschwingungen erkennen, die den Abbau ggf. dokumentieren. Hierauf müsste zukünftig verstärktes Augenmerk gelegt werden.

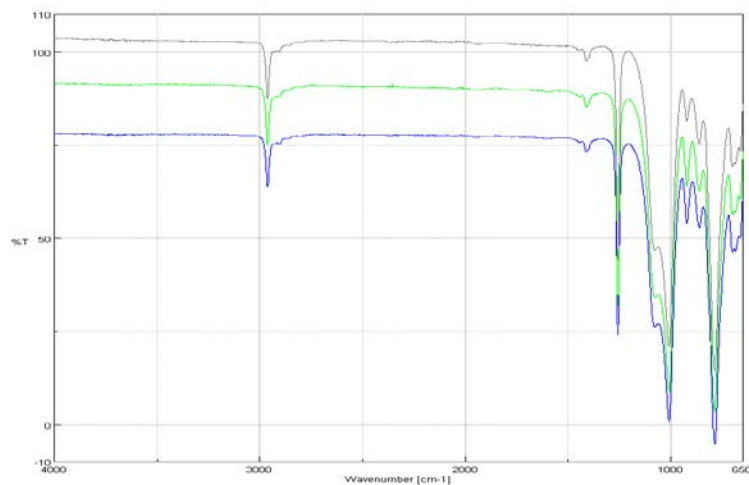
Der Spektrenvergleich im TOF-SIMS (Abb. 25) zeigt zwar höhere Anteile an Silikonharzfragmenten bei der deutlich kürzer bestrahlten Probe HS 2a, wegen der Verschiedenartigkeit der beiden Produkte ist die Aussagekraft hier jedoch eingeschränkt.



Wacker Silres BS 1701, 2015 Film getrocknet
Wacker Silres BS 1701, 2015 Film mit Ozon gealtert
Wacker Silres BS 1701, 2015 Film mit UV gealtert



Funcosil SNL 2012 Film getrocknet
Funcosil SNL 2012 Film mit Ozon gealtert
Funcosil SNL 2012 Film mit UV gealtert



Funcosil SNL 2015 Film getrocknet
Funcosil SNL 2015 Film mit Ozon gealtert
Funcosil SNL 2015 Film mit UV gealtert

Abbildung 22: FTIR-Spektren der Gele vor/nach 8-stündiger Belastung (UV/O₃-Kombination und ausschließlich O₃).

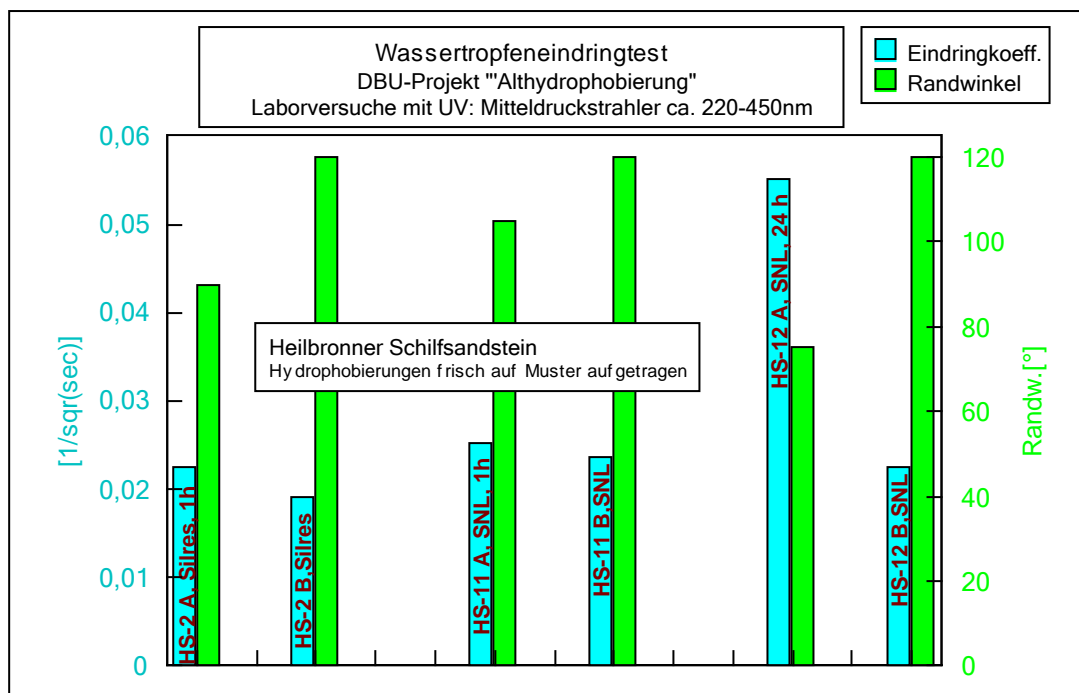
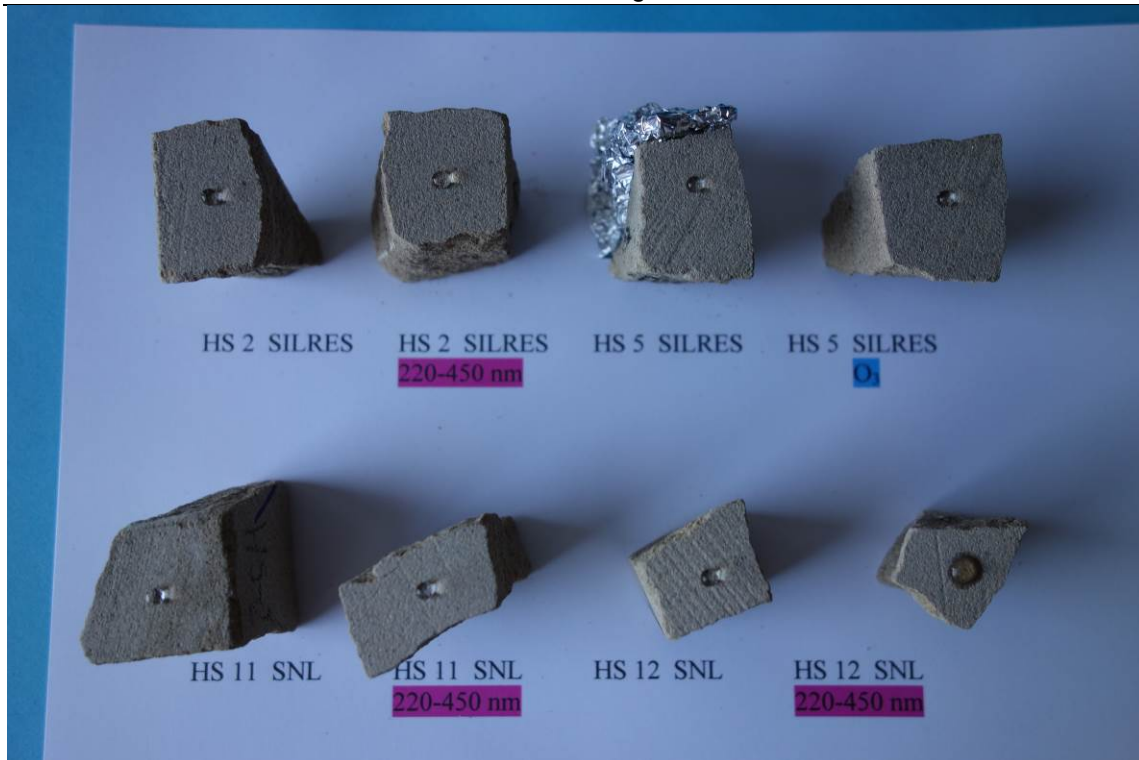
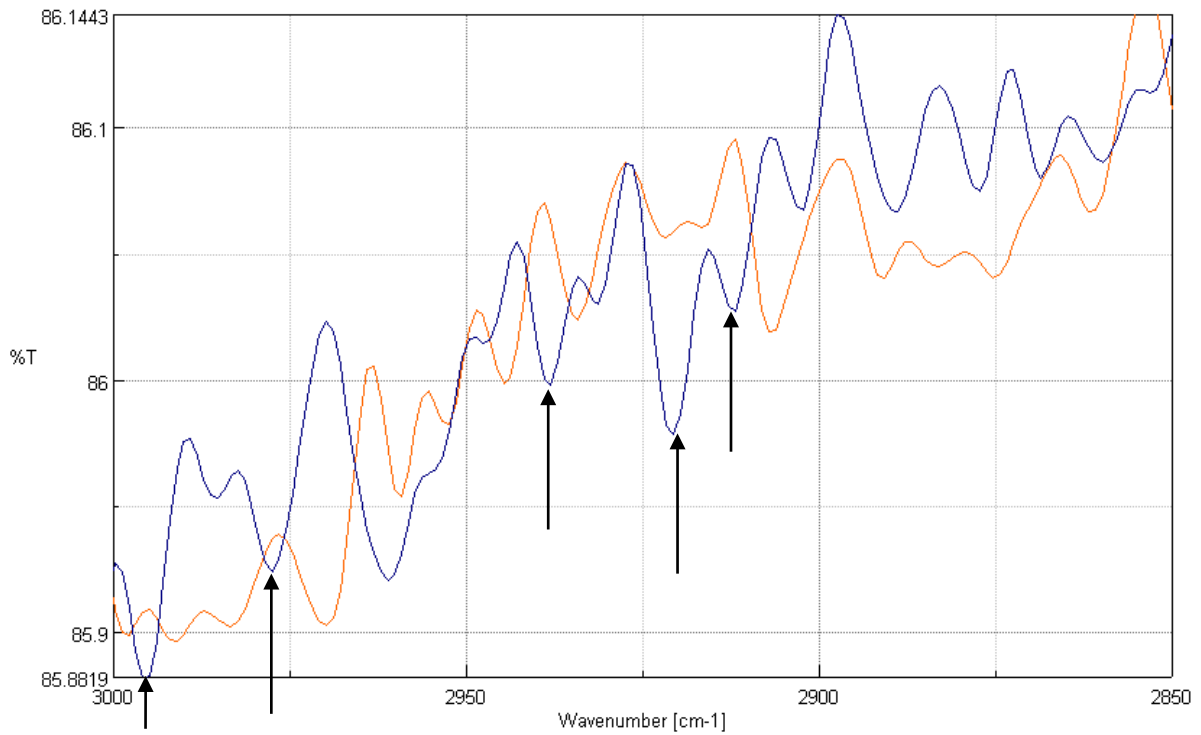


Abbildung 23: Wassertropfeneindringtest und Kontaktrandwinkelmessung an frischem Heilbronner Sandstein nach Behandlung mit Wacker SILRES BS 1701 bzw. Funcosil SNL (2015) vor/nach Belastung mit UV (Mitteldrucklampe) oder Ozon (OPSYTEC). Der Kehrwert aus der Quadratwurzel der Eindringzeit (blaue Achsenwerte) ist proportional zum w-Wert und ist ein Maß für die kapillare Saugfähigkeit. Werte $< 0,05 \text{ sec}^{-1/2}$ sind als sehr gering anzusehen. Frisches unbehandeltes Steinmaterial: $0,5 - 1,0 \text{ sec}^{-1/2}$ (vgl. Abb. 4).



HS-12 mit SNL behandelt

HS-12 mit SNL behandelt und mittels Opsytec gealtert

Abbildung 24: Teilbereich der FTIR-Spektren von mit Funcosil SNL (2015) behandeltem Heilbronner Sandstein vor und nach UV-Belastung (Mitteldrucklampe (220 – 450 nm). Pfeile: deutliche Veränderungen, die auf einen Abbau von C-H-Bindungen hindeuten.

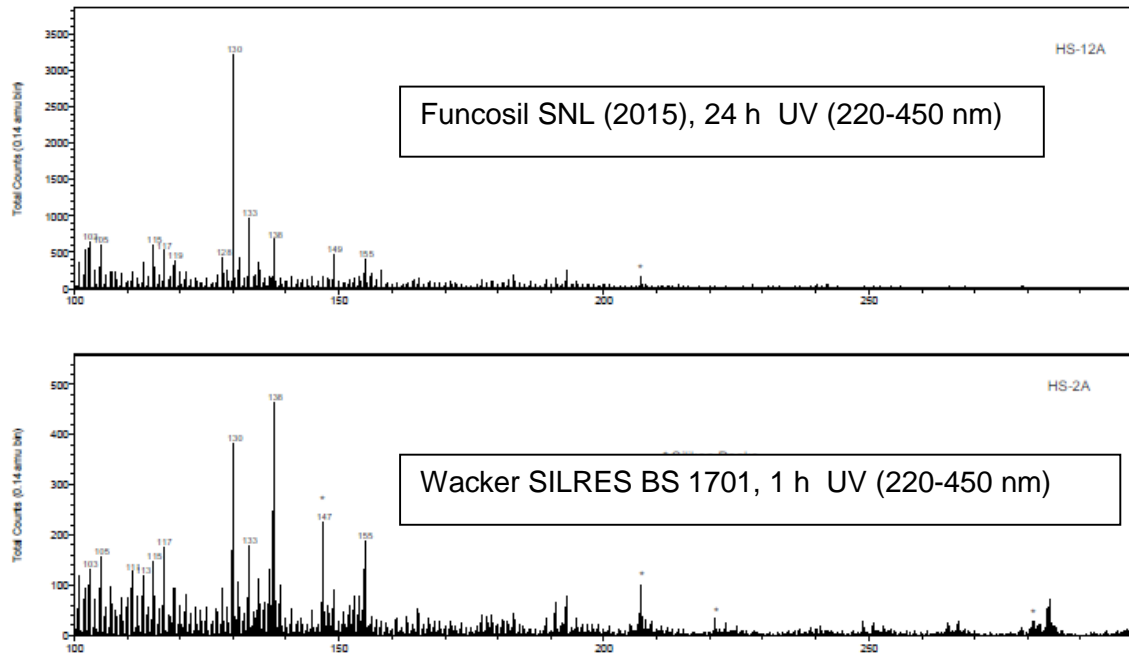


Abbildung 25: TOF-SIMS-Spektren der Oberflächen von Proben aus frischem Heilbronner Sandstein, hydrophobiert mit zwei unterschiedlichen Produkten, nach unterschiedlich langer Alterung unter UV (Mitteldruckstrahler, 220 – 450 nm). Positives Fragmente, Massen 100 – 300. Peak bei Masse 130 = Artefakt („Geisterpeak“).

3. Abbau von Hydrophobie durch Reinigungspasten

Die vor Jahren hydrophobierte Fassade aus Molassesandstein an der Basilika in Weingarten zeigt zwar erwartungsgemäß auf der Oberfläche erneute Benetzbarkeit, aber gegenüber unbehandeltem Material (vgl. Abb. 8) noch eine klare Reduzierung der Wasseraufnahme in die Tiefe des Gesteinsgefüges (Referenzprobe 6e in Abb. 26).

Die Anwendung unterschiedlicher, marktgängiger Reiniger (auch aus dem Textilbereich) zeigt sehr unterschiedliche Auswirkung:

Die beiden Reiniger-Produkte (Fleckenspray und –paste) sowie Lithofin *Lösefix* bewirken bei gleichbleibend guter Benetzbarkeit der Oberfläche eine deutliche Steigerung der Saugfähigkeit, die dem unbehandelten Molassesandstein entspricht. Die Oberflächenbelege werden durch die in diesen Produkten überwiegend vorliegenden Tensidkomponenten¹⁾ entfernt, die dahinter potentiell noch wirksame Hydrophobie durch schwerflüchtige nichtionische Komponenten wie *2-Butoxy-ethanol* vollständig und länger anhaltend aufgehoben.

Der Außereiniger Lithofin *MN* scheint dagegen die ursprünglich an der Oberfläche vorhandene Hydrophobie wieder zu „beleben“. Der Kontaktrandwinkel nimmt zu, die Saugfähigkeit dagegen ab. Dieser Reiniger enthält neben nichtionischen Tensiden als stark oxidierende Komponente Natriumhypochlorit (NaOCl). Dadurch werden organische Oberflächenbelege, welche durch ihren polaren Polysaccharid- und Proteinanteil benetzbar sind, entfernt und der darunter liegende Silikonharzfilm wieder wirksam.

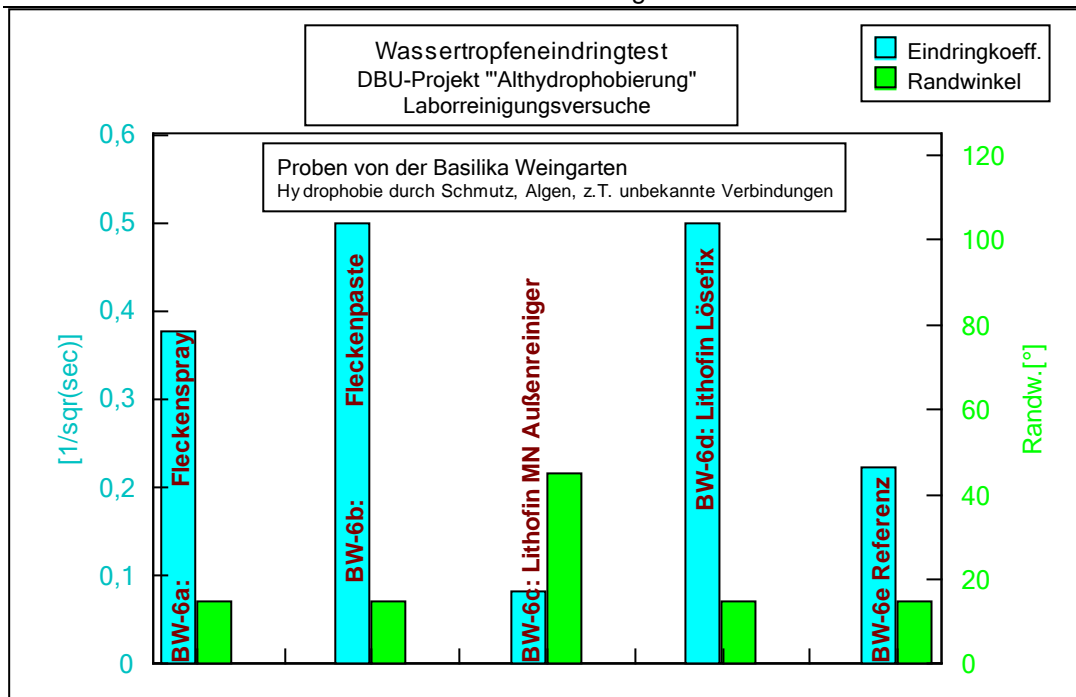


Abbildung 26: Wassertropfeneindringzeit (blau) und Kontaktrandwinkel auf einer Althydrophobierung, Basilika Weingarten, vor (Ref.) und nach Anwendung unterschiedlicher Reinigungs pasten und –sprays.

1) : Fleckenspray enthält darüber hinausgehend noch Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel sowie Phosphorsäure.

4. Aushärtekinetik von Silikonharzlösungen in der Petrischale

Zur Unterscheidung der offensichtlich unterschiedlichen Produkte (teilweise gleichen Namens!) diene zusätzlich die Überprüfung der Kinetik der Aushärtung. Dazu wurden jeweils gleiche Volumina der flüssigen Produkte in Petrischalen jeweils gleichen Durchmessers gegeben, zum Start der Hydrolysereaktion jeweils die gleiche, geringe Menge an entionisiertem Wasser gegeben und die Massenabnahme über mehrere Wochen hinweg kontrolliert. Da die Ausgangsmengen und die Verdunstungsfläche gleich ist, kann die Kinetik der Aushärtung unterschiedlicher Produkte miteinander verglichen werden.

Abbildung 27 zeigt deutliche Unterschiede zwischen unterschiedlichen Funcosil-SNL-Chargen, die den Wechsel in der Zusammensetzung im Zeitraum zwischen 2012 und 2015 eindeutig belegen. Das Produkt Wacker *SILRESBS 1701* zeigt anfangs eine ähnlich rasche Massenabnahme, vergleichbar dem neueren SNL-Produkt, anschließend folgt es im Steigungsverhalten eher dem alten Produkt und erreicht vermutlich (wie dieses) erst nach ca. 2500 – 3000 Stunden Gewichtskonstanz. Das neuere Funcosil SNL zeigt diese Konstanz bereits nach ca. 500 Stunden bei ca. 6 % der Ausgangsmasse.

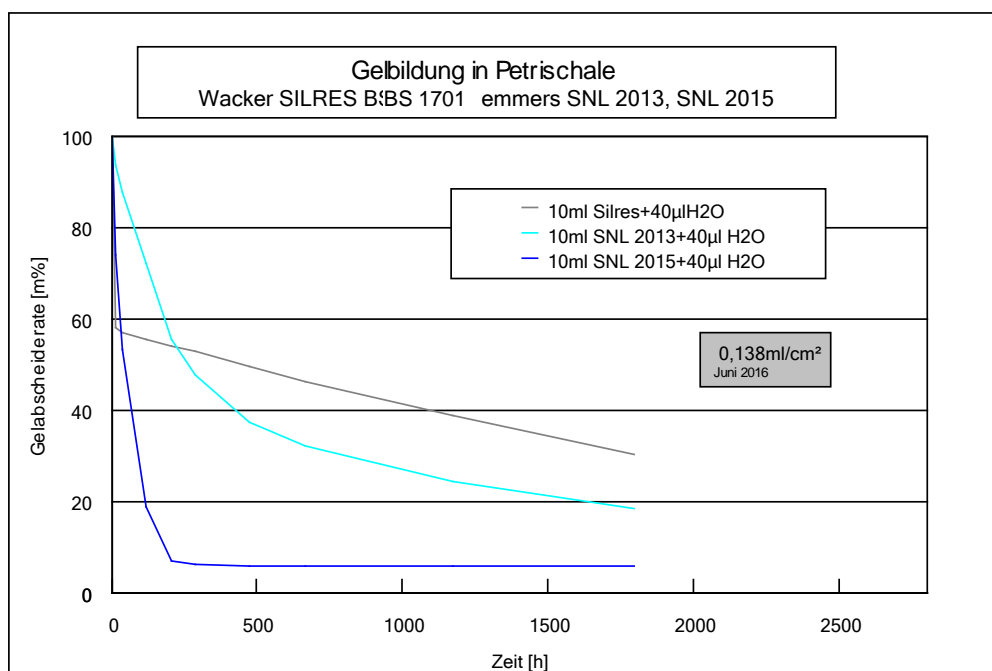


Abbildung 27: Zeitliche Verläufe der Aushärtung unterschiedlicher Hydrophobierungsmittel auf Basis Siloxane / Dialkylsilane. Aushärtung in Petrischalen bei 20°C.

Ein Vergleich von Wacker *SILRES BS 1701* mit dem analysereinen Erwartungsprodukt (Isooctyltriethoxysilan) zeigt zwar ähnliche Steigung, aber im Anfangsverlauf auch hier deutlich

raschere Abnahme, vermutlich auf Grund eines rasch verdunstenden Lösemittelanteils (Abb. 28).

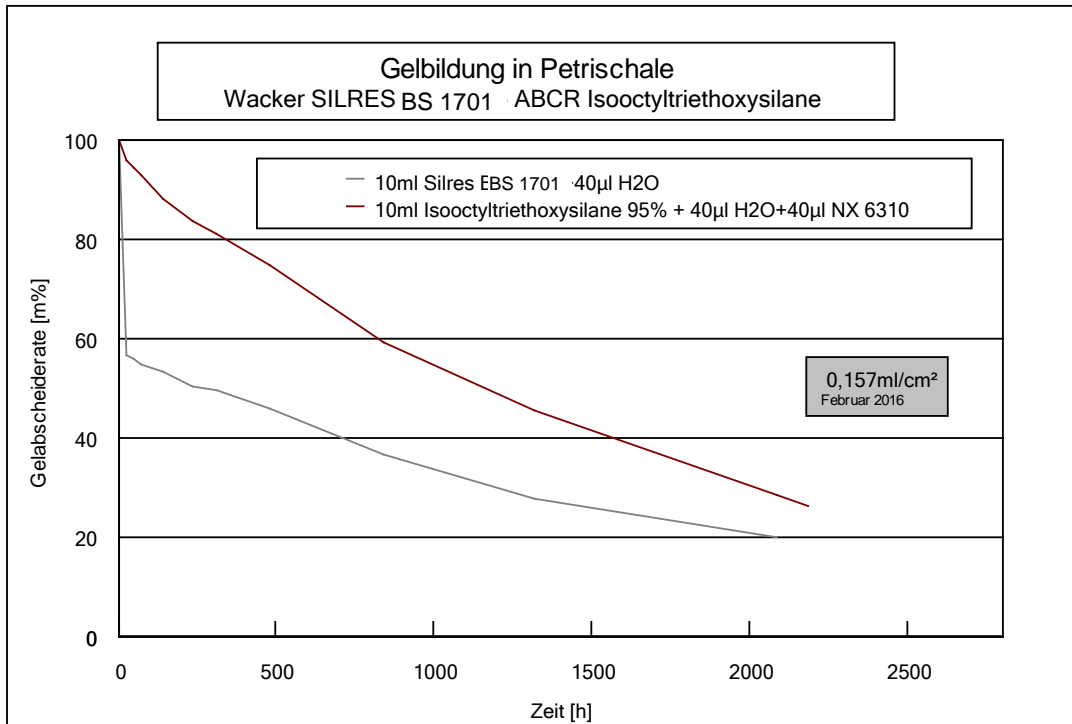


Abbildung 28: Zeitliche Verläufe der Aushärtung von Wacker SILRES BS 1701 im Vergleich zu analysenreinem Isooctyltriethoxysilane (katalysiert mit NX 6310). Aushärtung in Petrischalen bei 20°C.

Die Unterschiede in den erhärteten Filmen werden auch in den TOF-SIMS-Spektren deutlich (Abb. 29 und 30): typische Siloxanfragmente, die jeweils durch einen prozentual geringeren Si-Anteil gekennzeichnet sind, treten beim Produkt Wacker SILRES BS 1701 häufiger auf. Es ist somit sicher davon auszugehen, dass das Remmers-Produkt Funcosil SNL in den letzten Jahren bei Namensgleichheit die Zusammensetzung geändert. Das neue Produkt enthält bivalente Silikonölkomponten vom Typ Oligo-Dimethyl-dialkoxysilan und entsprechenden zyklisierten Derivaten. Diese in das erhärtete Produkt eingelagerten Komponten bewirken eine Restklebrigkeit, als deren Konsequenz eine Fixierung von Staubpartikeln zu erwarten ist.

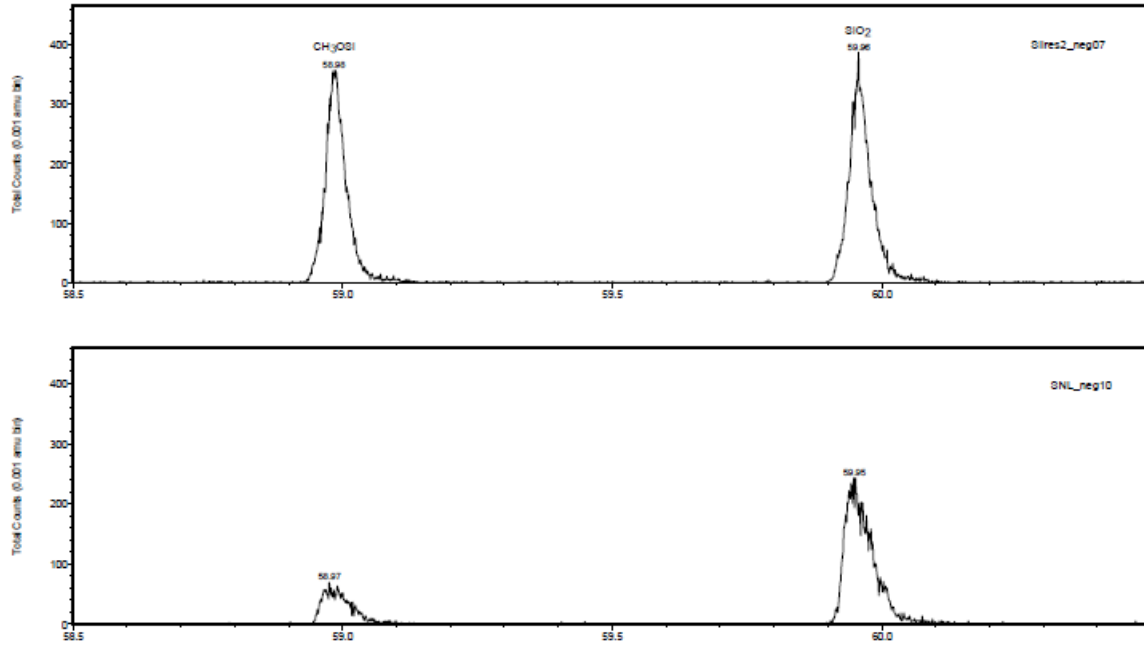


Abbildung 29: TOF-SIMS-Spektren der erhärteten Filme von Wacker SILRES BS 1701 und Funcosil SNL (2015) im Vergleich. Negativ geladene Fragmente (Teilausschnitt). Das Fragment CH₃OSi (59) ist bei Wacker SILRES stärker vertreten.

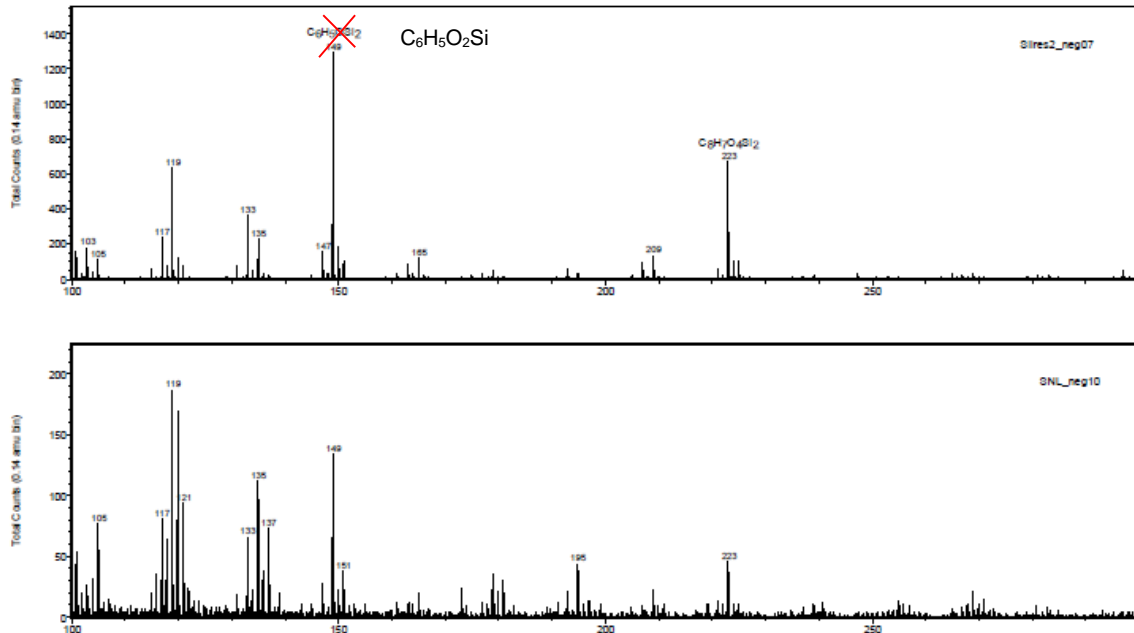


Abbildung 30: TOF-SIMS-Spektren der erhärteten Filme von Wacker SILRES BS 1701 und Funcosil SNL (2015) im Vergleich. Negativ geladene Fragmente, Molmassen 100 – 300. Das Fragment 149 ist eher ein silikonharztypisches C₆H₅O₂Si und weniger ein PDXS-typisches C₅H₁₅OSi₂. Es ist bei Wacker SILRES BS 1701 stärker vertreten.

1. SNETHLAGE, R., WENDLER, E.: Messungen zur Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen an Sandsteingebäuden.- Bautenschutz & Bausanierung, Sonderheft 1. Statusseminar BMFT Erhaltung von Naturstein, 17./18. Dez. 1986, Mainz, S.16-19, Müller- Verlag, Köln 1987.
2. SNETHLAGE, R. & WENDLER, E.: Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen an Sandsteingebäuden.- Kleber-Symposium, 65. Jahrestagung der Dt. Min. Ges., 13.-18. Sept. 1987, Clausthal-Zellerfeld, Fortschr. Mineral. 65, Beiheft 1 (1987), S.178.
3. WENDLER, E. & SNETHLAGE, R.: Durability of Hydrophobing Treatments of Natural Stone Buildings. In: Marinos, P.G. & Koukis, G.C. (eds.): The Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites. Vol.2.- (Proc. Intern. Symp., Athens, 19.-23. Sept. 1988), S.945-951.- Rotterdam, Balkema, 1988.
4. WENDLER, E. & SATTLER, L.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Steinkonservierungen mit siliziumorganischen Stoffen.- Bautenschutz & Bausanierung, Sonderausgabe 1989, Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege, 2. Statusseminar des BMFT, 14./15.Dez. 1988, Wuppertal, S.70-75.
5. WENDLER, E., RÜCKERT-THÜMLING, R., D.D., SNETHLAGE, R.: Zur Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungsmaßnahmen auf Naturstein. Vergleichende Fallbeispiele am Kölner Dom und am Ulmer Münster. In: R. Snethlage (ed.): Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 4 (1992), Ernst & Sohn, Berlin, 197 - 204.
6. WENDLER, E.: Treatment of porous materials with water repellent agents. Case studies on efficiency and durability. In: Wittmann, F.H., Siemes A. J. M., Verhoef L. G. W. (ed.): Proc. 1st Int. Symp. on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, p 25-1/26-14, Delft, Nov. 9th and 10th, 1995.
7. WENDLER, E. & SNETHLAGE, R.: Der Wassereindringprüfer nach Karsten - Anwendung und Interpretation der Meßwerte.- Bautenschutz & Bausanierung; **12**: 110-115, 1989.
8. WENDLER, E.: Einfache Prüfmethode zur Zustandserfassung an Bauwerken - Bewertung und Abgrenzung sinnvoller Einsatzbereiche. In: Einfache, zerstörungsfreie Prüfverfahren. Beiträge des 4. Konservierungswissenschaftliche Kolloquiums in Berlin/Brandenburg am 18. November 2011 in Potsdam. Arbeitshefte des Brandenburg. Landesamtes f. Denkmalpflege, Heft 26 (2011), 10 - 17.
9. VON PLEHWE-LEISEN, E., WENDLER, E.: Stone Conservation under Different Climatic Conditions, A German-Brazilian Outdoor Exposure Program. In: Deterioration and Conservation of Stone, Proc. of the 8th International Congress, Berlin, 30.9. - 4.10.1996, 1325 - 1332.
10. SATTLER, L., WENDLER, E., SNETHLAGE, R. & KLEMM, D.D.: Konservierung von carbonatischem Grünsandstein - Labor und Praxis - Erfahrungen am Beispiel der Alten Pinakothek in München.- Bautenschutz & Bausanierung; **13**: 93-97, 1990.
11. MÖLLER, U., SCHUH, H. & WENDLER, E.: Thermisches und hygroskopisches Längenänderungsverhalten hydrophobierter Sandsteine. 3. Int. Koll. "Werkstoffwissenschaften und Bausanierung", 15.-17.12.1992, Technische Akademie Esslingen, 1796-1806 (1992).

12. WENDLER, E., SATTLER, L., KLEMM, D.D., SNETHLAGE, R.: Untersuchungen zur Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit früherer Konservierungsmaßnahmen am Münster Salem. In: R. Snethlage (ed.): Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinerfall - Steinkonservierung, Band 3 (1991), Ernst & Sohn, Berlin, 123 - 132.

13. WENDLER, E., VON-PLEHWE-LEISEN, E.: Water Repellent Treatment of Porous Materials. A New Edition of the WTA Leaflet. Hydrophobe V, 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Brussels, 15.-16. April 2008, Aedificatio Publishers, 7855 - 168 (2008).



Analysenbericht

Datum: 17.02.2016

Auftraggeber: HFT Stuttgart & Fachlabor Dr. Eberhard Wendler

Proben: Zwei Proben eines Silans
1. Remmers Funcosil SNL
2. Wacker Silres

Aufgabe: Welche Fragmente des Silikons werden nachgewiesen?
Welche Schlüsse bezüglich der Struktur können gefolgert werden? (Vernetzung)

Methode: TOF-SIMS

Anlage: PHI TRIFT II, Ga-LMIG (15keV)

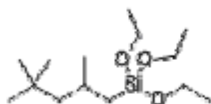
Operator: Stefan Reichmaier

Beschreibung: Sehr kleine „Kristalle“ (SNL), bzw. „Flocken“ (Silres) der aus Petrischalen gelösten Proben wurden direkt in den Probenhalter der TOF-SIMS eingebaut, ohne weitere Präparation. Da die Proben stark ausgasen, mussten sie über Nacht in der Intro-Kammer abgepumpt werden, bevor sie in die UHV Analysenkammer der TOF-SIMS Anlage eingebracht werden konnten.

Funcosil SNL:

Es handelt sich um ein Gemisch aus:

- Kohlenwasserstoffe, C9-C11, n-Alkane, Isoalkane, Cyclene (EG-Nummer: 919-857-5): 80-100% (C₉H₂₀: M=128,1564 ; C₁₁H₂₄: M=156,1877)
- Kohlenwasserstoffe, C9-C11, n-Alkane, iso-Alkane, cyclische Verbindungen, < 2 % Aromaten
- Alkylalkoxysilan (CAS: 35435-21-3): 5-10%



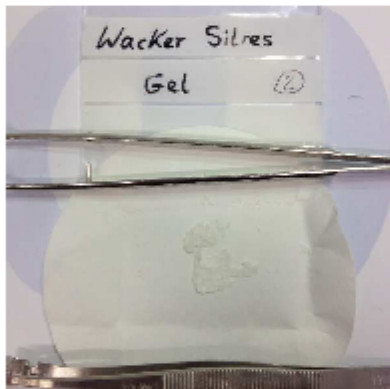
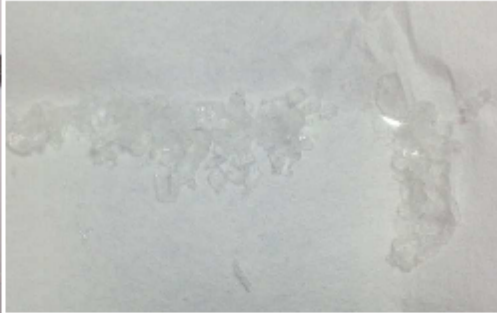
C₁₄H₃₂SiO₃ MW=276.49 (m_{exakt}=276,2119)

Silres:

Sollte die reinere Form des Silans sein.



Probenbilder:

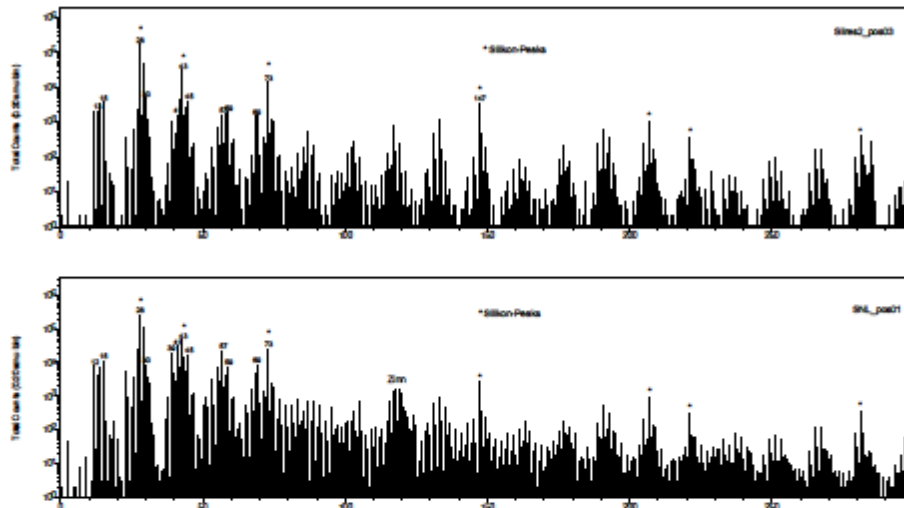


Es wurden Spektren in positiver und negativer Polarität in einem Bereich von $100\mu\text{m}$ x $100\mu\text{m}$ gemessen und die Gallium Primärionenenergie war 15keV . Die Messzeit pro Spektrum war 3 Minuten.



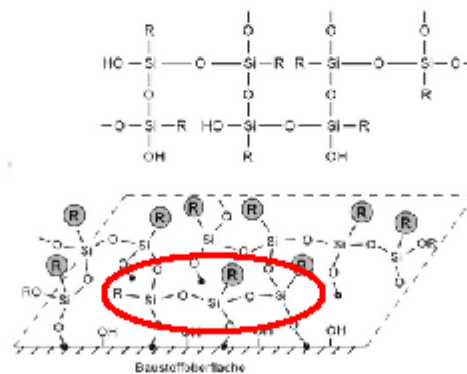
Zusammenfassung

Beide Proben zeigen deutliche Peaks in ihren Spektren die typisch für Siloxane sind:



Die Silres Probe erscheint „sauberer“ und auf der SNL Probe wird deutlich Zinn detektiert.

Über die Vernetzung (Polykondensation) von Silanen findet sich im Buch „Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten“ von Roland Benedix diese Grafik:

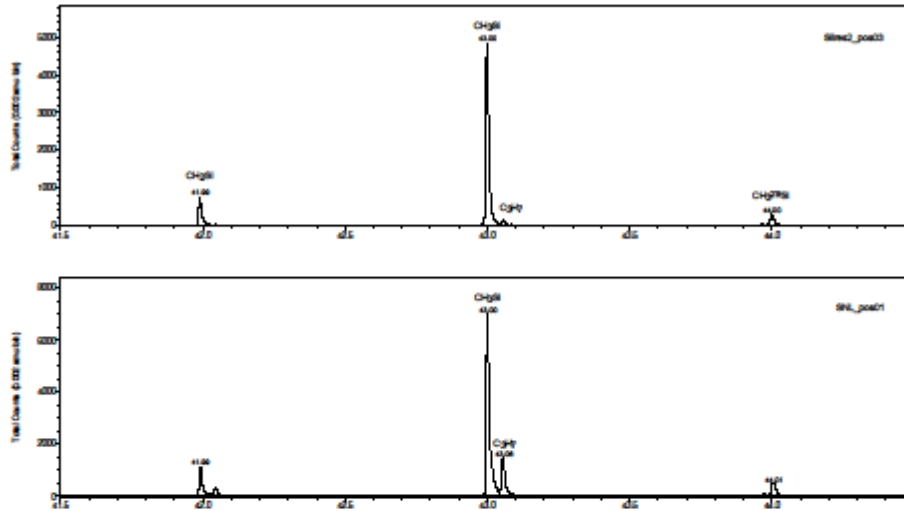


Die Vernetzung erzeugt also -Si-O-Si-O- Ketten mit Alkylgruppen, was die sehr ähnliche Fragmentierung wie bei einem Polydimethylsiloxan (PDMS) erklärt.

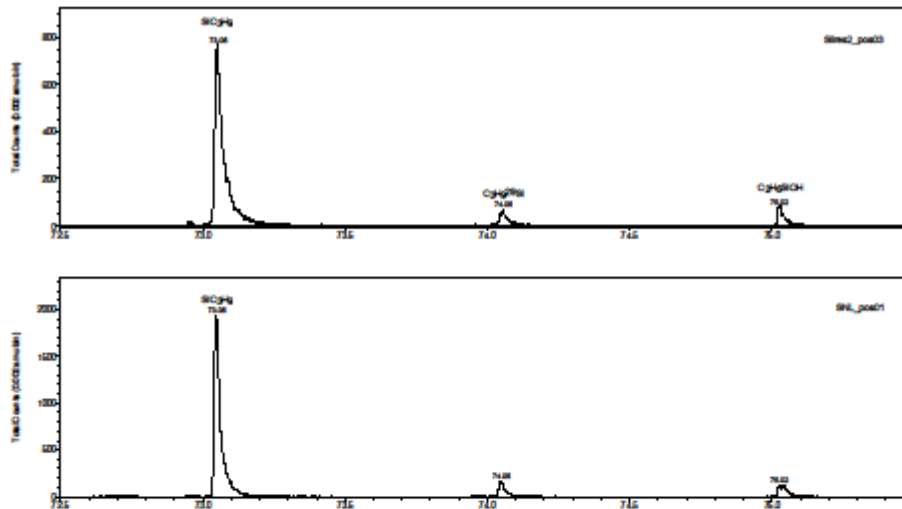


Detallierte Messergebnisse

Positive TOF-SIMS Spektren:



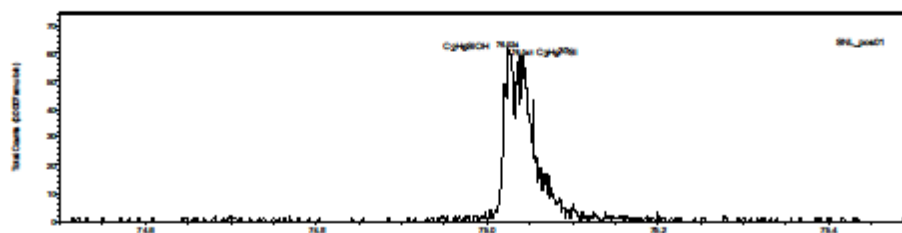
Bei Masse 43 zeigt die SNL Probe einen intensiveren Kohlenwasserstoffpeak (C_3H_7), der wahrscheinlich vom Alkylanteil der Mischung stammt. Der deutlich kleinere Peak der Silres-Probe könnte vom Alkylanteil in der Struktur des Silans selbst kommen.



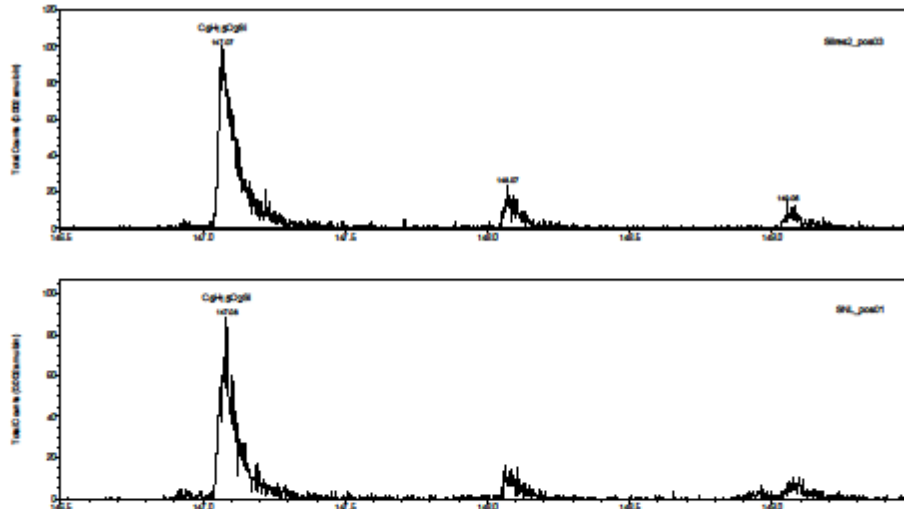
Der Peak bei Masse 73 ist SiC_3H_9 , der aus der Octylkette stammen muss.

Formel	Massen	Charakter	Abstand
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}$	73.0481	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}$	73.0641	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiOH}$	73.0801	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_2$	73.0961	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_3$	73.1121	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_4$	73.1281	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_5$	73.1441	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_6$	73.1601	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_7$	73.1761	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_8$	73.1921	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_9$	73.2081	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{10}$	73.2241	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{11}$	73.2401	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{12}$	73.2561	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{13}$	73.2721	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{14}$	73.2881	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{15}$	73.3041	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{16}$	73.3201	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{17}$	73.3361	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{18}$	73.3521	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{19}$	73.3681	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{20}$	73.3841	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{21}$	73.4001	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{22}$	73.4161	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{23}$	73.4321	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{24}$	73.4481	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{25}$	73.4641	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{26}$	73.4801	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{27}$	73.4961	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{28}$	73.5121	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{29}$	73.5281	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{30}$	73.5441	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{31}$	73.5601	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{32}$	73.5761	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{33}$	73.5921	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{34}$	73.6081	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{35}$	73.6241	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{36}$	73.6401	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{37}$	73.6561	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{38}$	73.6721	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{39}$	73.6881	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{40}$	73.7041	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{41}$	73.7201	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{42}$	73.7361	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{43}$	73.7521	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{44}$	73.7681	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{45}$	73.7841	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{46}$	73.8001	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{47}$	73.8161	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{48}$	73.8321	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{49}$	73.8481	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{50}$	73.8641	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{51}$	73.8801	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{52}$	73.8961	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{53}$	73.9121	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{54}$	73.9281	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{55}$	73.9441	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{56}$	73.9601	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{57}$	73.9761	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{58}$	73.9921	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{59}$	74.0081	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{60}$	74.0241	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{61}$	74.0401	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{62}$	74.0561	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{63}$	74.0721	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{64}$	74.0881	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{65}$	74.1041	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{66}$	74.1201	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{67}$	74.1361	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{68}$	74.1521	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{69}$	74.1681	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{70}$	74.1841	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{71}$	74.2001	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{72}$	74.2161	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{73}$	74.2321	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{74}$	74.2481	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{75}$	74.2641	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{76}$	74.2801	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{77}$	74.2961	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{78}$	74.3121	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{79}$	74.3281	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{80}$	74.3441	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{81}$	74.3601	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{82}$	74.3761	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{83}$	74.3921	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{84}$	74.4081	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{85}$	74.4241	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{86}$	74.4401	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{87}$	74.4561	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{88}$	74.4721	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{89}$	74.4881	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{90}$	74.5041	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{91}$	74.5201	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{92}$	74.5361	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{93}$	74.5521	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{94}$	74.5681	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{95}$	74.5841	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{96}$	74.6001	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{97}$	74.6161	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{98}$	74.6321	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{99}$	74.6481	3.00	0.00%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{100}$	74.6641	3.00	0.00%

Der Vergleich der gemessenen Masse (73.0481) mit der Peak-Liste zeigt, dass das Fragment $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$ genauer übereinstimmt, als das „Fragment $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}$ “.



Bei Masse 75 zeigen sich zwei Bestandteile: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiOH}$ und mit $^{30}\text{SiC}_3\text{H}_9$ ein Anteil mit dem Si 30-Isotop.



Possible formulae for mass (147.0784)

Formula(s)	Mass (amu)	Dev. (amu)	Abund.
C ₁₀ H ₁₄ O	147.09392	2.57	89.09...
C ₈ H ₈ K ₂ O	147.07553	2.89	90.27...
C ₈ H ₈ K ₂ OSi	147.08270	4.35	06.02...
C ₈ H ₈ OSi	147.08103	-5.88	85.61...
C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ Si	147.07191	6.19	08.20...
C ₈ H ₈ N ₂ OSi	147.07013	8.22	87.49...
C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	147.08410	-8.75	03.84...
C ₈ H ₈ NO	147.06305	10.80	09.79...
C ₈ H ₈ NO ₂	147.08213	-11.08	92.53...
C ₈ H ₈ N ₂	147.08012	-11.21	91.15...
C ₈ H ₈ NSi ₂	147.08557	-11.62	79.87...
C ₈ H ₈ O ₂ Si	147.08416	-12.21	01.18...
C ₈ H ₈ OSi ₂	147.08222	-12.73	92.40...
C ₈ H ₈ N ₂ Si ₂	147.08173	-13.62	81.12...
C ₈ H ₈ N ₂	147.08116	-13.81	08.19...
C ₈ H ₈ K ₂ O ₂	147.06420	14.05	93.78...
C ₈ H ₈ Si	147.08215	15.01	83.24...

show formulae for: 147.0784

Use:

- Periodic Table
- Fragment Library
- Edit

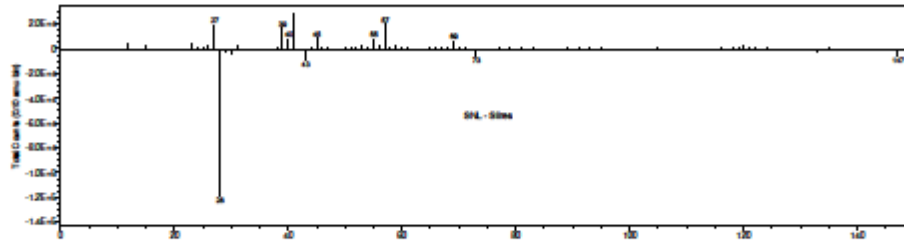
OK Cancel

Der Vergleich der gemessenen Masse (147.0784) mit der Peak-Liste zeigt, dass das Fragment **C₈H₈O₂Si** genauer übereinstimmt, als das „gängige“ PDMS Fragment **C₃H₇OSi₂**. Diese Zuordnung ist aus der Struktur des Silans auch plausibler.

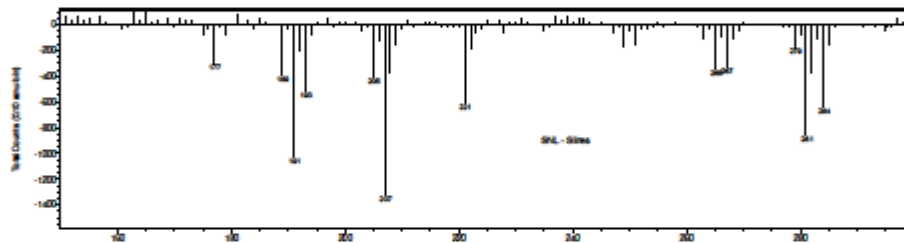


Differenz-Spektren:

Vor Subtraktion werden die Spektren auf die Gesamtintensitäten normiert.



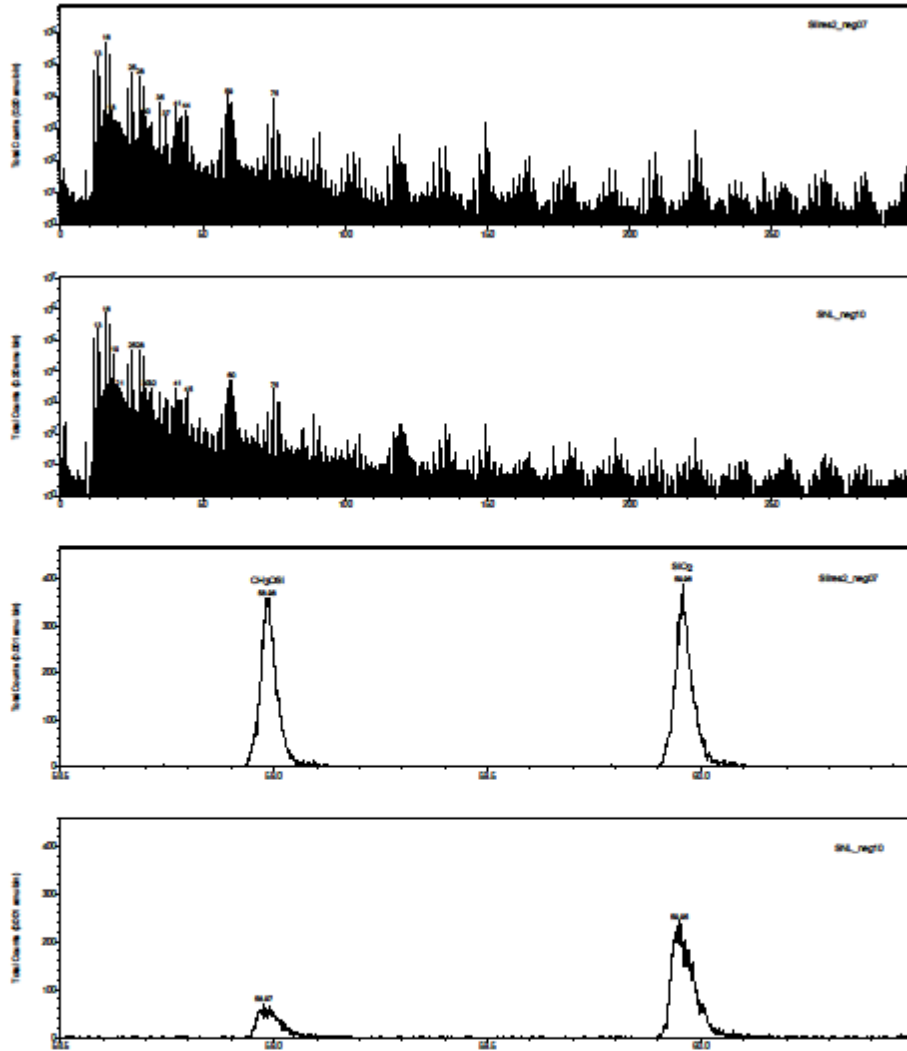
Im Massenbereich 0-150 zeigt sich ein höherer Silikon-Peak-Anteil der Silres-Probe, während die SNL-Probe einen höheren Kohlenwasserstoff-Anteil zeigt (Alkyl-Anteil).



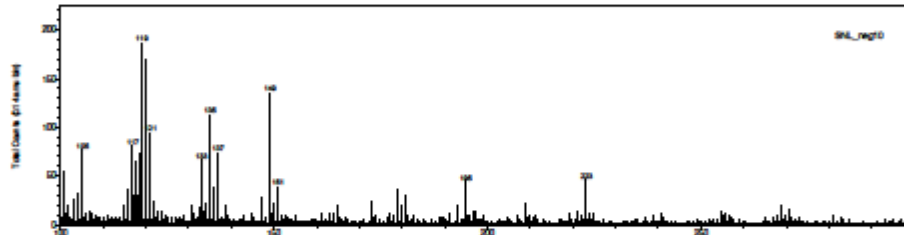
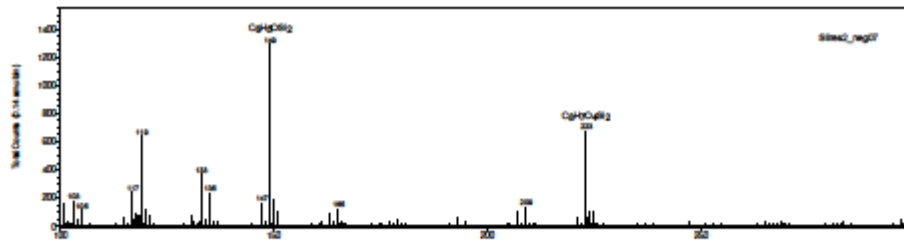
Im Massenbereich 150-300 dominieren die Silikon-Peaks der Silres-Probe.



Negative TOF-SIMS Spektren:

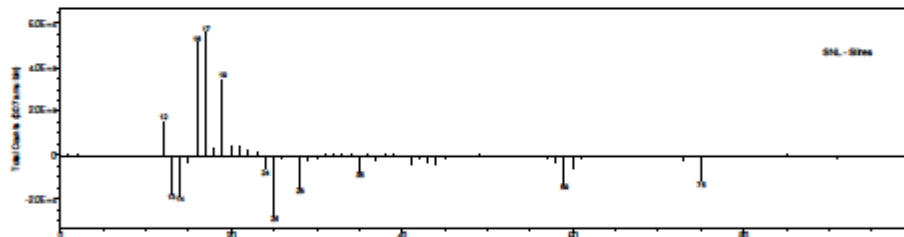


Bei Masse 59 zeigt die Silres-Probe ein deutlich intensiveres CH_3SiO Signal.



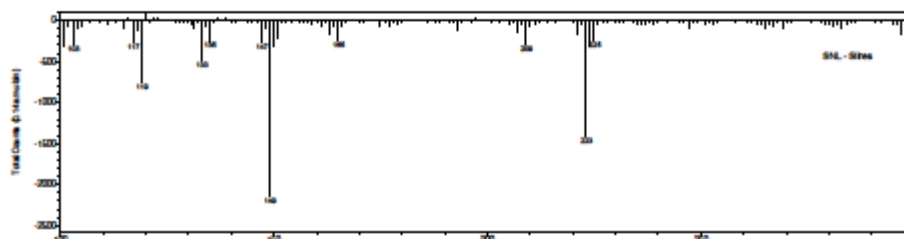
Die Silikon-Peaks bei Masse 149 und 223 sind auf Probe Silres deutlich intensiver.

Differenz-Spektren:



Die SNL-Probe fällt durch einen höheren C und F Anteil auf – könnte das eine CF-Verunreinigung sein?

Die Silres-Probe zeigt neben den intensiveren Silikon-Peaks auch ein höheres Chlor-Signal (bei Masse 35 und 37).



Auf den hier nicht eingefügten Seiten 10-14 wird die TOF-SIMS Methode allgemein erläutert, ohne Bezug zu den hier untersuchten Proben.

Analysenbericht

Datum: 01.07.2016

Auftraggeber: HFT Stuttgart & Fachlabor Dr. Eberhard Wendler
DBU-Projekt Alhydrophobierungen,
Fr. Dr. Gabriele Grassegger-Schön

Proben: 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)

Aufgabe: Welche Fragmente des Silikons werden nachgewiesen? Wie
unterscheiden sich die beiden Sandsteinoberflächen?

Methode: TOF-SIMS

Anlage: PHI TRIFT II, Ga-LMIG (15keV)

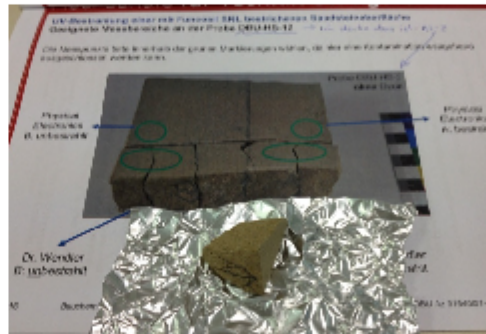
Operator: Stefan Reichlmaier

Beschreibung: Die Sandsteinproben wurden mit einer Kneifzange so zerkleinert,
dass je ein kleines Bruchstück mit der zu analysierenden
Oberfläche in den TOF-SIMS Probenhalter eingebaut werden
konnte.

Probenbilder: Identifizierung der zu analysierenden Oberflächen:

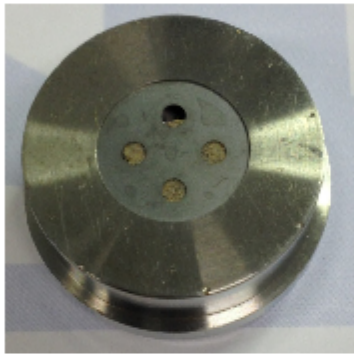


DBU-HS-12A

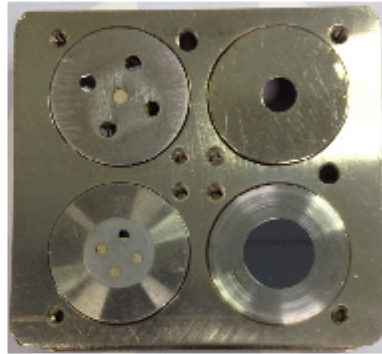


DBU-HS-2A

Zerkleinerung der Proben und Einbau in TOF-SIMS Probenhalter:



BDU-HS-2A unter Maske



Oben links: HS-12A Unten rechts: HS2A

Es wurden je fünf Spektren in positiver und zwei in negativer Polarität jeweils in einem Bereich von $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ gemessen und die Gallium Primärionenenergie war 15keV . Die Messzeit pro Spektrum war 2 Minuten.



Zusammenfassung

Peak-Auswertung:

Es wurden die gemessenen Peak-Integrale aus den fünf Einzelmessungen je Probe gemittelt und dann durch den Mittelwert der „Total Counts“ im Spektrum zwischen Masse 0-500 geteilt. Für bessere Lesbarkeit wurden die Werte mit Faktor 1000 multipliziert. Die relative Streuung wurde aus der Stichprobenstandardabweichung der Werte geteilt durch den jeweiligen Mittelwert berechnet.

Normiert auf Total Counts					
m/z	Probe:	HS-12A		HS-2A	
		Mittelw.	rel. Streuung	Mittelw.	rel. Streuung
7	#Li	3.21	0.77	1.80	0.42
23	#Na	14.89	0.59	16.80	0.32
24	#Mg	21.37	0.70	30.30	0.44
27	#Al	102.26	0.75	145.45	0.38
28	#Si	290.06	0.65	144.82	0.42
39	#K	34.91	0.59	61.03	0.32
40	#Ca	40.29	0.80	40.57	0.35
48	#Ti	31.55	0.66	4.08	0.33
56	#Fe	19.00	0.64	25.68	0.39
63	#Cu	4.29	0.53	12.85	0.35
57	#c4+h9	4.23	0.67	27.05	0.49
43	#c+h3+si	42.97	0.69	34.57	0.41
73	#c3+h9+si	3.60	0.69	4.03	0.25
147	#147	0.21	0.72	0.52	0.26
207	#207	0.20	0.81	0.31	0.26
281	#281	0.04	0.77	0.11	0.22
0-500	#Total	1000.00	0.66	1000.00	0.36

Aus der Tabelle ist erkennbar, dass die länger bestrahlte Probe ein höheres Si-Signal und auch SiCH₃ Signal zeigt, welche kleine Bruchstücke des Silikon sein könnten. Bei den größeren Bruchstücken (Masse 147, 207 und 281 ist eine umgekehrte Tendenz erkennbar. Insbesondere Ti, aber auch Li und Si werden auf der länger bestrahlten Oberfläche intensiver als auf der kürzer bestrahlten Oberfläche detektiert. Mg, Al, K und Cu werden auf der kürzer bestrahlten Probe intensiver detektiert. Die Na, Ca und Fe Signale sind auf beiden Proben ähnlich. Das C₄H₉ Signal, welches von der Octyl-Kette stammen könnte, wird auf der weniger bestrahlten Probe deutlich intensiver detektiert. Da die Messwerte eine große Streuung aufweisen sind Rückschlüsse auf Unterschiede zwischen den Proben als unsicher zu bezeichnen.

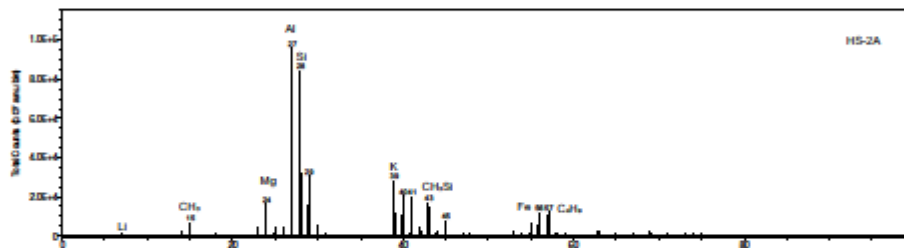
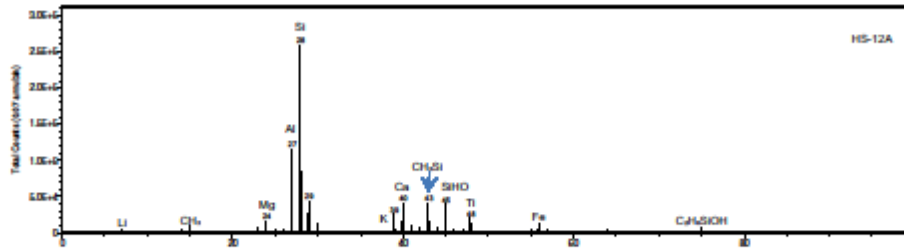
Aus den Spektren in negativer Polarität konnten keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden.

Um die Wirkung der UV-Bestrahlung auf die hydrophobierende Substanz zu untersuchen, wäre es besser vernetzte Filme auf einer Aluminiumfolie oder einem Stück Silizium-Wafer herzustellen und diese zu bestrahlen. Auf diesen Substraten wäre eine bessere Datenqualität zu erwarten.

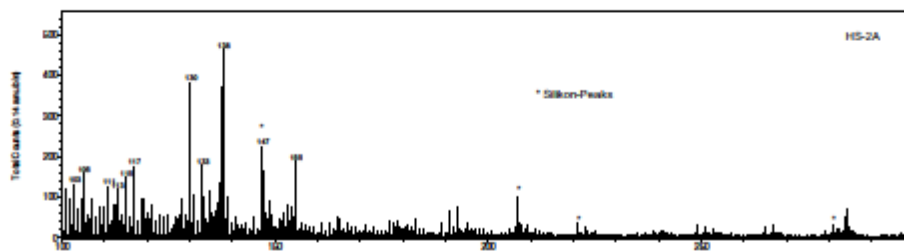
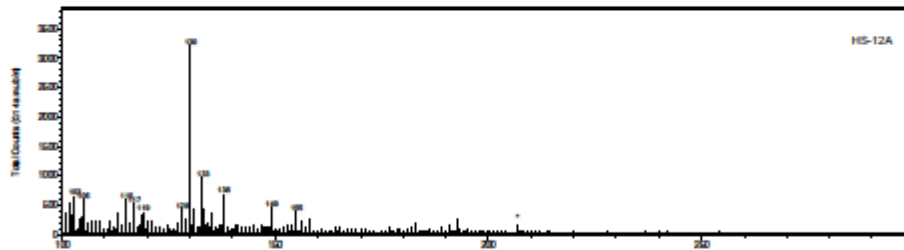


Detallierte Messergebnisse

Positive TOF-SIMS Spektren:



Auf Probe HS-12A dominiert das Si-Signal, auf Probe HS-2A das Al-Signal. Auf Probe HS-12A wird Ti deutlich detektiert, auf Probe HS-2A nicht. Auf Probe HS-2A sind kleine (CH₃, C₃H₅ und C₄H₉) Kohlenwasserstoff-Fragmente intensiver.



Hier sind die Silikon-Fragmente (bei 147, 207, 221 und 281) auf Probe HS-2A intensiver.

Auf den hier nicht eingefügten Seiten 5-9 wird die TOF-SIMS Methode allgemein erläutert, ohne Bezug zu den hier untersuchten Proben.

Physical Electronics GmbH



Analysenbericht

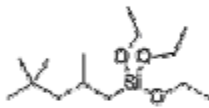
Datum: 31.07.2015
Auftraggeber: Fachlabor Dr. Eberhard Wendler
Proben: Referenz (SNL) des Silikons.
Aufgabe: Welche Fragmente des Silikons können identifiziert werden?
Methode: TOF-SIMS
Anlage: PHI TRIFT II, Ga-LMIG (15keV)
Beschreibung: Ein kleiner Tropfen der Flüssigkeit (SNL) wurde auf ein sauberes Stück Aluminiumfolie aufgebracht.

Es handelt sich um ein Gemisch aus:

Kohlenwasserstoffe, C9-C11, n-Alkane, Isoalkane, Cyclene (EG-Nummer: 919-857-5): 80-100%

Kohlenwasserstoffe, C9-C11, n-Alkane, iso-Alkane, cyclische Verbindungen, < 2 % Aromaten

Alkylalkoxysilan (CAS: 35435-21-3): 5-10%



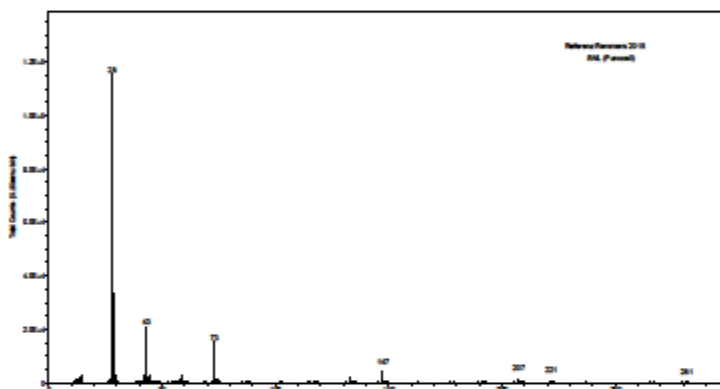
$C_{14}H_{32}SiO_3$ MW=276.49 ($m_{\text{exakt}}=276,2119$)



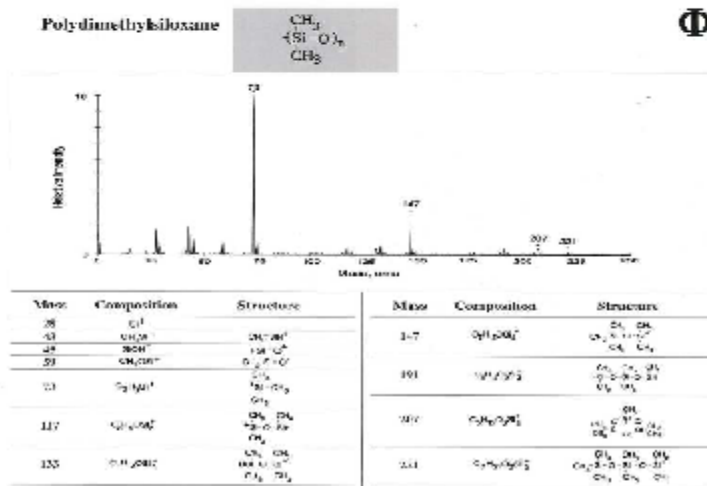
Zusammenfassung

Die Spektren wurden mit 15keV Ga Primärionen gemessen. Die Messzeit pro Spektrum war 3 Minuten und der Messfleck war 50 x 50 µm.

Es ergaben sich einige neue Zuordnungen von Fragmenten (z.B. bei Masse 147 C₆H₁₅O₂Si). Andere Peaks lassen sich nicht gut der Molekülstruktur zuordnen (z.B. Masse 73 C₃H₉Si). Das spricht für Veränderungen des Silikons bereits in der Lösung (hoher Kohlenwasserstoff-Anteil) in dem es gelöst ist. Es könnte auch bereits eine Alterung der Referenz eingetreten sein. Das Spektrum des SNL ähnelt dem des PDMS sehr. Veränderungen des Silikons durch Alterung würden sich wahrscheinlich im Spektrum zeigen. Es wäre sinnvoll zunächst künstliche Alterung an der Silikon-Referenz zu untersuchen.



Zum Vergleich:

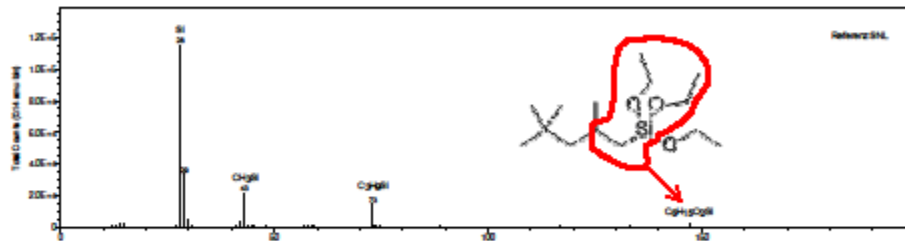


Quelle: Perkin Elmer „Static SIMS Handbook of Polymer Analysis, 1991“



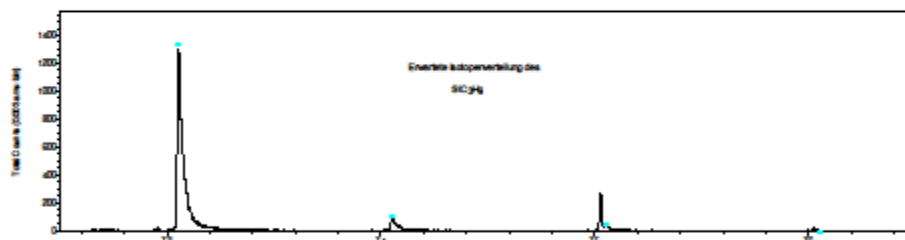
Detaillierte Messergebnisse

Positives TOF-SIMS Spektrum:



Die Identifizierung bei Masse 28 und 43 ist eindeutig.

Bei Masse 73 ist das Fragment-Ion aus der Struktur nicht zu erwarten, aber die genaue Messung der Masse lässt nur das Fragment C_3H_5Si zu. Die gemessene Masse bei 73,0525 passt am besten zur Masse dieses Fragmentes (73,04731). Auch die nächst nähere Zuordnung C_4H_9O kann nicht direkt aus der Struktur des Moleküls hergeleitet werden. Es muss wohl zu Veränderungen durch die Gegenwart der Kohlenwasserstoffe im Gemisch gekommen sein.



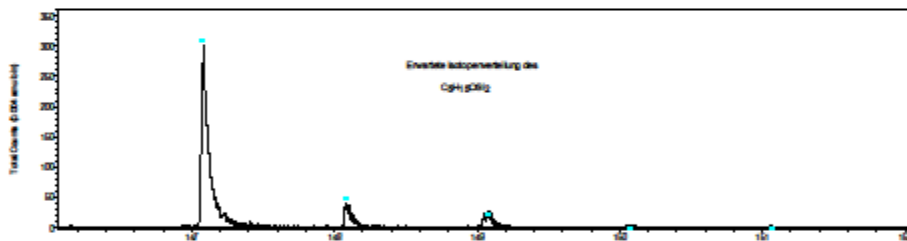
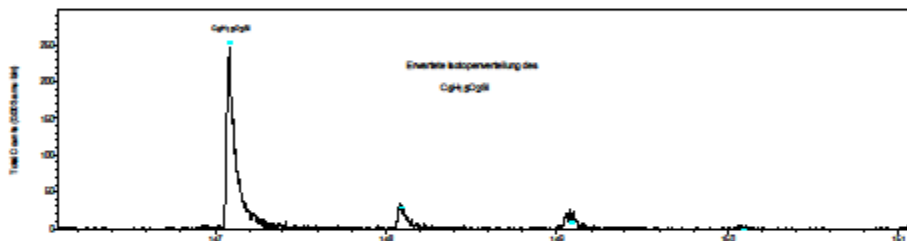
Die türkisblauen Balken zeigen die erwartete Isotopenverteilung des SiC_3H_5 – das passt hervorragend!

Der Permutationsrechner ist so eingestellt, dass maximal zwei Si und 6 O zu den C und H Bestandteilen kombiniert werden.



Peak	Retention Time	Abundance	Mass
1	10.120	100	147.079
2	10.120	10	147.079
3	10.120	5	147.079
4	10.120	2	147.079
5	10.120	1	147.079
6	10.120	1	147.079
7	10.120	1	147.079
8	10.120	1	147.079
9	10.120	1	147.079
10	10.120	1	147.079
11	10.120	1	147.079
12	10.120	1	147.079
13	10.120	1	147.079
14	10.120	1	147.079
15	10.120	1	147.079
16	10.120	1	147.079
17	10.120	1	147.079
18	10.120	1	147.079
19	10.120	1	147.079
20	10.120	1	147.079
21	10.120	1	147.079
22	10.120	1	147.079
23	10.120	1	147.079
24	10.120	1	147.079
25	10.120	1	147.079
26	10.120	1	147.079
27	10.120	1	147.079
28	10.120	1	147.079
29	10.120	1	147.079
30	10.120	1	147.079
31	10.120	1	147.079
32	10.120	1	147.079
33	10.120	1	147.079
34	10.120	1	147.079
35	10.120	1	147.079
36	10.120	1	147.079
37	10.120	1	147.079
38	10.120	1	147.079
39	10.120	1	147.079
40	10.120	1	147.079
41	10.120	1	147.079
42	10.120	1	147.079
43	10.120	1	147.079
44	10.120	1	147.079
45	10.120	1	147.079
46	10.120	1	147.079
47	10.120	1	147.079
48	10.120	1	147.079
49	10.120	1	147.079
50	10.120	1	147.079

Bei Masse 147 ergibt sich ein interessante Abweichung von der für diesen Peak „üblichen“ Zuordnung: $C_5H_{15}OSi_2$ weicht mit 11.85 mmu mehr von der gemessenen Masse (147,0779) ab, als die Zuordnung zu $C_6H_{15}O_2Si$ (-6,12mmu). Auch passt diese Zuordnung besser zur Struktur des SNL.

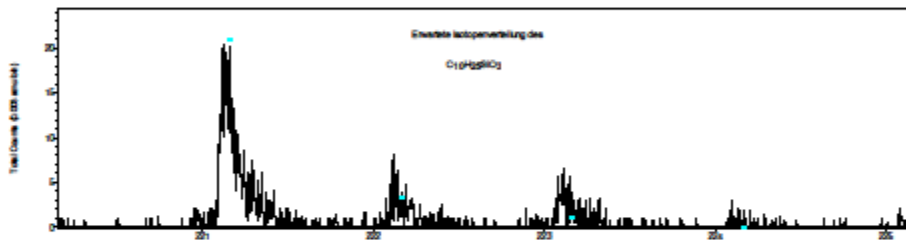


Die erwarteten Isotopenverteilungen unterscheiden sich nur wenig, aber die des $C_6H_{15}O_2Si$ passt etwas besser.



Name	m/z	Abundance	Element
...
...	221
...

Zuordnung des Peaks bei Masse 221.

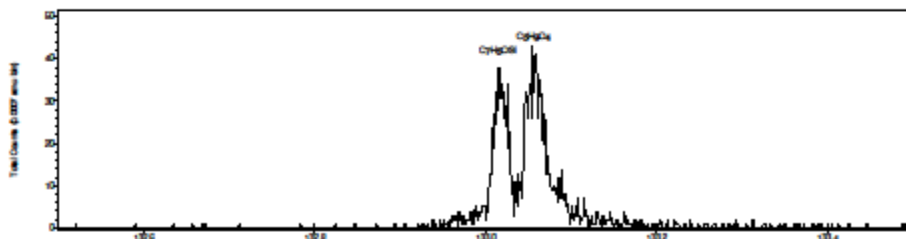


Isotopenverteilung bei Masse 221.

Name	m/z	Abundance	Element
...
...	281
...

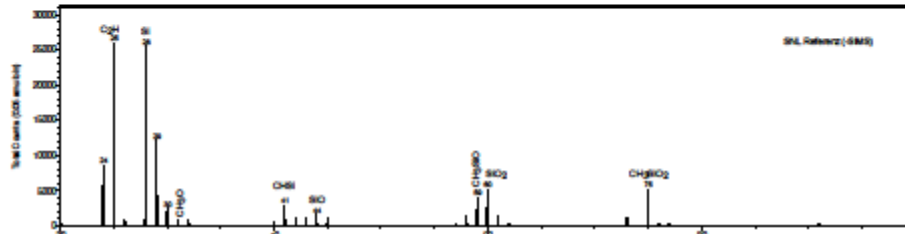
Im höheren Massenbereich wird die Zuordnung immer schwieriger. Der Peak bei Masse 281 ist bereits jenseits der Molekülmasse des SNL (m=276).

Der Peak bei Masse 133 ist ein Duplett:

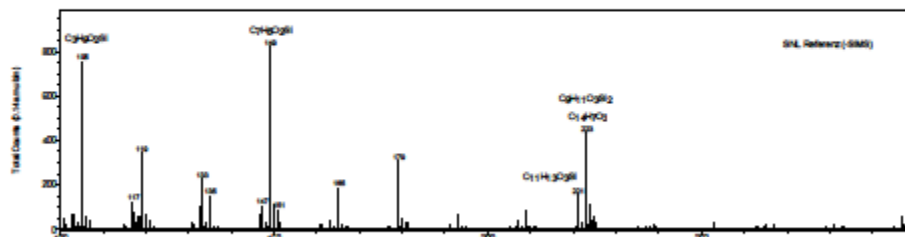




Negatives TOF-SIMS Spektrum:



Im Massenbereich zwischen 20 und 100 sind die Peak-Zuordnungen noch ziemlich eindeutig.



Im Massenbereich 100-300 werden die Zuordnungen wieder schwieriger.



Diese Zuordnung des Peaks bei Masse 223 war nach zusätzlicher Kalibrierung mit dem Peak bei Masse 149 ($C_7H_5O_2Si$).

Auf den hier nicht eingefügten Seiten 8-12 wird die TOF-SIMS Methode allgemein erläutert, ohne Bezug zu den hier untersuchten Proben.

8.7.2016

DBU-Projekt: : „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“

Raman- und Röntgenfluoreszenzuntersuchungen von Hydrophobierungsmitteln

Norbert Hommrichhausen
Hochschule für Technik Stuttgart, Bauchemielabor

Zusammenfassung

Ziel war es Alhydrophobierungen auf Naturstein mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zu identifizieren. Zudem sollte mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur weiteren Charakterisierung die Elementzusammensetzung von Hydrophobierungsmitteln bestimmt werden.

Pure Hydrophobierungsmittel liefern im flüssigen, wie auch im verfestigten Zustand, eindeutige Ramanspektren. Auf neu- und alhydrophobierten Naturstein war keine Identifikation möglich. Zum einen trat bei der Bestrahlung der Steinoberflächen, unabhängig von einer Hydrophobierung, durchgängig eine relativ starke Fluoreszenz auf, die mögliche Banden der hydrophoben Schicht überdeckte, zum anderen ist die Schichtdicke moderner Hydrophobierungen so gering, dass die Probenmenge im analysierten Bereich u.U. unter der Nachweisgrenze lag.

Mit der RFA konnte in Remmers Funcosil SNL neben Silizium eindeutig ein Massenanteil von ca. 0,04 % Titan nachgewiesen werden, das wohl als Katalysator dient. In Wacker SILRES BS 1701 ließ sich wie erwartet ausschließlich Silizium als Bestandteil des angegebenen Wirkstoffes (Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan) identifizieren.

Methodenbeschreibung

Untersucht wurden die Hydrophobierungsmittel Funcosil SNL der Fa. Remmers (Löningen), hergestellt am 12.11.2014 (Ch.-Nr.: 14656364), und Wacker SILRES BS 1701 (Ch.-Nr. KH12869) der Fa. Wacker (München). Die Mittel wurden im flüssigen und verfestigten Zustand untersucht. Zur Verfestigung wurden in einer Petrischale 10 ml des jeweiligen Hydrophobierungsmittels mit ca. 40 µl destillierten Wassers mit einem Glasstab vermischt. Die Untersuchungen an den verfestigten Mitteln erfolgten ca. vier Monate später. Für die Messungen an den Geräten waren keine weiteren Probenpräparationen nötig.

Die Ramanmessungen wurden zum einen mit einem stationären konfokalen Ramanmikroskop (alpha300 R; Fa. WITec GmbH, Ulm) und zum anderen mit einem mobilen Ramanspektrometer (Mira M-1; Fa. Metrohm AG; Herisau, Schweiz) durchgeführt. Als Laserquelle des WITec-Gerätes dient ein Nd:YAG Laser (532 nm, P_{max} = 3 mW). Das Laserlicht wird mit einem 20fachen Objektiv (E Plan, NA = 0.40, 3.8 mm Arbeitsabstand, Fa. Nikon, Tokio, Japan) auf der zu analysierenden Oberfläche fokussiert. Das rückgestreute Licht tritt über dasselbe Objektiv in das Mikroskop ein und wird im konfokalen Aufbau über ein Glasfaserkabel mit einem Kerndurchmesser von 50 µm, das zugleich als Lochblende dient, zum Spektrometer geleitet. Zur Filterung des elastisch gestreuten Lichts (Rayleigh-Streuung) kommt ein Kantenfilter zum Einsatz. Die Auflösung des Spektrometers (1024 x 127 pixel, gekühlt auf -57°C) beträgt ca. 3,5 cm⁻¹ bei dem hier gewählten 600 mm⁻¹ Gitter. Das Spektrum umfasst den Bereich von ca. -150 bis ca. 3700 Wellenzahlen. Die Messzeit betrug 10 x 10 Sekunden.

Das mobile Metrohm-Spektrometer Mira M-1 arbeitet mit einem 785 nm Laser (P_{max} = 75 mW). Das Gerät wird werkseitig voreingestellt im ORS-Verfahren (Orbital-Raster-Scan)

betrieben, bei der der Laserpunkt (ca. 0,2 mm Durchmesser) kontinuierlich während der Messdauer über die Oberfläche geführt und das Ergebnis gemittelt wird. Die Sammeloptik weist eine numerische Apertur von 0.50 und einen Arbeitsabstand von 1 mm auf. Die spektrale Auflösung liegt bei ca. 12 bis 14 Wellenzahlen (FWHM). Das Spektrum umfasst einen Bereich von 400 bis 2300 Wellenzahlen. Die Messzeit wird durch die Steuerelektronik des Gerätes automatisch festgelegt und liegt zwischen 10 ms und meist bei weniger als 2 min.

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) kam die mobile NitonTM XL3t GOLDD+ mit Silberanode der Fa. Thermo Fisher Scientific zum Einsatz. Die Messzeit betrug bei allen Proben 120 sec im firmenseitig definierten „Mining“-Modus. Unter „Bal“ („Balance“) werden in der Elementauflistung alle Elemente zusammengefasst, die aufgrund ihrer niedrigen Ordnungszahl (< 12) nicht mit dem Gerät analysiert werden können, dazu zählen z.B. Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff.

Mit beiden Methoden wurde jede Probe an mindestens drei unterschiedlichen Stellen gemessen, um Variationen innerhalb der Probe festzustellen.

Zusätzlich wurden zwei althydrophobierte Proben aus dem Labor Dr. Wendler analysiert. Es handelt sich dabei um zwei Handstücke aus Regensburger Grünsandstein, die vor etwa 12 Jahren hydrophobiert worden sind. Die eine Probe wurde unter dokumentierten Verhältnissen freilandexponiert und die andere unter konstanten Klimabedingungen und im Dunkeln aufbewahrt (Anhang Abschlussbericht Dr. Wendler).

Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt eine Gegenüberstellung der beiden Spektren der Hydrophobierungsmittel Funcosil SNL und SILRES BS 1701 im flüssigen Zustand. Während einzelne Banden (z.B. bei ca. 1450 und 2928 cm^{-1}) annähernd gleich liegen, zeigen andere Banden entweder signifikante Shifts (z.B. 2872 vs. 2885 cm^{-1}) oder scheinen nicht aufzutreten (z.B. zwischen 600 und 800 cm^{-1}).

Auch im festen Zustand zeigen die beiden Mittel eindeutige Ramanspektren. Die Bandenlagen von SILRES BS 1701 bleiben weitgehend gleich, bis auf die Bande bei 2929 cm^{-1} , die sich zu 2912 cm^{-1} verschiebt, wohingegen sich das Spektrum von Funcosil SNL insgesamt deutlich verändert.

Dieselben Messungen wurden auch mit dem mobilen Ramanspektrometer Mira M-1 (Fa. Metrohm) durchgeführt, das mit einem 785 nm Laser arbeitet. Das Gerät ist dahingehend eingeschränkt, dass es nur einen Spektralbereich von 400 bis 2300 cm^{-1} umfasst, der aber für die Identifizierung der Hydrophobierungsmittel ausreicht (Abb. 3).

Ramanspektren an alt- und neuhydrophobierten Steinproben zeigten eine starke Fluoreszenz, die mögliche Ramanbanden von Hydrophobierungsmitteln überdeckte. Die Fluoreszenz trat bei den hier untersuchten Sandsteinen unabhängig von der Hydrophobierung und der eingesetzten Wellenlänge der Laser (532 und 785 nm) auf.

Auch mit der Röntgenfluoreszenzanalyse konnten Alt- oder Neuhydrophobierungen auf Sandsteinoberflächen nicht identifiziert werden. Die Elementzusammensetzungen variierten innerhalb der behandelten und unbehandelten Bereiche so stark, dass keine systematischen Unterschiede zwischen hydrophobierten und nicht hydrophobierten Bereichen feststellbar waren.

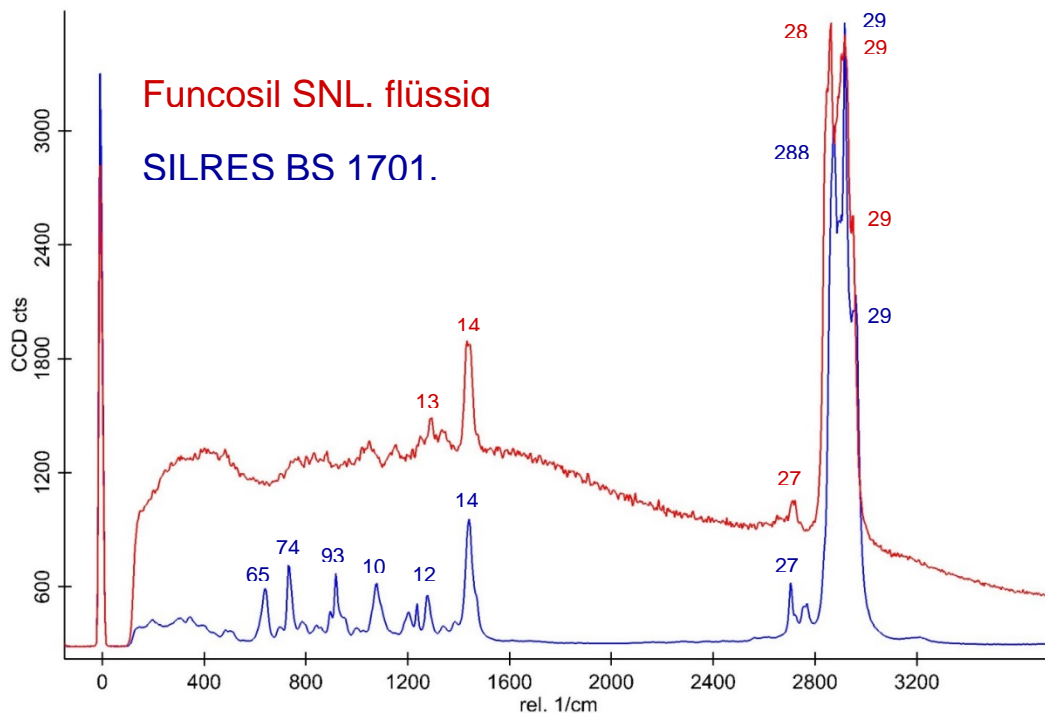


Abb. 1 Ramanspektren von flüssigem Funcosil SNL (rot) und SILRES BS 1701 (blau). Die beiden Hydrophobierungsmittel lassen sich anhand ihrer Spektren charakterisieren.

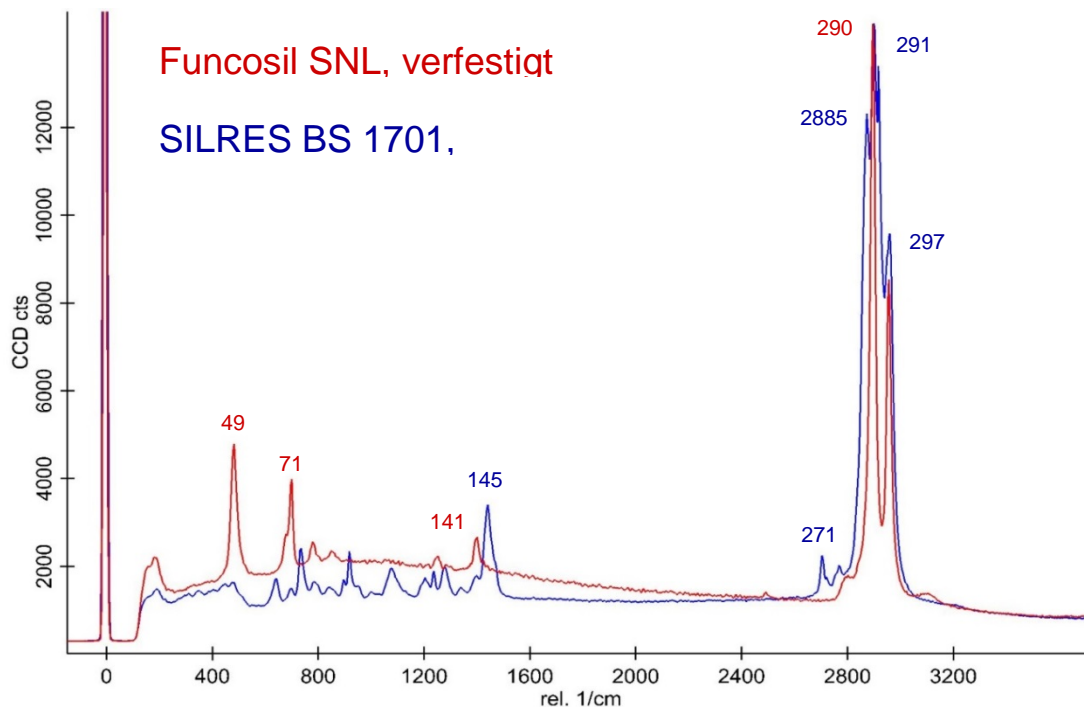


Abb. 2 Ramanspektren von verfestigtem Funcosil SNL (rot) und SILRES BS 1701 (blau). Die beiden Hydrophobierungsmittel lassen sich auch im verfestigten Zustand anhand ihrer Spektren charakterisieren.

Die Elementzusammensetzung der reinen, flüssigen Hydrophobierungsmittel weist bei Funcosil SNL einen Massenanteil von ca. 2,3 % Silizium und ca. 0,04 % Titan auf. SILRES BS 1701 enthält hingegen kein Titan, und einen Massenanteil von ca. 9 % Silizium. Die Prozentangaben sind allerdings nur als ungefähre Größenordnung zu verstehen, da die hier nicht veränderbare Matrixkorrektur für Gesteinsproben optimiert ist, und nicht für flüssige, organische Verbindungen, wie in diesem Fall. Weitere Elemente konnten nicht identifiziert werden. Elemente mit einer Ordnungszahl < 12, wie z.B. Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff, können mit dieser Methode grundsätzlich nicht bestimmt werden.

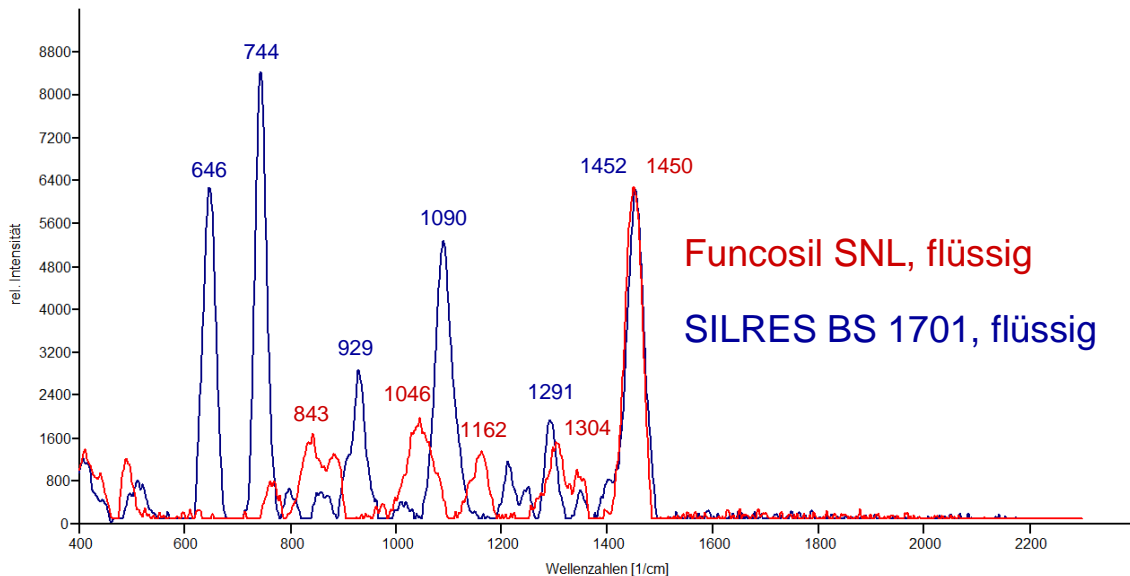


Abb. 3 Ramanspektren von flüssigem Funcosil SNL (rot) und SILRES BS 1701 (blau), aufgenommen mit dem mobilen Ramanspektrometer Mira M-1 (Fa. Metrohm). Obwohl hier der gemessene Spektralbereich auf 400 bis 2300 cm^{-1} beschränkt ist, sind beide Spektren charakterisierbar.

Diskussion

Die Ursache für die häufig und stark auftretende Fluoreszenz auf den Steinproben konnte bisher nicht sicher geklärt werden. Hydrophobierungen mit Hilfe der Ramanspektroskopie auf Steinoberflächen nachzuweisen erweist sich auch deshalb als schwierig, da diese auf den Mineralkörner als Haut wahrscheinlich im einstelligen Nanometerbereich aufliegen, und damit die Menge für eine Detektion relativ gering ist. Bei Althydrophobierungen kommt hinzu, dass diese an der Oberfläche bereits nach einigen Jahren durch Witterungseinflüsse und mikrobiologischen Bewuchs abgebaut oder überdeckt werden, und eine Hydrophobierung nur noch in tieferen Bereichen vorliegt, die mit dieser Methode nicht erreicht werden kann, ohne das Proben im Querschnitt entnommen werden.

Der Nachweis undokumentierter Rezeptänderungen durch die Hersteller erscheint aufgrund der Detailliertheit der Ramanspektren 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.

Die geringen Titangehalte, die mit der RFA nachgewiesen werden konnten, lassen sich vermutlich mit titanorganischen Verbindungen erklären, die Funcosil SNL als Katalysatoren zugegeben werden.

16.09.2016

DBU-Projekt: „Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis“

Ute Dettmann

Untersuchungen im Bauchemielabor der HFT Stuttgart an Proben verschiedener Referenzobjekte

Von den gefundenen und für unser Forschungsprojekt in Frage kommenden Referenzobjekten mit Alhydrophobierungen erfolgte im Bauchemielabor der HFT die Charakterisierung der Gesteinssubstrate und der Vorschäden/Verschmutzungen.

Es handelte sich um folgende Objekte:
Evangelische Stadtkirche Neuenstein
Evangelische Michaelskirche Waiblingen
St. Anna Kirche Bernhardsweiler
Basilika Weingarten

Das in den 80er Jahren vorrangig verwendete Hydrophobierungsmittel Funcosil SNL der Firma Remmers wurde im Bauchemielabor der HFT Stuttgart mittels mobilem Röntgenfluoreszenzanalysator Niton XL3t der Firma Analyticon als chemische Analyse auf die Zusammensetzung untersucht.

Dazu wurde es in einer Petrischale auf feuchtem Glaspuder ausgehärtet und anschließend analysiert. Das Ergebnis ist im **Teil 1** dokumentiert.

An der evangelischen Stadtkirche Neuenstein wurde im Jahr 1982 die Sandsteinoberfläche der Aussenfassade mit KEIM-Lotexan imprägniert. (Dokumentiert im Archiv des Pfarramtes Neuenstein, Dokument per E-Mail vom 22.01.2015 durch Architektin Birgit Theobold, Kupferzell.) Für unsere Untersuchungen wurden uns ausgebaute Balustradenteile zur Verfügung gestellt. Zur Gesteinsanalyse wurden ausgewählte Proben nach der Präparation einer Röntgenbeugungsmessung mit dem Gerät PANalytical X'Pert unterzogen. Die Probenbeschreibung und die Ergebnisse der Analysen sind im **Teil 2** dokumentiert.

An der Evangelischen Michaelskirche in Waiblingen ist laut Auskunft von Herrn Dipl.-Ing. Stefan Schädel vom Architekturbüro Strebewerk, Stuttgart der komplette Turm hydrophobiert. Es wird vermutet, dass auch weitere Teile der Aussenfassade eine Hydrophobierung aufweisen. Die Hydrophobierung wurde in den Jahren 1995/96 mit Funcosil SNL ausgeführt.

An der Aussenfassade der Michaelskirche wurden Untersuchungen der Wasseraufnahme mittels Karstenschen Prüfröhrchen durchgeführt.

Mit dem Karsten'schen Prüfrohr werden Wasseraufnahme und Saugverhalten eines Untergrundes geprüft. Hierzu wird das Prüfrohr am Untergrund mit einem Kitt fixiert und mit einer definierten Menge Wasser gefüllt. Anschließend wird die Wasseraufnahme des Untergrundes in zeitlicher Abhängigkeit gemessen. Die Oberflächen der Aussenfassade wurden vor der Messung mit einer Bürste gereinigt. Die Prüfung wurde an mehreren Stellen im zugänglichen Sockelbereich der Nord-, Süd- und Westseite des Turmes der Michaelskirche in Waiblingen durchgeführt. Die Ergebnisse mit Fotodoku der Messstellen sind im **Teil 3** dargestellt.

Ein weiteres Objekt für unser Forschungsprojekt war die St. Anna Kirche in Bernhardsweiler.

Im Zuge von Restaurierungsarbeiten im Jahr 1995 wurde die Aussenfassade der St. Anna Kirche Bernhardsweiler hydrophobiert. (Dokumente per E-Mail vom 12.05.2015 durch den die Ausführung der Arbeiten überwachenden Architekten Dipl.-Ing. Klaus Burk, Crailsheim.)

Am 03.06.2015 wurden durch Herrn Restaurator Albert Kieferle, AeDis AG, Untersuchungen zum Vorhandensein und den Zustand der Hydrophobierung durchgeführt und in einem Untersuchungsbericht dargelegt.

Auszug aus dem Untersuchungsbericht der Firma AeDis vom 08.06.2015:

„Bei der Untersuchung waren nur die unteren ca. 2 bis 2,5 m des aufgehenden Mauerwerks zugänglich, da die Untersuchungen vom Boden aus durchgeführt werden mussten.

Eine erste Durchsicht mit Benetzung mit Wasser und Ethanol zeigte eine schwache, wahrscheinlich stark abgebaute Hydrophobierung im Mauerwerksbereich über dem Sockel. Der Sockel selbst wies überwiegend noch eine intakte Hydrophobierung auf. Die Messungen mit dem Karstensen Prüfröhrchen, die parallel mit Wasser und mit Ethanol durchgeführt wurden ergaben dasselbe Bild.

Die Schilfsandsteinabdeckung am Turm wurde jedoch völlig abgedichtet vorgefunden.

Die Kirche weist eine breite Palette von unterschiedlichen Hydrophobierungszuständen auf.“

Während der Untersuchungen wurden von drei verschiedenen Stellen der Aussenfassade der St. Anna Kirche Bernhardsweiler Oberflächenproben entnommen, die im Bauchemielabor der HFT Stuttgart auf ihre Zusammensetzung analysiert wurden. Die Ergebnisse mit Probenbeschreibung der Entnahmestellen sind im **Teil 4** dargestellt.

Von der Basilika in Weingarten wurde uns über das Architekturbüro Strebewerk eine Palette mit Ausbaugesteinen (Foto im Anhang 5) für unser Forschungsprojekt zur Verfügung gestellt. Das Objekt wurde 1987 mit dem Remmers-Produkt Funcosil H hydrophobiert (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.

Anschließend wurden an den Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten in verschiedenen geschädigten bzw. augenscheinlich intakten Bereichen Bohrwiderstandsmessungen 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.

Im **Teil 5** sind die Beschreibung der Probenbeschaffenheit und die Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen dokumentiert.

An den Oberflächen der Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten wurden außerdem Haftzugmessungen mit dem Haftzugmessgerät der Firma Herion durchgeführt.

Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an die Norm DIN 18 555 Teil 6, (gültig für die Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln).

Bei Haftzugmessungen wird die Zuglast der Oberflächen der Steinplatten gemessen.

Je nach Zustand der Oberflächen an den einzelnen Prüfstellen ergeben sich auch Unterschiede in den Werten der Haftzugfestigkeit. Je höher die Werte, desto fester die Oberfläche des Materials. Alle Messergebnisse mit den berechneten Werten der Haftzugfestigkeit sind in **Teil 6** dargestellt.

Teil 1: Ergebnisse der RFA-Messungen am Hydrophobierungsmittel Fungosil SNL von Remmers

Certificate of Verification

XL3t-85238

Mode Mining
Time 2015-05-04 11:43
Duration 120.00
Units %
Probe Fungosil SNL feuchtem Glaspud
Projekt DBU



	%	±	Error
Bal	78.455	±	0.121
Pb	0.006	±	0.001
Zn	0.001	±	0.001
Cu	0.000	±	0.001
Fe	0.056	±	0.006
Mn	0.000	±	0.005
Ti	0.048	±	0.004
Ca	2.739	±	0.047
K	0.386	±	0.017
Al	0.103	±	0.057
Si	18.066	±	0.147
Cl	0.033	±	0.004
S	0.017	±	0.003
Mg	0.000	±	0.449

Teil 2: Röntgenographische Phasenbestimmungen an Proben der Evangelische Stadtkirche Neuenstein

Tab. 1: Probenplan der Balustradenteile vom Objekt Kirche Neuenstein.

Probenbezeichnung	Beschreibung
N1a-Althydrophobierung Neuenstein-„geschützter“ Bereich Steingröße: L93xB16x16cm	Probe von der Oberfläche „geschützter“ Bereich, unter Vorsprung grau,(mit hell schwarze Kruste bis ca. 5-6cm an der Oberfläche)
N1a-10mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1a-20mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1b Althydrophobierung Neuenstein-Algen, Moosschicht Steingröße: L93xB16x16cm	Probe von der Oberfläche mit durchgehend grüne dicker Algen-Moosschicht, und Risse an der Oberfläche im unteren Bereich
N1b-10mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1b-20mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1c- Oberfläche Althydrophobierung Neuenstein-Schale Steingröße: L93xB16x16cm	Probe von der Oberfläche, abgeplatzte Schale grau
N1c-10mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1c-20mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1d- Oberfläche Althydrophobierung Neuenstein-„geschützter“ Bereich Steingröße: L93xB16x16cm	Probe von der Oberfläche schwarze Kruste durchgehend über die ganze Oberfläche bis 16cm.
N1d-10mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins
N1d-20mm tief	Probe aus unberührtem Tiefenbereich des Sandsteins

Untersuchung der Phasenzusammensetzung

Die ausgewählten Proben von den Balustradenteilen der Evangelischen Kirche Neuenstein wurden nach der Präparation einer Röntgenbeugungsmessung mit dem Gerät PANalytical X'Pert unter folgenden Bedingungen unterzogen:

Messbedingungen der Röntgenbeugungsmessung:

Startposition [°2Th.]: 5.0084

Endposition [°2Th.]: 69.9994

Schrittweite [°2Th.]: 0.0170

Schrittzeit [s]: 15.2400

Anodenmaterial: Cu, K-Alpha1 [Å] 1.5406

Messzeit: 10 min

Die Ergebnisse der Messungen, d.h. die gebildeten kristallinen Ausblühungen und Mineralphasen der Proben der einzelnen Objekte sowie ihre Bewertungen sind in den nachfolgenden **Tabellen 2 bis 13** und den entsprechenden Röntgendiagrammen dargestellt.

Tab. 2: Mineralphasen der Probe N1a-Oberfläche, bei der Probe handelt es sich um die Oberflächenprobe des Balustradenteils 1, Fläche a.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-070-3755	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Sandsteins
01-070-3752	Albite	Na _{0.98} Ca _{0.02} Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈	Feldspat, Bestandteil des Gesteins
01-089-0951	Magnetite	Fe ₃ O ₄	Aufoxidation von Zementen, Tonmineralen im Gestein
00-001-0705	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-075-1190	Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-029-0989	Merlinoite	K ₅ Ca ₂ Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄ x 24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins
00-004-0551	Rutile	TiO ₂	

Tab. 3: Mineralphasen der Probe N1a-10mm, bei der Probe handelt es sich um die Probe entnommen aus 10 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche a.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-086-1560	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-009-0466	Albite, ordered	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-071-0957	Orthoclase	K ₄ Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂	Feldspat, Teil des Sandes
00-029-0989	Merlinoite	K ₅ Ca ₂ Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄ x 24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
00-004-0551	Rutile	TiO ₂	

Tab. 4: Mineralphasen der Probe N1a-20mm, bei der Probe handelt es sich um die Probe entnommen aus 20 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche a.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-086-1630	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
01-089-6423	Albite	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-089-0951	Magnetite	Fe ₃ O ₄	Aufoxidation von Zementen, Tonmineralen im Gestein
00-008-0048	Orthoclase	KAlFeSi ₂ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-073-0264	Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
01-085-0158	Cuprorivaite	CaCuSi ₄ O ₁₀	
00-004-0551	Rutile	TiO ₂	

Tab. 5: Mineralphasen der Probe N1b-Oberfläche-Algen, bei der Probe handelt es sich um die mit Algen bewachsene Oberflächenprobe des Balustradenteils 1, Fläche b.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-070-3755	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-020-0554	Albite, ordered	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-089-0951	Magnetite	Fe ₃ O ₄	Aufoxidation von Zementen, Tonmineralen im Gestein
00-022-1212	Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-029-0989	Merlinoite	K ₅ Ca ₂ Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄ x 24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins
00-007-0025	Muscovite-1\ITM\RG	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
01-076-0319	Rutile, syn	TiO ₂	
01-074-1433	Gypsum	CaSO ₄ x 2 H ₂ O	Salzausblühung, vergipste Oberfläche

Tab. 6: Mineralphasen der Probe N1b-10mm, bei der Probe handelt es sich um die Probe aus dem mit Algen bewachsenen Bereich, entnommen aus 10 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche b.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-085-0794	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-020-0554	Albite, ordered	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
00-004-0551	Rutile	TiO ₂	
01-075-1190	Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-021-0816	Gypsum	CaSO ₄ x 2 H ₂ O	Salzausblühung, Vergipsung
01-089-8577	Merlinoite (Na, K-enriched)	Na _{4,72} K _{7,28} Al ₁₂ Si ₂₀ O ₆₄ x 24,24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins

Tab. 7: Mineralphasen der Probe N1b-20mm, bei der Probe handelt es sich um die Probe aus dem mit Algen bewachsenen Bereich, entnommen aus 20 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche b.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-085-0865	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
01-084-0982	Albite low	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-022-0675	Microcline, intermediate	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-006-0263	Muscovite-2\ITM\RG#1	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
00-052-1044	Chlorite-serpentine	(Mg, Al) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	
00-034-0180	Rutile, syn	TiO ₂	

Tab. 8: Mineralphasen der Probe N1c-Oberfläche-Schale, bei der Probe handelt es sich um die Oberflächenprobe mit Schalenbildung des Balustradenteils 1, Fläche c.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-085-0794	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-041-1480	Albite, calcian, ordered	NaCaAl(Si, Al) ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-052-1044	Chlorite-serpentine	(Mg, Al) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	?
00-019-0932	Microcline, intermediate	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins

Tab. 9: Mineralphasen der Probe N1c-10mm, bei der Probe handelt es sich um die Probe aus dem Bereich mit Schalenbildung, entnommen aus 10 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche c.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-070-3755	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
01-089-6425	Albite (heat-treated)	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-008-0048	Orthoclase	KAlFeSi ₂ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-007-0025	Muscovite-1\ITMRG, syn	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
00-029-0989	Merlinoite	K ₅ Ca ₂ Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄ x 24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins

Tab. 10: Mineralphasen der Probe N1c-20mm, bei der Probe handelt es sich um die Probe aus dem Bereich mit Schalenbildung, entnommen aus 20 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche c.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-078-2315	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-041-1480	Albite, calcian, ordered	NaCaAl(Si, Al) ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-052-1044	Chlorite-serpentine	(Mg, Al) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	
00-008-0048	Orthoclase	KAlFeSi ₂ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
00-019-0932	Microcline, intermediate	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes

Tab. 11: Mineralphasen der Probe N1d-Oberfläche-schwarze Kruste, bei der Probe handelt es sich um die Oberflächenprobe einer schwarzen Kruste des Balustradenteils 1, Fläche d.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-085-0794	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
01-089-6423	Albite	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-083-0578	Calcite	CaCO ₃	Salz, versinterte Oberfläche
01-076-0824	Orthoclase	K _{0.931} Na _{0.055} Ca _{0.009} Ba _{0.005} Al _{0.97} Si _{3.03} O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
01-073-0248	Ferrosilite magnesian, syn	Mg _{0.318} Fe _{0.666} Ca _{0.016} SiO ₃	Bestandteil des Gesteins
00-021-0816	Gypsum	CaSO ₄ x 2 H ₂ O	Salzausblüfung, vergipste Oberfläche
00-013-0148	Graphite	C	Ruß

Tab. 12: Mineralphasen der Probe N1d-10mm-schwarze Kruste, bei der Probe handelt es sich um die Probe aus dem Bereich der schwarzen Kruste, entnommen aus 10 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche d.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-085-0930	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-022-1212	Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1098	Muscovite	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	Hellglimmer, Bestandteil des Gesteins
00-029-0989	Merlinoite	K ₅ Ca ₂ Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄ x 24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins
01-083-1657	Sanidine	K _{0.65} Na _{0.35} AlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-089-6423	Albite	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes

Tab. 13: Mineralphasen der Probe N1d-20mm-schwarze Kruste, bei der Probe handelt es sich um die Probe aus dem Bereich der schwarzen Kruste, entnommen aus 20 mm Tiefe vom Balustradenteil 1, Fläche d.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-078-2315	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
00-052-1044	Chlorite-serpentine	(Mg, Al) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	
00-041-1480	Albite, calcian, ordered	NaCaAl(Si, Al) ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-008-0048	Orthoclase	KAlFeSi ₂ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
01-075-0948	Muscovite 2\ITM\RG#1	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Hellglimmer, Teil d. Gesteins
01-077-0982	Sanidine	K _{0.42} Na _{0.58} Ca _{0.03} AlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes

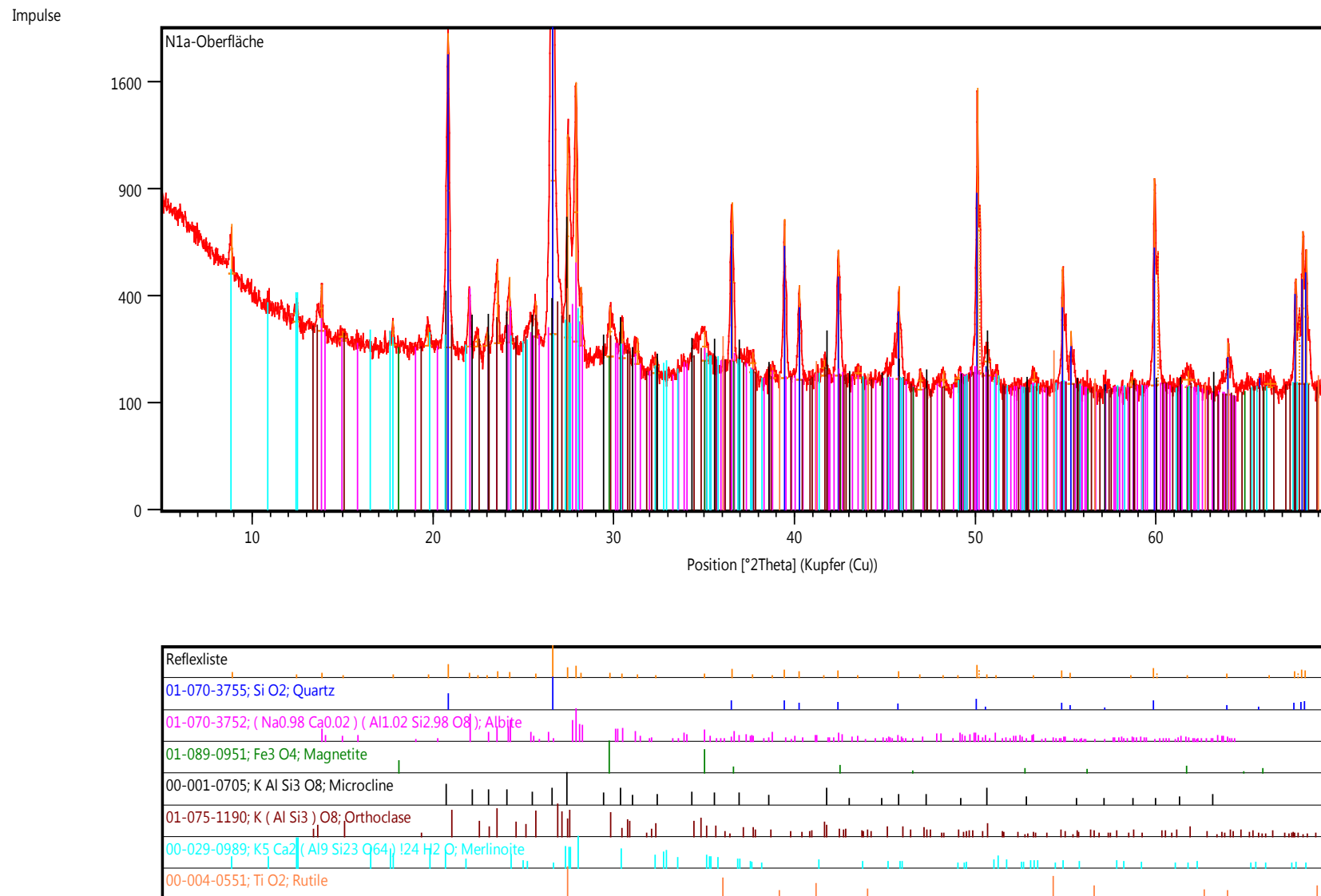


Abb. 1: Probe N1a-Oberfläche, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

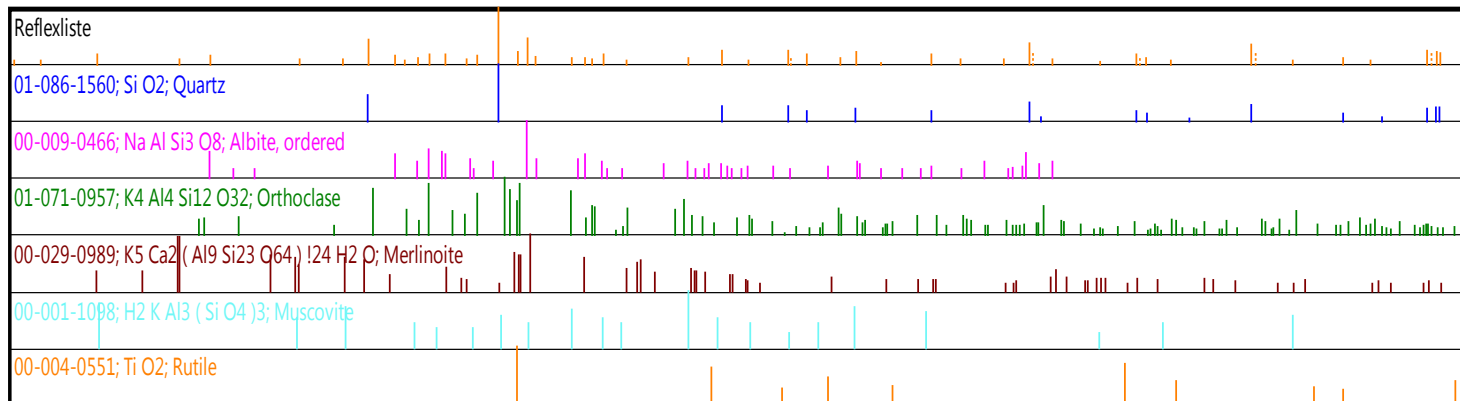
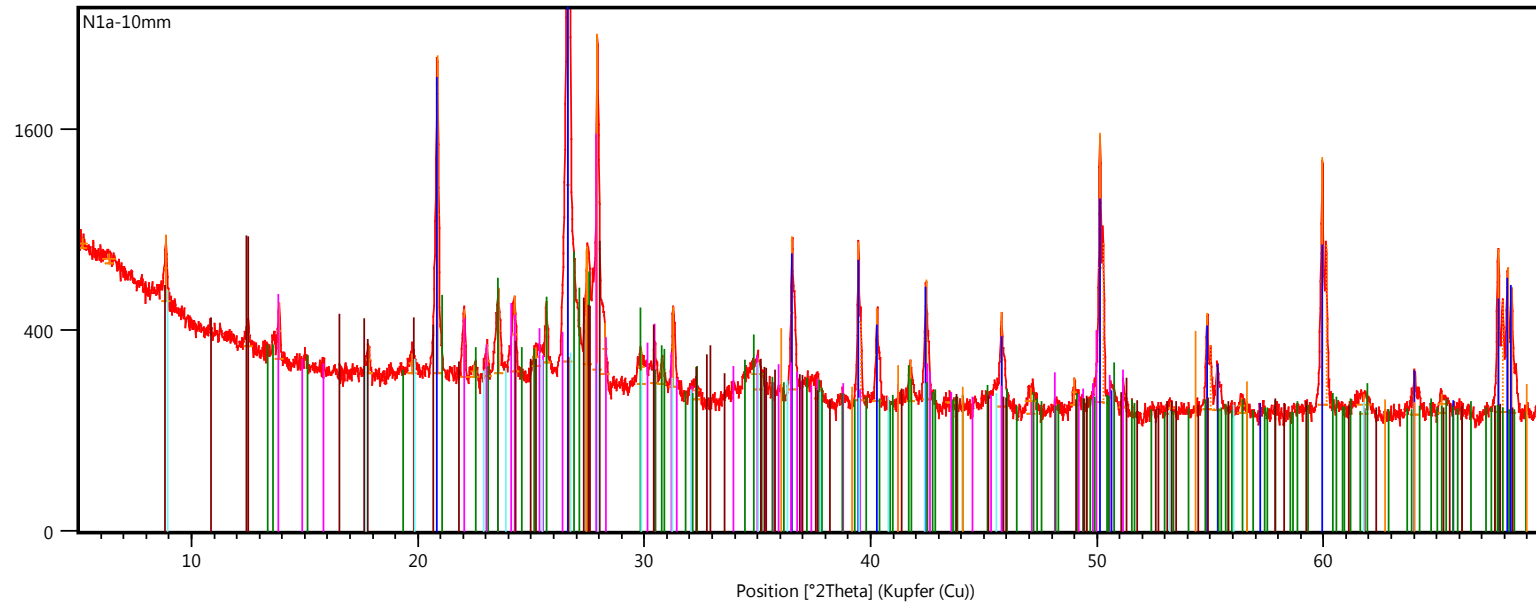
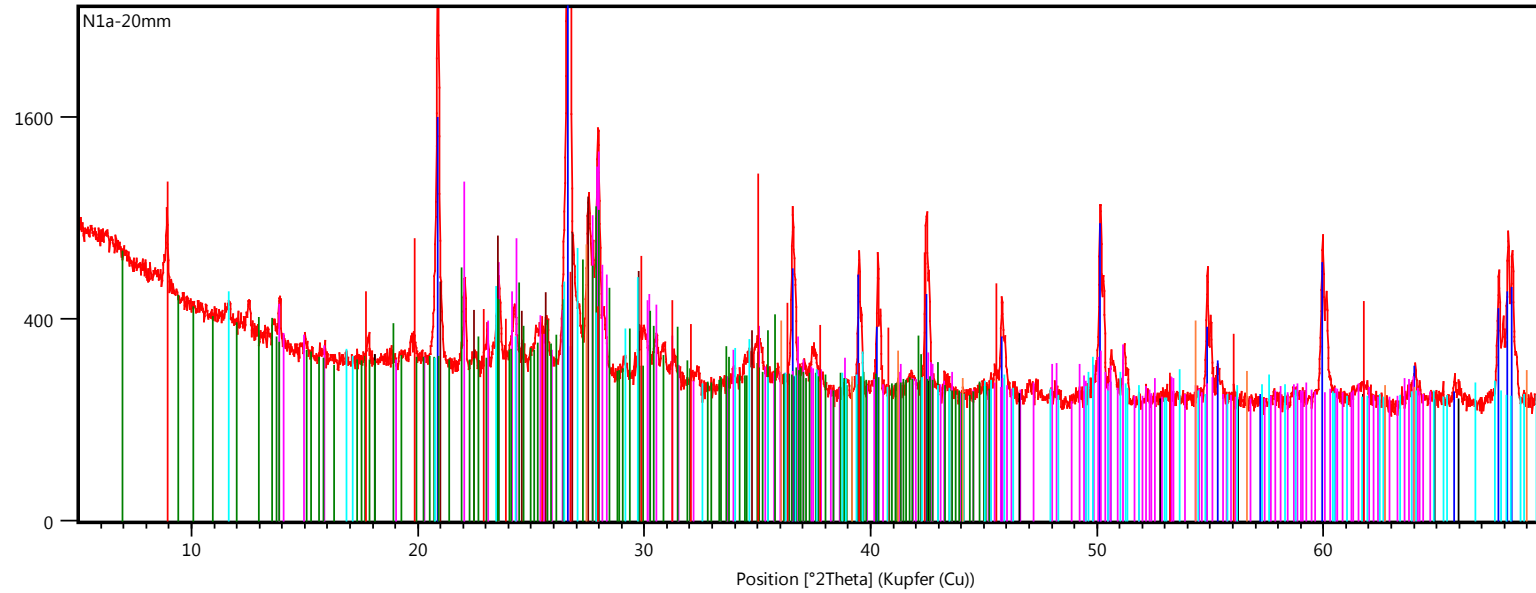


Abb. 2: Probe N1a-10mm, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse



Reflexliste
01-086-1630; Si O ₂ ; Quartz
01-089-6423; Na (Al Si ₃ O ₈); Albite
01-089-0951; Fe ₃ O ₄ ; Magnetite
00-008-0048; K (Al , Fe) Si ₂ O ₈ ; Orthoclase
01-073-0264; Ca (Al ₂ Si ₂ O ₈); Anorthite
00-001-1098; H ₂ K Al ₃ (Si O ₄) ₃ ; Muscovite
01-085-0158; Ca Cu Si ₄ O ₁₀ ; Cuprorivaite
00-004-0551; Ti O ₂ ; Rutile

Abb. 3: Probe N1a-20mm, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

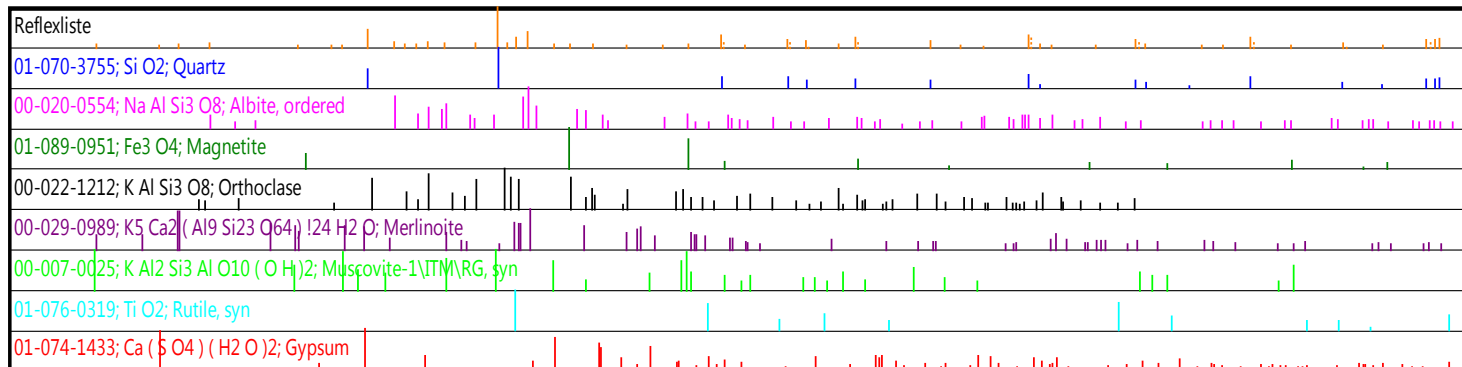
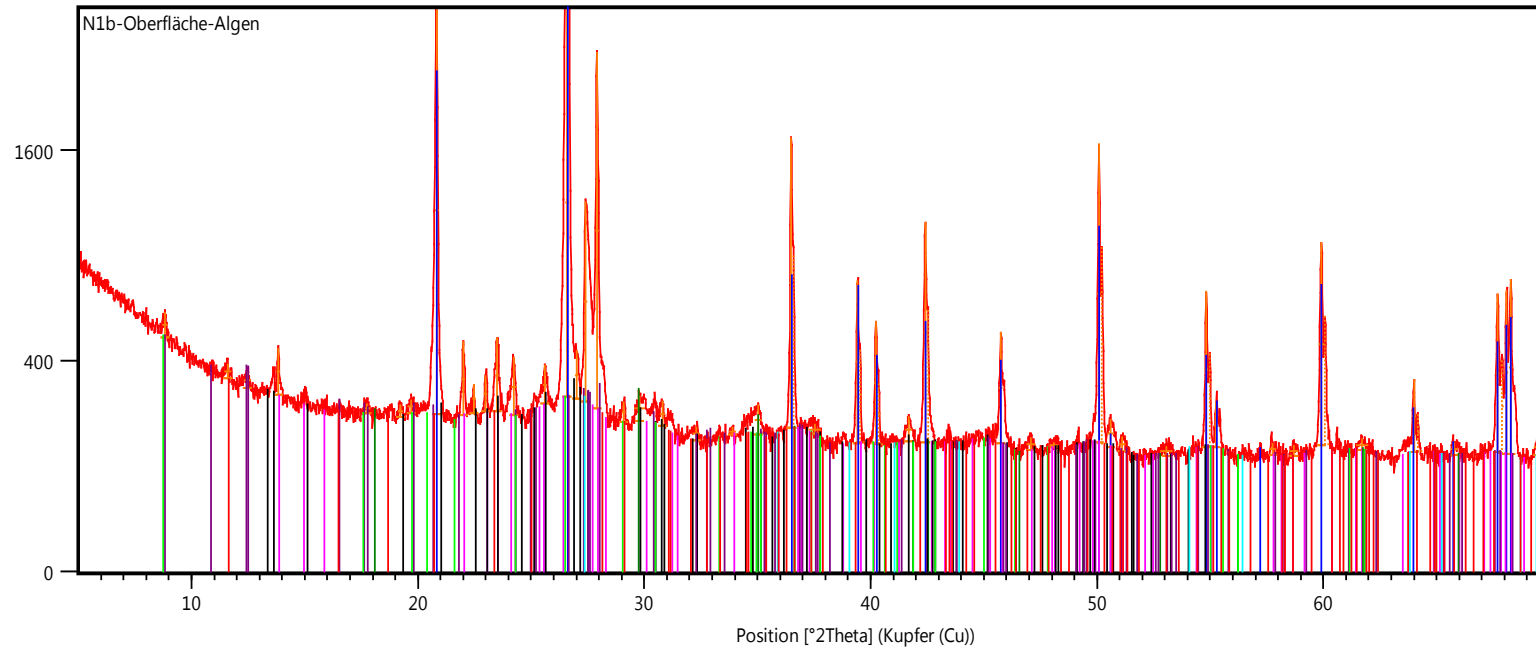


Abb. 4: Probe N1b-Oberfläche-Algen, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

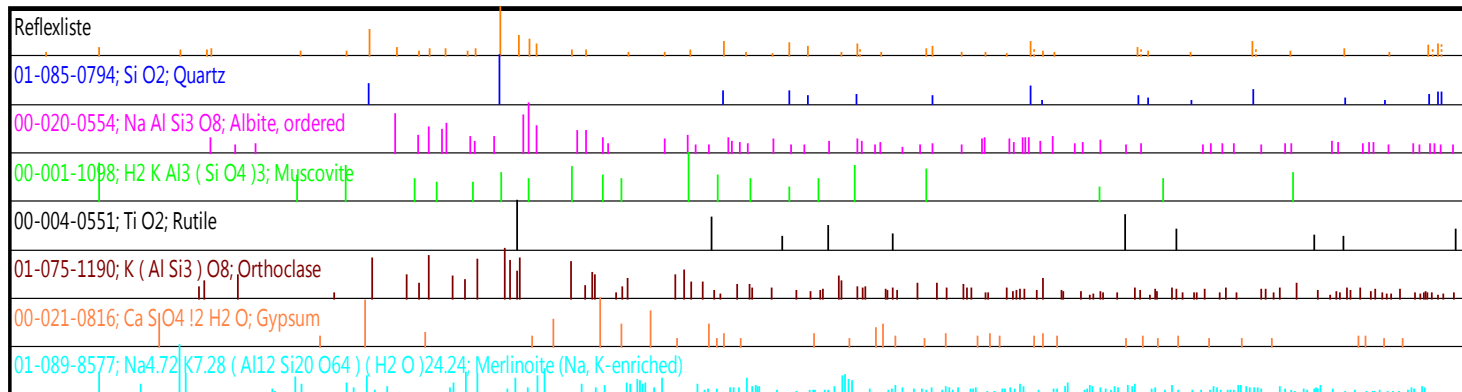
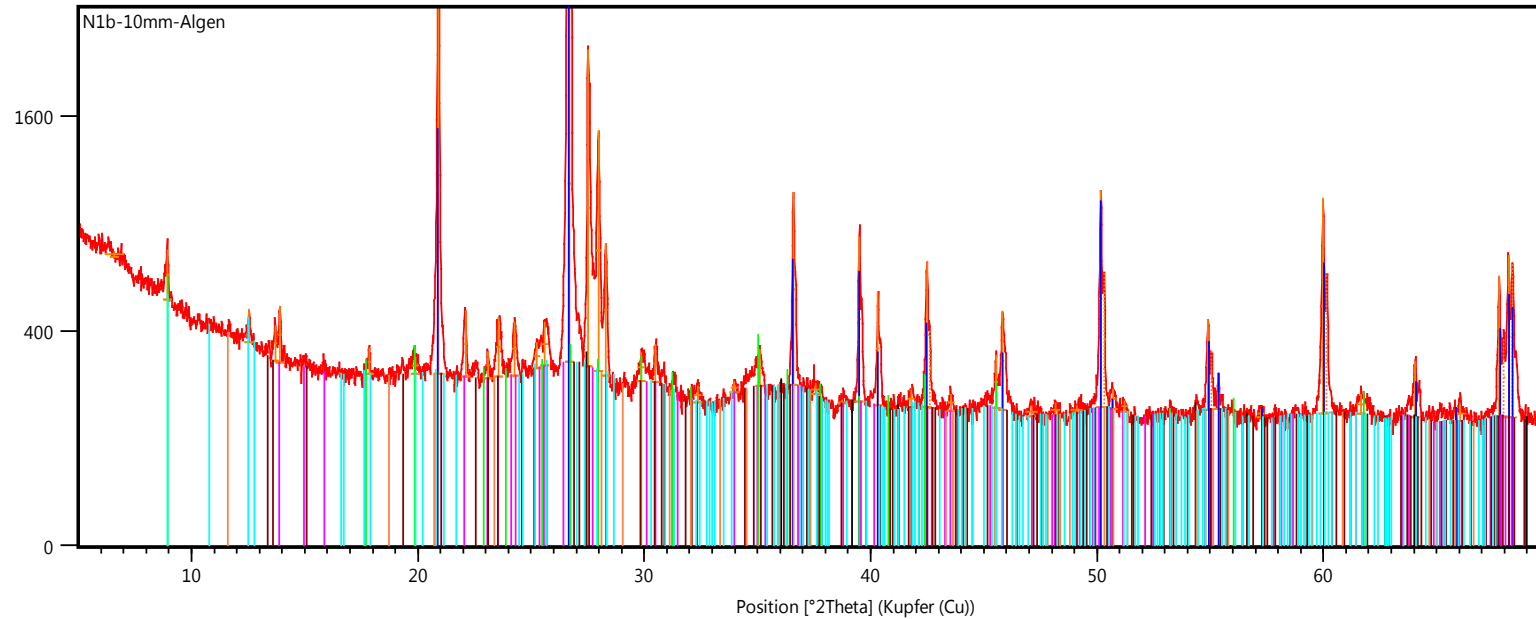


Abb. 5: Probe N1b-10mm-Algen, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

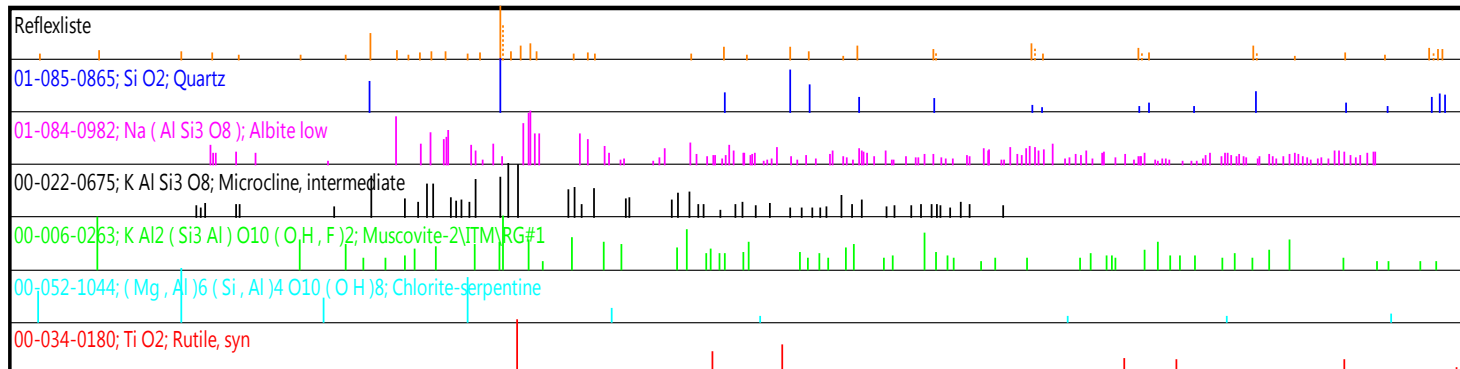
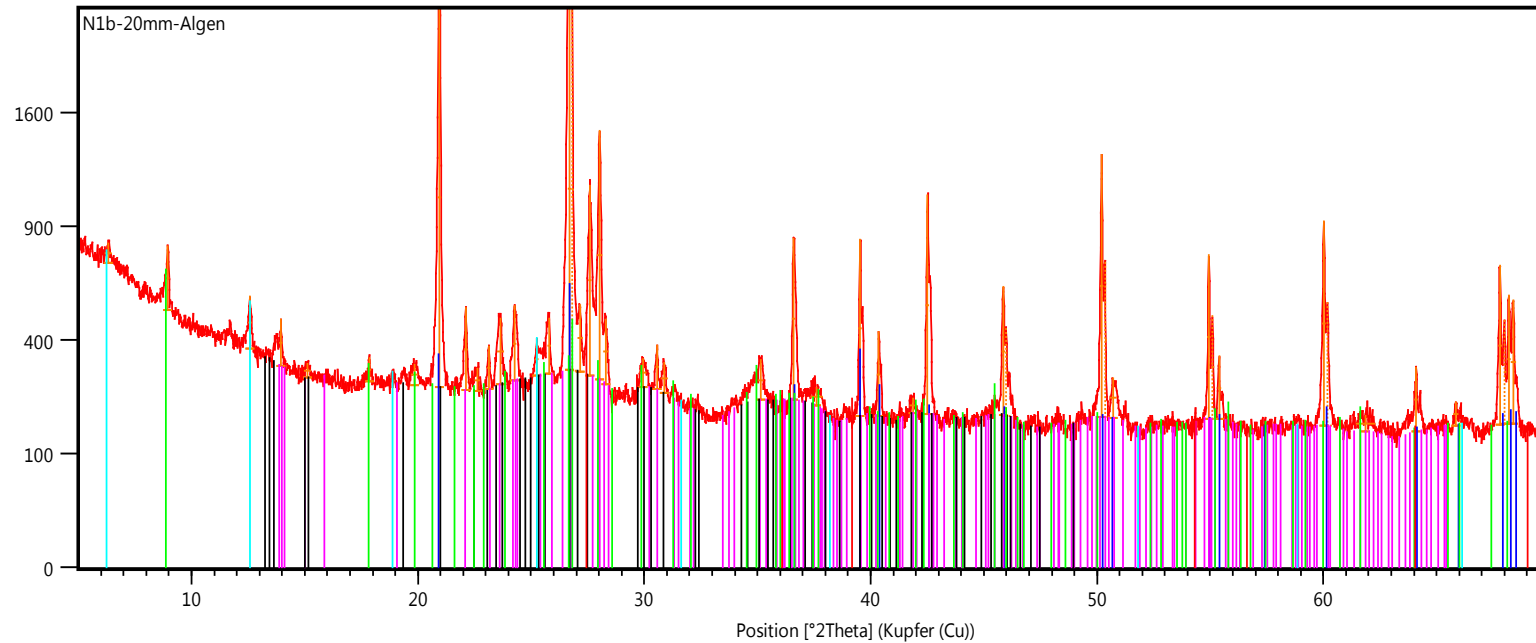


Abb. 6: Probe N1b-20mm-Algen, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

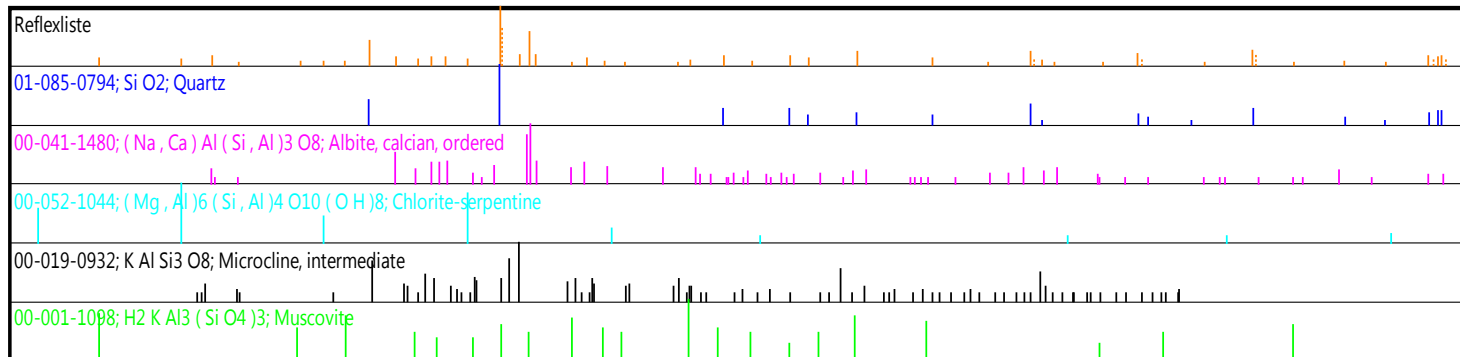
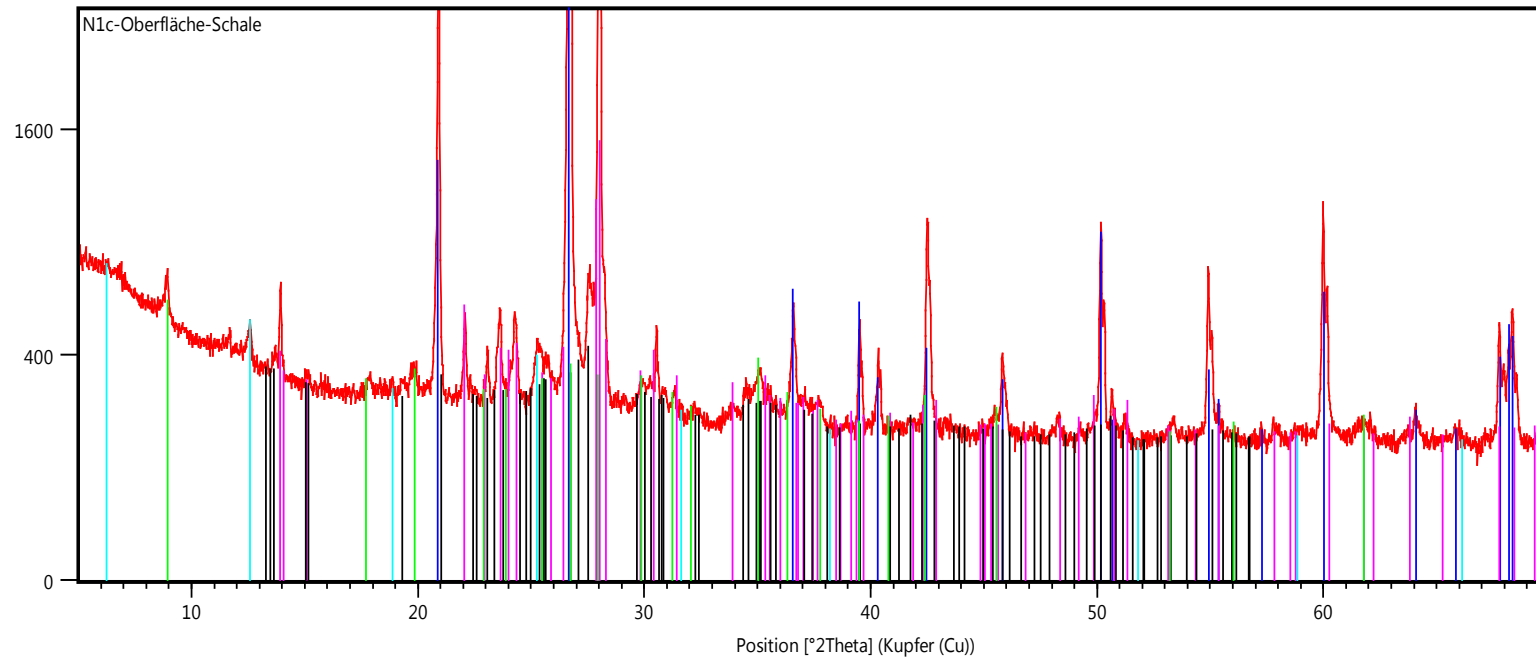


Abb. 7: Probe N1c-Oberfläche-Schale, röntgenographischer Phasenbestand.

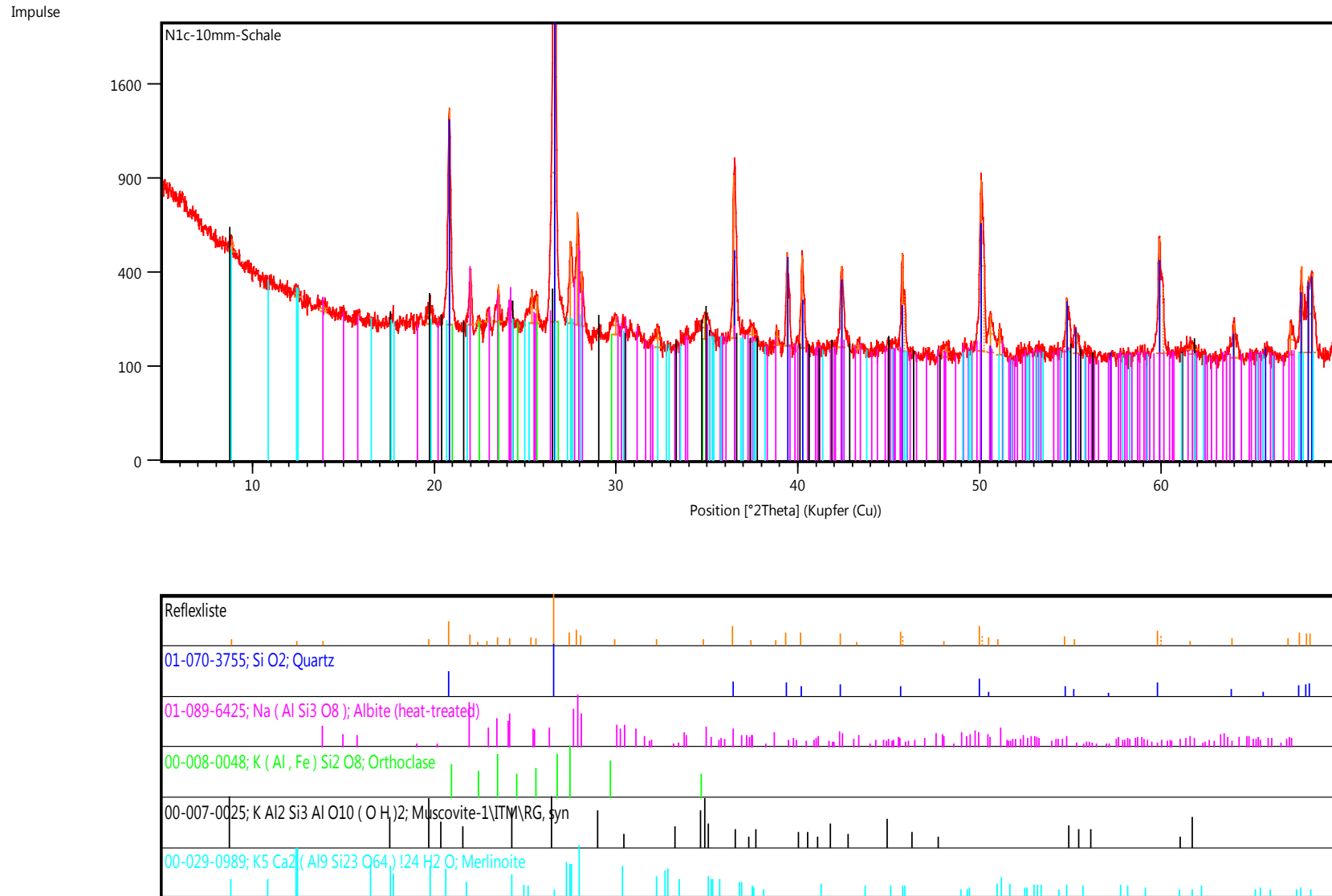


Abb. 8: Probe N1c-10mm-Schale, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

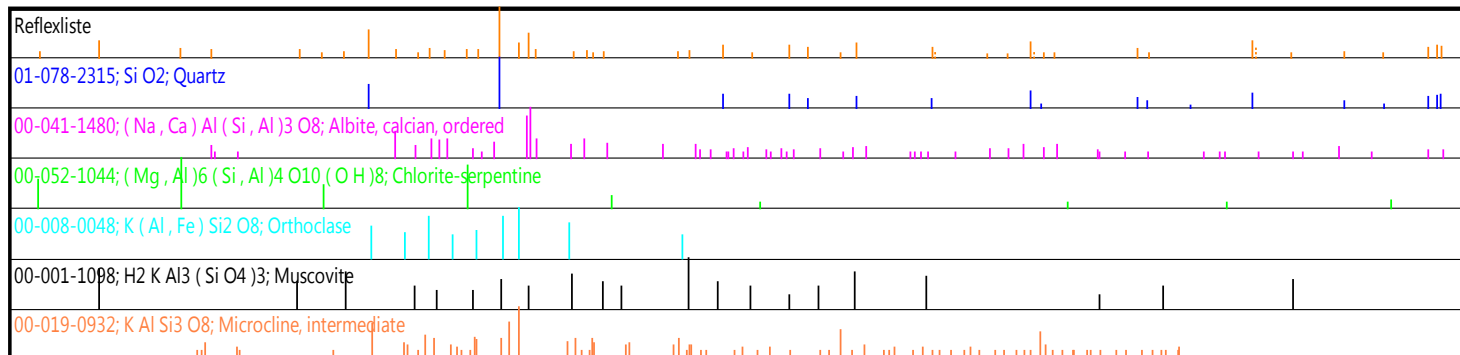
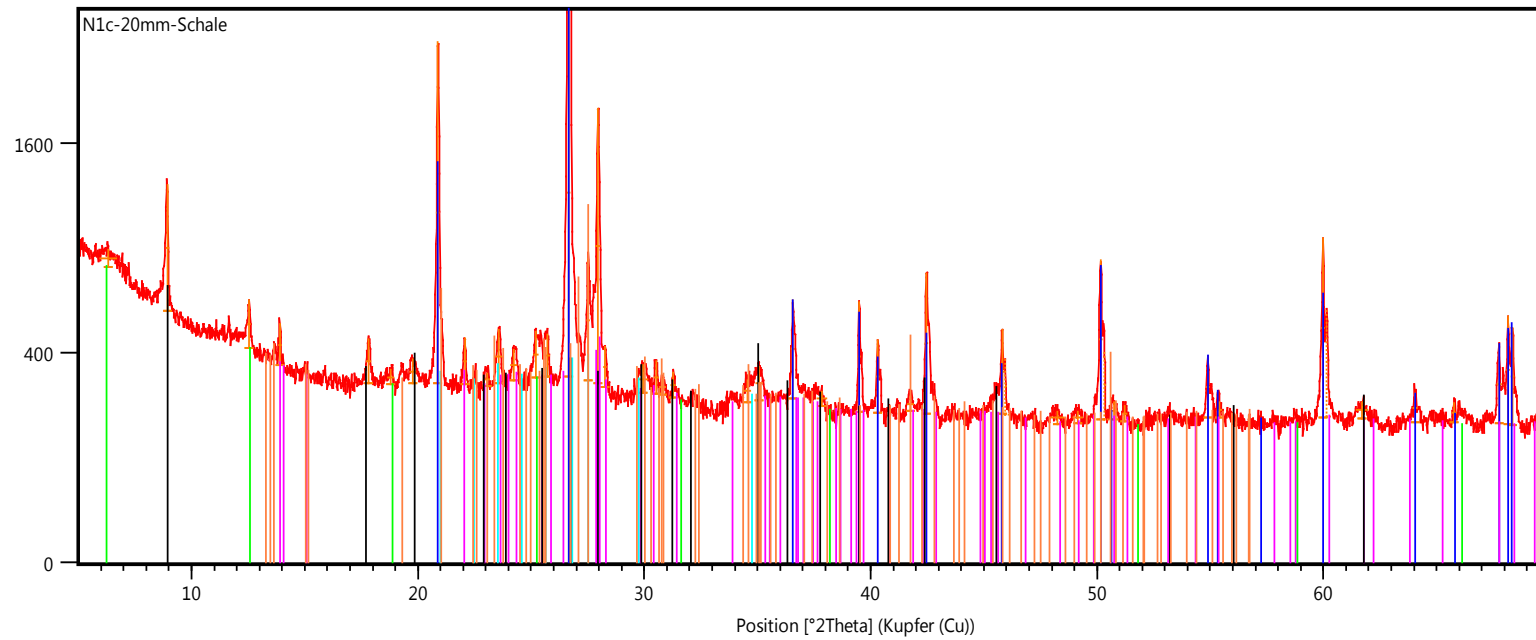


Abb. 9: Probe N1c-20mm-Schale, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

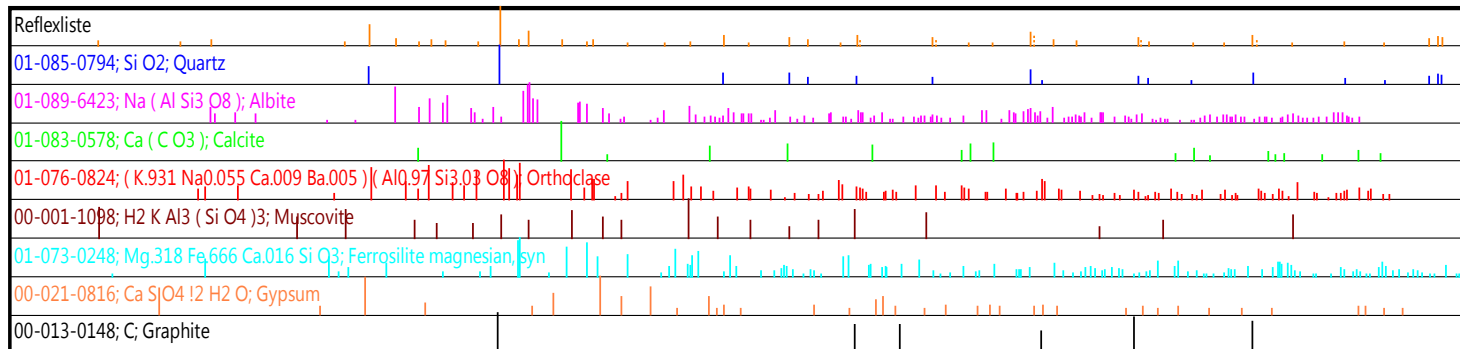
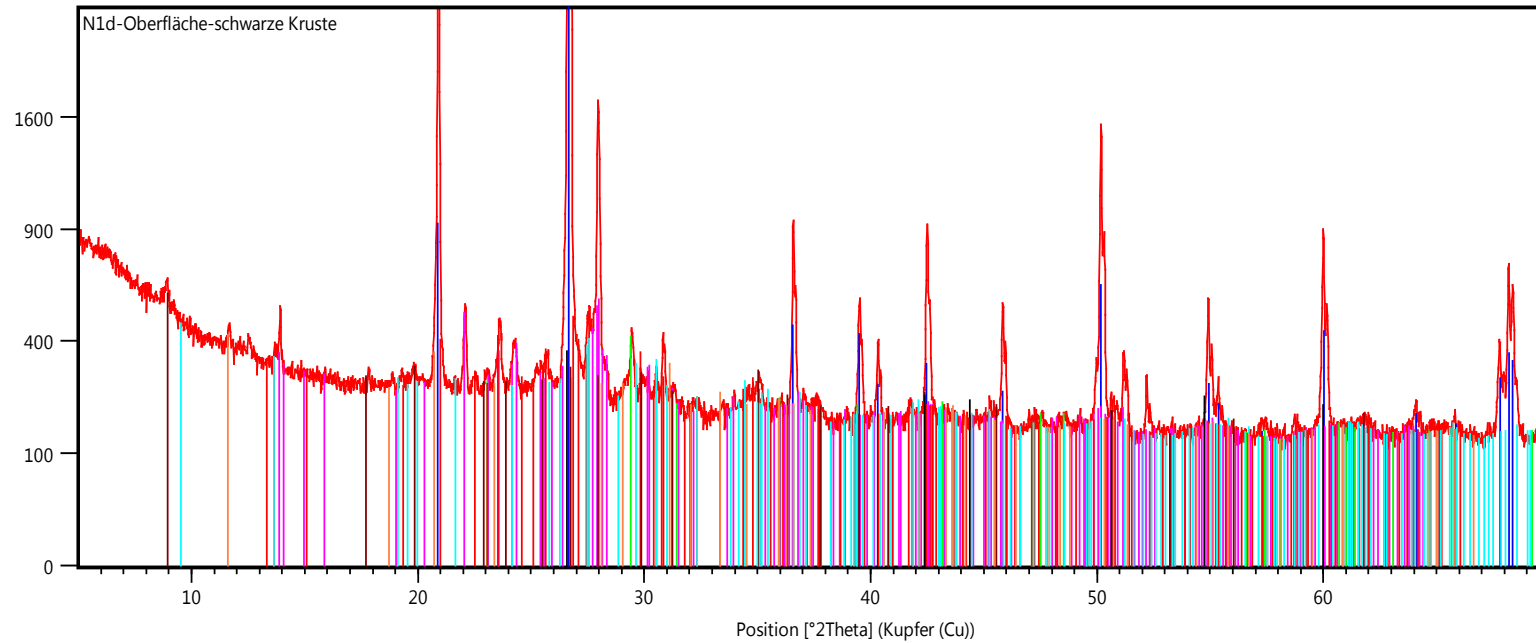


Abb. 10: Probe N1d-Oberfläche-schwarze Kruste, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

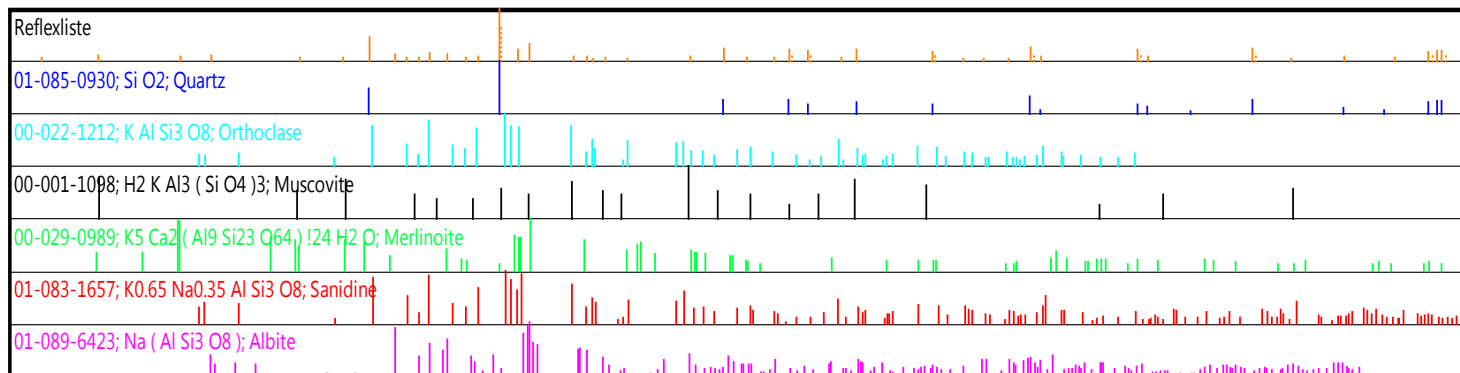
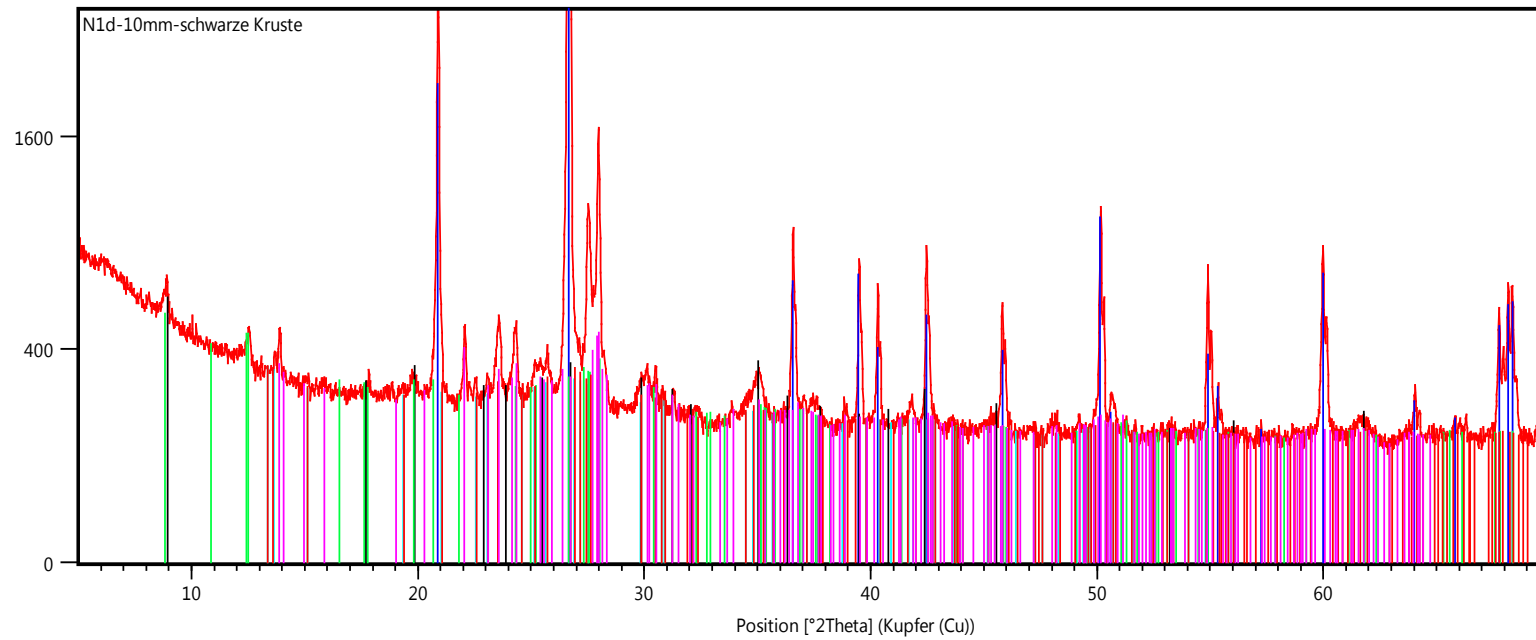


Abb. 11: Probe N1d-10mm-schwarze Kruste, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

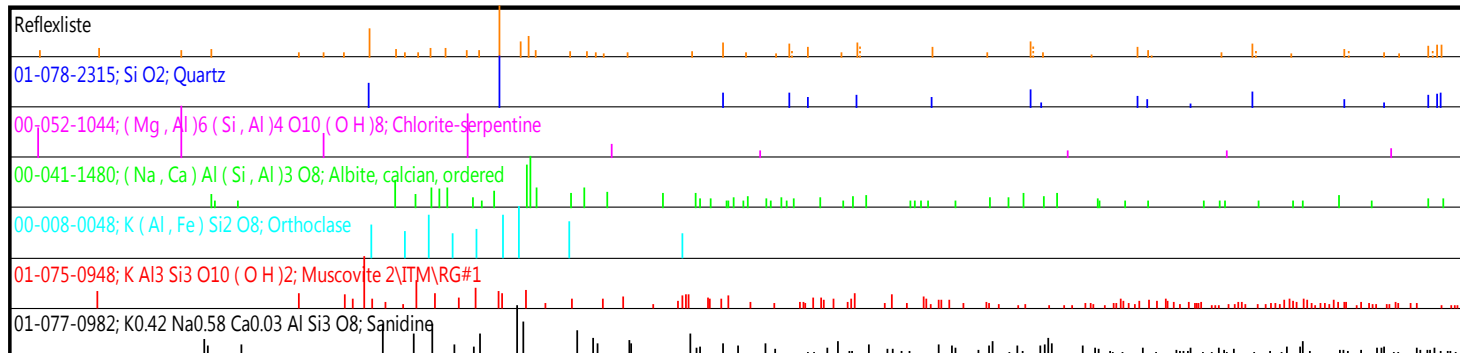
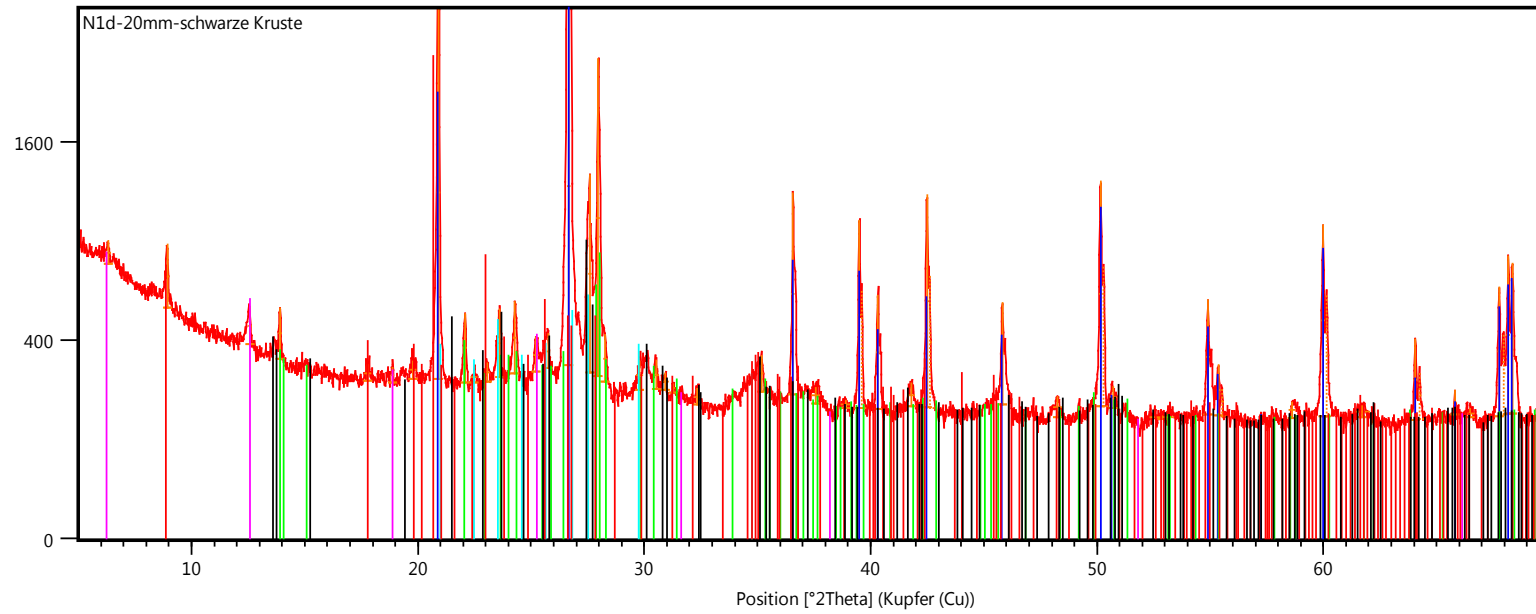


Abb. 12: Probe N1d-20mm-schwarze Kruste, röntgenographischer Phasenbestand.

Teil 3: Untersuchung der Wasseraufnahme an der Aussenfassade der Evangelischen Michaelskirche Waiblingen mittels Karstenschen Prüfröhrchen.



Abbildung 1: Evangelische Michaelskirche Waiblingen– Südfassade mit gekennzeichneten Messstellen.

Tab. 1: Beschreibung der Beschaffenheit der Messstellen der Südfassade der Evangelischen Michaelskirche Waiblingen für die Wasseraufnahmemessungen nach Karsten.

Messstelle	Beschaffenheit	Schadensbild
KW-S-1	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche
KW-S-2	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche
KW-S-3	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	nahezu vertikaler Riss
KW-S-4	Fuge zwischen Schilfsandstein Gerade Fuge, ca. 1cm breit	intakte Oberfläche
KW-S-5	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	schräger Riss
KW-S-6	Fuge zwischen Schilfsandstein Fuge, ca. 1cm breit	Riss entlang der Fuge
KW-S-7	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche
KW-S-8	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche
KW-S-9	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich geringe Farbvarietäten	Schalenbildung
KW-S-10	Fuge zwischen Schilfsandstein Sockelbereich Gerade Fuge	Schalenbildung

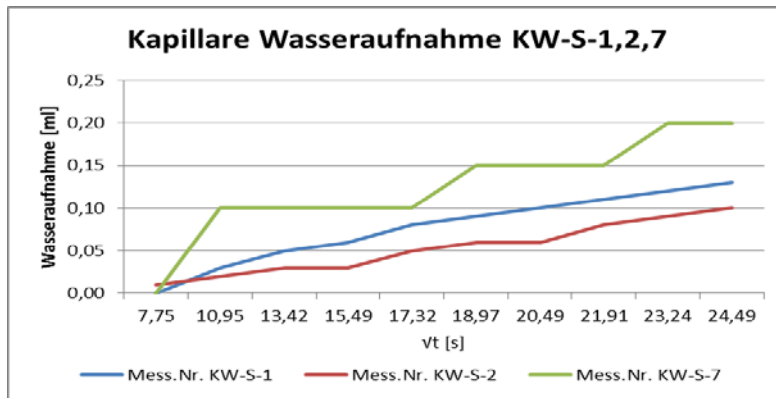


Abb. 2: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 1, 2 und 7 der Südfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

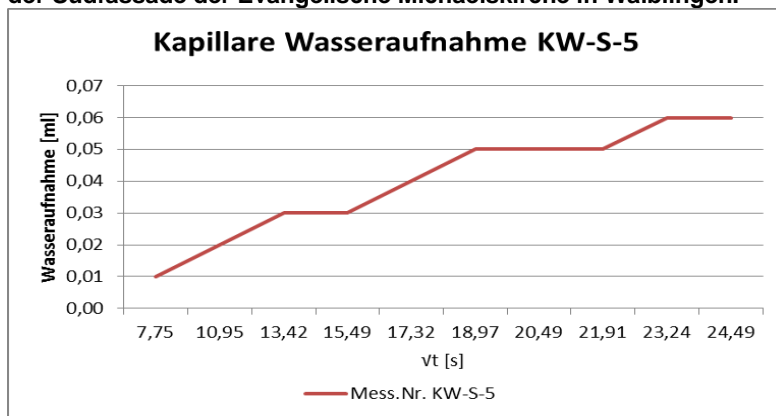


Abb. 3: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an der Messstelle 5 der Südfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

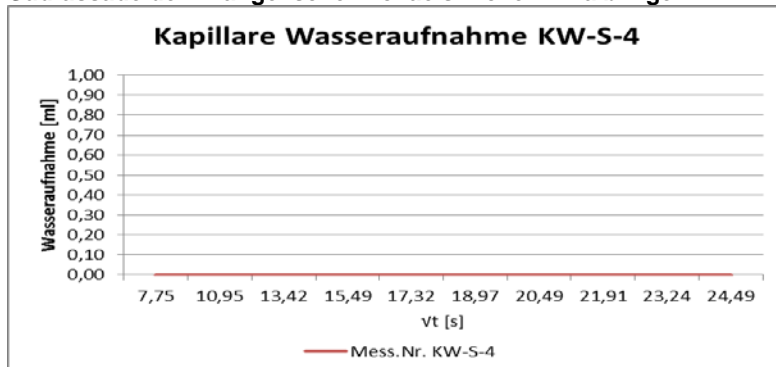


Abb. 4: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an der Messstelle 4 der Südfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

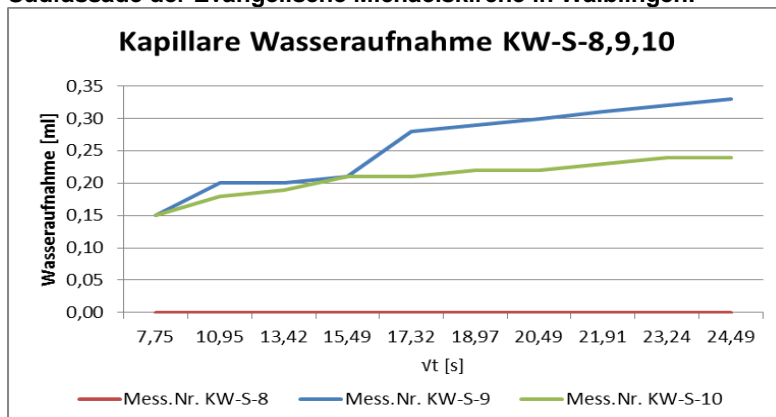


Abb. 5: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 8, 9 und 10 der Südfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.



Abbildung 6: Evangelische Michaelskirche Waiblingen– Westfassade mit gekennzeichneten Messstellen.

Tab. 2: Beschreibung der Beschaffenheit der Messstellen der Westfassade der Evangelischen Michaelskirche Waiblingen für die Wasseraufnahmemessungen nach Karsten.

Messstelle	Beschaffenheit	Schadensbild	Zustand
KW-W-1	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche	Intakt
KW-W-2	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche	Intakt
KW-W-3	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich geringe Farbvarietäten	leichter vertikaler Riss	Riss leicht vertikal
KW-W-4	Fugenbereich, ca. 1cm breit	intakte Oberfläche	Intakt
KW-W-5	Fugenbereich, ca. 1cm breit	Riss entlang der Fuge	Riss entlang
KW-W-6	Fugenbereich, ca. 1cm breit	intakte Oberfläche	Intakt
KW-W-7	Fugenbereich, ca. 1,5cm breit	intakte Oberfläche	Intakt
KW-W-8	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich geringe Farbvarietäten	Schalenbildung	Äußeres Schalen 2mm Dick
KW-W-9	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich geringe Farbvarietäten	Schalenbildung	Leichtes Schalen
KW-W-10	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich geringe Farbvarietäten	vertikaler Riss, ca. 0,2mm breit	Riss 0,2mm vertikal

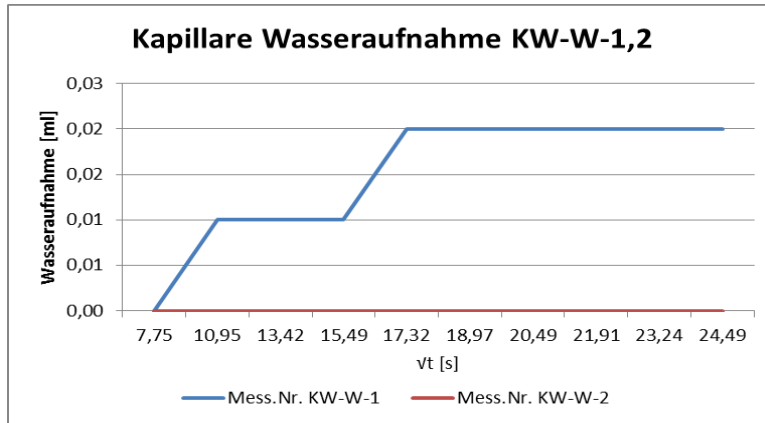


Abb. 7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 1 und 2 der Westfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

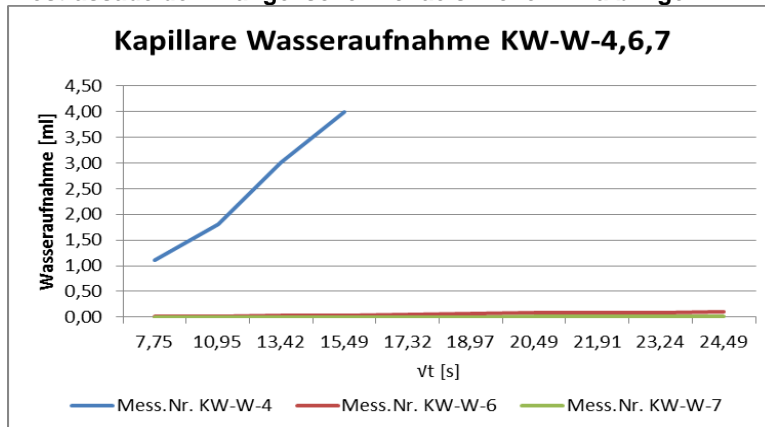


Abb. 8: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 4, 6 und 7 der Westfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

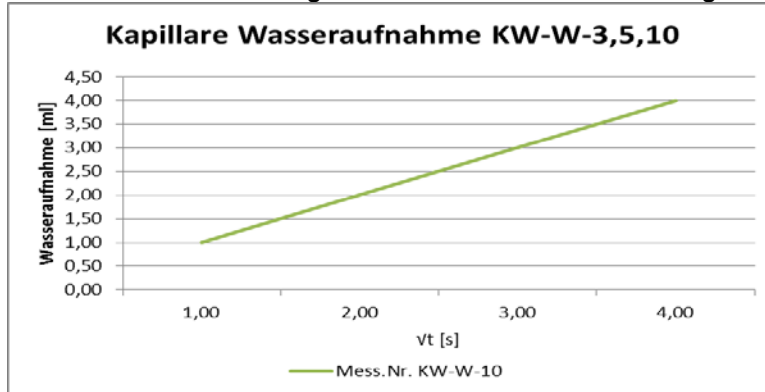


Abb. 9: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 3, 5 und 10 der Westfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

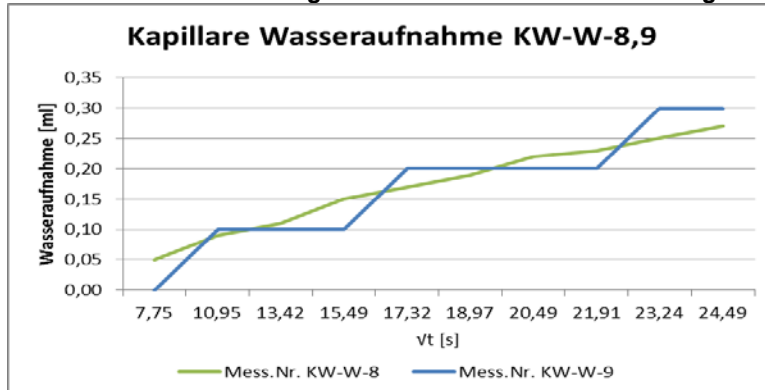


Abb. 10: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 8 und 9 der Westfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.



Abbildung 11: Evangelische Michaelskirche Waiblingen– Nordfassade mit gekennzeichneten Messstellen.



Abbildung 12: Evangelische Michaelskirche Waiblingen– Nordfassade mit weiteren gekennzeichneten Messstellen.

Tab. 3: Beschreibung der Beschaffenheit der Messstellen der Nordfassade der Evangelischen Michaelskirche Waiblingen für die Wasseraufnahmemessungen nach Karsten.

Messstelle.	Beschaffenheit	Schadensbild	Zustand
KW-N-1	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich starke Farbvarietäten	intakte Oberfläche	Intakt
KW-N-2	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich starke Farbvarietäten	Schalenbildung	Intakt
KW-N-3	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich mit ca. 2 cm breiter Fuge	intakte Oberfläche	Intakt
KW-N-4	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich mit ca. 1,5cm breiter Fuge	intakte Oberfläche	Intakt
KW-N-5	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich starke Farbvarietäten	ca. 0,2mm breiter Riss	Riss 0,2mm
KW-N-6	Schilfsandstein grün-grau Sockelbereich starke Farbvarietäten	Schalenbildung	Starkes Schalen
KW-N-7	ca. 1,5cm breite Fuge	intakte Oberfläche	Intakt
KW-N-8	ca. 1,5cm breite Fuge	intakte Oberfläche	Intakt
KW-N-9	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche	Intakt
KW-N-10	Schilfsandstein gelb-braun geringe Farbvarietäten	intakte Oberfläche	Intakt

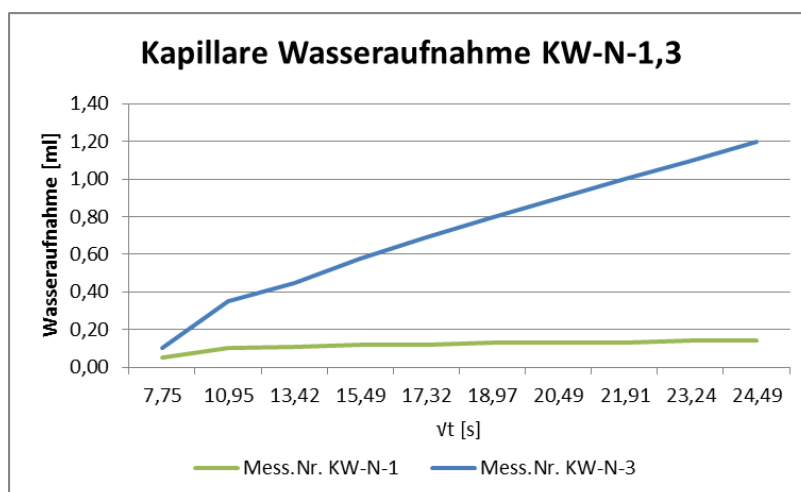


Abb. 13: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 1 und 3 der Nordfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

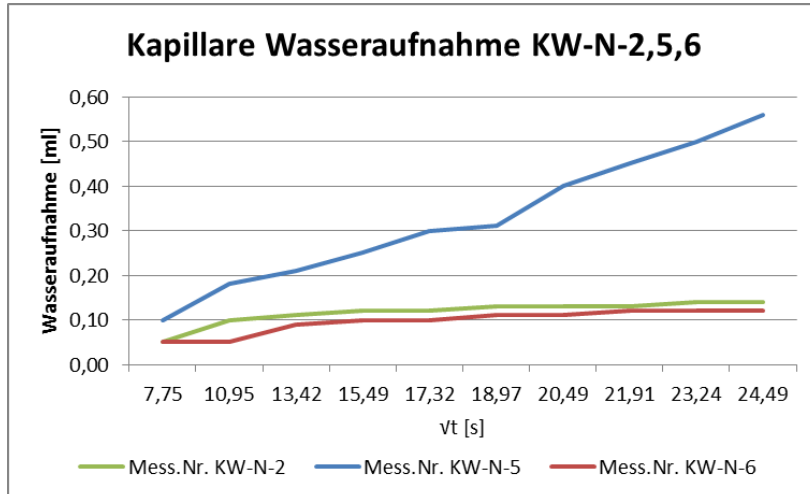


Abb. 14: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 2, 5 und 6 der Nordfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

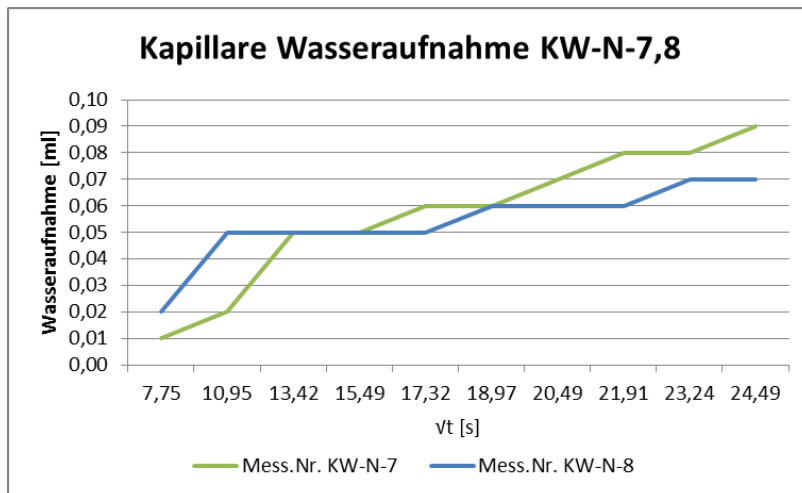


Abb. 15: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 7 und 8 der Nordfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

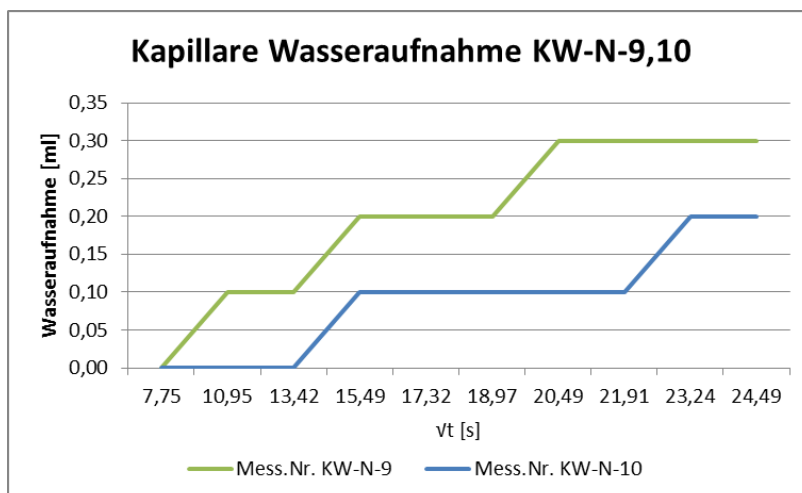


Abb. 16: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme an den Messstellen 9 und 10 der Nordfassade der Evangelische Michaelskirche in Waiblingen.

Teil 4: Röntgenographische Phasenbestimmungen der Proben Objekt St. Anna Kirche Bernhardsweiler

Tab. 1: Probenplan der Oberflächenproben der Aussenfassade der St. Anna Kirche Bernhardsweiler.

Probenbezeichnung	Probenbeschreibung
DBU-KB-P1	Bereich über dem Sockelgesims mit Resthydrophobierung
DBU-KB-P2	Schadenszone mit Hydrophobierung neben Fallrohr
DBU-KB-P3	Schadenszone über Sockelgesims im Bereich der Wasseraufnahme-Messung

Untersuchung der Phasenzusammensetzung

Die drei Proben der Aussenfassade der St. Anna Kirche Bernhardsweiler wurden nach der Präparation einer Röntgenbeugungsmessung mit dem Gerät PANalytical X'Pert analog den Bedingungen wie bei den Proben der Kirche Neuenstein beschrieben, unterzogen.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen, d.h. die gebildeten kristallinen Ausblühungen und Mineralphasen der Proben der einzelnen Objekte sowie ihre Bewertungen sind in den nachfolgenden **Tabellen 2 bis 4** und in den entsprechenden Spektren dargestellt.

Tab. 2: Mineralphasen der Probe DBU-KB-P1, bei der Probe handelt es sich um die Oberflächenprobe aus dem Bereich über dem Sockelgesims mit Resthydrophobierung.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
00-003-0427	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
01-076-3380	Sylvine	KCl	hygroskopische Salzausblüfung
00-003-0058	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Tonmineral im Sand
01-087-1788	Microcline ordered	KAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-029-0989	Merlinoite	K ₅ Ca ₂ Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄ x 24 H ₂ O	Bestandteil des Gesteins
01-077-1990	Enstatite	Mg _{31.88} Sc _{2.72} Si _{32.04} O ₁₀₀	
00-001-0349	Nitromagnesite	Mg(NO ₃) ₂ x 6 H ₂ O	hygroskopische Salzausblüfung

Tab. 3: Mineralphasen der Probe DBU-KB-P2, bei der Probe handelt es sich um die Oberflächenprobe aus einer Schadenszone mit Hydrophobierung neben Fallrohr.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
01-089-8934	Quartz	SiO ₂	Bestandteil des Gesteins
01-089-6538	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Tonmineral im Sand
01-084-0752	Albite low	NaAlSi ₃ O ₈	Feldspat, Teil des Sandes
00-034-0517	Dolomite, ferroan	Ca(Mg, Fe) (CO ₃) ₂	Salz, versinterte Oberfläche
00-036-0432	Gypsum	CaSO ₄ x 2 H ₂ O	Salzausblüfung, vergipste Oberfläche

00-022-0687	Microcline, ordered	KAlSi_3O_8	Feldspat, Teil des Sandes
-------------	---------------------	----------------------------	---------------------------

Tab. 4: Mineralphasen der Probe DBU-KB-P3, bei der Probe handelt es sich um die Oberflächenprobe aus einer Schadenszone über Sockelgesims im Bereich der Wasseraufnahmemessung.

PDF-Nr.	Mineralname	Chemische Formel	Bewertung
00-003-0427	Quartz	SiO_2	Bestandteil des Gesteins
00-034-0782	Fraipontite-1\ITO\RG	$(\text{ZnAlCu})_3 (\text{SiAl})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
01-074-2584	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	
00-041-1480	Albite, calcian, ordered	$\text{NaCaAl}(\text{SiAl})_3\text{O}_8$	Feldspat, Teil des Sandes
01-072-0696	Epsomite, syn	$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	hochlösliche Salzausblüfung
01-083-1604	Microcline intermediate	KAlSi_3O_8	Feldspat, Teil des Sandes
00-001-1189	Malladrite	Na_2SiF_6	aus Hydrophobierungsmittel

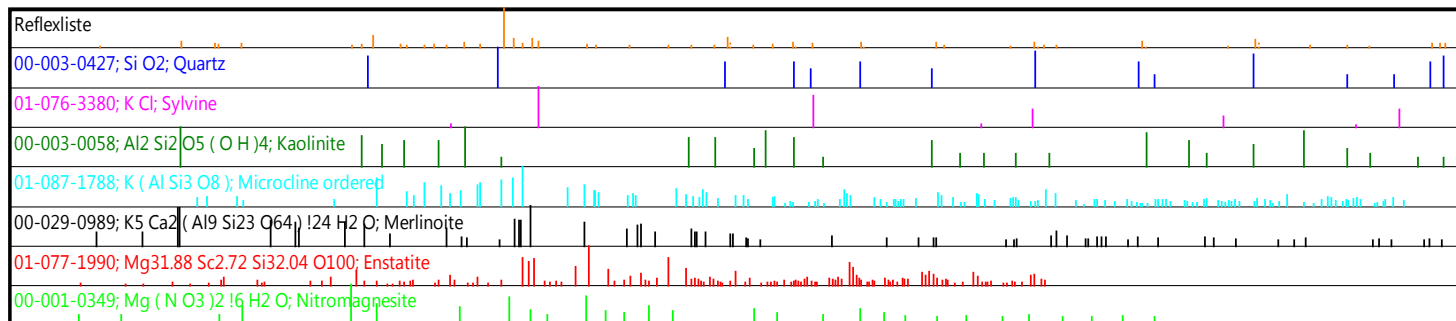
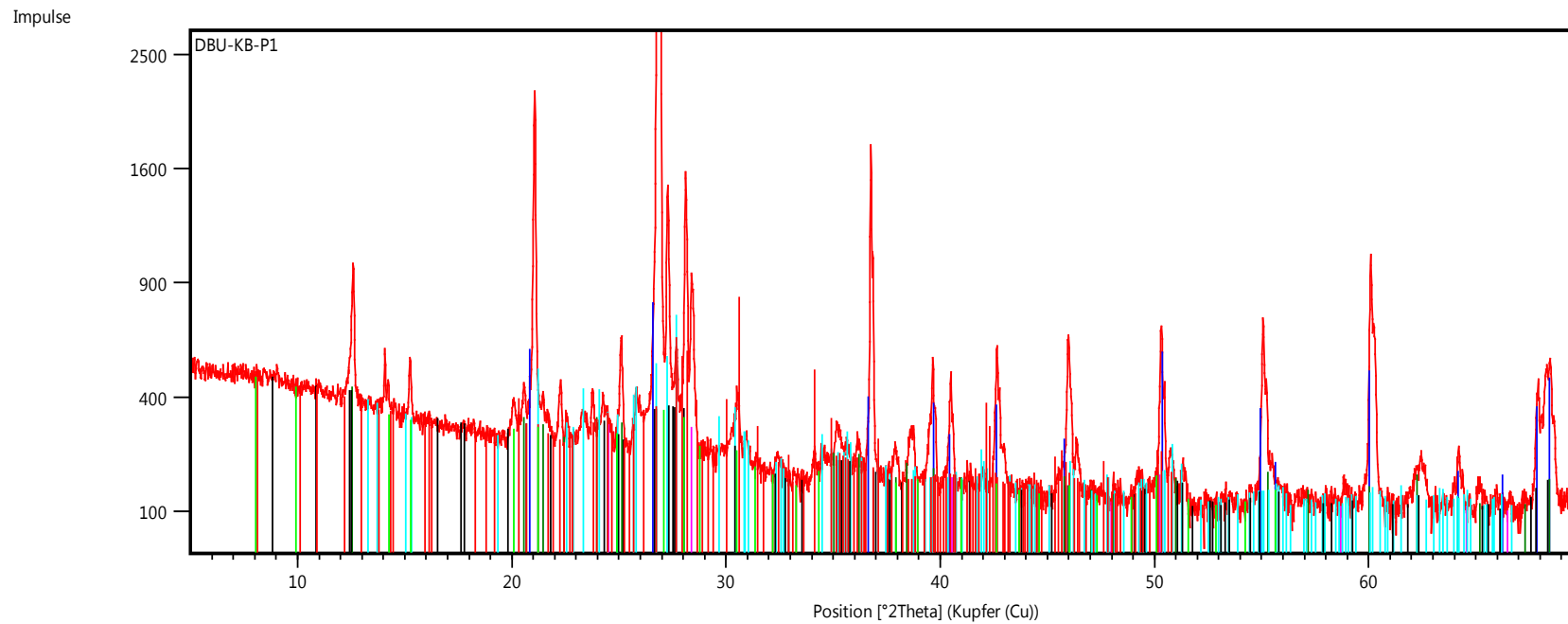


Abb. 1: Probe DBU-KB-P1, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

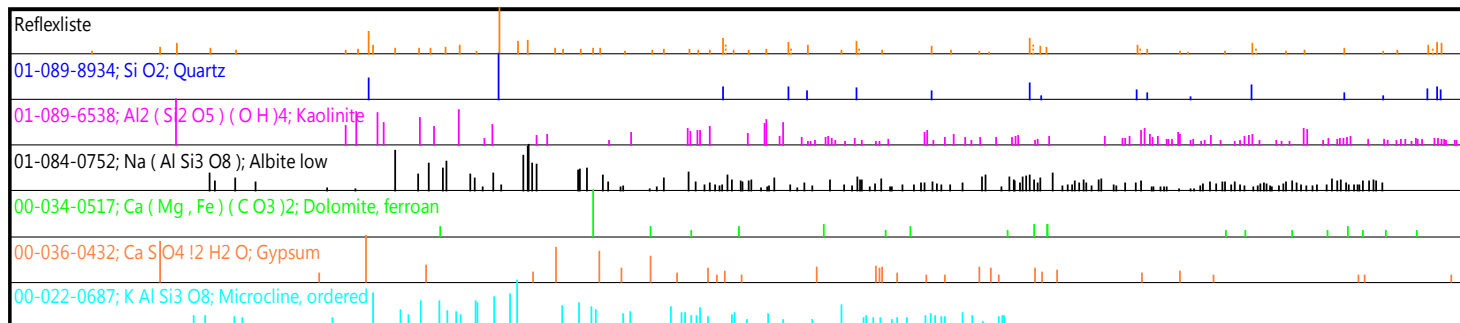
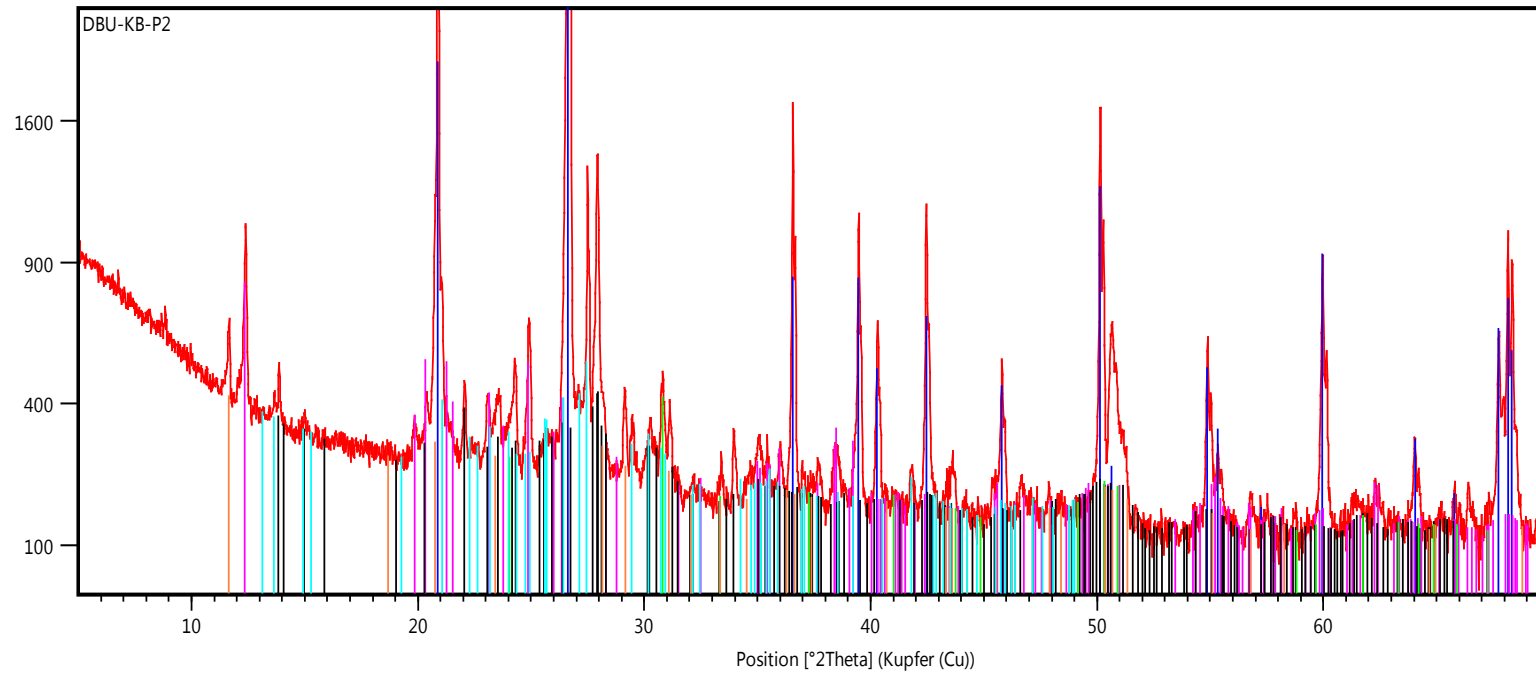


Abb. 2: Probe DBU-KB-P2, röntgenographischer Phasenbestand.

Impulse

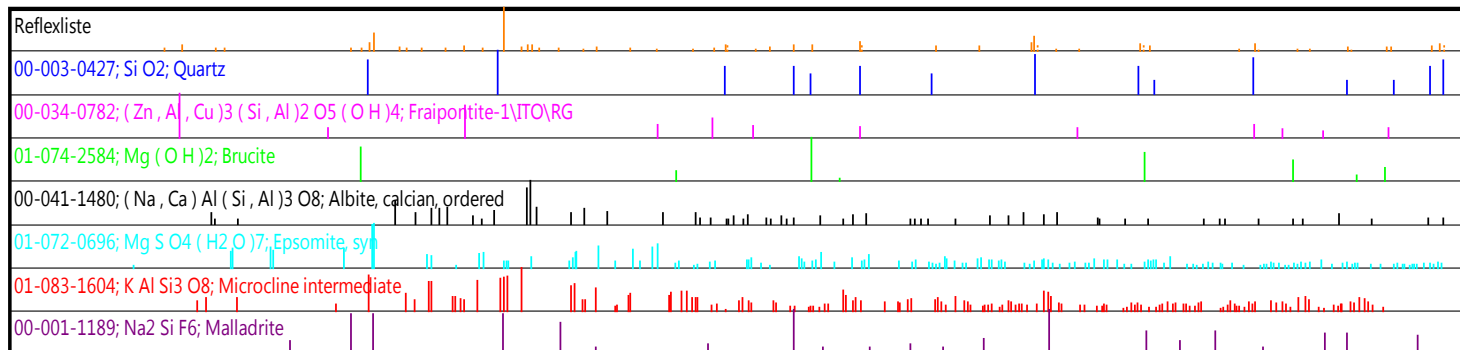
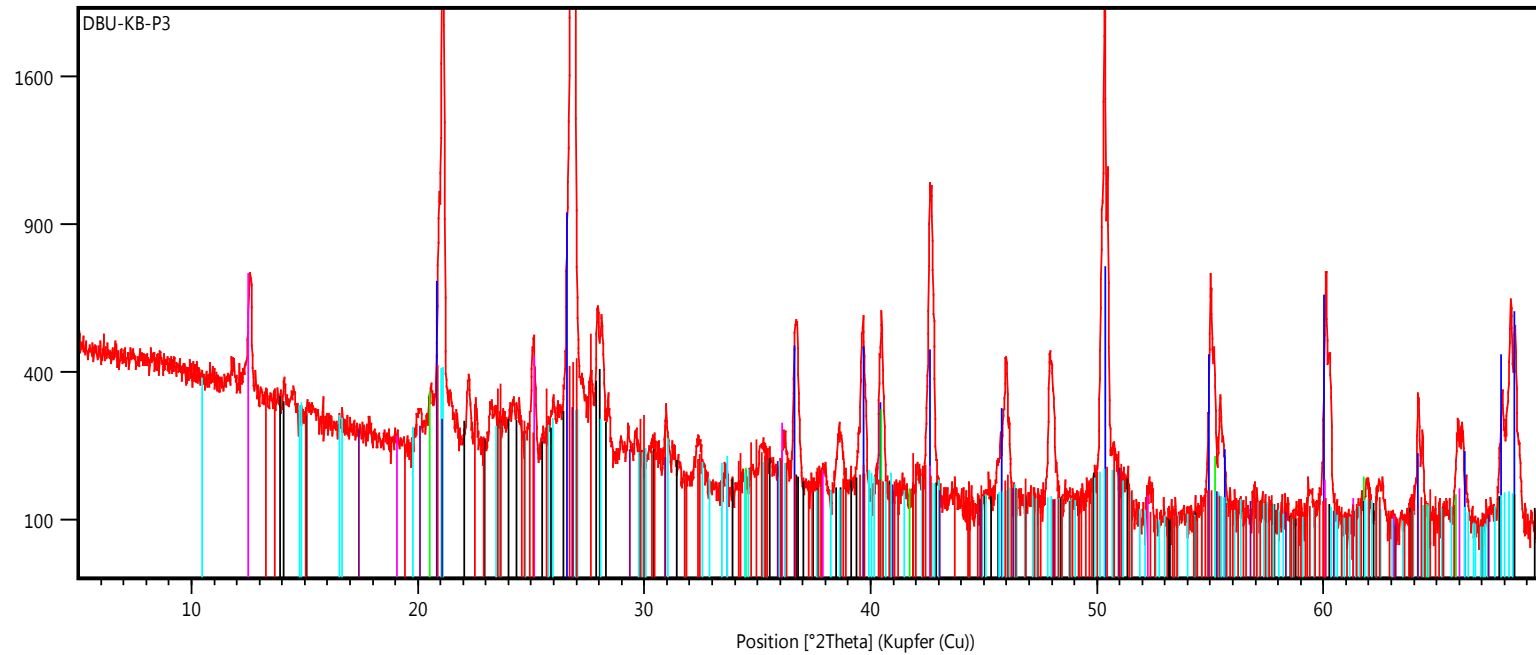


Abb. 3: Probe DBU-KB-P3, röntgenographischer Phasenbestand.

Teil 5: Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an den ausgebauten Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten.



Abb. 1: Ansicht der Ausbauteile der Basilika Weingarten.

Tab. 1: Probenbeschreibung der ausgebauten Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten.

Messstelle	Beschaffenheit	Schadensbild	Resthydrophobierung
DBU-BW 1	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, steinmetzmäßige Bearbeitung, ca. 10% der Oberfläche resthydrophobiert.	Großflächiges Abschalen	JA
DBU-BW 2	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, Resthydrophobie konnte nicht nachgewiesen werden.	Leichtes Abschalen	Nein
DBU-BW 3	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, steinmetzmäßige Bearbeitung, ca. 10% der Oberfläche resthydrophobiert.	Intakte Oberfläche	JA
DBU-BW 4	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, ca. 5% der Oberfläche resthydrophobiert.	Intakte Oberfläche	JA
DBU-BW 5	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, Resthydrophobie konnte nicht nachgewiesen werden.	Intakte Oberfläche	Nein
DBU-BW 6	Beige-grauer Schilfsandstein, steinmetzmäßige Bearbeitung, ca. 2/3 der Oberfläche resthydrophobiert.	Abschalen in den Außenbereichen	JA
DBU-BW 7	Beige-grauer Schilfsandstein, steinmetzmäßige Bearbeitung, ca. 80 % der Oberfläche resthydrophobiert.	Intakte Oberfläche	JA
DBU-BW 8	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, ca. 70% der Oberfläche resthydrophobiert.	Abschalen in den Außenbereichen	JA
DBU-BW 9	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten, ca. 20% der Oberfläche resthydrophobiert.	Große abgeschaltete Bereiche, mehrere Längsrisse	JA
DBU-BW 10	Beige-grauer Schilfsandstein mit unterschiedlichen Farbvarietäten und teilweise steinmetzmäßiger Bearbeitung, ca. 70% der Oberfläche resthydrophobiert.	Schalenbildung	JA
DBU-BW 11	Beige-grauer Schilfsandstein, im linken Teil verschmutzte Oberfläche (ca. 15 %), ca. 20 % der Oberfläche resthydrophobiert.	Leichtes Abschalen	JA
DBU-BW 12	Beige-grauer Schilfsandstein, steinmetzmäßige Bearbeitung noch erkennbar, ca. 25% der Oberfläche resthydrophobiert.	Leichtes Schalen am oberen Rand	JA

Ausbauteil 1: DBU-BW 1

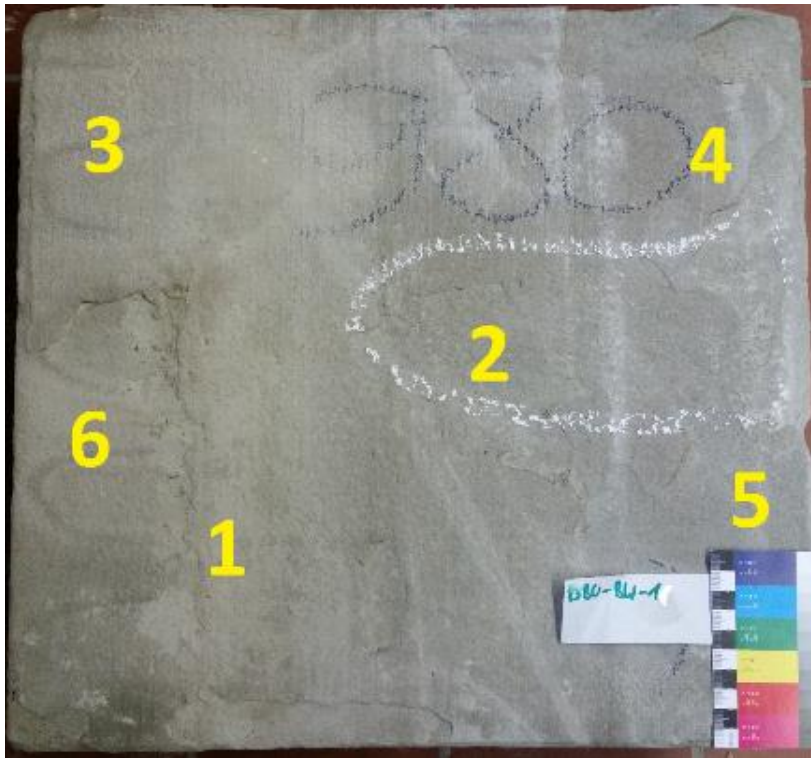


Abb. 1: Ansicht der Probe DBU-BW 1 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 1-1 bis 1-6. abgeplattete Schalen an den äußeren Seitenkanten. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert.

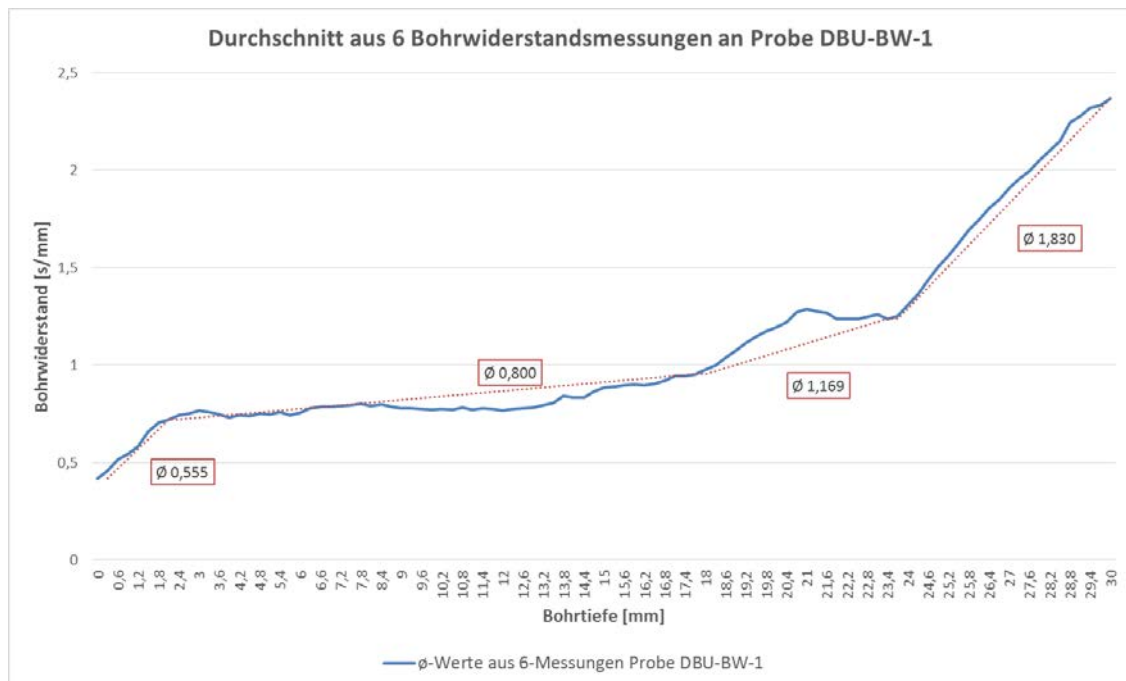


Abb. 2: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 1 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 2: DBU-BW 2



Abb. 3: Ansicht der Probe DBU-BW 2 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 2-1 bis 2-7. Leichtes Abschalen an den äußeren Seitenkanten. Unterschiedliche Farbvarietäten erkennbar.

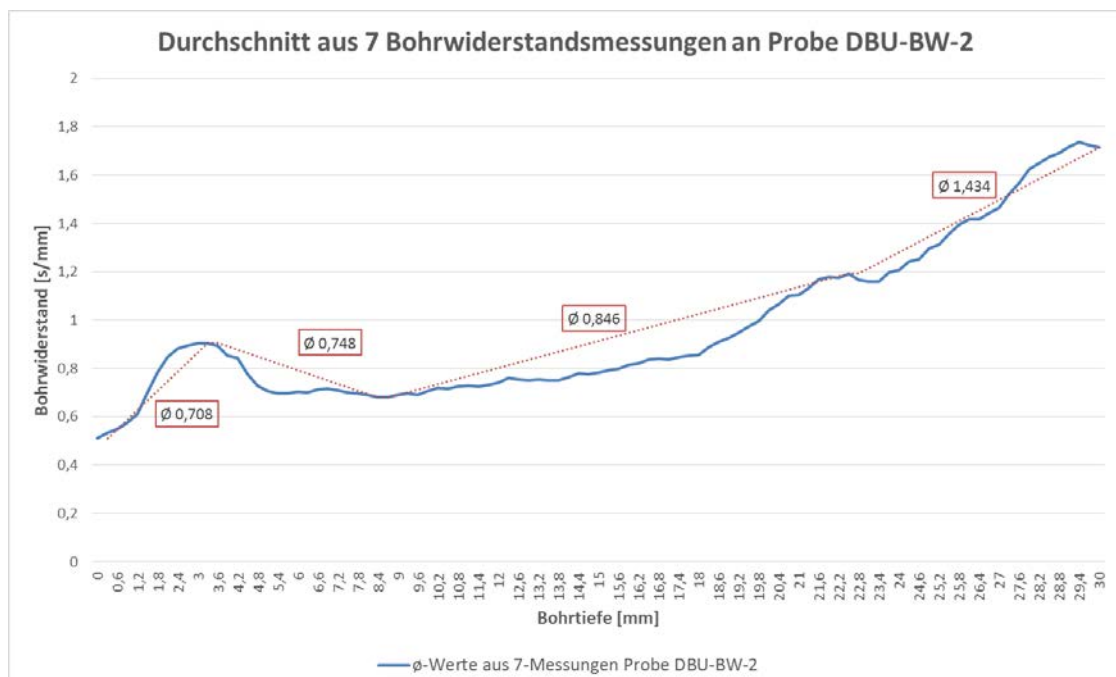


Abb. 4: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 2 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 3: DBU-BW 3

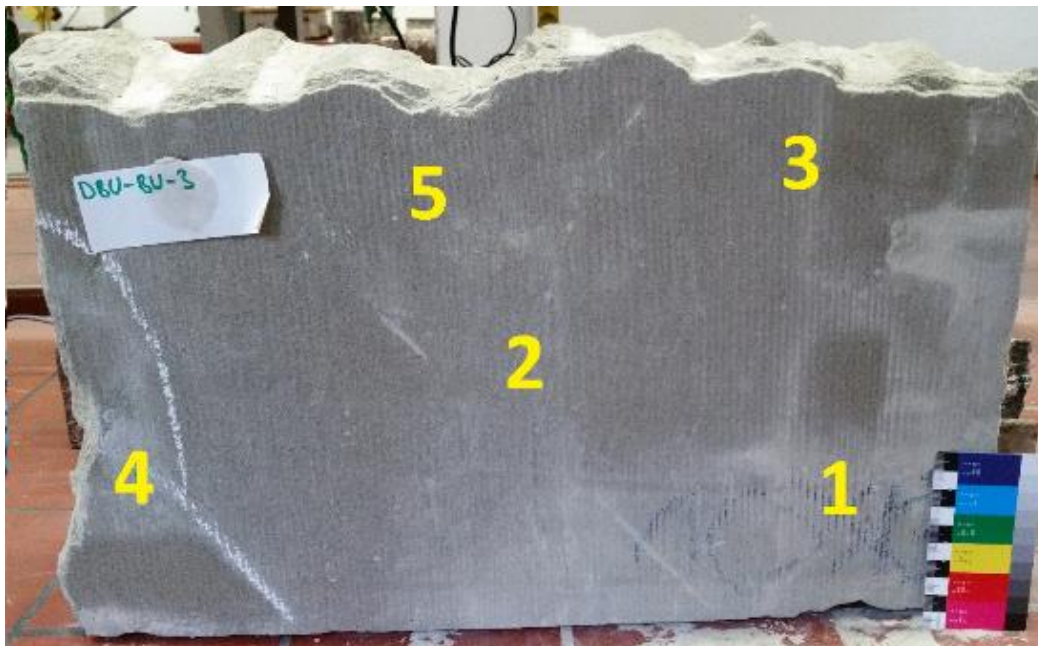


Abb. 5: Ansicht der Probe DBU-BW 3 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 3-1 bis 3-5. Das Probestück wurde durch eine Bohrung mit abschließendem Absprennen entnommen. Weitgehend eine intakte Oberfläche mit geologisch bedingten Farbvarietäten. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Messstelle 4 in diesem Bereich).

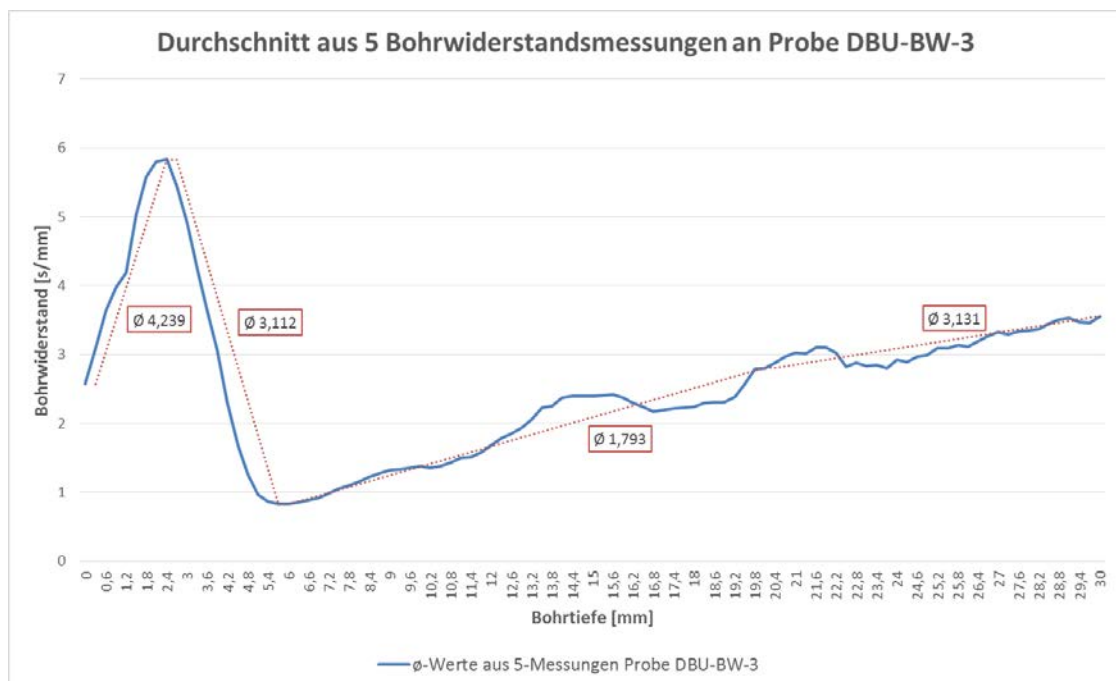


Abb. 6: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 3 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 4: DBU-BW 4



Abb. 7: Ansicht der Probe DBU-BW 4 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 4-1 bis 4-6. Sehr homogene Oberfläche. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Messstelle 6 in diesem Bereich).

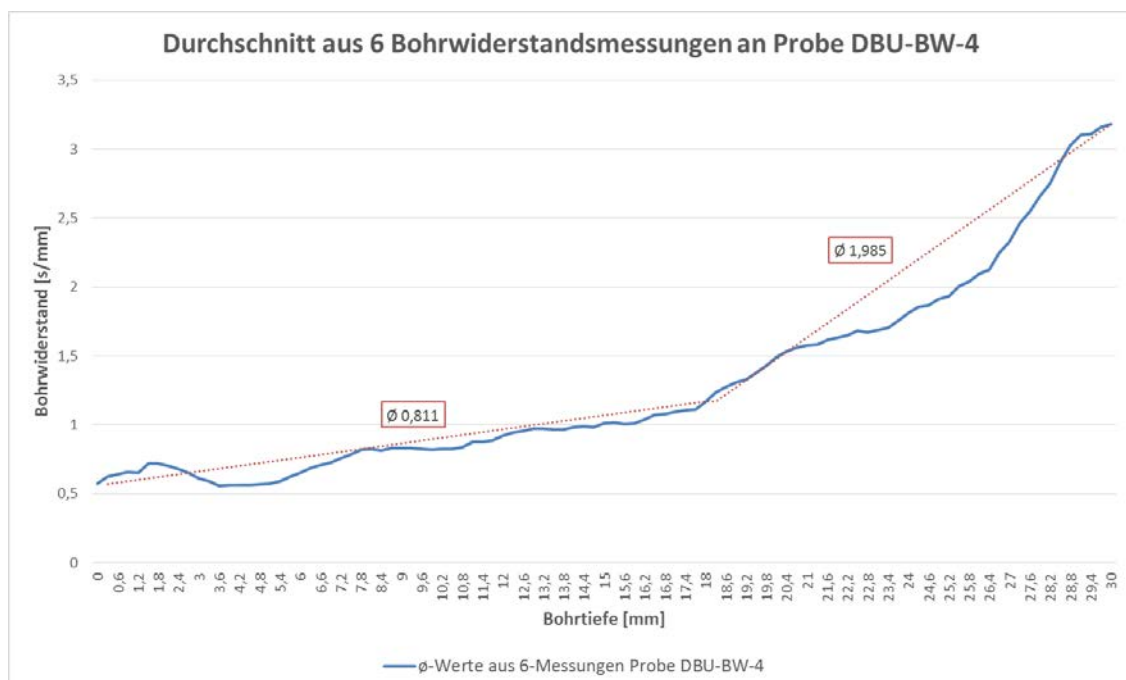


Abb. 8: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 4 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 5: DBU-BW 5



Abb. 9: Ansicht der Probe DBU-BW 5 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 5-1 bis 5-6. Sehr homogene Oberfläche. Keine Resthydrophobierung vorhanden.

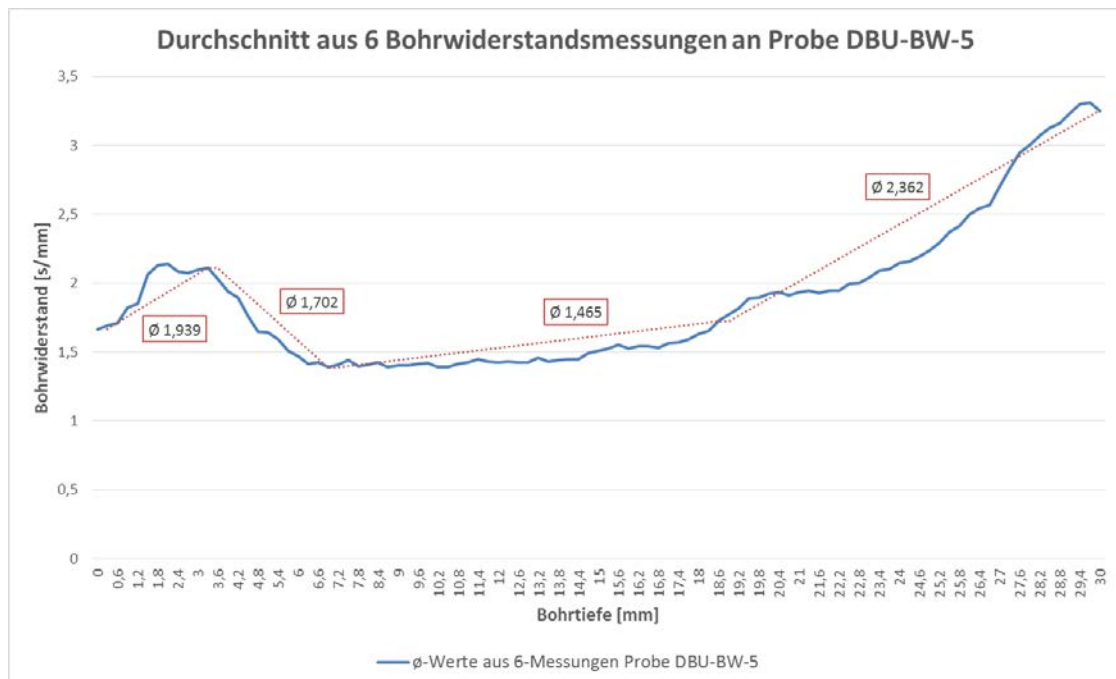


Abb. 10: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 5 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 6: DBU-BW 6



Abb. 11: Ansicht der Probe DBU-BW 6 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 6-1 bis 6-5. Sehr homogene Oberfläche. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (linker Bereich).

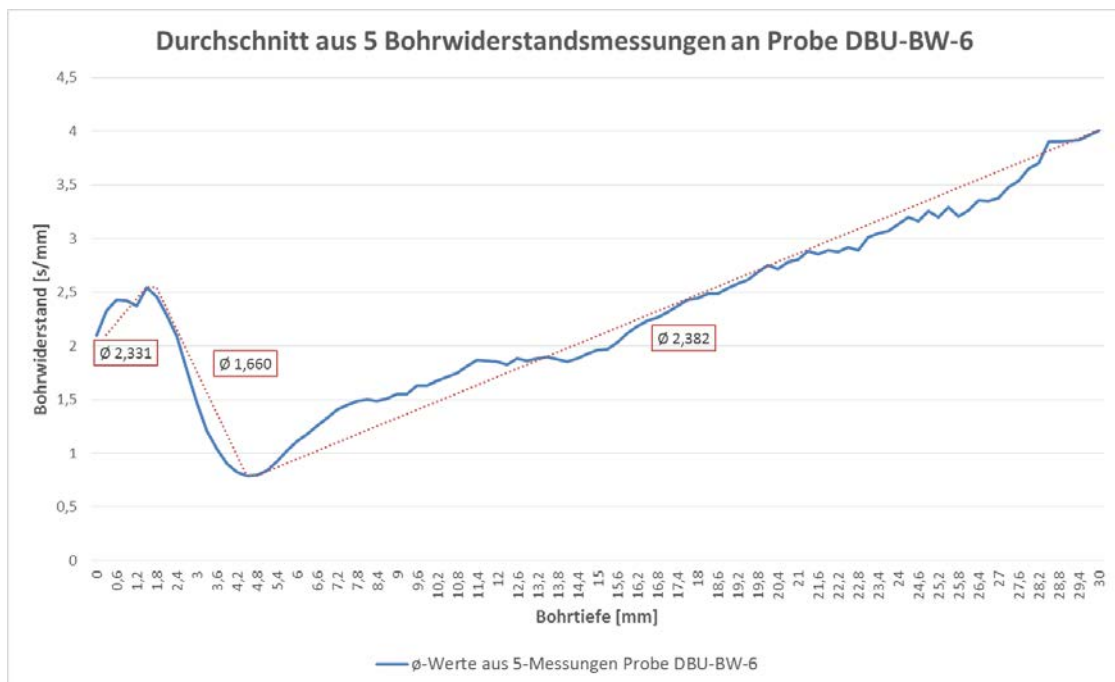


Abb. 12: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 6 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 7: DBU-BW 7



Abb. 13: Ansicht der Probe DBU-BW 7 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 7-1 bis 7-4. Homogene Oberfläche. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Innenbereich).

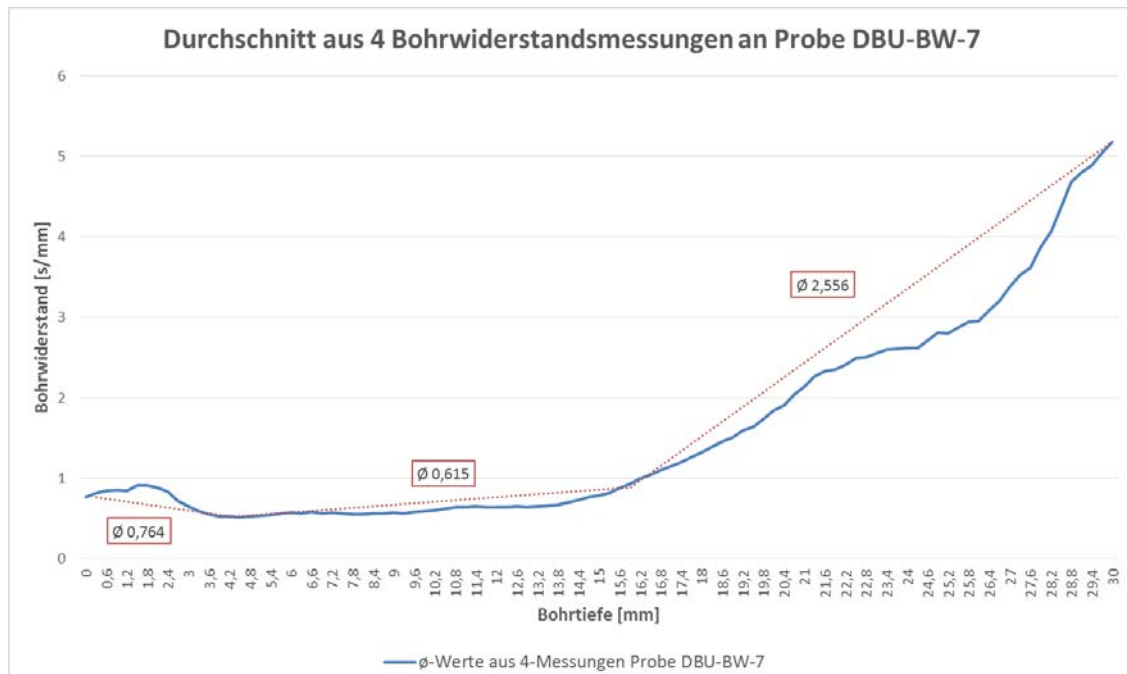


Abb. 14: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 7 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 8: DBU-BW 8



Abb. 15: Ansicht der Probe DBU-BW 8 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 8-1 bis 8-6. Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Innenbereich).

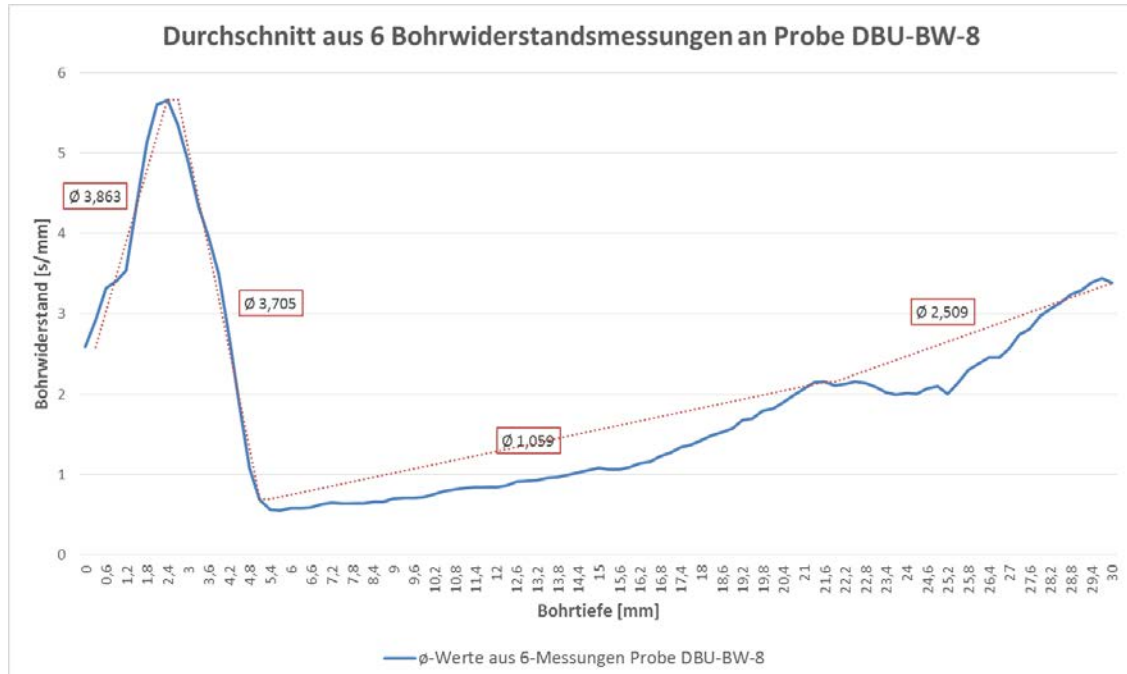


Abb. 16: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 8 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 9: DBU-BW 9

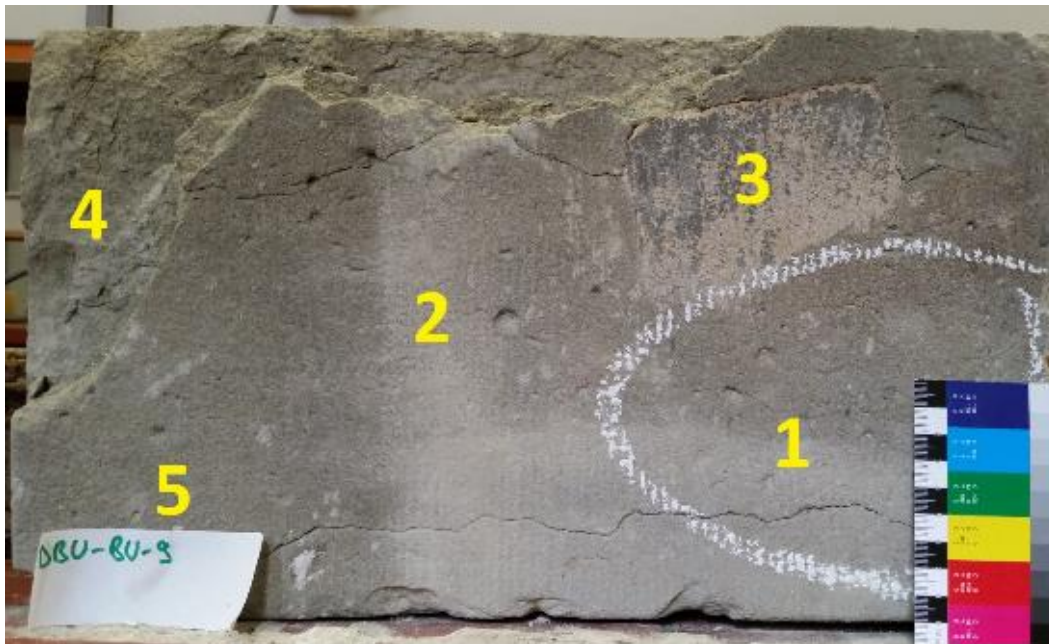


Abb. 17: Ansicht der Probe DBU-BW 9 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 9-1 bis 9-5. Oberfläche mit verschiedenen Schadensbildern: Abschalen und Rissbildung. Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Bereich der Messstelle 1).

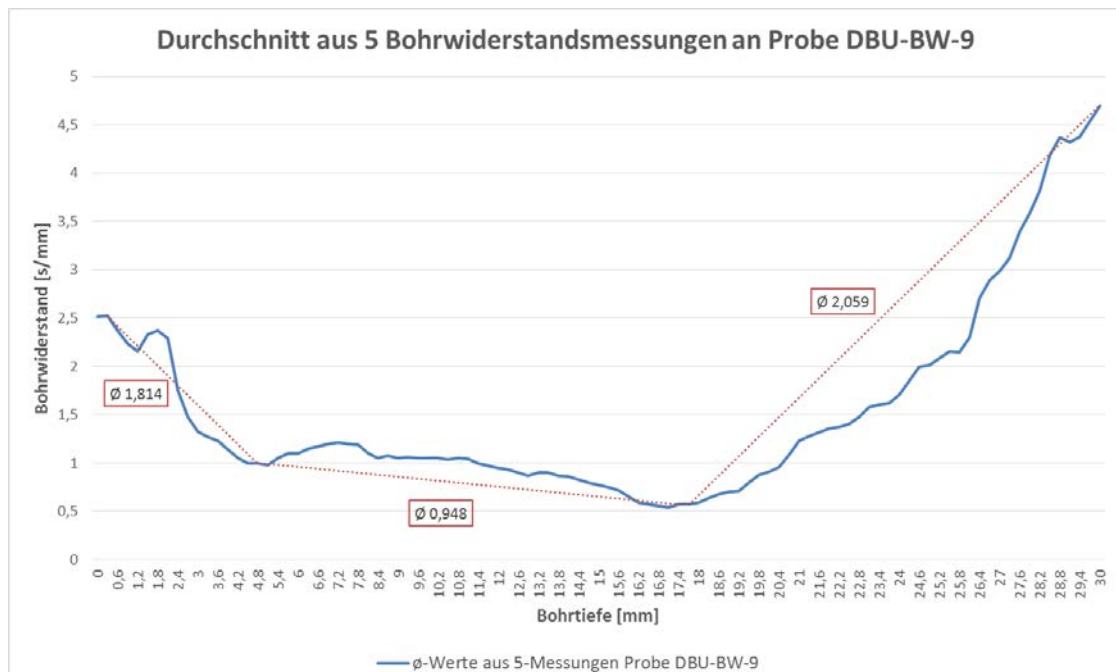


Abb. 18: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 9 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 10: DBU-BW 10



Abb. 19: Ansicht der Probe DBU-BW 10 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 10-1 bis 10-7. . Homogene Oberfläche. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Innenbereich).

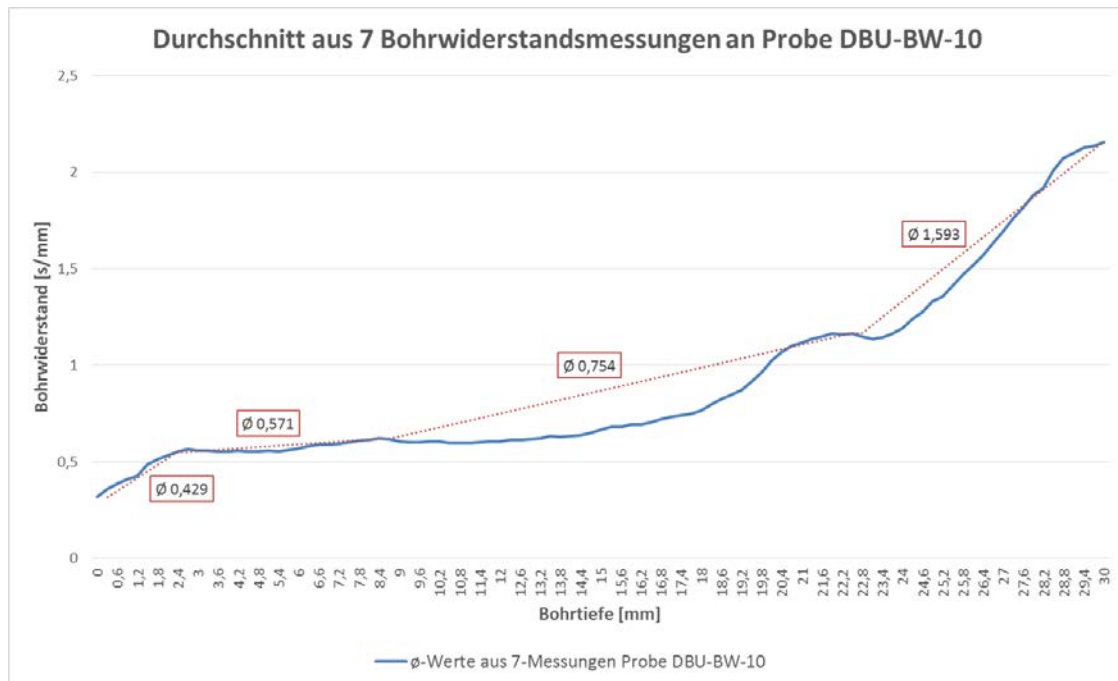


Abb. 20: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 10 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 11: DBU-BW 11

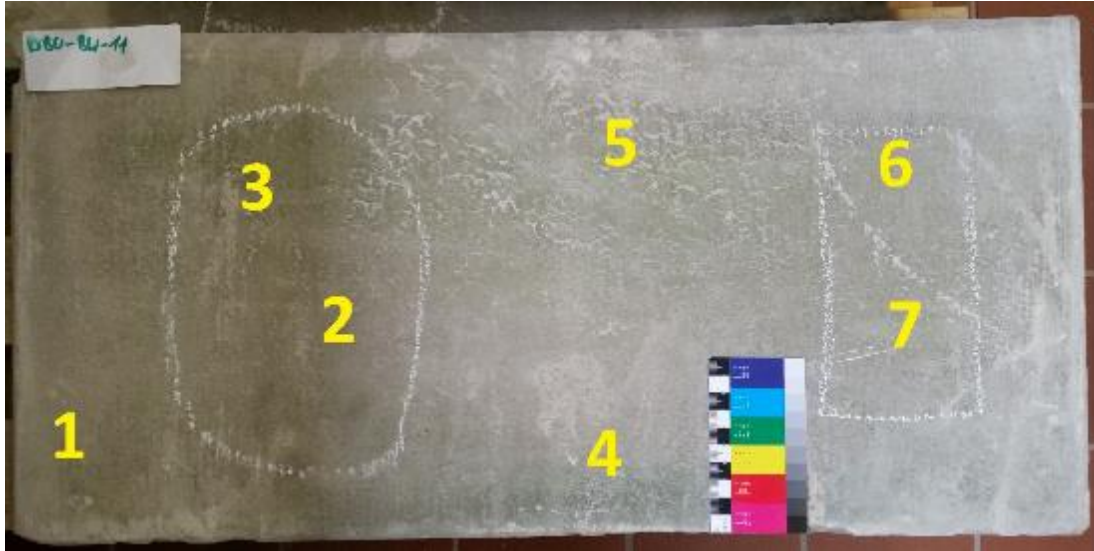


Abb. 21: Ansicht der Probe DBU-BW 11 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 11-1 bis 11-7. . Homogene Oberfläche. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Innenbereich bei Messstellen 11-2, -3, -6 und -7).

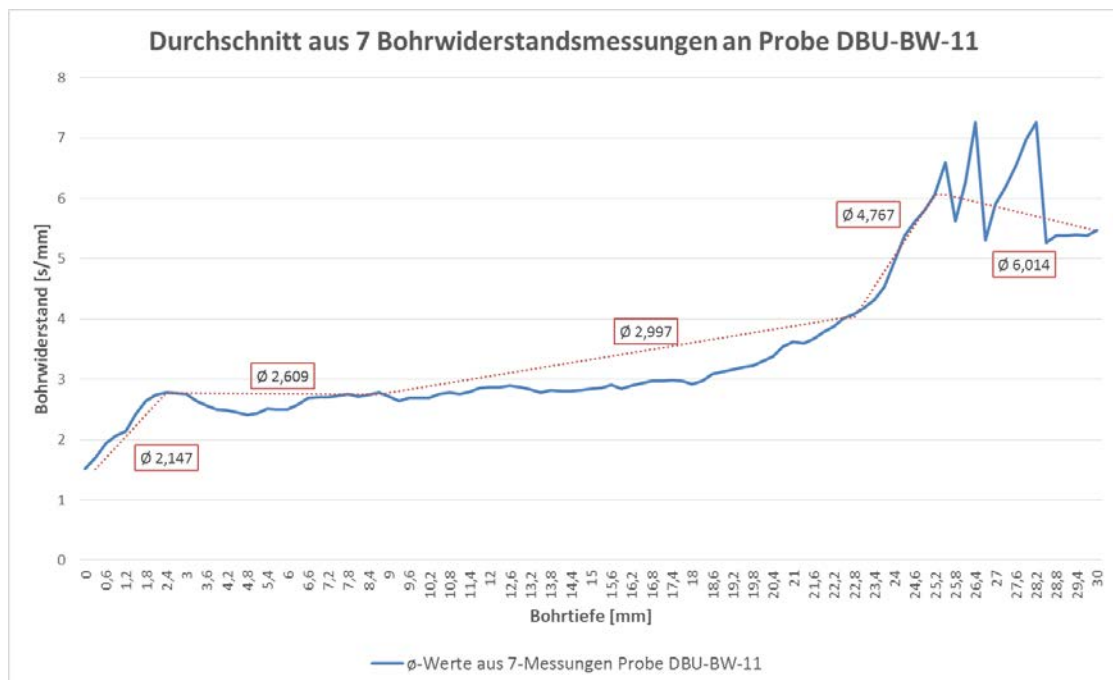


Abb. 22: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 11 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Ausbauteil 12: DBU-BW 12



Abb. 23: Ansicht der Probe DBU-BW 12 mit eingezeichneten Bohrmessstellen 12-1 bis 12-7. . Homogene Oberfläche. Der Bereich mit Resthydrophobierung ist weiß markiert (Innenbereich links oben).

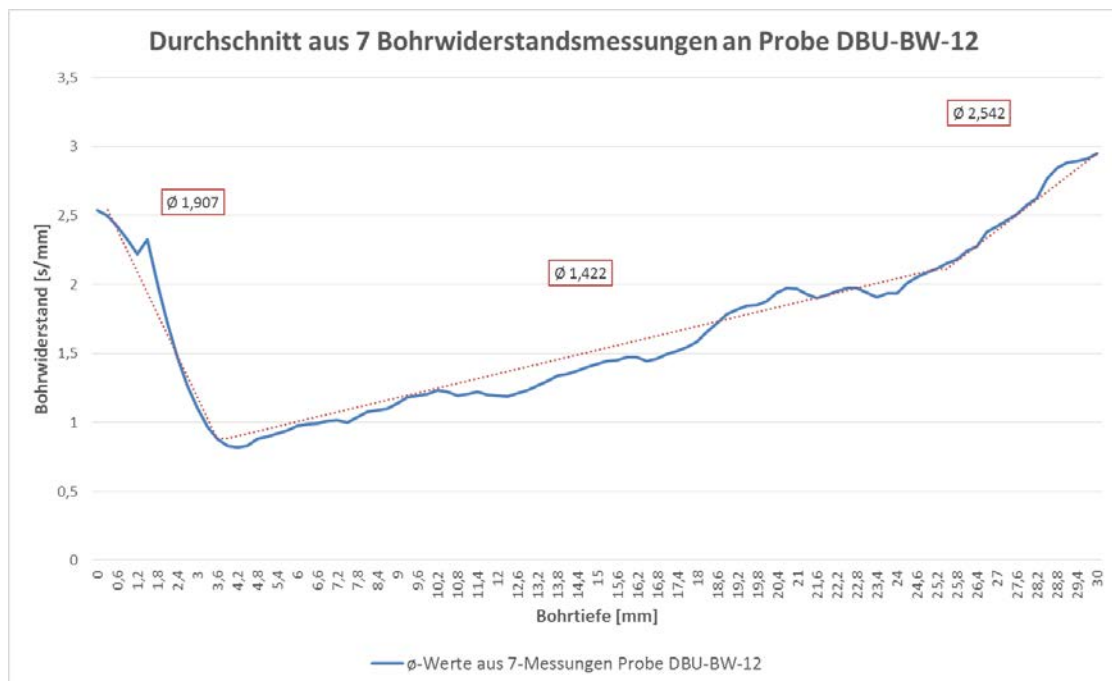


Abb. 24: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Bohrwiderstandsmessungen an Probenplatte DBU-BW 12 aus den Durchschnittswerten aller Bohrmessstellen.

Anhang 6: Ergebnisse der Haftzugmessungen an den ausgebauten Schilfsandsteinplatten der Basilika Weingarten.



Abb. 1: Haftzugmessgerät der Firma Herion mit Haftzugstempel und verwendetem Klebstoff



Abb. 2: Haftzugprüfung an Probe DBU-BW-3

Vergleich von Messergebnissen am Beispiel der Probenplatte DBU-BW-P1:

Die gesamte Oberfläche der Schilfsandsteinplatte weist ein großflächiges Abschalen auf. Bei Haftzugprüfungen in bereits abgeschalteten Bereichen (Abb. 4) werden vom Stempel nur wenige Stellen der Sandsteinoberfläche mitgerissen. Bei der resthydrophobierten Prüfstelle mit noch vorhandener Schale (Abb. 3) hingegen reißt die gesamte Auflagefläche des Stempels die Schale des Schilfsandsteins ab.



Abb. 3: Haftzugmessung an Probe DBU-BW-P1 im Bereich einer vorhandenen Schale.



Abb. 4: Haftzugmessung an Probe DBU-BW-P1 an bereits abgeschalttem Bereich.

Tab. 1: Ergebnisse der Haftzugfestigkeitsprüfung an den Oberflächen der Probenplatten der Basilika Weingarten.

Probenbezeichnung	Beschaffenheit der Gesamtoberfläche	Prüf-Nr.	Oberfläche im Prüfbereich	ermittelte Zuglast [kN]	Haftzugfestigkeit [N/mm ²]
DBU-BW-1 HZ	Schalenbildung und Abschalen	1	As / Hyd	1,79	0,91
		2	S	1,30	0,66
		3	S	0,06	0,03
DBU-BW-2 HZ	Leichtes Schalen am Rand	1	intakt	0,93	0,47
		2	intakt	0,90	0,46
		3	intakt	0,59	0,30
DBU-BW-3 HZ	Intakte Oberfläche	1	intakt	1,71	0,87
		2	intakt	1,43	0,73
		3	intakt	1,69	0,86
DBU-BW-4 HZ	Intakte Oberfläche	1	Hyd	0,37	0,19
		2	intakt	0,81	0,41
		3	intakt	0,59	0,30
DBU-BW-5 HZ	Intakte Oberfläche	1	intakt	5,59	2,85
		2	intakt	6,28	3,20
DBU-BW-6 HZ	Leichtes Abschalen außen, sonst intakt	1	Hyd	0,82	0,42
		2	intakt	0,75	0,38
DBU-BW-7 HZ	Intakte Oberfläche	1	Hyd	0,90	0,46
		2	Hyd	1,18	0,60
DBU-BW-8 HZ	Abschalen in den Aussenbereichen	1	S / Hyd	0,86	0,44
		2	S / Hyd	0,96	0,49
DBU-BW-9 HZ	Abschalen und Rissbildung	1	Hyd	1,28	0,65
		2	R/As	1,67	0,85
DBU-BW-10 HZ	Schalenbildung und Abschalen	1	S	0,22	0,11
		2	As / Hyd	4,51	2,30
		3	As / Hyd	3,38	1,72
		4	As / Hyd	2,02	1,03
DBU-BW-11 HZ	Intakte Oberfläche	1	Hyd	4,50	2,29
		2	intakt	4,10	2,09
		3	intakt	5,71	2,91
		4	Hyd	3,81	1,94
DBU-BW-12 HZ	Leichtes Schalen am oberen Rand	1	intakt	1,10	0,56
		2	Hyd	0,86	0,44
		S	Schalenbildung		
		As	Abschalen		
		Hyd	Resthydrophobierung		
		R	Rissbildung		

Reinigungsversuche im Bereich Sockelzone Evangelische Kirche Bernhardsweiler

Beprobung am 20.04.2016 Wasseraufnahme am 21.4.16 gemessen, H. Kieferle, AeDis AG
und Fr. Prof. Grassegger, HFT Stuttgart

**Zielsetzung: Ursache von stark hydrophoben Sockelzonen herausfinden. Es wurden
7 Probenreinigungsfelder angelegt.**

Problem: Althydrophobierung lt. Akten vorhanden aber nicht chemisch nachweisbar.

Es liegen starke schwarze Krusten vor! Was ist die chemische Ursache der „Hydrophobie“?

Lage und Verlauf: Sockelabdeckplatte ca. 0,6 – 0,8 m ü. T. und bis ca. 20 cm aufgehendes
Stubensandstein-Mauerwerk behandelt. Jeweils ca. 15 cm breite Streifen als Musterfelder auf
den schwarzen Abdeckplatten aus Schilfsandstein und dem Mauerwerk gemacht. Alles
photographisch dokumentiert, Reinigungserfolg optisch bewertet und 1 Tag später
Wiederbenetzung per Tropfen untersucht.

Tabelle 1: Versuchsfelder von rechts nach links angelegt und nummeriert, mit angegebenen
handelsüblichen Produkten. Erfolg nach 1,5 Stunden bewertet, alles mehrfach nach
Herstellervorgaben behandelt.

Probe, Versuchsfeld	Testfeld	Reinigungs- mittel - Produkt	Durchführung, Inhaltsstoffe lt. Firmenangaben	Erfolg, Effekt	Wasseraufnahme am 21.4.16 per Karstenschen Prüfröhrchen
Versuchsfeld A 0-Proben	BhW A	Ohne Behandlung, Abbruch vom Sockel	-	Deutliche schwarze Krusten, alles hydrophob bei Tropfentest	Allg. geringer Effekt
Versuchsfeld 0	BhW 7	Dampfgestrahlt, Kärcher Gerät	Temperatur Über 100 ° C Ausgangstemperatur, Material geschätzt auf 50 °C erwärmt, Arbeitsabstand ca. 20 cm	Optisch geringer Reinigungseffekt, sehr lange behandelt.	Allg. geringer Effekt
Versuchsfeld1 Probe 1	BhW 8	Fa. Lithofin MN Außenreiniger	Unverdünnt, Wirkzeit 2-10 h Mit Wasser, Bürste abwaschen, ggf. leichte Verunreinigungen nach 10 min. Wirkzeit mit Wasser, Bürste abwaschen. Natriumcarbonat < 20 %, Natriumhypochlorid <5 % Bleichmittel auf Chlorbasis, pH –Wert im Lieferzustand ca. 11,5-13,5	Optisch guter Reinigungseffekt. Bestes Ergebnis	Allg. geringer Effekt

<p>Versuchsfeld 2</p> <p>Probe 2</p>	<p>BhW 2</p>	<p>Lithofin MN Zementschleier- und Rostentferner</p>	<p>1:10 mit Leitungswasser Verdünnt - angabegemäß. Tenside, <5% Nitrilotriessigsäure < 5% nichtionische Tenside, Säuren, pH-Wert: < 1 (Konzentrat)</p>	<p>Optisch sehr geringer Reinigungseffekt.</p>	<p>Allg. geringer Effekt</p>
<p>Versuchsfeld 3</p> <p>Probe 3</p>	<p>BhW 3</p>	<p>Lithofin Lösefix, Wachs-und Ölentferner</p>	<p>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 %; LIMONELE (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,</p>	<p>Optisch kaum Reinigungseffekt.</p>	<p>Lt. H. Kieferle beste Wasseraufnahme aber allg. geringer Effekt.</p>

			30% und darüber aromatische Kohlenwasserstoffe, Limonen, Hilfsstoffe		
Versuchsfeld 4 Probe 4	BhW 4	Fa. Lithofin Allex, Der Grünbelag- Entferner	Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-16-alkyldimethyl-, Chloride, 15g/100g. Hilfsstoffe, Biozide, 15% und darüber, jedoch weniger als 30% kationische Tenside, Duftstoffe, pH- Wert im Lieferzustand ca. 7-9, UN 1760 Ätzender flüssiger Stoff.	Optisch mäßiger Reinigungseffekt, 2. bestes Ergebnis.	Allg. geringer Effekt
Versuchsfeld 5 Probe 5	BhW 5	Fa. Wöhrle Fleckenpaste für Textilien	5-15% anionische tenside, 15-30% nichtionische Tenside. Lösemittel, Duftstoffe (benzyl Benzoate, Citronello) Konservierungsmittel (Benzisothiazolinon, Methylisothiazolinon).	Optisch sehr geringer Reinigungseffekt.	Allg. geringer Effekt
Versuchsfeld 5 Probe 6	BhW 6	Fa. Wöhrle Feckenspray für Textilien	Unter 5% anionische Tenside, nichtionische Tenside, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis.	Optisch sehr geringer Reinigungseffekt.	Allg. geringer Effekt

Hinweis: Die tatsächliche Chemie aller Produkte wird im HFT-Labor noch bewertet, umfangreicher gelistet.

G. Grassegger