

„Des Königs neue Schäume“

Entwicklung und modellhafte Anwendung eines innovativen Reinigungskonzepts für durch anthropogene Umwelteinflüsse geschädigte Kunst- und Kulturgüter auf Basis von Schäumen

AZ 34788/01

Deutsche Bundesstiftung für Umwelt (DBU)

Abschlussbericht

16.08.2018 - 16.02.2022

Berichterstattung:

Prof. Dr. Cosima Stubenrauch

Dr. Tamara Schad

Institut für Physikalische Chemie

Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart

Stuttgart, Mai 2022

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	34788/01	Referat	45	Fördersumme	120.000 €
Antragstitel	Des Königs neue Schäume: Entwicklung und modellhafte Anwendung eines innovativen Reinigungskonzepts für durch anthropogene Umwelteinflüsse geschädigte Kunst- & Kulturgüter auf Basis von Schäumen				
Stichworte	Reinigung mit Schäumen, nachhaltige Tenside, Schaumstabilität				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
3.5 Jahre	16.08.2018	16.02.2022			
Zwischenberichte	alle 6 Monate				
Bewilligungsempfänger	Universität Stuttgart Institut für Physikalische Chemie Pfaffenwaldring 55 70569 Stuttgart			Tel	0711-685-64470
				Fax	0711-685-64443
				Projektleitung	Prof. Cosima Stubenrauch
				Bearbeiter	Gisela Hoppe (bis 12/2019) Beate Holley (ab 01/2020)
Kooperationspartner	Dr. Heinrich Piening, Bayerische Schlösserverwaltung, Schloss Nymphenburg 18, 80638 München Dr. Wiebke Drenckhan, Institut Charles Sadron, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, Frankreich PD Dr. Dirk Blunk, Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln, Greinstr. 4, 50939 Köln				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Historische Oberflächen an Kunst- und Kulturgut sind die Gesichter der Kunstwerke. Diese Oberflächen weisen häufig eine nutzungs- und umweltbedingte Verschmutzung auf, die langfristig zu einer Schädigung der originalen Oberfläche führt und daher entfernt werden muss. Neben biogenen Verschmutzungen wie z.B. mikrobiellem Befall sind seit Beginn der Industrialisierung anthropogene Verschmutzungen in vielen Fällen die wichtigste Quelle für Verschmutzungen historischer Oberflächen. Die Reinigung dieser Oberflächen stellt eine Herausforderung bei der

Restaurierung der Kunstwerke dar, da für jede Oberfläche ein maßgeschneidertes Reinigungskonzept (wässrige oder lösemittelhaltige Systeme, die meist in Gel-Form verwendet werden) entwickelt werden muss. Ziel dieses Projekts ist, neue innovative Reinigungsmethoden zu entwickeln, die auf dem Einsatz von Schäumen basieren. Wir wollen zeigen, dass Schäume eine objekt- und umweltschonende Alternative für die Reinigung historischer Oberflächen darstellen, die vor allem bei großflächigen oder schwer zugänglichen Oberflächen Anwendung finden könnten. Mit der Entwicklung von „maßgeschneiderten“ Schaumsystemen kann ein wesentlicher Beitrag für die Restaurierung und somit für die Erhaltung von Kunst- und Kulturgut geleistet werden bei gleichzeitiger Umweltentlastung, da bis zu 90% Reinigungsmittel eingespart werden können. Die entwickelten Konzepte können dann auf andere Objekte (z.B. Luxusgüter) übertragen werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Um innovative Reinigungskonzepte auf Basis von Schäumen für Kulturgüter zu entwickeln, wollen wir in enger Zusammenarbeit mit einer Physiko-Chemikerin, einer Physikerin, einem Chemiker und der Bayerischen Schlossverwaltung folgende Punkte bearbeiten:

- Einstellen von Stabilität, Fließ-, Haft- und Reinigungsverhalten des Schaums
- Schaumgeneration mit unterschiedlichen Methoden
- Test umweltverträglicher Tensidklassen für die Reinigung historischer Oberflächenmaterialien

Als Objekte für die Erprobung und Anwendung von schaumbasierten Reinigungssystemen eignen sich die historischen Fahrzeuge im Marstallmuseum von Schloss Nymphenburg. Es handelt sich um ca. 40 Fahrzeuge des 18. und 19. Jahrhunderts, die zum einen über eine relativ stabile Oberfläche verfügen (da für den „Outdoor“-Bereich konzipiert) und die zum anderen bisher keiner Reinigung unterzogen wurden, da der Aufwand und die Kosten einer kleinteiligen Reinigung nicht finanzierbar waren und der Zeitaufwand unverhältnismäßig groß war.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieses Projekts war es, eine neue innovative Reinigungsmethode auf der Basis von Schäumen zu entwickeln. Durch Reinigungsexperimente auf Modelloberflächen wurde zu Beginn des Projekts erkannt, dass das zuerst eingesetzte Tensid (Alkylpolyglycolether) keine zur Reinigung ausreichend stabilen Schäume bildet, d. h., dass sich die Schäume nicht zur effizienten Reinigung von historischen Objekten eignen. Daher wurde bereits im ersten Jahr das Tensid gewechselt und ein Alkylpolyglucosid verwendet. Alkylpolyglucoside sind biobasierte, nichtionische Tenside und besitzen eine gute Reinigungswirkung. Im Gegensatz zu den Alkylpolyglycolethern, die aus petrochemischen Ressourcen hergestellt werden, erfolgt die Synthese von Alkylpolyglucosiden aus nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Zucker und Rapsöl) und sie sind biologisch abbaubar. Das Testen verschiedener Methoden zur Schaumherstellung ergab, dass sich die Doppelspritzentechnik am besten eignet, um zur Reinigung geeignete Schäume herzustellen. Mit dieser Technik können Schäume mit variierendem Flüssigkeitsgehalt bei gleichbleibender Blasengröße erzeugt werden. Im zweiten Jahr des Projekts befassten wir uns damit, die Rolle von Schäumen in Reinigungsprozessen zu verstehen und die zur Reinigung benötigten Eigenschaften eines Schaums zu identifizieren. Die Reinigungstests zeigten, dass instabile Schäume besser reinigen als stabile Schäume. Daher kann auf den Einsatz des klimaschädlichen FCKW Perfluorhexan zur Stabilisierung der Schäume verzichtet werden. Außerdem wurden drei Reinigungsmechanismen identifiziert: (1) Imbibition bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten, (2) „Wischen“ (Verschiebung der Kontaktlinie zwischen Öl, Schaum und Glas) bei allen Flüssigkeitsgehalten und (3) Drainage bei hohen Flüssigkeitsgehalten. Durch die Veränderung des Flüssigkeitsgehalts und der Schaumstabilität kommt es zu unterschiedlichen Kombinationen dieser Mechanismen mit unterschiedlichen Reinigungsergebnissen. Wir konnten zeigen, dass Schäume mit mittlerer Stabilität, niedrigem Flüssigkeitsgehalt ($\epsilon \leq 5\%$) und initial kleiner Blasengröße ($\approx 10\ \mu\text{m}$) aufgrund der Synergie zwischen Imbibition und Schaumzerfall sehr effizient sind. Durch den niedrigen Flüssigkeitsgehalt des Schaums kann bei der Reinigung mit Schäumen nicht nur 90% an eingesetztem Reinigungsmittel, sondern auch Wasser eingespart werden. Aus 1 ml Lösung ergeben sich 20 ml Schaum, wodurch eine wesentlich größere Fläche gereinigt werden kann als mit 1 ml ungeschäumter Lösung. Im dritten Jahr des

Projekts wurde der entwickelte Reinigungsschaum auf historischen, relativ stabilen Oberflächen (Outdoor-Bereich) der Kutschen im Marstallmuseum in Schloss Nymphenburg angewandt. Der Reinigungsschaum wurde auch hier mit der Doppelspritzentechnik hergestellt, da keine andere Methode geeignet war, um einen Schaum mit den benötigten Eigenschaften herzustellen. Mit dem Reinigungsschaum können vergoldete, historische Holzoberflächen effizient von Schmutz gereinigt werden ohne die Oberfläche zu beschädigen. Mit Hilfe eines anschließenden Tensidnachweises konnte gezeigt werden, dass nach der Reinigung keine Tensidreste auf den Oberflächen zurückbleiben. Unter Anwendung dieser Reinigungsmethode wurde von September bis November 2021 der Krönungswagen von Kaiser Karl dem VII. (gebaut 1721) vollständig gereinigt. Durch die neue Reinigungsmethode konnte nicht nur der Wasser- und Tensidverbrauch reduziert werden, sondern auch die Arbeitszeit der Restauratoren um 60 %. Außerdem kann auf den Einsatz von Lösungsmitteln (z. B.: Benzin, etc.) vollständig verzichtet werden. Somit konnten wir zeigen, dass Schäume eine objekt- und umweltschonende Alternative für die Reinigung historischer Oberflächen darstellen, die auch zur Reinigung von großflächigen oder schwer zugänglichen Oberflächen genutzt werden können. Wir konnten außerdem zeigen, dass die Schäume zur Reinigung empfindlicher, historischer Oberflächen im Indoor-Bereich geeignet sind. Das Ziel des Projekts wurde erreicht, d. h., die Eigenschaften eines zur Reinigung von historischen Oberflächen geeigneten Schaums wurden identifiziert. Mit der Entwicklung dieses Schaums wurde ein wesentlicher Beitrag für die Restaurierung und somit für die Erhaltung von Kunst- und Kulturgut geleistet bei gleichzeitiger Umweltentlastung.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

VERÖFFENTLICHUNGEN

1. Less is More: Unstable Foams clean better than Stable Foams, T. Schad, N. Preisig, D. Blunk, H. Piening, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, JCIS, 2021, 590, 311-320
2. Foam-Based Cleaning of Surfaces Contaminated with Mixtures of Oil and Soot, T. Schad, N. Preisig, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, J. Surf. Det., 2022, 25, 377–385.
3. Tenside: Schaum in Aktion, T. Schad, N. Preisig, D. Blunk, H. Piening, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, Nachrichten aus der Chemie, 2021, 69, 72-74
4. Bericht von Heinz Käisinger (Chefredakteur) „Des Königs neue Schäume“ in der Zeitschrift Galvanotechnik 1/2021 Eugen G. Leuze Verlag, Bad Salgau, S. 62-66
5. Bericht von Reinhard Breuer „Aufgeschäumt“ in der Zeitschrift bild der wissenschaft 2/2022, S.82-87, Verlagsbüro Wais & Partner Gbr

VORTRÄGE

1. Innovative Foam-Based Cleaning Concepts for Historical Objects: Aqueous Foams in Contact with Non-Aqueous Compounds, University of Strasbourg, Institute for Advanced Study, USIAS Fellow Seminar, Frankreich, 17.9.2020
2. Innovative Foam-Based Cleaning Concepts for Historical Objects, KTH Royal Institute of

Technology, Stockholm, Schweden, 2.2.2021, invited by Prof. P. Claesson

3. Innovative Foam-Based Cleaning Concepts for Historical Objects, Universität Regensburg, Deutschland, 12.1.2022, invited by Prof. W. Kunz

TAGUNGSBEITRÄGE

Innovative Cleaning Concept with Controlled Foams, T. Schad, N. Preisig, H. Piening, W. Drenckhan, D. Blunk, C. Stubenrauch, Kolloid- & Bunsentagung, Virtual Conference, Deutschland, 10.-12.5.2021 (Vortrag via ZOOM)

Foam-Based Cleaning of Historical Surfaces, T. Schad, N. Preisig, H. Piening, D. Blunk, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, 35th ECIS 2021, Athen, Griechenland, 5.-10.9.2021 (Poster)

FERNSEH-BEITRAG

Wissenschaftsmagazin NANO und SWR Wissen Aktuell; verantwortlicher Redakteur: Thomas Hillebrandt, Ausstrahlung am 18.6.2021 bei NANO auf 3SAT und online bei SWR Wissen

REINIGUNG

Reinigung des Krönungswagens von Kaiser Karl dem VII. im Marstallmuseum in Schloss Nymphenburg SEP-NOV2021 bei der Bayerischen Schlösserverwaltung

Fazit

Die Reinigung historischer Oberflächen von Kunst- und Kulturgütern ist eine große Herausforderung, da man für jede Oberfläche ein zugeschnittenes Reinigungskonzept benötigt, um den durch langfristige Umwelteinflüsse entstandenen Schmutz auf den Objekten zu entfernen ohne das Kunstwerk zu beschädigen. Ziel dieses Projekts war es, eine neue, innovative Reinigungsmethode auf der Basis von Schäumen zu entwickeln. Schäume eignen sich hervorragend als Reinigungsmittel, da durch ihren Einsatz die Menge des Reinigungsmittels um bis zu 90 % und der Wasserverbrauch um bis zu 85 % reduziert werden können. Außerdem ermöglichen Schäume die Reinigung von schwer zugänglichen Oberflächen. Dass Schäume bei der Reinigung physikalische Mechanismen hervorrufen, konnte durch Reinigungstests mit Schäumen auf mit einer Modellverschmutzung beschichteten Glasplatte gezeigt werden. Die verwendeten Schäume wurden mit der Doppelspritzentechnik mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten und sehr kleiner Blasengröße erzeugt. Die Schäume wurden durch Zugabe von Perfluorhexan stabilisiert. Die Ergebnisse der Reinigungstests zeigten, dass instabile Schäume ohne Perfluorhexan besser reinigen als die mit Perfluorhexan stabilisierten. Daher kann auf den Einsatz von Perfluorhexan verzichtet werden. Bei den Reinigungstests wurden drei an der Reinigung beteiligte Mechanismen identifiziert: (I) das Aufsaugen des Schmutzes in den Schaum bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten (Imbibition), (II) die Wischbewegungen der Blasen aufgrund des Schaumzerfalls auf der Oberfläche (Wischen) und (III) das Fließen der Flüssigkeit aus dem Schaum bei hohen Flüssigkeitsgehalten (Drainage), wodurch der Schmutz von der Oberfläche abgelöst wird. Auf die Oberflächen historischer Objekte sollte keine Flüssigkeit fließen, daher muss ein Schaum mit geringem Flüssigkeitsgehalt zur Reinigung verwendet werden. Bei einem niedrigen Flüssigkeitsgehalt ergibt sich unter Einbeziehung der richtige "Schauminstabilität" eine Kombination aus den Mechanismen Imbibition und Wischen. Im Anschluss an das Testen des Schaums auf den Modellverschmutzungen wurde der entwickelte Reinigungsschaum auf den historischen Kutschen von Königen und Kaisern vergangener Zeiten im Marstallmuseum in Schloss Nymphenburg angewandt. Die Reinigung der historischen, vergoldeten Oberflächen mit Schäumen war sehr erfolgreich die erkannten Reinigungsmechanismen

des Schaums sind so effizient, dass es ausreicht, den Schaum auf die Oberfläche aufzutragen und nach kurzer Einwirkzeit wieder abzusaugen ohne eine zusätzliche mechanische Reinigung. Durch den Einsatz von Reinigungsschäumen können auch raue und senkrechte Flächen gereinigt werden. Durch die Identifikation der benötigten Eigenschaften des Reinigungsschaums kann eine Beschädigung der historischen Oberflächen verhindert werden. Somit war die vorzeitige Erprobung der Schäume auf den Modellverschmutzungen optimal. Zur Herstellung der Schäume wird weiterhin die Doppelspritzentechnik genutzt, da keine andere Technik Schäume mit den benötigten Eigenschaften erzeugen kann. Mit der Doppelspritzentechnik können allerdings nur geringe Mengen an Schaum auf einmal hergestellt werden. Daher müsste zum großflächigeren Einsatz der Reinigungsschäume eine neue Technik zur Schaumherstellung entwickelt werden. Außerdem könnte der Einsatz der Schäume zur Reinigung auf andere Bereiche und sensible Oberflächen ausgeweitet werden.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	I
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis.....	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1. Zusammenfassung	1
2. Anlass und Zielsetzung	3
3. Methoden.....	5
3.1 Doppelspritzentechnik.....	5
3.2 Reinigungstests.....	6
3.3 Imbibition-, Drainage- und Tropfentests.....	8
4. Ergebnisse	10
4.1. Analyse des Reinigungsprozesses durch Reinigungstests mit Schäumen kontrollierten Flüssigkeitsgehalts	12
4.1.1 Reinigungsprozess ohne Perfluorhexan	13
4.1.2 Reinigungsprozess mit Perfluorhexan.....	17
4.2 Imbibition- und Drainagetests	22
4.2.1 Bestimmung der effektiven Grenzflächenspannung des Systems.....	22
4.2.2 Imbibitiontests ohne Perfluorhexan	24
4.2.3 Imbibitiontests mit Perfluorhexan	28
4.2.4 Tropfentests	31
4.3 Mechanismen des Reinigungsprozesses.....	33
4.4 Reinigungstests an historischen Oberflächen.....	36
5. Diskussion	42
6. Öffentlichkeitsarbeit.....	44
7. Fazit.....	47
8. Literatur.....	49

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau (links) und Photographie (rechts) der von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie gebauten Apparatur zur optischen Untersuchung des Reinigungsprozesses [Tsc19].....	7
Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau (links) der von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie gebauten Apparatur zur optischen Untersuchung der Imbibition [Sch22b].....	8
Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie gebauten Apparatur zur optischen Untersuchung der Tropfentests.....	9
Abbildung 4.2: Bild der mit fluoreszierendem Sonnenblumenöl beschmutzten Glasplatte von unten [Sch22b].....	12
Abbildung 4.3: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 6 min, 12 min, 18 min, 24 min, 30 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....	13
Abbildung 4.4: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 7\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....	14
Abbildung 4.5: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 10\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....	14
Abbildung 4.6: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 15\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min und 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....	15
Abbildung 4.7: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 20\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....	15
Abbildung 4.8: Mittlerer prozentualer Anteil der Schmutzfläche inklusive Fehlerbalken in Abhängigkeit von der Reinigungszeit t für verschiedene ε -Werte. Die Schmutzfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde als 100 % Verschmutzung definiert [Sch22b, Sch21a].....	17
Abbildung 4.9: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....	18

Abbildung 4.10: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 10\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....18
Abbildung 4.11: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 15\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....19
Abbildung 4.12: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 20\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].....19
Abbildung 4.13: Prozentualer Anteil der Schmutzfläche der Reinigungstest inklusive Fehlerbalken mit Perfluorhexan (links) und ohne Perfluorhexan (rechts) mit verschiedenen ε -Werten als Funktion der Reinigungszeit t [Sch22b]. Die Schmutzfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde als 100 % Verschmutzung definiert [Sch22b].....21
Abbildung 4.14: Bilder der Imbibitionstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ (oben) und $\varepsilon = 7\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].....24
Abbildung 4.15: Bilder der Imbibitionstests mit einem 215UP-AC Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 10\%$ (oben), $\varepsilon = 15\%$ (mitte) und $\varepsilon = 20\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].....25
Abbildung 4.16: Vergrößertes Bild des Imbibitionstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ nach einer Einwirkzeit von $t = 5$ min.....26
Abbildung 4.17: Änderung der Höhe des gefärbten Sonnenblumenöls in der Glasküvette inklusive Fehlerbalken während der Imbibitionstests mit den Schäumen mit verschiedenen Flüssigkeitsgehalten ohne Perfluorhexan [Sch21a, Sch22b]. Die gestrichelte Linie zeigt die Höhe des Sonnenblumenöls bei $t = 0$ min und die zeitliche Entwicklung der Gesamthöhe des Öls und der aus dem Schaum gelaufenen Reinigungslösung [Sch21a, Sch22b].....27
Abbildung 4.18: Bilder der Imbibitionstests mit einem Schaum mit Perfluorhexan in der Gasphase mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ (oben) und $\varepsilon = 10\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].....28
Abbildung 4.19: Bilder der Imbibitionstests mit einem 215UP-AC Schaum mit Perfluorhexan in der Gasphase mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 15\%$ (oben) und $\varepsilon = 20\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].....29

Abbildung 4.20: Bilder der Tropfentests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ ohne (oben) und mit (unten) Perfluorhexan in der Gasphase direkt nach dem Einfüllen des Tropfens ($t = 0$ min), nach 0.5 min, 1 min, 3 min, 6 min, 9 min, 12 min und 15 min. Die Bilder wurden nach der Aufnahme in schwarz-weiß Bilder konvertiert und der Kontrast wurde erhöht.....31
Abbildung 4.20: Bilder der Tropfentests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ ohne (oben) und mit (unten) Perfluorhexan in der Gasphase direkt nach dem Einfüllen des Tropfens ($t = 0$ min), nach 0.5 min, 1 min, 3 min, 6 min, 9 min, 12 min und 15 min. Die Bilder wurden nach der Aufnahme in schwarz-weiß Bilder konvertiert und der Kontrast wurde erhöht.....32
Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der beiden am Reinigungsprozess beteiligten Mechanismen für Schäume mit niedrigem Flüssigkeitsgehalt. Mechanismus I zeigt die Aufnahme des Öls in den Schaum (Imbibition) und Mechanismus II zeigt das Verschieben der Kontaktlinie des Öls („Wischen“) [Sch21a, Sch22b, (modifiziert)]......34
Abbildung 4.23: Bilder zweier zu reinigender Kutschen aus dem Besitz von Ludwig II. Otto Friedrich Wilhelm von Wittelsbach, König von Bayern in Schloss Nymphenburg in München [Sch22b]. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.....36
Abbildung 4.24: Bilder des Reinigungstests auf einem vergoldeten Stuckprofil aus dem 18. Jahrhundert (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung [Sch22b]. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.....37
Abbildung 4.25: Bilder des Reinigungstests auf der Replik eines vergoldeten Stück Holz (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.....37
Abbildung 4.26: Bilder des Reinigungstests auf der Schlittendeichsel des „Renaissance“-Schlitten mit Putten von König Ludwig II (1872) (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.....38
Abbildung 4.27: Bilder des Reinigungstests auf der Schlittendeichsel des „Renaissance“-Schlitten mit Putten von König Ludwig II (1872) (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung [Sch22b]. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.....38
Abbildung 4.28: Nach der Reinigung von der Fläche abgesaugter Schaum. Der abgesaugte Schaum ist nicht mehr wie ursprünglich weiß, sondern grün und grau wegen des enthaltenen Schmutzes.....39
Abbildung 4.29: Bild des Krönungswagens von Kaiser Karl VII. von 1721 [BSV21]. Foto: Corinna Pflästerer, Bildwerk-Restaurierung München, Bayerische Schlösserverwaltung.....40

Abbildung 4.30: Bild eines vergoldeten, aus Holz geschnitzten Apfels am Krönungswagen von Kaiser Karl VII. von 1721 vor (links) und nach (rechts) der Reinigung [BSV21]. Foto: Corinna Pflästerer, Bildwerk-Restaurierung München, Bayerische Schlösserverwaltung..... 41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Mit der <i>Pendant Drop</i> bzw. <i>Spinning Drop</i> Methode bestimmte Oberflächen- und Grenzflächenspannungen der bei den Imbibitiontests verwendeten Phasen [Sch21a, Sch22b].....23
--	--------

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

DST

PFH

Lsg

Doppelspritzentechnik

Perfluorhexan

Reinigungslösung

Lateinische Symbole

$A_{\text{Öl}}$

c

g

H

$\langle r \rangle$

t

Ölfläche

Konzentration

Fallbeschleunigung

Höhe

Mittlerer Radius

Zeit

Griechische Symbole

γ

γ_{eff}

ε

ρ

σ

Grenzflächenspannung

effektive Grenzflächenspannung

Flüssigkeitsgehalt

Dichte

Oberflächenspannung

1. Zusammenfassung

Ziel dieses Projekts war es, eine neue innovative Reinigungsmethode auf der Basis von Schäumen zu entwickeln. Durch Reinigungsexperimente auf Modelloberflächen wurde zu Beginn des Projekts erkannt, dass das zuerst eingesetzte Tensid (Alkylpolyglycoether) keine zur Reinigung ausreichend stabilen Schäume bildet, d. h., dass sich die Schäume nicht zur effizienten Reinigung von historischen Objekten eignen. Daher wurde bereits im ersten Jahr das Tensid gewechselt und ein Alkylpolyglucosid verwendet. Alkylpolyglucoside sind biobasierte, nichtionische Tenside und besitzen eine gute Reinigungswirkung. Im Gegensatz zu den Alkylpolyglycolthern, die aus petrochemischen Ressourcen hergestellt werden, erfolgt die Synthese von Alkylpolyglucosiden aus nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Zucker und Rapsöl) und sie sind biologisch abbaubar. Das Testen verschiedener Methoden zur Schaumherstellung ergab, dass sich die Doppelspritzentechnik am besten eignet, um zur Reinigung geeignete Schäume herzustellen. Mit dieser Technik können Schäume mit variierendem Flüssigkeitsgehalt bei gleichbleibender Blasengröße erzeugt werden. Im zweiten Jahr des Projekts befassten wir uns damit, die Rolle von Schäumen in Reinigungsprozessen zu verstehen und die zur Reinigung benötigten Eigenschaften eines Schaums zu identifizieren. Die Reinigungstests zeigten, dass instabile Schäume besser reinigen als stabile Schäume. Daher kann auf den Einsatz des klimaschädlichen FCKW Perfluorhexan zur Stabilisierung der Schäume verzichtet werden. Außerdem wurden drei Reinigungsmechanismen identifiziert: (1) Imbibition bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten, (2) „Wischen“ (Verschiebung der Kontaktlinie zwischen Öl, Schaum und Glas) bei allen Flüssigkeitsgehalten und (3) Drainage bei hohen Flüssigkeitsgehalten [Sch21a, Sch22a, Sch22b]. Durch die Veränderung des Flüssigkeitsgehalt und der Schaumstabilität kommt es zu unterschiedlichen Kombinationen dieser Mechanismen mit unterschiedlichen Reinigungsergebnissen. Wir konnten zeigen, dass Schäume mit mittlerer Stabilität, niedrigem Flüssigkeitsgehalt ($\epsilon \leq 5\%$) und initial kleiner Blasengröße ($\approx 10\ \mu\text{m}$) aufgrund der Synergie zwischen Imbibition und Schaumzerfall sehr effizient sind [Sch22b]. Durch den niedrigen Flüssigkeitsgehalt des Schaums kann bei der Reinigung mit Schäumen nicht nur 90% an eingesetztem Reinigungsmittel, sondern auch Wasser eingespart werden. Aus 1 ml Lösung ergeben sich 20 ml Schaum, wodurch eine wesentlich größere Fläche gereinigt werden kann als mit 1 ml ungeschäumter Lösung [Sch22b]. Im dritten Jahr des Projekts wurde der entwickelte Reinigungsschaum auf historischen, relativ stabilen Oberflächen (Outdoor-Bereich) der Kutschen im Marstallmuseum in Schloss Nymphenburg angewandt. Der

Reinigungsschaum wurde auch hier mit der Doppelspritzentechnik hergestellt, da keine andere Methode geeignet war, um einen Schaum mit den benötigten Eigenschaften herzustellen. Mit dem Reinigungsschaum können vergoldete, historische Holzoberflächen effizient von Schmutz gereinigt werden ohne die Oberfläche zu beschädigen [Sch22b]. Mit Hilfe eines anschließenden Tensidnachweises konnte gezeigt werden, dass nach der Reinigung keine Tensidreste auf den Oberflächen zurückbleiben [Sch22b]. Unter Anwendung dieser Reinigungsmethode wurde von September bis November 2021 der Krönungswagen von Kaiser Karl dem VII. (gebaut 1721) vollständig gereinigt. Durch die neue Reinigungsmethode konnte nicht nur der Wasser- und Tensidverbrauch reduziert werden, sondern auch die Arbeitszeit der Restauratoren um 60 % [Sch22b]. Außerdem kann auf den Einsatz von Lösungsmitteln (z. B.: Benzin, etc.) vollständig verzichtet werden. Somit konnten wir zeigen, dass Schäume eine objekt- und umweltschonende Alternative für die Reinigung historischer Oberflächen darstellen, die auch zur Reinigung von großflächigen oder schwer zugänglichen Oberflächen genutzt werden können. Wir konnten außerdem zeigen, dass die Schäume zur Reinigung empfindlicher, historischer Oberflächen im Indoor-Bereich geeignet sind. Das Ziel des Projekts wurde erreicht, d. h., die Eigenschaften eines zur Reinigung von historischen Oberflächen geeigneten Schaums wurden identifiziert [Sch22b]. Mit der Entwicklung dieses Schaums wurde ein wesentlicher Beitrag für die Restaurierung und somit für die Erhaltung von Kunst- und Kulturgut geleistet bei gleichzeitiger Umweltentlastung.

2. Anlass und Zielsetzung

Historische Oberflächen an Kunst- und Kulturgut sind die Gesichter der Kunstwerke. Diese Oberflächen weisen häufig eine nutzungs- und umweltbedingte Verschmutzung auf, die langfristig zu einer Schädigung der originalen Oberfläche führt und daher entfernt werden muss [Sch22b]. Neben biogenen Verschmutzungen wie z.B. mikrobiellem Befall sind seit Beginn der Industrialisierung anthropogene Verschmutzungen in vielen Fällen die wichtigste Quelle für Verschmutzungen und/oder Schädigungen historischer Oberflächen. Dabei handelt es sich unter anderem um feste Verbrennungsprodukte wie z.B. Ruß, Emissionen von Schwefeldioxid und Stickoxiden, die den sauren Regen verursachen, sowie der Eintrag von Pestiziden in die Umwelt. Diese anthropogenen Verschmutzungen greifen die historischen Überzugsmaterialien (Wachse, Öle, Naturharze, etc.) auf den historischen Oberflächen an und verändern / beschädigen diese. Die Reinigung dieser Oberflächen stellt eine Herausforderung bei der Restaurierung der Kunstwerke dar, da für jede Oberfläche ein maßgeschneidertes Reinigungskonzept (wässrige oder lösemittelhaltige Systeme, die meist in Gel-Form verwendet werden) entwickelt werden muss. Ziel dieses Projekts ist, neue innovative Reinigungsmethoden zu entwickeln, die auf dem Einsatz von Schäumen basieren. Ein Schaum als Reinigungsmittel ist – anders als ein Gel – leicht aufzutragen und leicht abzuwaschen. Darüber hinaus kann die Struktur des Schaumes so eingestellt werden, dass der Schaum nicht einfach „runterfließt“, sondern – wie beim Gel – ausreichend lange an der Oberfläche haften bleibt, um dort zu wirken. Bei der Reinigung mit Schaum bleibt die gesamte Oberfläche lediglich in Kontakt mit einem Flüssigkeitsfilm, der die reinigenden Substanzen enthält, da der Schaum zu ca. 90% aus Luft besteht [Sch22b]. Ein Schaum kann daher in großen Mengen erzeugt werden und komplexe Oberflächen effizient einhüllen. Außerdem zeigen aktuelle Forschungsarbeiten, dass aufgeschäumte Reinigungsmittel weitaus effizienter reinigen können als ungeschäumte [Jon16, Fou03]. Da Schäumen allgemein keine Reinigungswirkung zugeschrieben wird [Jon16], stellt sich die Frage warum der Schaum besser als das ungeschäumte Reinigungsmittel reinigt [Sch22b]. Zur Beantwortung dieser Frage sollen die Stabilität, sowie das Fließ-, Haft- und Reinigungsverhalten von Schäumen untersucht und kontrolliert werden. Dazu werden Reinigungstests mit Schäumen mit unterschiedlicher Stabilität und variierendem Flüssigkeitsgehalt auf Modelloberflächen durchgeführt [Sch21a, Sch21b, Sch22a, Sch22b]. Der Flüssigkeitsgehalt und die Blasengröße haben vermutlich einen Einfluss auf die Reinigungswirkung des Schaums. Je kleiner die

Schaumblasen, umso stärker sind die sogenannten Kapillarkräfte [Exe98], die für eine Umverteilung der Flüssigkeit im Schaum und für ein besseres Anhaften sorgen. Über den Flüssigkeitsgehalt und die Blasengröße können so die Stabilität, das Fließ-, Haft- und Reinigungsverhalten optimiert werden. Des Weiteren sollen die Schäume mit unterschiedlichen Methoden generiert werden und umweltverträgliche Tensidklassen für die Reinigung historischer Oberflächen getestet werden. Schäume wurden bisher nicht für die Reinigung historischer Oberflächen verwendet, da das notwendige Know-How bisher fehlt.

Wir wollen zeigen, dass Schäume eine objekt- und umweltschonende Alternative für die Reinigung historischer Oberflächen darstellen, die vor allem bei großflächigen oder schwer zugänglichen Oberflächen Anwendung finden könnten. Mit der Entwicklung von „maßgeschneiderten“ Schaumsystemen kann ein wesentlicher Beitrag für die Restaurierung und somit für die Erhaltung von Kunst- und Kulturgut geleistet werden bei gleichzeitiger Umweltentlastung, da bis zu 90% Reinigungsmittel eingespart werden können. Die entwickelten Konzepte können dann auf andere Objekte (z.B. Luxusgüter) übertragen werden.

3. Methoden

In diesem Kapitel werden die von uns genutzte Technik zur Herstellung der Schäume und die Apparatur zur Dokumentation der Reinigungstests und der Imbibition- und Drainagetests erklärt.

3.1 Doppelspritzentechnik

Die Schäume mit unterschiedlichem Flüssigkeitsgehalt wurden mittels der von *Gaillard et al.* [Gai17] entwickelten *Double-Syringe-Technique* (Doppelspritzentechnik) hergestellt. Mit dieser Technik können Schäume mit definiertem Flüssigkeitsgehalt und sehr kleinen Blasen definierter Größe von $\langle r \rangle \approx 10 - 30 \mu\text{m}$ gebildet werden [Gai17, Sch22b]. Zur Herstellung der Schäume werden zwei Spritzen gleichen Volumens und ein Luer-Lock-Verbindungsstück benötigt. Es wird ein definiertes Volumen an Tensidlösung und ein definiertes Volumen Luft in eine Spritze aufgezogen. Die Spritze wird mit Hilfe eines Luer-Lock-Verbindungsstück mit der anderen, leeren Spritze verbunden. Durch das Ausüben von Druck auf den Stempel der gefüllten Spritze wird das gesamte Volumen in die andere Spritze überführt. Dabei entstehen in der Tensidlösung kleine Luft-/Gasblasen und nach mehrfachem Wiederholen ein Schaum [Gai17, Sch22b]. Das Volumen des Schaums entspricht dem Gesamtvolumen von Tensidlösung und Gas [Gai17, Sch22b]. Der Flüssigkeitsgehalt im Schaum ε kann durch die Variation des Gas- und Flüssigkeitsvolumens genau definiert werden. Zur Bildung eines Schaums mit Perfluorhexan wurde in eine Spritze ein definiertes Volumen an Tensidlösung aufgezogen. In die zweite Spritze wurde ein Tropfen Perfluorhexan gegeben und das benötigte Volumen Luft aufgezogen. Für die durchgeführten Reinigungstests wurden jeweils 60 ml Schaum mit und ohne Perfluorhexan mit den Flüssigkeitsgehalten $\varepsilon = 5 \%$, 7% , 10% , 15% und 20% generiert [Sch21a, Sch22b].

3.2 Reinigungstests

Zur Beobachtung des Reinigungsprozesses mit dem auf den Probenträger aufgebrachtene Schaum wurde eine von der Werkstatt des Instituts gebaute Versuchsanordnung verwendet. Mit dieser Anordnung lässt sich der Reinigungsprozess auf einem Glasträger mit einer Kamera von unten beobachten. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau und ein Bild der Anordnung. Die Anordnung besteht aus einem Aluminiumgestänge, in dem die Glasplatte mit Hilfe einer Überwurfmutter platziert werden kann. Durch die Verwendung eines T-Mount #63-982 von *Edmund Optics* und eines dichroitischen Filters wird die Probe mit UV Licht ($\lambda \approx 375$ nm) bzw. weißem Licht beleuchtet [Sch22b]. Hierzu sind sechs UV LEDs *NSPU510CS* und drei Weißlicht LEDs *NSPW51DS* von *NICHIA Corporations* in die Anordnung eingebaut, welche wechselnd eingeschaltet werden können [Sch22b]. Die Kamera Modell *EP3CMOS06300KPA* der Marke *ToupTek* und die zugehörige Software *Toupsky* wird zur Dokumentation des Reinigungsprozesses verwendet. Die Kamera ist mit einem Objektiv mit der Modellnummer *M23FM12* von *Tamron* und einem eingebauten *GG-495* Langpassfilter mit einer Dicke von 3 mm von *Edmund Optics* ausgestattet, welcher bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 495$ nm als UV Sperrfilter dient [Sch22b].

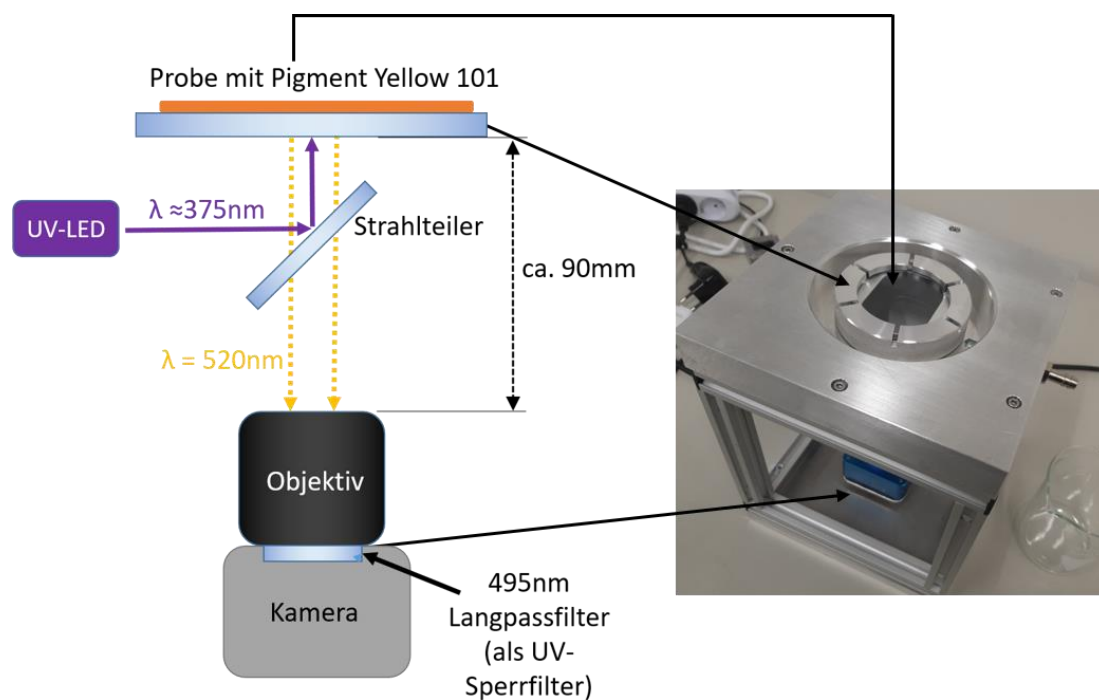


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau (links) und Photographie (rechts) der von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie gebauten Apparatur zur optischen Untersuchung des Reinigungsprozesses. [Tsc19]

Zur Durchführung der Reinigungstests wurde auf einen runden Objektträger ($\varnothing = 80 \text{ mm}$) ein Tropfen (0.1 ml , $r \approx 7500 \text{ }\mu\text{m}$) des mit dem Fluoreszenzfarbstoff Pigment Yellow 101 angefärbten Sonnenblumenöls aufgetragen [Sch22b]. Durch den Fluoreszenzfarbstoff lässt sich die Verschmutzung quantitativ analysieren. Nach dem Auftragen des Modellschmutzes wurden die UV LEDs eingeschaltet und der Probenträger in die Probenhalterung eingesetzt. Anschließend wurden 60 ml Schaum mit der Doppelspritzentechnik mit variierendem Flüssigkeitsgehalt hergestellt [Sch22b]. Die Aufnahme der Kamera wurde gestartet und der Schaum wurde auf die Probe aufgetragen. Der Reinigungsprozess wurde für die Schäume ohne Perfluorhexan für 15 min untersucht, mit Perfluorhexan betrug die Versuchsdauer 60 min [Sch22b]. Zur Analyse der aufgenommenen Bilder wurde die Software *Fiji (Image J)* verwendet. Zur Berechnung der gereinigten Fläche wurden die Bilder durch die Anwendungen *Split Channels (Green)*, *Adjust Brightness/Contrast* und *Adjust Threshold* in schwarz/weiß Bilder konvertiert [Sch22b]. Mit der Funktion *Analyze Particles* wurde die Schmutzfläche der Bilder berechnet [Sch22b]. Die Schmutzfläche direkt nach dem Aufbringen des Schaums wird dabei als 100% Schmutz definiert.

3.3 Imbibition-, Drainage- und Tropfentests

Zur Durchführung der Imbibition- und Tropfentests wurde eine Quarzglas­küvette mit den Maßen (32.5 mm x 35 mm x 35 mm) verwendet [Sch22b]. Für die Imbibitiontests wurde die Küvette mit 2 ml mit Pigment Yellow 101 gefärbtem Sonnenblumenöl gefüllt. Die Küvette wurde danach auf eine Hebebühne vor die um 90 ° gedrehte Apparatur zur optischen Analyse des Reinigungsprozesses gestellt (Abbildung 3.2). Anschließend wurden die UV LEDs eingeschaltet und der mit der Doppelspritzentechnik hergestellte Schaum in die Küvette gefüllt. Die Aufnahme der Kamera wurde gestartet und die mit Schaum gefüllte Küvette wurde ohne Perfluorhexan für 15 min untersucht. Mit Perfluorhexan betrug die Versuchsdauer 30 min.

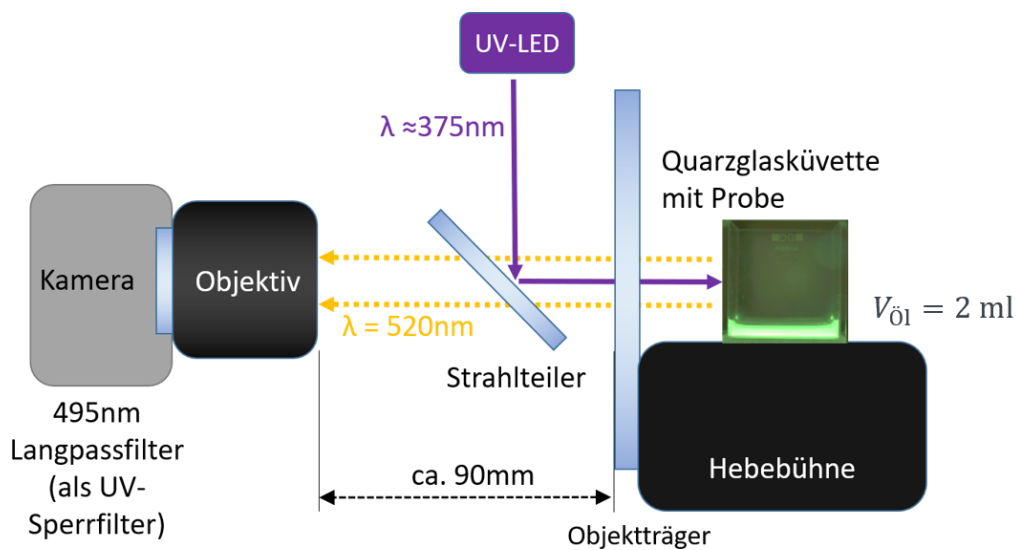


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau (links) der von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie gebauten Apparatur zur optischen Untersuchung der Imbibition [Sch22b].

Für die Tropfentests wurde ebenfalls die gedrehte Apparatur inklusive der Hebebühne und die Quarzglas­küvette verwendet. Die Küvette wurde auf der Hebebühne platziert und mit dem mit der Doppelspritzentechnik hergestellten Schaum gefüllt. Für dieses Experiment wurden nur die Schäume mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ mit und ohne Perfluorhexan verwendet [Sch22b]. Die UV LEDs wurden eingeschaltet und die Aufnahme wurde gestartet. Anschließend wurde mit einer Spritze ein Öltropfen mit dem Volumen $V_{\text{Öl}} = 0.2\text{ ml}$ mittig in den Schaum gegeben (Abbildung 3.3). Der Öltropfen darf dabei nicht direkt an der Glaswand platziert werden, da er sonst am Glas haftet [Sch22b]. Anschließend wurde der Tropfen im Schaum für 15 Minuten beobachtet. Die aufgenommenen Bilder wurden mit der

Bildbearbeitungssoftware *Fiji (ImageJ)* bearbeitet, um die Sichtbarkeit des Tropfens zu erhöhen. Das RGB Bild wurde dazu in ein Schwarz-Weiß-Bild konvertiert und der Kontrast des Schwarz-Weiß-Bilds wurde erhöht.

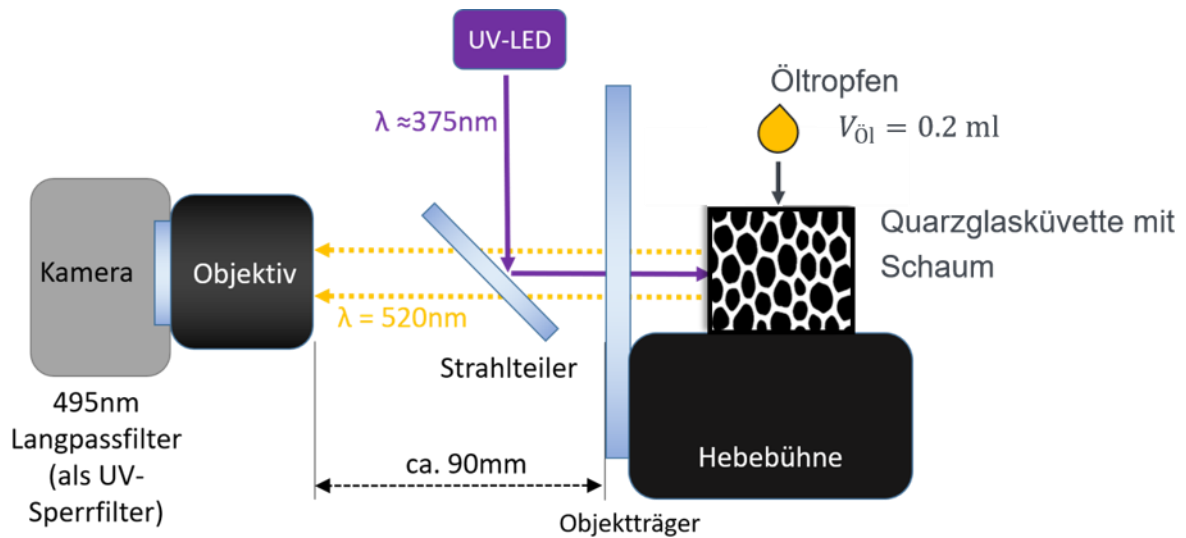


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie gebauten Apparatur zur optischen Untersuchung der Tropfentests.

4. Ergebnisse

Zu Beginn des Projekts sollten die Schaumeigenschaften und die Reinigungswirkung der für die von Restauratoren durchgeführten Vorexperimente verwendeten Reinigungslösung untersucht werden. Die Ergebnisse zeigten, dass diese Reinigungslösung nicht die für dieses Projekt gewünschten bzw. benötigten Eigenschaften besitzt. Daher sollte das technische Tensid Marlipal 1618/25 durch ein effizienteres und vor allem umweltverträglicheres Tensid ersetzt werden. Hierfür eignet sich ein technisches Zuckertensid, ein sogenanntes Alkylpolyglucosid. Alkylpolyglucoside sind biobasierte, nichtionische Tenside und besitzen eine gute Reinigungswirkung. Ihre Synthese erfolgt aus nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Zucker und Rapsöl) und sie sind biologisch abbaubar [Hi197]. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber dem bisher verwendeten Marlipal (Alkylpolyglycolether), da Alkylpolyglycolether aus petrochemischen Ressourcen hergestellt werden. Zuckertenside bestehen aus einer Zuckerkopfgruppe und einer Alkylkette. Abbildung 4.1 zeigt die allgemeine Strukturformel eines Alkylpolyglucosids.

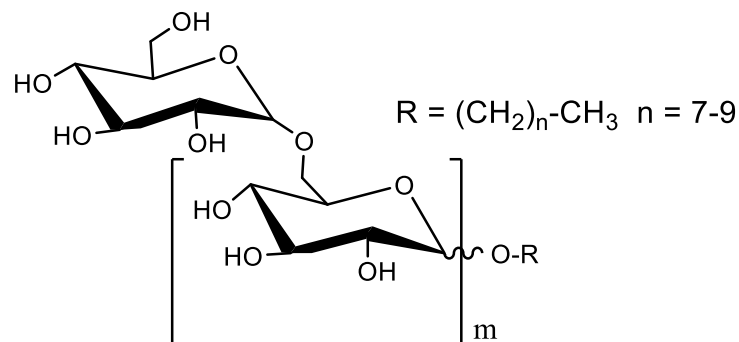


Abbildung 4.1: Strukturformel eines Alkylpolyglucosids mit der Kettenlänge $n + 1$ und dem Glykosidierungsgrad (Polymerisationsgrad) m . [Cog09, Sch22b].

Die ersten Reinigungstests mit gefärbtem Sonnenblumenöl und Flammruß beschmutzten Glasplatten zeigten, dass mit den mit dem Alkylpolyglucosid stabilisierten Schäumen eine sehr gute Reinigungswirkung erzielt werden kann [Sch22b]. Die Schäume wurden mit der Doppelspritzentechnik erzeugt. Durch die Doppel-Spritzen Technik können Schäume mit sehr kleinen Schaumblasen ($\langle r \rangle = 10 - 30 \mu m$) [Gai17, Sch22b] und geringem Flüssigkeitsgehalt ($\epsilon = 5 \%$) gebildet werden. Für diesen Teil des Projekts wurde eine einfachere Verschmutzung gewählt und zwar rußfreies Sonnenblumenöl, das mit einem Fluoreszenzfarbstoff gefärbt war.

Als weiteren Schritt galt es, die für die Reinigung notwendigen Prozesse zu analysieren. Es sollte erkannt werden, in welchem Maß die im Schaum stattfindenden Zerfallsprozesse, d. h. Ostwald Reifung, Koaleszenz und Drainage am Reinigungsprozess beteiligt sind und wie die Reinigung durch diese Prozesse beeinflusst wird [Sch21a, Sch22b]. Auch der Einfluss des Flüssigkeitsgehalts des Schaums auf die Reinigungswirkung sollte untersucht werden. Dazu wurde die Reinigungswirkung von Schäumen mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten ($\varepsilon = 5\%$, 10% , 15% , 20%) verglichen. Durch die Zugabe von Perfluorhexan zur Gasphase sollte die Ostwald Reifung [And18, Höh08, Mea15, Gan97, Wea90, Sch21a, Sch22a, Sch22b] und die Koaleszenz [Ste21, Sch22b] verhindert werden. Die mit der Doppelspritzentechnik hergestellten Schäume wurden auf mit fluoreszierendem Öl beschmutzte Glasträger aufgetragen und der Reinigungsprozess wurde analysiert. Die Reinigungswirkung der Schäume mit und ohne Perfluorhexan wurde verglichen und die an der Reinigung beteiligten Prozesse untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 4.1 gezeigt und zeigen, dass die Zerfallsprozesse im Schaum wesentlich am Reinigungsprozess beteiligt sind. Mit Perfluorhexan in der Gasphase wurden wesentlich schlechtere Reinigungsergebnisse erzielt werden, da die für den Reinigungsprozess benötigte Dynamik im Schaum durch das Perfluorhexan gehindert wird. Außerdem wurde angenommen, dass am Reinigungsprozess drei unterschiedliche Mechanismen (Imbibition, Wischen und Drainage) beteiligt sind bzw. Kombinationen dieser Mechanismen. Um die an der Reinigung beteiligten Mechanismen detaillierter zu analysieren, wurden zur Berechnung der Imbibition die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Reinigungslösung mit der Pendant Drop bzw. der Spinning Drop bestimmt werden. Zum Nachweis der Imbibition und Drainage wurde außerdem die Aufnahme des Öls in den Schaum von der Seite beobachtet. Das fluoreszierende Öl sollte dazu in eine Küvette gefüllt und Schäume mit unterschiedlichem Flüssigkeitsgehalt mit und ohne Perfluorhexan in der Gasphase dazugegeben werden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.2 gezeigt. In Kapitel 4.3 sind die an der Reinigung beteiligten Mechanismen diskutiert. Durch die Diskussion der Reinigungsmechanismen konnte erkannt werden, dass nur Schäume ohne PFH in der Gasphase mit niedrigem Flüssigkeitsgehalt zur Reinigung der historischen Objekte geeignet sind. Mit dieser Erkenntnis wurden zum Abschluss des Projekts Reinigungstests an den historischen Objekten und Fahrzeugen in Schloss Nymphenburg durchgeführt. Die erfolgreichen Ergebnisse der Reinigung sind in Kapitel 4.4 beschrieben.

4.1. Analyse des Reinigungsprozesses durch Reinigungstests mit Schäumen kontrollierten Flüssigkeitsgehalts

Der Reinigungsprozess wurde durch die Beobachtung der Reinigung von mit fluoreszierendem Öl beschmutzten Glasträgern mit kontrolliert gebildetem Schaum analysiert. Dazu wurden die Glasträger mit einem Tropfen mit Pigment Yellow 101 gefärbtem Sonnenblumenöl beschmutzt. Pigment Yellow 101 ist ein Fluoreszenzfarbstoff, der UV-Licht einer Wellenlänge $\lambda = 365$ nm absorbiert und bei $\lambda = 520$ nm emittiert [Sch22b]. Der Fluoreszenzfarbstoff ist in der Tensidlösung unlöslich, wodurch eine quantitative Analyse der Reinigung ermöglicht wird. Durch die Fluoreszenz ist das Öl sehr gut zu sehen und die Änderung der Verschmutzung kann während der Reinigung quantitativ bestimmt werden. Die für die Reinigungstests verwendeten Glasträger wurden in einer von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart gebaute Apparatur zur optischen Untersuchung des Reinigungsprozesses (Abbildung 3.1) untersucht [Sch22b]. Abbildung 4.2 zeigt ein mit dieser Apparatur unter UV-Licht aufgenommenes Bild der Schmutzprobe von unten.

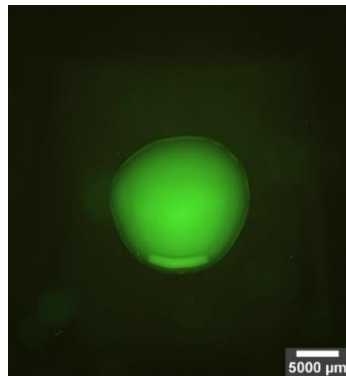


Abbildung 4.2: Bild der mit fluoreszierendem Sonnenblumenöl beschmutzten Glasplatte von unten [Sch22b].

Der Reinigungsprozess von Schäumen sollte – das wollten wir in diesem Projekt zeigen – unter anderem vom Flüssigkeitsgehalt und den Zerfallsprozessen im Schaum abhängen. Mit der *Double-Syringe-Technique* (Doppelspritzentechnik) von *Gaillard et al.* wurden Schäume mit unterschiedlichem Flüssigkeitsgehalt ohne ($\epsilon = 5\%$, 7% , 10% , 15% , 20%) und mit ($\epsilon = 5\%$, 10% , 15% , 20%) Perfluorhexan in der Gasphase gebildet und auf die beschmutzten Glasplatten aufgetragen [Sch21a, Sch22b].

4.1.1 Reinigungsprozess ohne Perfluorhexan

Der Reinigungsprozess des Schaums ohne Perfluorhexan wurde mit der aufgebauten Apparatur für 15 bzw. 30 min beobachtet und jede Minute bildlich dokumentiert. Die aufgenommenen Bilder des Reinigungsprozesses wurden mit der Software *Fiji (ImageJ)* ausgewertet und der prozentuale Anteil der Schmutzfläche berechnet. Die Schmutzfläche direkt nach dem Auftragen des Schaums ($t = 0$ min) wurde als 100 % Schmutz definiert. Um die Reproduzierbarkeit des Experiments zu gewährleisten, wurden mit jedem Flüssigkeitsgehalt drei Reinigungstests durchgeführt [Sch21a]. Für jeden Flüssigkeitsgehalt werden die Bilder des besten Reinigungsprozesses direkt nach der Auftragung des Schaums ($t = 0$ min) und nach unterschiedlichen Einwirkzeiten dargestellt (Abbildungen 4.3 bis 4.7).

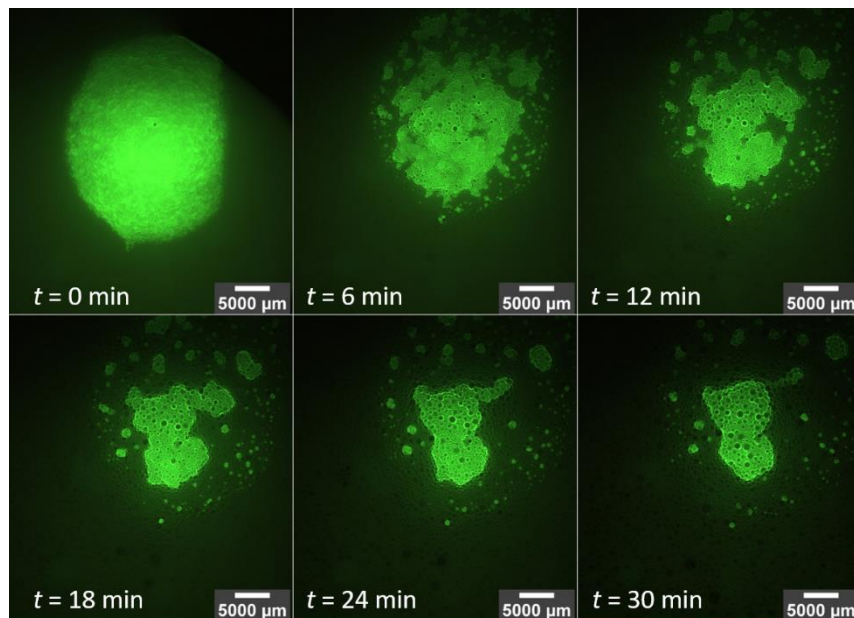


Abbildung 4.3: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5$ % direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 6 min, 12 min, 18 min, 24 min, 30 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

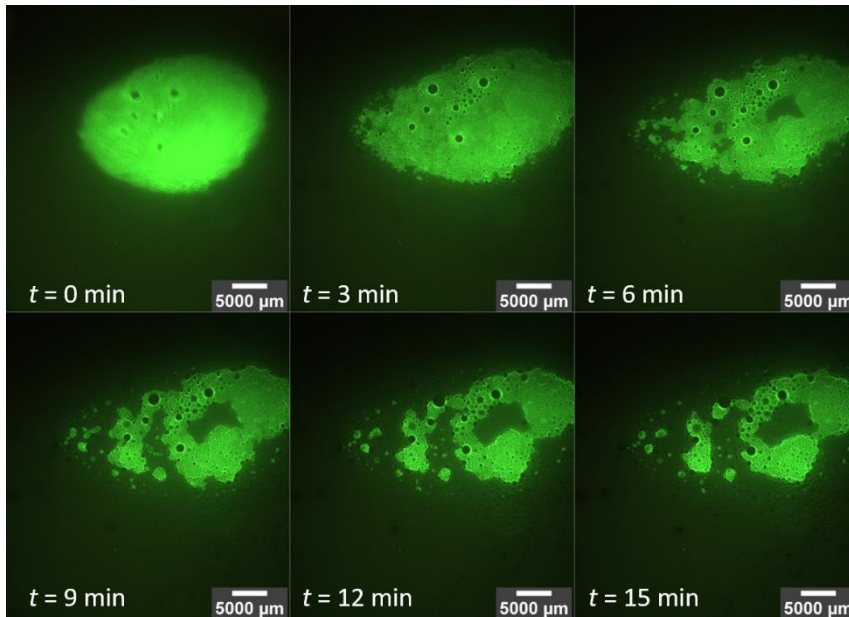


Abbildung 4.4: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 7\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

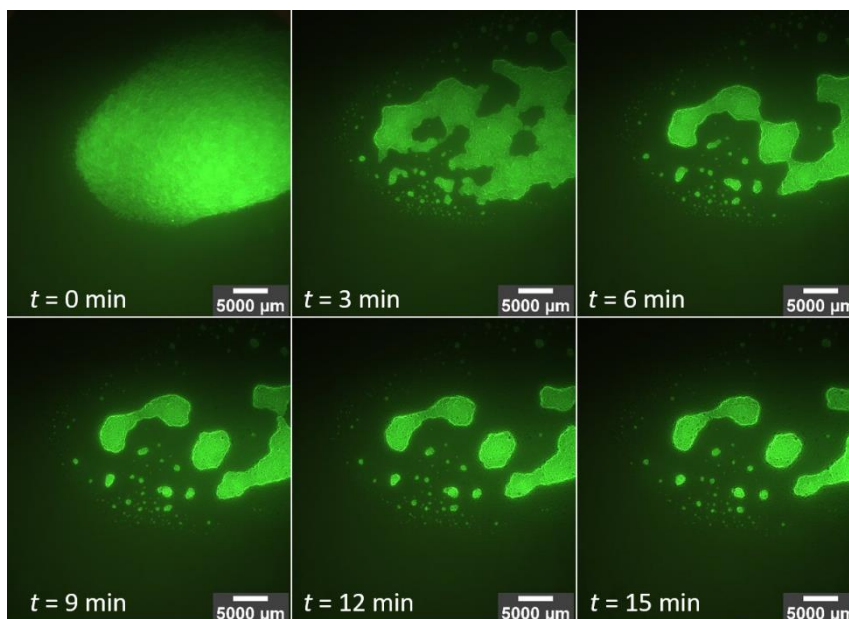


Abbildung 4.5: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 10\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

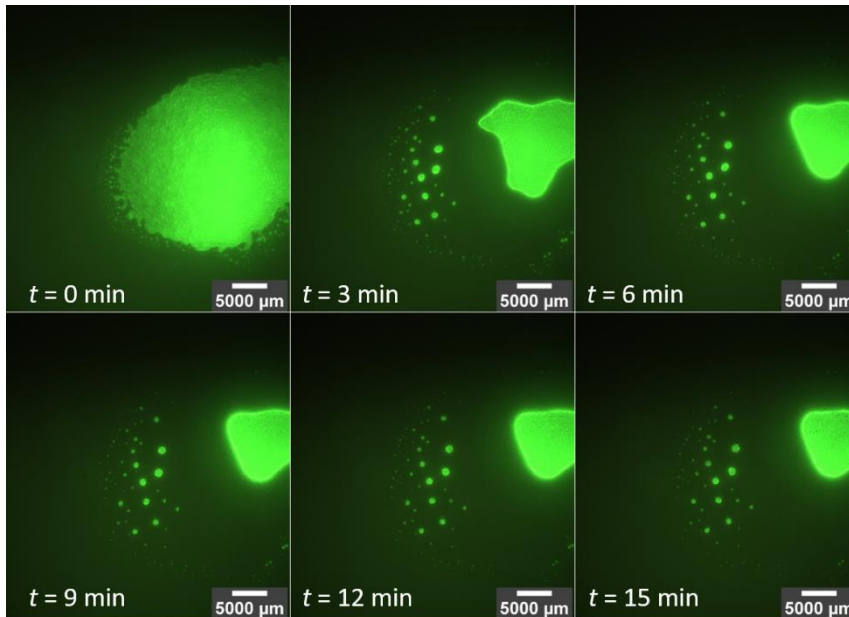


Abbildung 4.6: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 15\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min und 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

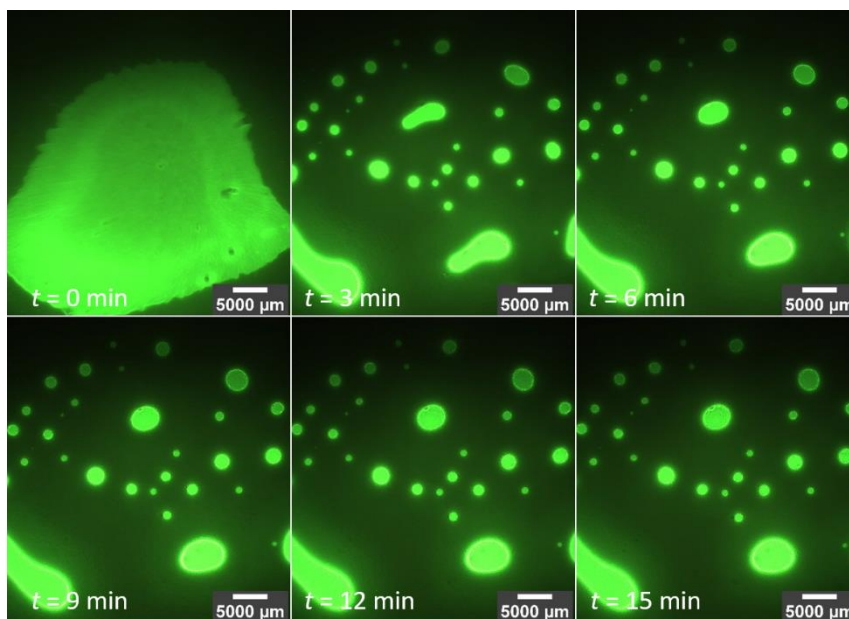


Abbildung 4.7: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 20\%$ direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

Bei der Betrachtung der Bilder der Reinigungstests ist zu erkennen, dass auf allen Bildern nach der 30-minütigen bzw. 15-minütigen Einwirkzeit wesentlich weniger Öl vorhanden ist als zu Beginn des Experiments. Beim Vergleich der Bilder ist zu sehen, dass mit dem Schaum mit $\varepsilon = 5\%$ die beste Reinigungswirkung erzielt werden kann. Eine Einwirkzeit von 30 min wurde

für den Schaum mit $\varepsilon = 5 \%$ gewählt, da der Reinigungsprozess nach 15 min noch nicht vollständig abgeschlossen war. Bei höheren Flüssigkeitsgehalten ist der Reinigungsprozess bereits nach 15 min abgeschlossen. Bei der Betrachtung der Bilder aller Reinigungstests ohne Perfluorhexan (Abbildung 4.3 - 4.7) ist zu sehen, dass sich der Reinigungsprozess mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt verändert. Mit den Schäumen mit $\varepsilon = 7 \%$ und $\varepsilon = 10 \%$ wird eine schlechtere Reinigungswirkung erzielt als mit den Schäumen mit $\varepsilon = 15 \%$ und 20% , wobei der Schaum mit $\varepsilon = 7 \%$ die schlechteste Reinigungswirkung hat. Bei der Betrachtung der Ölfläche während der Reinigungstests ist zu beobachten, dass sich die Ränder der Ölfläche bei den verschiedenen Flüssigkeitsgehalten unterschiedlich verhalten [Sch21a, Sch22b]. Bei der Reinigung mit dem Schaum mit 5% Flüssigkeitsgehalt (Abbildung 4.3) sind die Ränder der Ölfläche gezackt und im Öl ist die Struktur des darüberliegenden Schaums zu erkennen. Das Öl scheint in der Schaumstruktur zu verschwinden, d. h. die Verschmutzung wird durch die im Schaum herrschenden Kapillarkräfte durch die Plateau Borders in den Schaum gezogen [Men15, Sch21a, Sch22a, Sch22b]. Dieser Prozess wird als Imbibition bezeichnet und wird in Kapitel 4.2 näher beschrieben. Mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt werden die Kanten der Ölflächen runder bis bei der Reinigung mit den Schäumen mit hohem Flüssigkeitsgehalt die Bildung von kleineren runden Ölflecken auf den Glasträgern zu beobachten ist [Sch21a, Sch22b]. Die Schmutzprobe wird quasi vom Schaum zerteilt und in viele kleinere Tropfen auf dem Probenräger zerteilt. In Abbildung 4.8 ist der mittlere prozentuale Anteil der Schmutzfläche auf dem Probenräger $A_{\text{Öi}}$ in Abhängigkeit von der Reinigungszeit t für die Reinigung mit Schäumen verschiedener Flüssigkeitsgehalte aufgetragen. Der Schaum mit $\varepsilon = 5 \%$ zeigt das beste Reinigungsergebnis, gefolgt vom Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von 20% . Der Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 7 \%$ erzielt das schlechteste Reinigungsergebnis. Dies wird in Kapitel 4.3 bei der Diskussion der Reinigungsmechanismen erklärt.

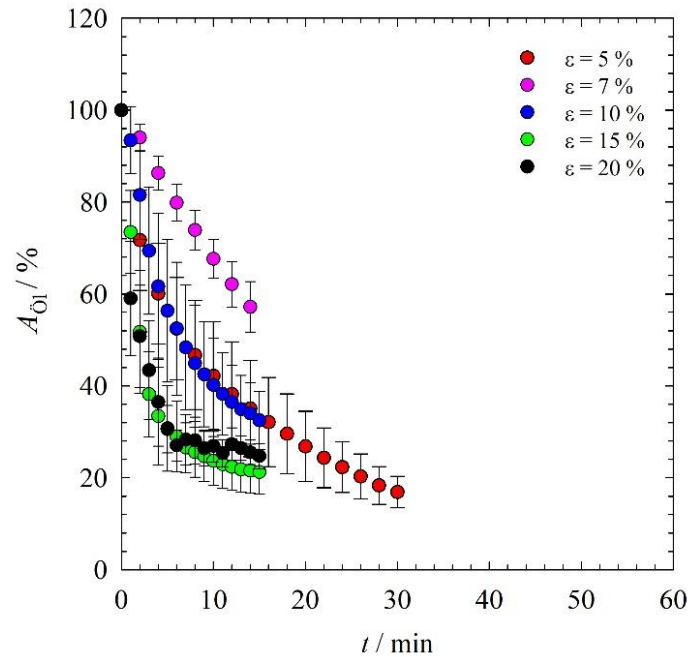


Abbildung 4.8: Mittlerer prozentualer Anteil der Schmutzfläche inklusive Fehlerbalken in Abhängigkeit von der Reinigungszeit t für verschiedene ε -Werte. Die Schmutzfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde als 100 % Verschmutzung definiert [Sch22b, Sch21a].

Um die Rolle der Dynamik der Zerfallsprozesse beim Reinigen weiter zu untersuchen, wurden die Reinigungstests mit Perfluorhexan in der Gasphase des Schaums wiederholt. Die Stabilität der Schäume wird hierdurch erhöht. Das Perfluorhexan verhindert die Ostwald Reifung im Schaum und Koaleszenz [Ste21], das heißt die Dynamik der Zerfallsprozesse wird gehindert.

4.1.2 Reinigungsprozess mit Perfluorhexan

Der Reinigungsprozess des Schaums mit Perfluorhexan wurde mit der aufgebauten Apparatur für 60 min beobachtet und alle 4 min bildlich dokumentiert. Im Anschluss wurden die aufgenommenen Bilder des Reinigungsprozesses mit der Software *Fiji* ausgewertet und der prozentuale Anteil der Schmutzfläche berechnet. Die Schmutzfläche direkt nach dem Auftragen des Schaums ($t = 0$ min) wurde als 100 % Schmutz definiert [Sch21a, Sch22b]. Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden für jeden Flüssigkeitsgehalt mindestens zwei Reinigungstests durchgeführt. Die Bilder des besten Reinigungsprozesses mit jedem Flüssigkeitsgehalt werden direkt nach dem Auftragen des Schaums ($t = 0$ min) und nach unterschiedlichen Einwirkzeiten in Abbildung 4.9 - 4.12 gezeigt.

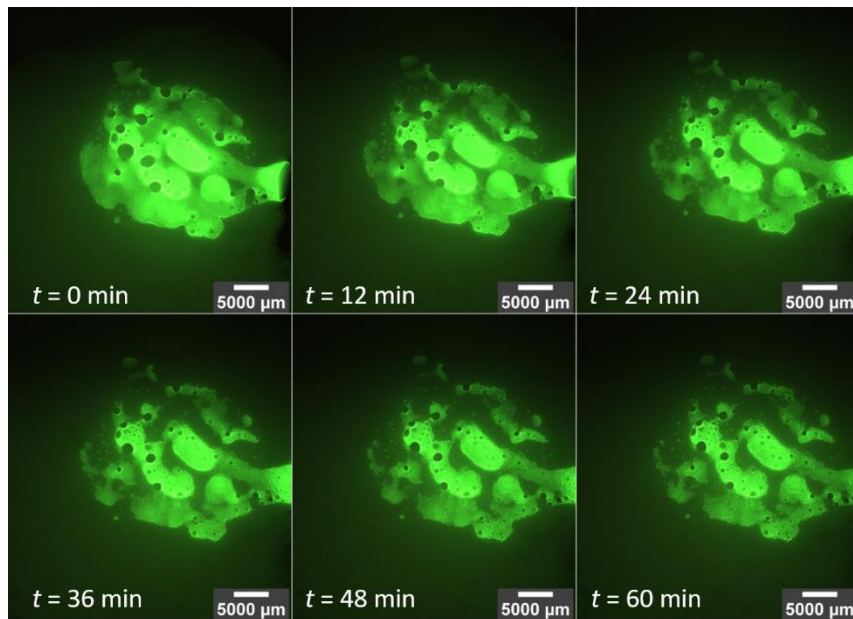


Abbildung 4.9: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

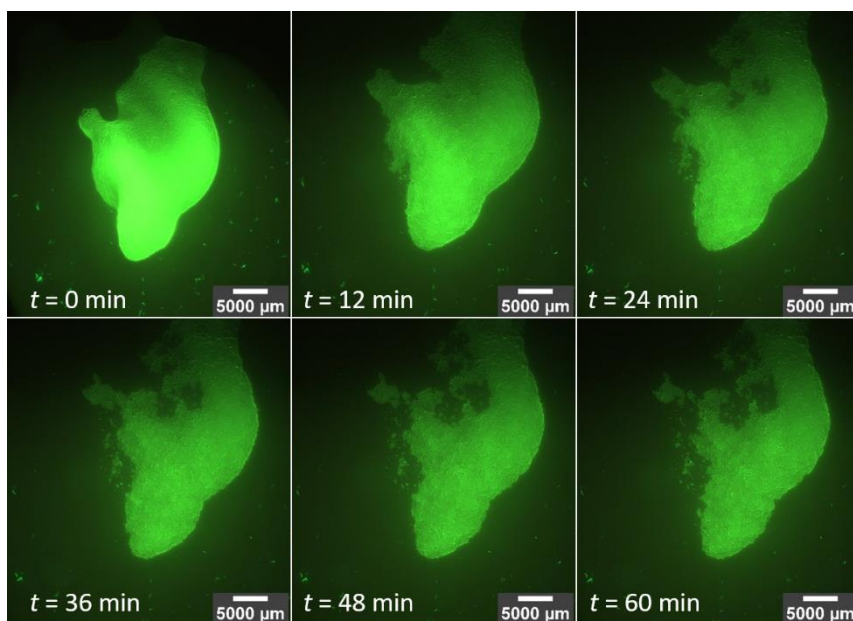


Abbildung 4.10: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 10\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

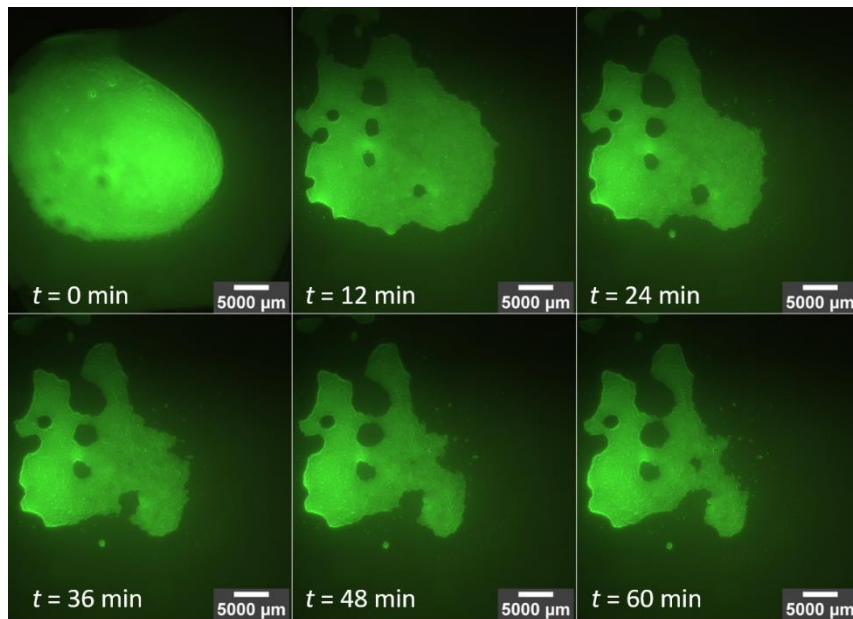


Abbildung 4.11: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 15\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

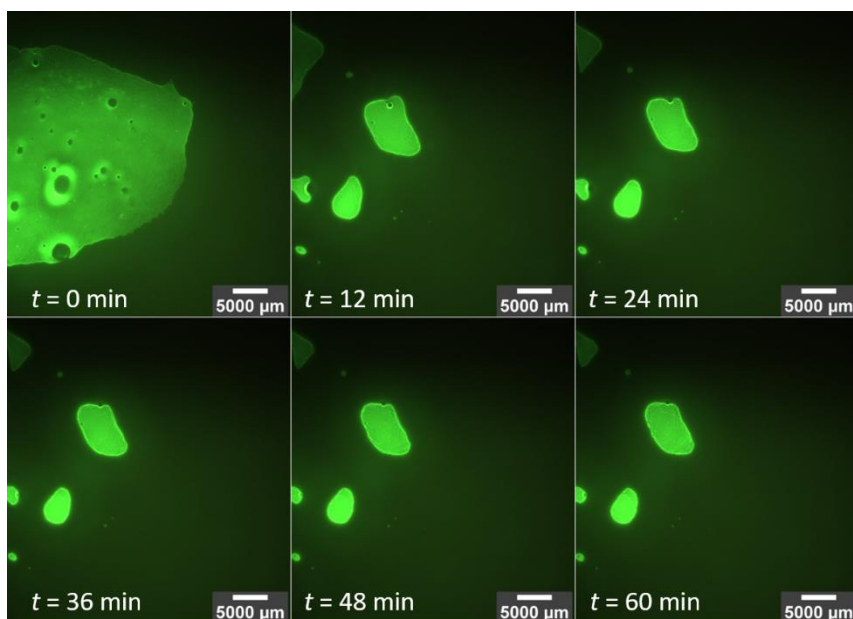


Abbildung 4.12: Bilder des Reinigungstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 20\%$ und Perfluorhexan in der Gasphase, direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min), nach 12 min, 24 min, 36 min, 48 min, 60 min und nach dem Absaugen des Schaums [Sch21a, Sch22b].

Auf allen Bildern ist ein Reinigungseffekt zu erkennen. Beim Vergleich der Bilder ist zu sehen, dass mit dem Schaum mit dem höchsten Flüssigkeitsgehalt ($\varepsilon = 20\%$) die beste Reinigungswirkung erzielt werden kann. Die Reinigungswirkung ändert sich mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt des Schaums. Bei einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ (Abbildung 2.9) verändert das Öl seine Position auf dem Glaträger während der gesamten Einwirkzeit nicht. Allerdings ist zu sehen, dass an manchen Stellen nach einiger Zeit kein Öl mehr vorhanden ist und die Schaumstruktur der darüberliegenden Schicht sichtbar wird [Sch22b]. Das Öl wird in den Schaum gezogen.

Abbildung 4.13 (links) zeigt die Auftragung des mittleren prozentualen Anteils der Ölfäche $A_{\text{Öl}}$ in Abhängigkeit von der Reinigungszeit t . Wie zuvor schon erkannt, ist nur mit dem höchsten Flüssigkeitsgehalt ($\varepsilon = 20\%$) eine gute Reinigungswirkung zu erzielen. Die Reinigung scheint bereits nach ca. 20 min nahezu abgeschlossen zu sein. Im Schaum ist durch das Perfluorhexan keine Dynamik vorhanden. Eine Erklärung für die Reinigungswirkung könnte die Fließfähigkeit und das erhöhte Gewicht des Schaums auf Grund des höheren Flüssigkeitsgehalts sein.

Beim Vergleich der Reinigungswirkung des Schaums mit und ohne Perfluorhexan (Abbildung 4.13) ist zu erkennen, dass die Reinigung durch die Zugabe des Perfluorhexans trotz der verlängerten Reinigungszeit (60 min) schlechter wird [Sch22b]. Dies zeigt deutlich, dass die im Schaum stattfindenden Zerfallsprozesse Ostwald Reifung und Kosaleszenz am Reinigungsprozess beteiligt sind. Die Schäume haben durch das Perfluorhexan in der Gasphase eine höhere Stabilität und eine schlechtere Reinigungswirkung. Wie in *Schad et al.* gezeigt sind die Perfluorhexan enthaltenden Schaumblasen wesentlich kleiner als die Schaumblasen ohne Perfluorhexan [Sch21a]. Beide Schäume haben direkt nach der Bildung einen mittleren Blasenradius von $\bar{r} = 10 - 30 \mu\text{m}$ [Gai17, Sch22a, Sch22b]. Dieser nimmt dann in den ersten Minuten nach dem Auftragen des Schaums zu. Anschließend bleibt die Blasengröße der Schäume mit Perfluorhexan in der Gasphase während der kompletten Einwirkzeit von 60 min über nahezu unverändert bei $\bar{r} \approx 70 \mu\text{m}$ [Sch21a, Sch22a, Sch22b]. Dies wurde erwartet, da die Ostwaldreifung durch das Perfluorhexan gehindert wird. Im Schaum ohne Perfluorhexan ist dagegen eine starke Vergrößerung der mittleren Radien der Schaumblasen zu erkennen. Die Größe der Schaumblasen nimmt während der Einwirkzeit stetig zu, der Schaum zerfällt langsam [Sch21a]. Diese Vergrößerung ist auf die Ostwaldreifung zurückzuführen.

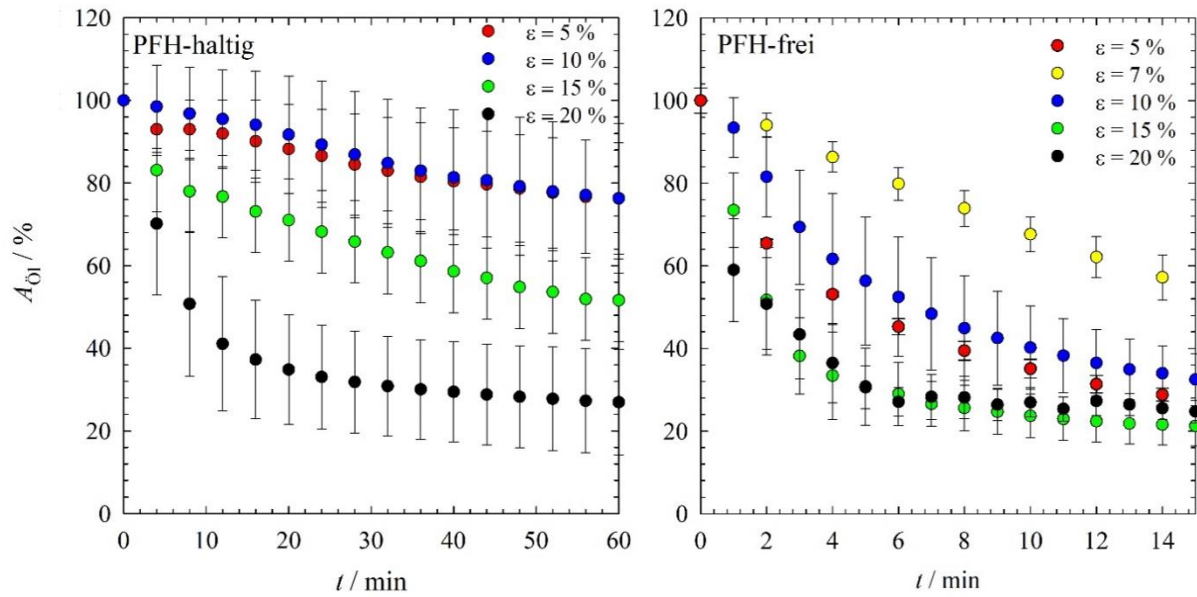


Abbildung 4.13: Prozentualer Anteil der Schmutzfläche der Reinigungstest inklusive Fehlerbalken mit Perfluorhexan (links) und ohne Perfluorhexan (rechts) mit verschiedenen ε -Werten als Funktion der Reinigungszeit t [Sch22b]. Die Schmutzfläche zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$ wurde als 100 % Verschmutzung definiert [Sch22b].

4.2 Imbibition- und Drainagetests

Um die Beteiligung der Imbibition am Reinigungsprozess näher zu untersuchen, wurden zunächst die effektiven Grenzflächenspannungen des Systems mit und ohne Perfluorhexan berechnet [Sch22b]. Dazu wurden Oberflächen- und Grenzflächenspannungsmessungen mit der Pendant Drop bzw. Spinning Drop Methode durchgeführt. Anschließend wurden mit allen für die Reinigung verwendeten Schäumen Imbibitionstests durchgeführt. Bei diesen Tests wurde die Aufnahme des Öls in den Schaum mit und ohne Perfluorhexan in der Gasphase für die verschiedenen Flüssigkeitsgehalte von der Seite beobachtet [Sch22b].

4.2.1 Bestimmung der effektiven Grenzflächenspannung des Systems

Für das System mit Perfluorhexan wurde die Oberflächenspannung $\sigma_{\text{Lsg,PFH}}$ zwischen der Reinigungslösung und Luft mit Perfluorhexan gemessen. Die Grenzflächenspannung $\gamma_{\text{oil,PFH/Lsg}}$ wurde zwischen Öl mit Perfluorhexan und der Reinigungslösung gemessen. Zur Messung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen wurden die *Pendant Drop* und die *Spinning Drop* Methode verwendet. Die bestimmten Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet [Sch21a, Sch22b]. Die effektive Grenzflächenspannung γ_{eff} zwischen Öl und Schaum gibt Aufschluss darüber, ob mit dem verwendeten System Imbibition möglich ist. [Men15, Men16] Die effektive Grenzflächenspannung γ_{eff} kann mit Gleichung (4.1) [Men15, Men16] berechnet werden

$$\gamma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{Lsg}} \left(1 - 3 \frac{\gamma_{\text{öl/Lsg}}}{\sigma_{\text{Lsg}}} \right), \quad (4.1)$$

wobei $\gamma_{\text{öl/Lsg}}$ die Grenzflächenspannung zwischen dem verwendeten Sonnenblumenöl und der Reinigungslösung und σ_{Lsg} die Oberflächenspannung der Reinigungslösung ist. Ist die effektive Grenzflächenspannung $\gamma_{\text{eff}} > 0$, kann das Öl bis zu einer charakteristischen Höhe

$$H \sim \frac{\gamma_{\text{eff}}}{\rho_{\text{Lsg}} \cdot g} \cdot \frac{1}{\langle r \rangle} \quad (4.2)$$

in den Schaum gezogen werden, wobei ρ_{Lsg} die Dichte der Reinigungslösung, g die Fallbeschleunigung und $\langle r \rangle$ der mittlere Radius der Schaumblasen ist.

Tabelle 4.1: Mit der *Pendant Drop* bzw. *Spinning Drop* Methode bestimmte Oberflächen- und Grenzflächenspannungen der bei den Imbibitionstests verwendeten Phasen [Sch21a, Sch22b].

Grenzfläche		Grenzflächen-/Oberflächenspannung / mN m ⁻¹	
		<i>Pendant Drop</i>	<i>Spinning Drop</i>
Reinigungslösung / Luft	σ_{Lsg}	27.46	
Reinigungslösung / Luft + PFH	$\sigma_{Lsg,PFH}$	22.00	
Wasser / Öl	$\gamma_{öl/w}$	28.67	
Reinigungslösung / Öl	$\gamma_{öl/Lsg}$	2.05	2.50
Reinigungslösung / Öl + PFH	$\gamma_{öl,PFH/Lsg}$	2.49	2.60

Auf die hier untersuchten Systeme angewendet, ergibt sich für die effektive Grenzflächenspannung ohne Perfluorhexan $\gamma_{eff} \approx 20.0 \text{ mN m}^{-1}$ und mit Perfluorhexan $\gamma_{eff} \approx 17.7 \text{ mN m}^{-1}$. Somit gilt für beide Systemen $\gamma_{eff} > 0$ und die Imbibition müsste bei einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ auf Grund der kleinen Anfangsblasengröße von $\langle r \rangle \approx 10 - 30 \mu\text{m}$ bei beiden Systemen stattfinden [Sch22b]. Um die Imbibition auch experimentell nachzuweisen, wurden mit den jeweiligen Systemen Imbibitionstests durchgeführt.

4.2.2 Imbibitionstests ohne Perfluorhexan

Zur Durchführung der Imbibitionstests mit den Schäumen ohne Perfluorhexan in der Gasphase wurde das mit Pigment Yellow 101 gefärbte Sonnenblumenöl in eine Quarzglasküvette gefüllt und der entsprechende Schaum dazugegeben. Die in der Küvette stattfindenden Prozesse wurden für 15 min beobachtet und jede Minute bildlich dokumentiert. Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die Bilder der Imbibitionstests mit den Schäumen ohne Perfluorhexan für verschiedene Flüssigkeitsgehalte zu verschiedenen Zeiten.

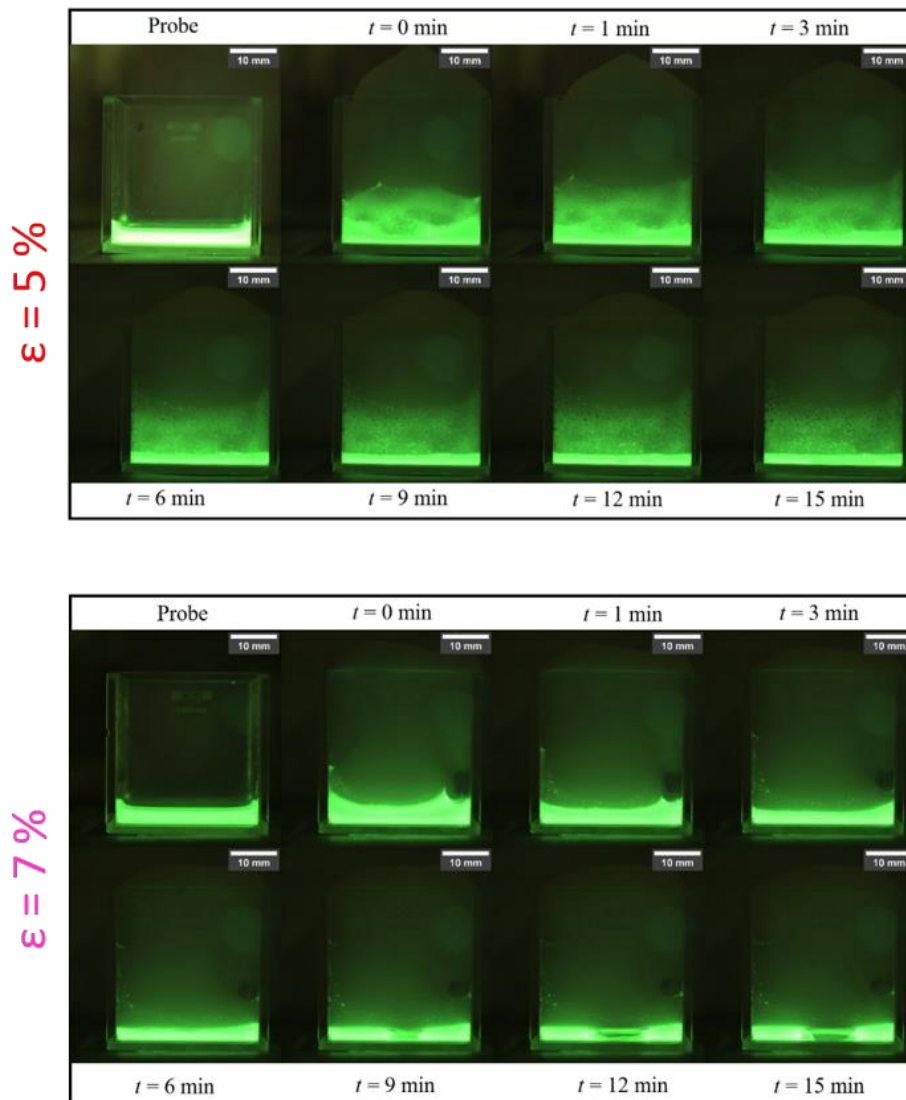
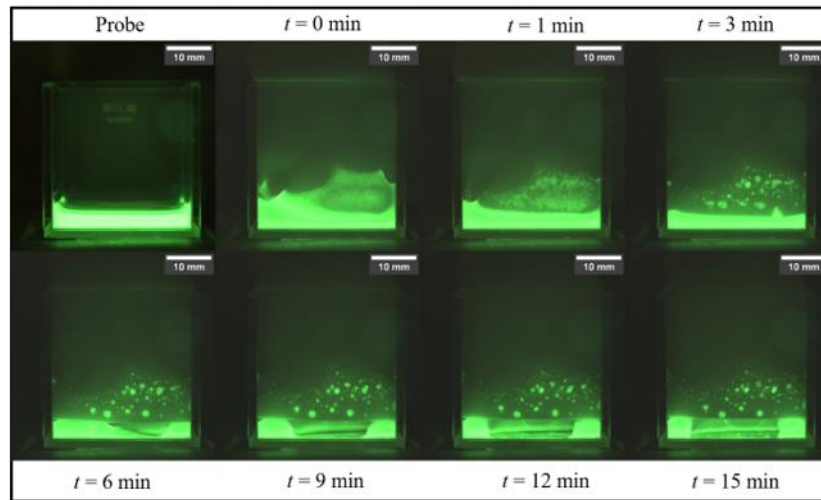
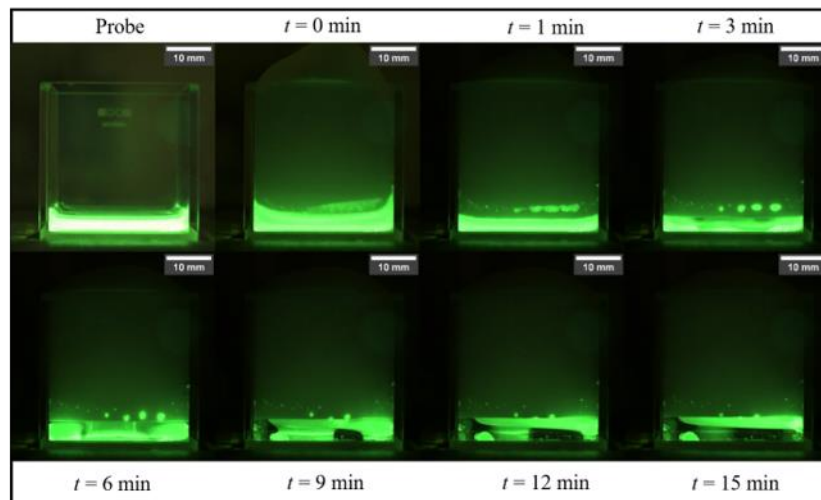


Abbildung 4.14: Bilder der Imbibitionstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\epsilon = 5\%$ (oben) und $\epsilon = 7\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].

$\varepsilon = 10\%$



$\varepsilon = 15\%$



$\varepsilon = 20\%$

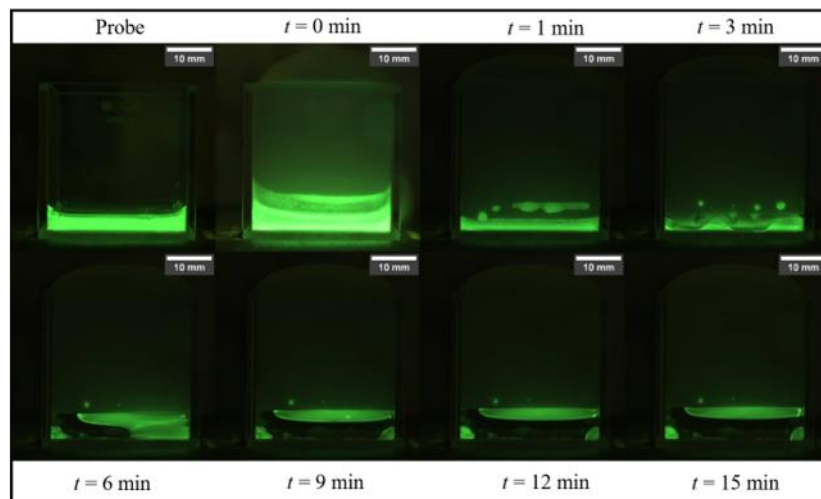


Abbildung 4.15: Bilder der Imbibitionstests mit einem 215UP-AC Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 10\%$ (oben), $\varepsilon = 15\%$ (mitte) und $\varepsilon = 20\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].

Abbildung 4.16 zeigt ein vergrößertes Bild des Imbibitionstests bei einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ zum Zeitpunkt $t = 5$ min. Hier ist der Prozess der Imbibition im Schaum sehr gut zu sehen, d.h. das Öl steigt nach oben in den Plateau Border des Schaums.

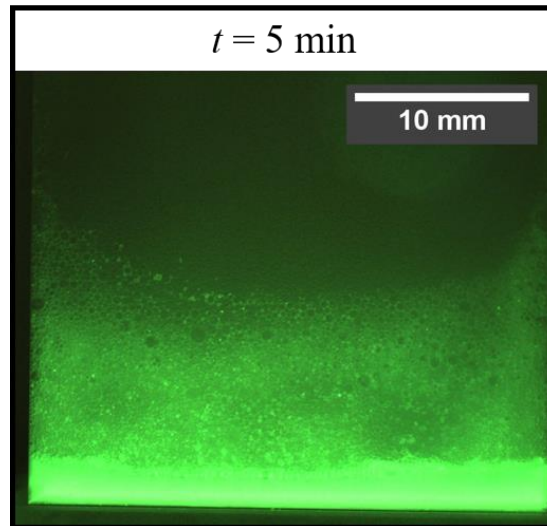


Abbildung 4.16: Vergrößertes Bild des Imbibitionstests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ nach einer Einwirkzeit von $t = 5$ min.

Nach 15 min ist auch der Zerfall des Schaums zu sehen (Abbildung 4.14, oben), da die Schaumblasen immer größer und besser sichtbar werden. Durch den einsetzenden Zerfall des Schaums wird der Prozess der Imbibition bei einer bestimmten Höhe im Schaum gestoppt. Es ist deutlich zu sehen, dass das Öl ab einer Zeit von ca. 6 min im Schaum nicht mehr weiter nach oben steigt. Die Imbibition ist abhängig vom Flüssigkeitsgehalt und der Blasengröße des Schaums und wird mit zunehmender Blasengröße schlechter [Men16, Sch21a, Sch22b]. Durch den Zerfall des Schaums werden die Schaumblasen mit der Zeit zu groß und der Prozess wird gestoppt. Bei höherem Flüssigkeitsgehalt findet fast keine Imbibition mehr statt, dafür ist die Drainage in allen Bildern sehr gut zu erkennen. Unter dem Öl in der Küvette sammelt sich die aus dem Schaum gelaufene Flüssigkeit und das Öl schwimmt durch die Phasentrennung auf der Flüssigkeit. In Abbildung 4.17 ist die Höhe des Öls $h_{\text{Öl}}$ unter dem Schaum während der Imbibitionstests aufgetragen. Die Höhe des Öls nimmt bei allen Tests zuerst etwas ab, nimmt dann aber wieder zu bzw. bleibt auf dieser Höhe. Bei 7% nimmt die die Ölhöhe zuerst ab und steigt anschließend wieder fast bis zur Anfangshöhe von 4 mm an. Das bedeutet, dass das Öl zuerst in den Schaum gezogen wird, dann aber durch den Zerfall des Schaums wieder herausfließt. Die gestrichelten Linien zeigen dabei die Gesamthöhe des Öls und der durch die Drainage unter das Öl gelaufenen Flüssigkeit. Die Drainage nimmt wie erwartet mit

zunehmendem Flüssigkeitsgehalt zu. Der Einfluss der Drainage und der Imbibition auf den Reinigungsprozess wird in Kapitel 4.3 näher betrachtet.

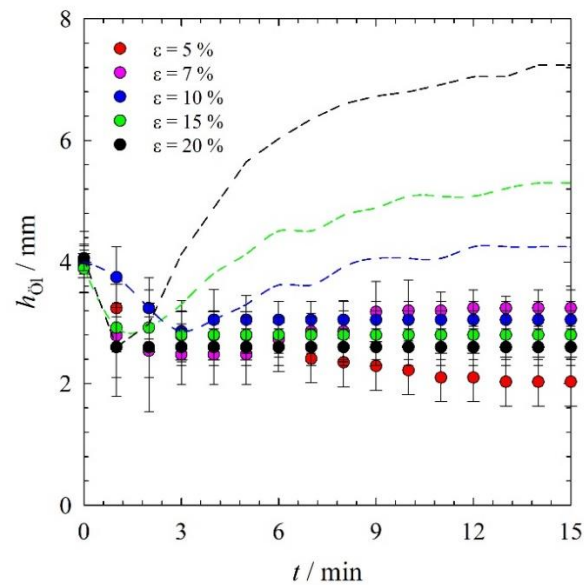


Abbildung 4.17: Änderung der Höhe des gefärbten Sonnenblumenöls in der Glasküvette inklusive Fehlerbalken während der Imbibitionstests mit den Schäumen mit verschiedenen Flüssigkeitsgehalten ohne Perfluorhexan [Sch21a, Sch22b]. Die gestrichelte Linie zeigt die Höhe des Sonnenblumenöls bei $t = 0$ min und die zeitliche Entwicklung der Gesamthöhe des Öls und der aus dem Schaum gelaufenen Reinigungslösung [Sch21a, Sch22b].

4.2.3 Imbibitionstests mit Perfluorhexan

Die Imbibitionstests wurden auch mit Schäumen durchgeführt, die Perfluorhexan in der Gasphase enthielten, um zu zeigen, dass die Imbibition durch das Perfluorhexan nicht beeinflusst wird und bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten ebenfalls stattfindet. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind die Bilder der Imbibitionstests mit den Schäumen für $\varepsilon = 5\%$ und 10% bzw. für $\varepsilon = 15\%$ und 20% zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dauer der Imbibitionstests betrug jeweils 30 min und die stattfindenden Prozesse wurden jede Minute bildlich dokumentiert.

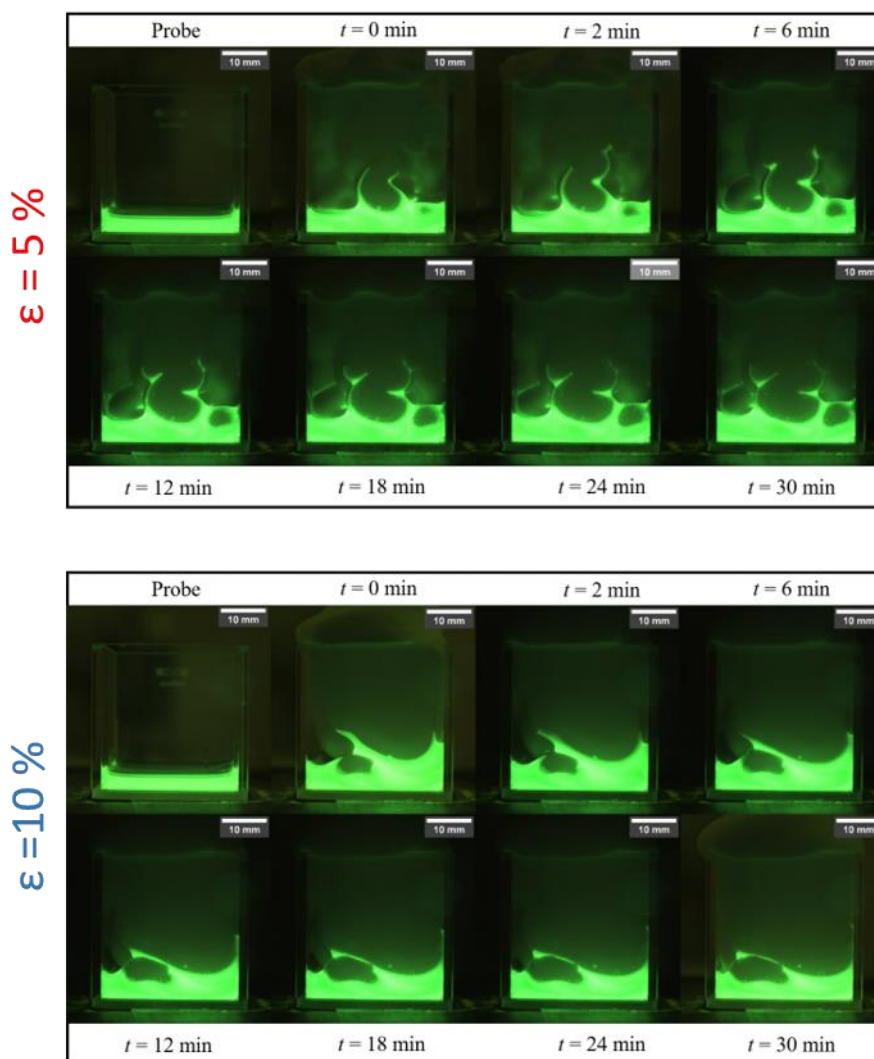


Abbildung 4.18: Bilder der Imbibitionstests mit einem Schaum mit Perfluorhexan in der Gasphase mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ (oben) und $\varepsilon = 10\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].

Bei der Betrachtung der Bilder der Imbibitionstests ist bei keinem Flüssigkeitsgehalt Imbibition zu sehen. Bei den Schäumen mit den Flüssigkeitsgehalten $\varepsilon = 5\%$, $\varepsilon = 10\%$ und $\varepsilon = 15\%$ ist zu erkennen, wie das Öl an der Wand zwischen Schaum und Glas nach oben wandert bzw. gedrückt wird.

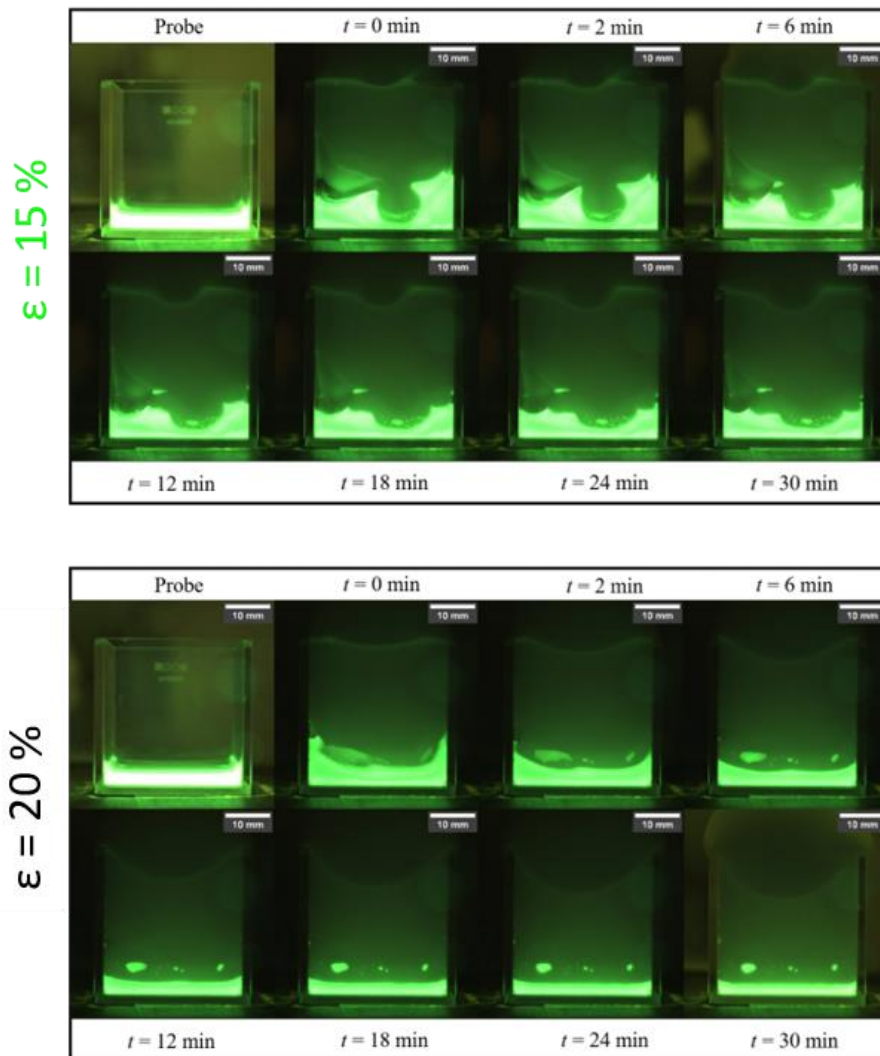


Abbildung 4.19: Bilder der Imbibitionstests mit einem 215UP-AC Schaum mit Perfluorhexan in der Gasphase mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 15\%$ (oben) und $\varepsilon = 20\%$ (unten) vor (Probe), direkt nach dem Auftragen ($t = 0$ min) des Schaums und nach verschiedenen Zeiten t [Sch21a, Sch22b].

Die Höhe des Öls konnte bei den Tests mit Perfluorhexan auf Grund der Verschiebung des Öls zwischen Schaum und Wand nicht bestimmt werden. Im Gegensatz zum Schaum ohne Perfluorhexan ist bei einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 20\%$ keine Drainage zu beobachten (Abbildung 4.19). Es ist allerdings anzunehmen, dass sich in der unteren Schaumschicht mehr Reinigungslösung befindet als in den oberen Schaumschichten, d. h. die oberen

Schaumschichten sind trockener. Die beim Auftragen des Schaums entstandenen Öltröpfchen im Schaum ziehen sich über die Zeit immer weiter zu runden Tropfen zusammen, um die Grenzfläche zu minimieren.

Beim Vergleich der Imbibitionstests mit und ohne Perfluorhexan scheint es zunächst, dass nur in den Schäumen ohne Perfluorhexan bei einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ das Öl in den Schaum gezogen wird, obwohl die effektive Grenzflächenspannung, die Blasengröße und der Flüssigkeitsgehalt beider Schäume den benötigten Anforderungen für die Imbibition entsprechen. Perfluorhexan sollte diesen Prozess also nicht beeinflussen, weshalb sich die Frage stellt, warum mit Perfluorhexan keine Imbibition zu erkennen ist. Ein möglicher Grund hierfür könnte der schlechte Kontrast der Bilder bzw. die Helligkeit des Öls im Schaum sein. Die Schaumstruktur mit Perfluorhexan ist sehr klein, daher könnte das Licht so stark gestreut werden, dass die Imbibition nicht sichtbar ist. Zur weiteren Untersuchung der Imbibition wurden Tropfentests mit den Schäumen mit und ohne Perfluorhexan mit dem Flüssigkeitsgehalt $\varepsilon = 5\%$ durchgeführt, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

4.2.4 Tropfentests

Die Tropfentests zum Nachweis der Imbibition wurden ebenfalls mit der für die Imbibitionstests verwendeten Quarzglas-Küvette durchgeführt. Die mit der Doppelspritzentechnik hergestellten Schäume mit $\varepsilon = 5\%$ wurden in die Küvette gefüllt und ein Tropfen gefärbtes Sonnenblumenöl wurde mittig in den Schaum gegeben. Anschließend wurde der Tropfen im Schaum für 15 min beobachtet und jede Minute bildlich dokumentiert. Abbildung 4.20 zeigt die Bilder der durchgeführten Tropfentests ohne und mit Perfluorhexan im Schaum. Zur besseren Erkennbarkeit der Imbibition wurden die Bilder in schwarz-weiß Bilder umgewandelt und der Kontrast der Bilder erhöht.

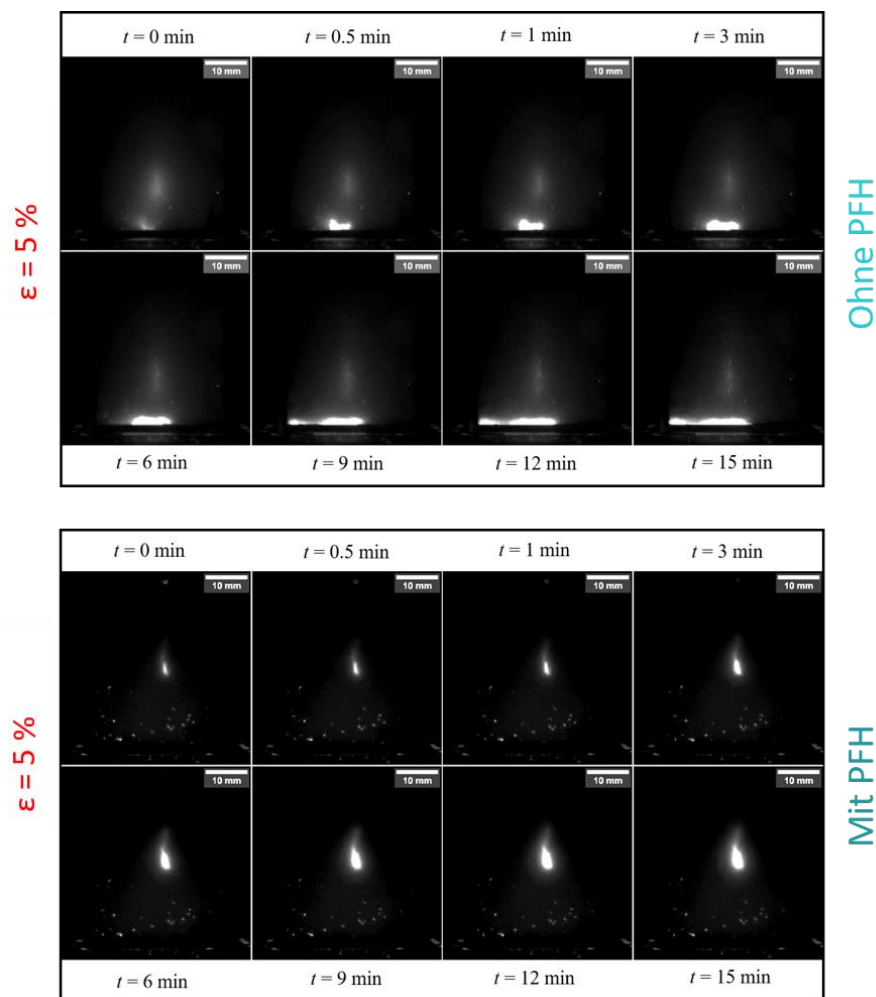


Abbildung 4.20: Bilder der Tropfentests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5\%$ ohne (oben) und mit (unten) Perfluorhexan in der Gasphase direkt nach dem Einfüllen des Tropfens ($t = 0$ min), nach 0.5 min, 1 min, 3 min, 6 min, 9 min, 12 min und 15 min. Die Bilder wurden nach der Aufnahme in schwarz-weiß Bilder konvertiert und der Kontrast wurde erhöht.

Abbildung 4.21 zeigt eine vergrößerte Aufnahme der Bilder mit und ohne Perfluorhexan nach 1 min. In Abbildungen 4.20 und 4.21 ist ganz klar zu sehen, dass in beiden Fällen die Imbibition wie zuvor berechnet stattfindet. Bei dem Test ohne Perfluorhexan wird ein Teil des Öls im Schaum festgehalten, das meiste Öl sinkt jedoch auf den Boden der Küvette (Abbildung 4.21, links), weil die Fließspannung (*yield stress*) geringer ist als die Schwerkraft.

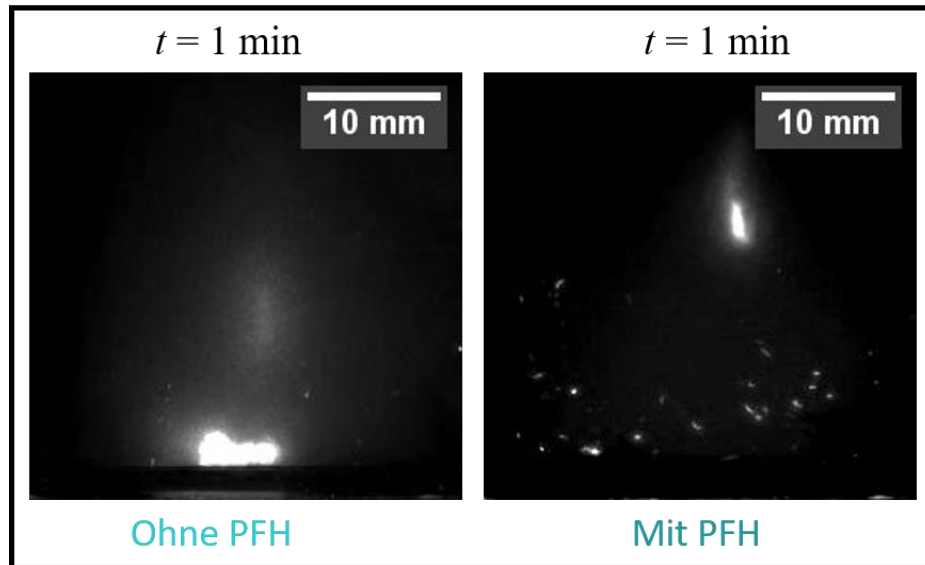


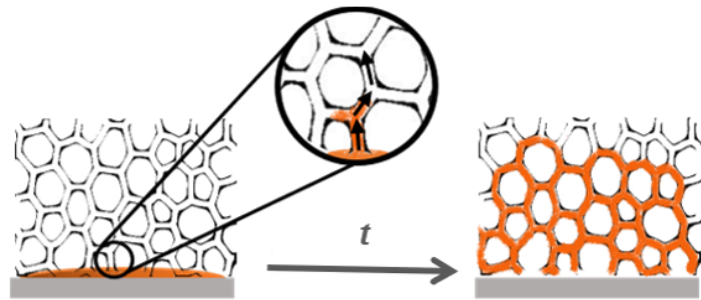
Abbildung 4.21: Vergrößerte Bilder des Tropfentests mit einem Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon = 5 \%$ ohne (links) und mit (rechts) Perfluorhexan), nach 1 min.

Mit Perfluorhexan bleibt der Tropfen im Schaum und sinkt nicht nach unten, da hier die Fließspannung überwiegt (Abbildung 4.21, rechts). Die Imbibition ist in diesen Bildern auf Grund des erhöhten Kontrasts und durch die Konvertierung zu schwarz-weiß Bildern sehr deutlich zu erkennen. Die Experimente zeigen also, dass bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten ($\varepsilon = 5 \%$) sowohl im Schaum mit als auch im Schaum ohne Perfluorhexan die Aufnahme des Öls in die Schaumstruktur durch Imbibition am Reinigungsprozess beteiligt ist.

4.3 Mechanismen des Reinigungsprozesses

Durch die vorherigen Messungen (Reinigungstests, Imbibitiontests und Tropfentests) konnte gezeigt werden, dass verschiedene Mechanismen am Reinigungsprozess beteiligt sind. Bei den Imbibition- und Drainagetests zeigte sich, dass abhängig vom Flüssigkeitsgehalt entweder die Imbibition oder die Drainage am Reinigungsprozess beteiligt sind: Bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten dominiert die Imbibition und bei hohen Flüssigkeitsgehalten die Drainage [Sch21a, Sch22a, Sch22b]. Die beiden Prozesse finden sowohl im stabilen als auch im instabilen Schaum statt. Bei der Drainage bildet sich aufgrund der Schwerkraft ein Flüssigkeitsgradient im Schaum und die Reinigungslösung fließt aus dem Schaum auf die zu reinigende Fläche. Da dies bei der Reinigung von historischen Objekten nicht gewünscht ist – die Flüssigkeit könnte das Objekt schädigen – werden im Folgenden nur die Mechanismen in Schäumen mit niedrigem Flüssigkeitsgehalt ($\varepsilon \leq 5\%$) betrachtet. Mit diesem Schaum wurde bei den Reinigungstest das beste Reinigungsergebnis erzielt. Zusätzlich wurden bei der Reinigung mit PFH keine guten Reinigungsergebnisse erzielt, daher werden die stabilen Schäume ebenfalls nicht zur Reinigung der historischen Objekte in Betracht gezogen. Dies ist auch im Bezug auf die Umwelt sehr erfreulich, da kein klimaschädliches Perfluorhexan verwendet werden muss. Bei der Reinigung mit den instabilen Schäumen mit niedrigem Flüssigkeitsgehalt ($\varepsilon = 5\%$) sind zwei Mechanismen beteiligt, nämlich die Imbibition (I) und das Verschieben der Kontaktlinie des Öls welches wir als „Wischen“ (II) bezeichnen. Abbildung 4.22 zeigt eine schematische Zeichnung der beiden Mechanismen.

(I) Imbibition



(II) Wischen

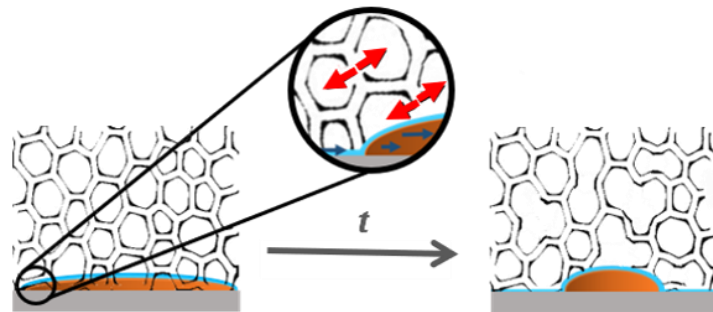


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der beiden am Reinigungsprozess beteiligten Mechanismen für Schäume mit niedrigem Flüssigkeitsgehalt. Mechanismus I zeigt die Aufnahme des Öls in den Schaum (Imbibition) und Mechanismus II zeigt das Verschieben der Kontaktlinie des Öls („Wischen“) [Sch21a, Sch22b, (modifiziert)].

Mechanismus I ist die Imbibition, die nur bei Schäumen mit kleinen Flüssigkeitsgehalten stattfindet ($\varepsilon \leq 5\%$). Das Öl bzw. der Schmutz wird durch die im Schaum herrschenden Kapillarkräfte in den Schaum gezogen. Die Kapillarkräfte sind umso höher, je kleiner die Blasen und je geringer der Flüssigkeitsgehalt des Schaums ist. In Abbildung 4.22 wird der Extremfall gezeigt, in dem das Öl vollständig in den Schaum aufgenommen wird. Dieser Prozess findet sowohl mit als auch ohne Perfluorhexan im Schaum statt. Mechanismus II ist das als „Wischen“ bezeichnete Verschieben der Kontaktlinie des Öls. Bei den Reinigungstests war zu sehen wie die Ölfläche auf dem Glasträger kleiner und runder und teilweise in kleinere runde Ölflecken geteilt wird. Die Schmutzprobe wird durch die Dynamik im Schaum in viele kleinere Tropfen auf dem Probensträger verteilt. Der Schaum verschiebt dabei die Kontaktlinie zwischen Öl, Schaum und Glasoberfläche. Die Triebkraft in diesem Fall ist die Grenzflächenenergie und somit die Reduzierung der Öl/Wasser-Grenzfläche. Dieser Prozess findet allerdings nur bei der Reinigung mit den instabilen Schäumen (ohne Perfluorhexan) statt, da für diesen Mechanismus die durch den Zerfall des Schaums entstehende Dynamik benötigt wird [Sch22b]. Die Kontaktlinie des Öls ist durch die Oberflächenrauigkeiten des Probensträgers auf die Glasoberfläche „gepinnt“. Die Dynamik der Zerfallsprozesse im Schaum kann die Kontaktlinie effizient von der Glasoberfläche „entpinnen“ [Sch22b]. Der zweite

Reinigungsmechanismus basiert also auf der Dynamik des Schaums. Im Schaum mit dem Flüssigkeitsgehalt von 5 % finden beide Mechanismen statt. Durch diese Kombination kann ein effizientes Reinigungsergebnis erzielt werden. Das Wischen hilft bei der Ablösung des Öls von der Oberfläche, wodurch dieses leichter in den Schaum gesaugt werden kann. Mit den durchgeführten Tests an den Modelloberflächen konnten wir die benötigten Eigenschaften eines Reinigungsschaum identifizieren: Der Schaum benötigt eine mittlere Stabilität, um das Wischen zu ermöglichen, sowie eine kleine Anfangsblasengröße ($\langle r \rangle = 10 - 30 \mu\text{m}$) und einen niedrigen Flüssigkeitsgehalt ($\epsilon \leq 5 \%$) um die Imbibition zu ermöglichen.

4.4 Reinigungstests an historischen Oberflächen

Nachdem die Eigenschaften des Reinigungsschaums identifiziert worden sind, galt es im letzten Schritt des Projekts, die mit der Doppelspritzentechnik (DST) hergestellten Reinigungsschäume ($\varepsilon = 5\%$, $\langle r \rangle = 10 - 30 \mu\text{m}$) direkt an den historischen Oberflächen von Objekten und Fahrzeugen in Schloss Nymphenburg zu testen. Damit wollten wir die Fähigkeit unserer Schäume zur Reinigung historischer Objekte prüfen und bestätigen. Außerdem wollten wir die bestmögliche Entfernung des Schaums direkt am Objekt testen, um Schaumreste auf den Objekten zu vermeiden. In Abbildung 4.23 sind zwei der zu reinigenden Objekte, in diesem Fall historische Kutschen, gezeigt.

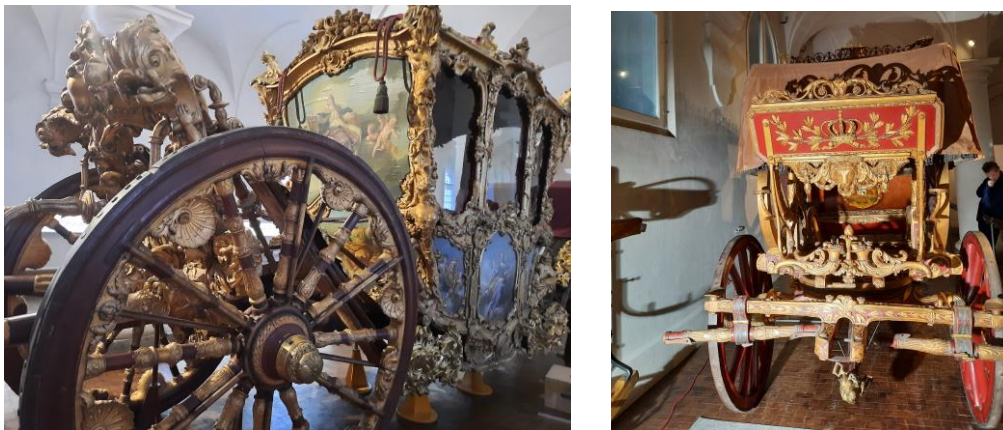


Abbildung 4.23: Bilder zweier zu reinigender Kutschen aus dem Besitz von Ludwig II. Otto Friedrich Wilhelm von Wittelsbach, König von Bayern in Schloss Nymphenburg in München [Sch22b]. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.

Bevor der Reinigungsschaum an den Kutschen im Marstallmuseum getestet wurde, an einem nicht mehr zu zuordnenden Objekt und einer Replik die Wirkung des Schaums auf die Vergoldung und die Entfernung des Schaums untersucht. Abbildung 4.24 zeigt den Reinigungstest an einem vergoldeten Stuckprofil aus dem 18. Jahrhundert [Sch22b]. Auf das Objekt wurde der Reinigungsschaum aufgetragen und ca. 5 min nach der Auftragung mit einem Wattestäbchen vorsichtig vom Objekt entfernt. Der Schaum zeigt eine gute Reinigungswirkung ohne die gereinigte Oberfläche zu beschädigen [Sch22b].



Abbildung 4.24: Bilder des Reinigungstests auf einem vergoldeten Stuckprofil aus dem 18. Jahrhundert (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung [Sch22b]. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.

Daher wurde auf einer Replik eines vergoldeten Holzstücks ebenfalls ein Reinigungstest mit dem Reinigungsschaum durchgeführt (Abbildung 4.25). Das Holz wurde mit einem Kreidegrund versehen und im Anschluss vergoldet. Anschließend wurde es mit Staub und Lampenruß verschmutzt. Der Schaum wurde auf das vergoldete Holz aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 5 min mit einer Spritze abgesaugt. Auch hier zeigt der Schaum ein sehr gutes Reinigungsergebnis. Das Absaugen eignet sich sehr gut, um den Schaum zu entfernen und ist nicht sehr zeitintensiv. Der Schaum kann also inklusive des Schmutzes direkt nach der Reinigung entfernt werden. Für größere Flächen eignet sich ein Nasssauger zur Entfernung des Schaums.

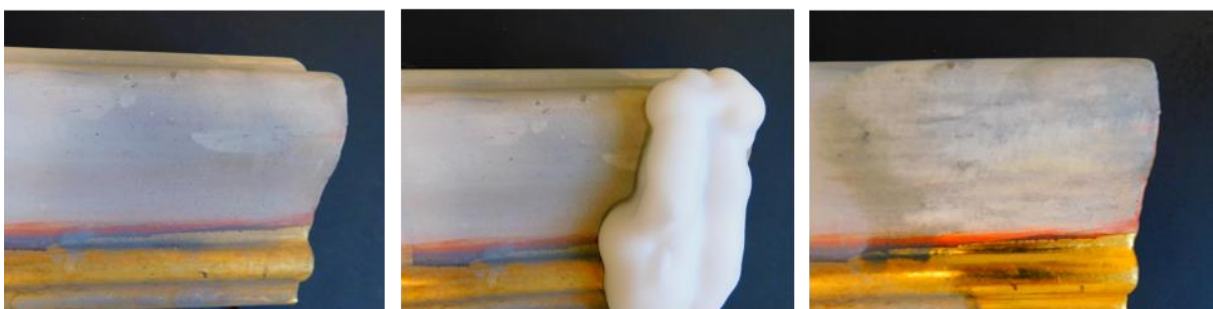


Abbildung 4.25: Bilder des Reinigungstests auf der Replik eines vergoldeten Stück Holz (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.

Die Reinigungstests an den Testobjekten zeigten, dass der Schaum eine gute Reinigungswirkung besitzt und die Oberflächen nicht schädigt. Außerdem wurde beobachtet,

dass statt einer Einwirkzeit von 15 min (Reinigungstests, Kapitel 4.1) eine Einwirkzeit von 5 min zur Reinigung ausreicht. Die Reinigung erfolgt wesentlich schneller, wodurch zusätzlich eine Zeitersparnis durch die Verwendung der Reinigungsschäume entsteht [Sch22b]. Als nächsten Schritt wurden Reinigungstests an den historischen Kutschen im Marstallmuseum durchgeführt. Der Schaum wurde dazu auf eine vergoldete Stelle der aus Holz geschnitzten Schlittendeichsel des „Renaissance“-Schlitten mit Putten von König Ludwig II (1872) aufgetragen (Abbildung 4.26) und nach ca. 5 min mit einem Nasssauger entfernt.

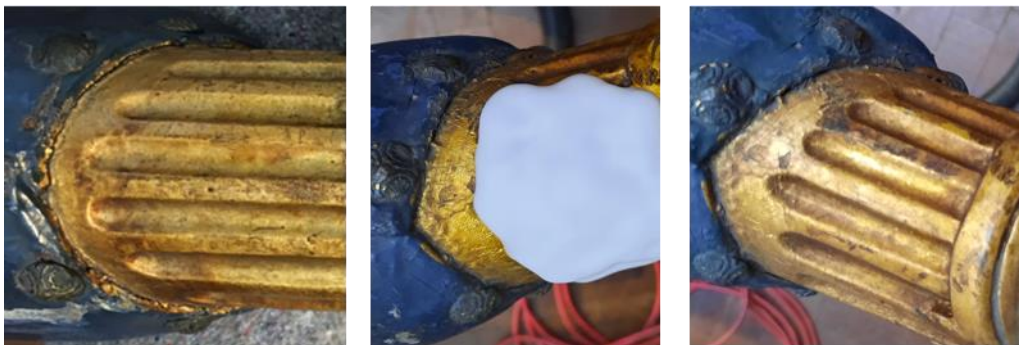


Abbildung 4.26: Bilder des Reinigungstests auf der Schlittendeichsel des „Renaissance“-Schlitten mit Putten von König Ludwig II (1872) (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.

Mit dem Reinigungsschaum konnte ein gutes Reinigungsergebnis erzielt werden und der Glanz des vergoldeten Holzes wieder hervorgebracht werden. In Abbildung 4.27 ist die Reinigung einer weiteren Stelle an der Schlittendeichsel mit vielen Schnitzereien gezeigt.



Abbildung 4.27: Bilder des Reinigungstests auf der Schlittendeichsel des „Renaissance“-Schlitten mit Putten von König Ludwig II (1872) (links) vor der Reinigung, (mitte) während der Reinigung mit Schaum und (rechts) nach der Reinigung [Sch22b]. Foto: Tamara Schad, Bayerische Schlösserverwaltung.

Für die Reinigung einer Fläche (Abbildung 4.27) von ca. 15 cm² wurden 20 ml Schaum verwendet, der 1 ml Tensidlösung enthält und 5 min nach dem Auftragen durch Absaugen entfernt wurde. Der Schaum gelangt auch in die Vertiefungen der Schnitzereien und zeigt eine sehr gute Reinigungswirkung. Eine Beschädigung der Oberfläche wurde nicht festgestellt. Durch das Absaugen können sowohl der Schaum als auch der gelöste Schmutz effizient von der Oberfläche entfernt werden. Abbildung 4.28 zeigt den nach der Reinigung von der Fläche abgesaugten Schaum.



Abbildung 4.28: Nach der Reinigung von der Fläche abgesaugter Schaum. Der abgesaugte Schaum ist nicht mehr wie ursprünglich weiß, sondern grün und grau wegen des enthaltenen Schmutzes.

Eine übliche Methode der Restauratoren ist, die Objekte mittels Wattestäbchen zu reinigen, die in die Reinigungslösung getaucht und dann vorsichtig über die Fläche gerollt werden. Die Reinigung mit dem Wattestäbchen ist sehr mühsam und zeitintensiv (ca. 15 min für 10 cm²). Nach der Reinigung wird die Fläche mit Ethanol und Wasser nachgereinigt, um die Reinigungslösung zu entfernen. Die Oberfläche des Objekts ist anschließend zwar gereinigt, nicht jedoch Ritzen und Vertiefungen der Schnitzerei [Sch22b]. Eine weitere von den Restauratoren zur Reinigung verwendete Methode ist das Auflegen einer mit der Reinigungslösung getränkten Kompresse auf das Objekt. Dies dauert ebenfalls insgesamt über 10 min für eine Fläche von ca. 15 cm². Die Kompresse zeigt zwar eine Reinigungswirkung aber auch mit dieser Methode ist es nicht möglich, den Schmutz aus den Vertiefungen der Schnitzerei zu entfernen und auch hier muss mit Ethanol und anderen Lösungsmitteln nachgereinigt werden. Für beiden Reinigungsmethoden werden jeweils ca. 5 ml Reinigungslösung benötigt, für die Reinigung einer ähnlich großen Fläche mit dem Schaum dagegen nur 1 ml. Beim Vergleich der Methoden ist zu erkennen, dass mit dem Schaum das beste Reinigungsergebnis erzielt wird in einer wesentlich kürzeren Zeit. Zusätzlich können

während der Einwirkzeit andere Arbeiten verrichtet werden, es ist nahezu keine Nachreinigung nötig und auf den Einsatz von Lösungsmitteln kann verzichtet werden. Mit dem Schaum benötigt man nur 20 % der für die üblichen Methoden benötigten Mengen, d. h. Wasser und Reinigungsmittel werden eingespart [Sch22b]. Außerdem ist es möglich, ohne mechanisches Arbeiten auf der Fläche zu reinigen, wodurch die historischen Oberflächen geschont werden [Sch22b].

Motiviert durch dieses Ergebnis wurden weitere Reinigungstests auf größeren Oberflächen und noch schwieriger erreichbaren sowie senkrechten Oberflächen an den Kutschen durchgeführt [Sch21b, Sch22b]. So konnte z. B. eine vergoldete Holzmuschel an der Schlittendeichsel des „Renaissance“-Schlitten mit Putten von König Ludwig II erfolgreich gereinigt werden [Sch21b, Sch22b]. Des Weiteren wurde eine große, geschnitzte, vergoldete Delfinfigur am Krönungswagen von Kaiser Karl VII mit ca. 120 ml Schaum vollständig gereinigt [Sch22b]. Die Reinigung des Wagscheid (Holz geschnitzt, vergoldet) des 1. Krönungswagens von König Max I. Joseph von Bayern von 1813 zeigte, dass auch senkrechte Oberflächen gereinigt werden können [Sch21b, Sch22b]. Der Schaum bleibt während der kompletten Einwirkzeit auf der Oberfläche stehen, läuft nicht runter und nach dem Absaugen des Schaums ist die Fläche sauber.

Zum Abschluss des Projekts wurde der Krönungswagen von Kaiser Karl VII. von 1721 (Abbildung 4.29) von einem Restauratorenteam unter der Einweisung von T. Schad vollständig mit dem in diesem Projekt entwickelten Reinigungsschaum gereinigt.



Abbildung 4.29: Bild des Krönungswagens von Kaiser Karl VII. von 1721 [BSV21]. Foto: Corinna Pflästerer, Bildwerk-Restaurierung München, Bayerische Schlösserverwaltung.

Für die Reinigung des kompletten Fahrzeugs wurden lediglich 6 Liter Reinigungslösung benötigt und eine Arbeitszeit von 340 Stunden, was einer Zeitersparnis von über 60 % zur herkömmlichen Reinigungspraxis entspricht. Abbildung 4.30 zeigt einen vergoldeten Apfel am Krönungswagen vor und nach der Reinigung.



Abbildung 4.30: Bild eines vergoldeten, aus Holz geschnitzten Apfels am Krönungswagen von Kaiser Karl VII. von 1721 vor (links) und nach (rechts) der Reinigung [BSV21]. Foto: Corinna Pflästerer, Bildwerk-Restaurierung München, Bayerische Schlösserverwaltung.

5. Diskussion

(1) Inwieweit wurden die verfolgten Ziele erreicht?

Das Ziel dieses Projekt war die Entwicklung eines neuen, innovativen und schonenden Reinigungskonzepts für historische Objekte auf der Basis von Schäumen. Ein weiterer wichtiger Punkt war die Verwendung von biobasierten Tensiden zur Herstellung der Reinigungsschäume. Durch Reinigungstests an verschmutzten Modelloberflächen konnten wir die zur Reinigung relevanten Eigenschaften eines Schaums identifizieren. Zur Herstellung des Schaums wurde ein biobasiertes Zuckertensid gewählt. Anschließend konnten wir den Flüssigkeitsgehalt, die Blasengröße und die Stabilität des Schaums so wählen, dass er sich zur Reinigung der historischen Oberflächen eignet. Der entwickelte Reinigungsschaum wurde erfolgreich an den historischen Fahrzeugen in Schloss Nymphenburg getestet und zeigte hervorragende Reinigungsergebnisse ohne die Oberfläche zu beschädigen. Aufgrund dessen wurde der Schaum bereits zur Reinigung einer kompletten Kutsche aus dem 18. Jahrhundert eingesetzt. Dabei konnte nicht nur Arbeitszeit, sondern auch Wasser und Reinigungsmittel eingespart werden und vollständig auf den Einsatz von Lösungsmitteln (Benzin, etc.) verzichtet werden. Das Ziel, d. h. die Entwicklung eines neuen Reinigungskonzepts auf Schaumbasis, wurde erreicht.

(2) Woraus ergeben sich die Abweichungen der erhaltenen Ergebnisse?

Zu Beginn des Projekts war die Verwendung eines einem Feuerlöscher ähnlichem Aufbau zur Herstellung der Schäume in großem Maßstab vorgesehen. Dies wurde während des Projekts verworfen, da es diese Technik nicht ermöglicht, Schäume mit den zur Reinigung relevanten Eigenschaften zu erzeugen. Mit der von uns verwendeten Doppelspritzentechnik ist es möglich, diese speziellen Schäume zu erzeugen, allerdings können nur 60 ml Schaum auf einmal produziert werden. Für das Ziel des Projekts war das kein Nachteil, da eine Menge von 60 ml zur Reinigung für Restauratoren genau richtig ist, um den Schaum nach der Reinigung effizient z. B. aus Vertiefungen der Schnitzereien entfernen zu können und mögliche Fehlstellen am Objekt direkt nach der Reinigung auszubessern. Zur effizienten Reinigung nicht historischer, weniger komplexer und vor allem großer Oberflächen werden jedoch größere Mengen benötigt. Daher arbeiten wir an einer Technik zur Herstellung von Schäumen in größerem Maßstab.

(3) Wie gestaltete sich die Arbeit mit den unterschiedlichen Kooperationspartnern?

Die Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern war sehr bereichernd, transparent und zuverlässig. Durch regelmäßige Projekttreffen alle 2 bis 3 Monate (online oder in Präsenz) konnten wir uns stets über die neuesten Ergebnisse austauschen und unser weiteres Vorgehen absprechen. Dr. Dirk Blunk konnte uns durch seine Forschung zur Entwicklung neuer (nicht fluorhaltiger) Tenside für Feuerlöscher über Tenside und Formulierungen und durch das zur Verfügung gestellte Siloxantensid bei unserem Vorhaben unterstützen. Durch ihr physikalisches Wissen zum Thema Schäume hat Dr. Wiebke Drenckhan unser chemisches Wissen perfekt ergänzt und ist uns bei allen physikalischen Fragen zur Seite gestanden. Vor allem für die Aufklärung der an der Reinigung beteiligten Mechanismen war die Zusammenarbeit mit Dr. Wiebke Drenckhan zielführend. Die Themen, mit denen sich der Restaurator Dr. Heinrich Piening beschäftigt, waren die „Initialzündung“ für das Projekt. Darüber hinaus war die Zusammenarbeit mit dem Restaurator unerlässlich, da er uns über die zu erfüllenden Anforderungen des Reinigungsschaums aufklären konnte. Heinrich Piening konnte uns auch bei der Herstellung der Modellverschmutzungen helfend zur Seite stehen und bei der Testung des entwickelten Schaums an den historischen Objekten in Schloss Nymphenburg. Somit konnte durch die hervorragende Zusammenarbeit mit allen Kooperationspartnern das Ziel dieses Projekts erreicht werden.

6. Öffentlichkeitsarbeit

1) Wie wurden die Ergebnisse veröffentlicht?

Die Ergebnisse des Projekts wurden in vielfacher Weise veröffentlicht unter anderem durch Fachzeitschriften und Artikeln von Journalisten in Zeitschriften, durch Beiträge auf Tagungen und Vorträge, Webseitenauftritte und durch einen Fernsehbeitrag beim SWR. In der folgenden Auflistung sind alle Veröffentlichungen und Präsentationen der Ergebnisse des Projekts aufgeführt.

VERÖFFENTLICHUNGEN

1. **Less is More: Unstable Foams clean better than Stable Foams**, T. Schad, N. Preisig, D. Blunk, H. Piening, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *JCIS*, **2021**, 590, 311-320

2. **Foam-Based Cleaning of Surfaces Contaminated with Mixtures of Oil and Soot**, T. Schad, N. Preisig, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *J. Surf. Det.*, **2022**, 25, 377–385.

3. **Tenside: Schaum in Aktion**, T. Schad, N. Preisig, D. Blunk, H. Piening, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *Nachrichten aus der Chemie*, **2021**, 69, 72-74

4. Bericht von Heinz Käisinger (Chefredakteur) „Des Königs neue Schäume“ in der Zeitschrift *Galvanotechnik* 1/2021 Eugen G. Leuze Verlag, Bad Salgau, S. 62-66

5. Bericht von Reinhard Breuer „Aufgeschäumt“ in der Zeitschrift *bild der wissenschaft* 2/2022, S.82-87, Verlagsbüro Wais & Partner Gbr

6. **Des Königs neue Schäume- Entwicklung und modellhafte Anwendung eines innovativen Reinigungskonzepts für durch anthropogene Umwelteinflüsse geschädigte Kunst- und Kulturgüter auf Basis von Schäumen**, T. Schad, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2022**.

VORTRÄGE

1. **Innovative Foam-Based Cleaning Concepts for Historical Objects: Aqueous Foams in Contact with Non-Aqueous Compounds**, University of Strasbourg, Institute for Advanced Study, USIAS Fellow Seminar, Frankreich, 17.9.2020

2. **Innovative Foam-Based Cleaning Concepts for Historical Objects**, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, 2.2.2021, invited by Prof. P. Claesson

3. **Innovative Foam-Based Cleaning Concepts for Historical Objects**, Universität Regensburg, Deutschland, 12.1.2022, invited by Prof. W. Kunz

TAGUNGSBEITRÄGE

Innovative Cleaning Concept with Controlled Foams, *T. Schad, N. Preisig, H. Piening, W. Drenckhan, D. Blunk, C. Stubenrauch*, Kolloid- & Bunsentagung, Virtual Conference, Germany, 10.-12.5.2021 (Vortrag via ZOOM)

Foam-Based Cleaning of Historical Surfaces, *T. Schad, N. Preisig, H. Piening, D. Blunk, W. Drenckhan, C. Stubenrauch*, 35th ECIS 2021, Athen, Griechenland, 5.-10.9.2021 (Poster)

WEBSEITEN-AUFTRITTE

Webseite ICS: <https://www.ics-cnrs.unistra.fr/>

Webseite Universität Stuttgart: <https://www.uni-stuttgart.de/universitaet/aktuelles/presseinfo/Schwamm-Effekt-und-Schaumblasen-Wischen/>

Webseite Fakultät Chemie, Universität Stuttgart: <https://www.f03.uni-stuttgart.de/>

Webseite Universität zu Köln: <https://portal.uni-koeln.de/universitaet/aktuell/presseinformationen/detail/wisch-und-weg-mit-schaum-studie-unter-koelner-beteiligung-zu-reinigungsschaum-fuer-historische-kunst-und-kulturobjekte>

FERNSEH-BEITRAG

Wissenschaftsmagazin *NANO* und *SWR Wissen Aktuell*; verantwortlicher Redakteur: Thomas Hillebrandt, Ausstrahlung am 18.6.2021 bei NANO auf 3SAT und online bei SWR Wissen <https://www.swr.de/wissen/schaum-kutsche-restauration-100.html>

REINIGUNG KRÖNUNGSKUTSCHE SEP-NOV2021 BEI DER BSV

Bayerische Schlösserverwaltung, C. Pflästerer (Bildwerk-Restauration), *Restaurierungsdokumentation Großer Krönungswagen Kaiser Karl VII, 2021*, München.

2) Wer partizipiert an den Ergebnissen?

Die Restauratoren in München in Schloss Nymphenburg aber auch weltweit partizipieren an den Ergebnissen dieses Projekts. Während des Projekts konnte eine neue Methode zur Reinigung von historischen Oberflächen, in diesem Fall Fahrzeugen, entwickelt werden, die von Restauratoren weltweit genutzt und auch auf andere Objekte mit historischer, empfindlicher Oberfläche übertragen werden kann. Des Weiteren kann das Wissen über die für die Reinigung relevanten Eigenschaften eines Schaumes auch auf andere Bereiche ausgeweitet werden und zur Reinigung anderer Oberflächen genutzt werden.

3) Wird das Vorhaben über die Projektlaufzeit weitergeführt?

Das Vorhaben wird nach der Projektlaufzeit mit neuen Industriepartnern für ein weiteres Jahr weitergeführt. In diesem Jahr möchten wir die Anwendung der Reinigungsschäume auf andere Bereiche ausweiten um diese nicht nur zur Reinigung der historischen Oberflächen zu verwenden. Außerdem möchten wir an der sogenannten “Bille“-Methode forschen, um mit dieser möglicherweise Schäume mit den gewünschten Eigenschaften in größerem Maßstab herzustellen [Dam05, Gui13]. Mit dieser Methode können Schäume durch das Leiten von Flüssigkeit und Gas durch ein poröses Medium kontinuierlich erzeugt werden [Alz17, Ben21, Gau02]. Dies wird bereits seit 1989 in der Erdölförderung zur Schaumproduktion genutzt und erforscht [Fal89, Alz17, Ben21, Gau02]. Bei der “Bille“- Methode wird ein Rohr mit einer bestimmten Anzahl an Glaskugeln in unterschiedlicher Größe befüllt. Durch dieses Rohr wird dann Flüssigkeit und Gas mit unterschiedlichen Drücken gepumpt, wodurch ein Schaum entsteht. Durch die Variation des Drucks und/oder der Größe der Glaskugeln kann der Flüssigkeitsgehalt und die Blasengröße des Schaums beeinflusst werden. Wir möchten nun untersuchen, ob diese Technik für die Produktion des entwickelten Reinigungsschaums mit den benötigten Eigenschaften geeignet ist. Dadurch könnte kontinuierlich Reinigungsschaum produziert und die Reinigung großer Flächen ermöglicht werden.

7. Fazit

Die Reinigung historischer Oberflächen von Kunst- und Kulturgütern ist eine große Herausforderung, da man für jede Oberfläche ein zugeschnittenes Reinigungskonzept benötigt, um den durch langfristige Umwelteinflüsse entstandenen Schmutz auf den Objekten zu entfernen ohne das Kunstwerk zu beschädigen. Ziel dieses Projekts war es, eine neue, innovative Reinigungsmethode auf der Basis von Schäumen zu entwickeln. Schäume eignen sich hervorragend als Reinigungsmittel, da durch ihren Einsatz die Menge des Reinigungsmittels um bis zu 90 % und der Wasserverbrauch um bis zu 85 % reduziert werden können. Außerdem ermöglichen Schäume die Reinigung von schwer zugänglichen Oberflächen. Dass Schäume bei der Reinigung physikalische Mechanismen hervorrufen, konnte durch Reinigungstests mit Schäumen auf mit einer Modellverschmutzung beschichteten Glasplatte gezeigt werden. Die verwendeten Schäume wurden mit der Doppelspritzentechnik mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten, aber sehr kleiner Blasengröße erzeugt und durch Zugabe von Perfluorhexan stabilisiert. Die Ergebnisse der Reinigungstests zeigten, dass instabile Schäume ohne Perfluorhexan besser reinigen als die mit Perfluorhexan stabilisierten. Daher kann auf den Einsatz von Perfluorhexan verzichtet werden. Bei den Reinigungstests wurden drei an der Reinigung beteiligte Mechanismen identifiziert: (I) das Aufsaugen des Schmutzes in den Schaum bei niedrigen Flüssigkeitsgehalten (Imbibition), (II) die Wischbewegungen der Blasen aufgrund des Schaumzerfalls auf der Oberfläche (Wischen) und (III) das Fließen der Flüssigkeit aus dem Schaum bei hohen Flüssigkeitsgehalten (Drainage), wodurch der Schmutz von der Oberfläche abgelöst wird. Auf die Oberflächen historischer Objekte sollte keine Flüssigkeit fließen, daher muss ein Schaum mit geringem Flüssigkeitsgehalt zur Reinigung verwendet werden. Bei einem niedrigen Flüssigkeitsgehalt ergibt sich unter Einbeziehung der richtigen "Schauminstabilität" eine Kombination aus dem Mechanismen Imbibition und Wischen. Im Anschluss an das Testen des Schaums auf den Modellverschmutzungen wurde der entwickelte Reinigungsschaum auf den historischen Kutschen von Königen und Kaisern vergangener Zeiten im Marstallmuseum in Schloss Nymphenburg angewandt. Die Reinigung der historischen, vergoldeten Oberflächen mit Schäumen war sehr erfolgreich und die erkannten Reinigungsmechanismen des Schaums sind so effizient, dass es ausreicht, den Schaum auf die Oberfläche aufzutragen und nach kurzer Einwirkzeit wieder abzusaugen ohne eine zusätzliche mechanische Reinigung. Durch den Einsatz von Reinigungsschäumen können auch raue und senkrechte Flächen gereinigt werden. Durch die Identifikation der benötigten Eigenschaften des Reinigungsschaums konnte eine

Beschädigung der historischen Oberflächen verhindert werden. Somit war die vorzeitige Erprobung der Schäume auf den Modellverschmutzungen optimal. Zur Herstellung der Schäume wird weiterhin die Doppelspritzentechnik genutzt, da keine andere Technik Schäume mit den benötigten Eigenschaften erzeugen kann. Mit der Doppelspritzentechnik können allerdings nur geringe Mengen an Schaum auf einmal hergestellt werden. Daher müsste zum großflächigeren Einsatz der Reinigungsschäume eine neue Technik zur Schaumherstellung entwickelt werden. Außerdem könnte der Einsatz der Schäume zur Reinigung auf andere Bereiche und sensible Oberflächen ausgeweitet werden.

1) Hat sich die Vorgehensweise bewährt?

Das von uns gewählte Vorgehen hat sich bewährt, da dadurch zuerst die Schäume an Modellen getestet wurden und wir die richtigen Eigenschaften des Reinigungsschaums identifizieren konnten. Durch dieses Vorgehen konnte eine Beschädigung der Objekte durch die Verwendung eines nicht passenden Schaums ausgeschlossen werden und wir konnten das Ziel des Projekts erreichen.

2) Werden Änderungen der Zielsetzung notwendig?

Nein, eine Änderung der Zielsetzung ist nicht nötig, da das Ziel erreicht und die Kunstwerke in Schloss Nymphenburg erfolgreich gereinigt werden konnten.

8. Literatur

- [And18] S. Andrieux, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *Langmuir*, **2018**, *34*, 1581-1590.
- [Alz17] S. Alzobaidi, C. Da; V. Tran, M. Prodanović, K. P. Johnston, *Journal of colloid and interface science*, **2017**, *488*, 79-91.
- [Ben21] R. Benedix, *Forschungspraktikumsbericht*, Universität Stuttgart, **2021**.
- [BSV21] Bayerische Schlösserverwaltung, C. Pflästerer (Bildwerk-Restaurierung), *Restaurierungsdokumentation Großer Krönungswagen Kaiser Karl VII*, **2021**, München.
- [Cog09] Cognis, Glucopon for II Applications Final ICS_April, **2009**.
- [Dam05] U. Dame, C. Fritz, O. Pitois, S. Faure, *Colloids Surf., A*, **2005**, *263(1–3)*, 210–218.
- [Exe98] D. Exerowa, P. Kruglyakov, *Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application*, **5. Auflage, 1998**, Elsevier, Amsterdam.
- [Fal89] A.H. Falls, J. J. Musters, J. Ratulowski, *SPE Reservoir Engineering*, **1989**, *4*, 155-164.
- [Fou03] B. Fournel, S. Faure, J. Pouvreau, C. Dame, S. Poulain, *Decontamination Using Foams: A Brief Review of 10 Years French Experience. Proceedings of 9th ASME International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, **2003**, 37327,1483.
- [Gai17] T. Gaillard, M. Roché, C. Honorez, M. Jumeau, A. Balan, C. Jedrzejczyk, *International Journal of Multiphase Flow*, **2017**, *96*, 173.
- [Gan97] F.G. Gandolfo, H. Rosano, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *194*, 31.
- [Gau02] P. A. Gauglitz, F. Friedmann, S. I. Kam, W. R. Rossen, *in All Days, SPE*: **2002**.
- [Gui13] R. Guillermic, S. Volland, S. Faure, B. Imbert, W. Drenckhan, *Journal of Rheology*, **2013**, *57*, 333.
- [Hil97] K. Hill, W. v. Rybinsky, G. Stoll, *Alkylpolyglycosides*, **1. Auflage, 1997**, VCH, Weinheim.

- [Höh08] R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau, S. Cohen-Addad, *Langmuir*, **2008**, *24*, 418-425.
- [Jon16] S. Jones, E. Rio, C. Cazeneuve, L. Nicolas-Morgantini, F. Restagno, G.S. Luengo, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, *498*, 268.
- [Mea15] A. J. Meagher, D. Whyte, J. Banhart, S. Hutzler, D. Weaire, F. Garcia-Moreno, *Soft Matter*, **2015**, *11*, 4710-4716.
- [Men15] R. Mensire et al., *Physical Review E*, **2015**, *92*, 05314-(1-5).
- [Men16] R. Mensire et al., *EPL* **2016**, *113*, 44002.
- [Sch21a] T. Schad, N. Preisig, D. Blunk, H. Piening, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *JCIS*, **2021**, *590*, 311-320.
- [Sch21b] T. Schad, N. Preisig, D. Blunk, H. Piening, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *Tenside: Schaum in Aktion, Nachrichten aus der Chemie*, **2021**, *69*, 72-74
- [Sch22a] T. Schad, N. Preisig, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, *J. Surf. Det.*, **2022**, *25*, 377–385.
- [Sch22b] T. Schad, *Des Königs neue Schäume- Entwicklung und modellhafte Anwendung eines innovativen Reinigungskonzepts für durch anthropogene Umwelteinflüsse geschädigte Kunst- und Kulturgüter auf Basis von Schäumen*, **2022**, *Dissertation*, Universität Stuttgart.
- [Ste21] Steck K., Hamann M., Andrieux S., Muller P., Kéckicheff P., Stubenrauch C., Drenckhan W., *Advanced Materials Interfaces*, **2021**, *8*, 2100723 (1-6).
- [Tsc19] B. Tschertsche, D. Relovsky, **2019**, *IPC Werkstatt Universität Stuttgart*.
- [Wea90] D. Weaire, V. Pegeron, *Philosophical Magazine Letters*, **1990**, *62* (6), 417-421