

Cyclododecan : neue Erkenntnisse zum Sublimationsprozess und der Elimination des Produktes

Autor(en): **Bruhin, Stefanie**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archäologie Bern : Jahrbuch des Archäologischen Dienstes des Kantons Bern = Archéologie bernoise : annuaire du Service archéologique du canton de Berne**

Band (Jahr): - **(2009)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-726616>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Cyclododecan

Neue Erkenntnisse zum Sublimationsprozess und der Elimination des Produktes

Stefanie Bruhin

Der folgende Text fasst die Untersuchungen und Resultate einer Diplomarbeit im Fachbereich Konservierung-Restaurierung an der HEAA Arc von La Chaux-de-Fonds zusammen. Die Diplomarbeit wurde im Archäologischen Dienst des Kantons Bern (ADB) geschrieben und beschäftigt sich mit dem flüchtigen Bindemittel Cyclododecan (CDAN) und dessen Einsatz in der Konservierung bzw. Restaurierung von archäologischen Objekten. Die Arbeit baut auf vorhergehende Forschungs- und Facharbeiten auf und beschäftigt sich im Besonderen mit der charakteristischen Eigenschaft des Produktes: der Fähigkeit zu Sublimieren.

Das CDAN stammt aus der Industrie und fand in der Mitte der 1990er-Jahre des 20. Jahrhunderts Eingang in die Konservierung und Restaurierung. Dies dank seiner Eigenschaft, sich bei Raumtemperatur nach einiger Zeit zu verflüchtigen. Dadurch bietet es sich zur temporären Festigung, zur Verstärkung und zum Schutz von Oberflächen an. Zusätzlich wird es als Trenn-, Füll- und Klebemittel verwendet. Nach und nach wurde das Produkt in den verschiedenen Spezialisierungsgebieten eingeführt und findet schlussendlich auch Verwendung in die archäologische Konservierung bzw. Restaurierung.



Abb. 1: Anwendung der CDAN-Schmelze mit der Sprühpistole auf Fragmente römischen Terrazzoverputzes in Jegenstorf, Solothurnstrasse.

Im Gegensatz zu den üblichen Festigungsmitteln muss CDAN nicht mit Lösungsmitteln entfernt werden und kann bei Bergungen zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden. Durch das direkte Auftragen auf die Oberfläche dient es als Festigungsmittel. Wird es mit einem Träger (z.B. Baumwollgaze) verstärkt, übernimmt es die Rolle einer direkt anhaftenden Verstärkung. Ausserdem kann es zur Verstärkung bei Blockbergungen verschiedener Grösse und Komplexität dienen (Abb. 1).

Das Ziel der Diplomarbeit war ein besseres Verständnis des Sublimationsablaufes sowie eine Einschätzung der Entfernbareit des Produktes und der damit verbundenen Risiken. Anhand des gewonnenen Wissens sollten die Weiterbearbeitung der mit CDAN behandelten Objekte in der Restaurierungswerkstatt und spätere Interventionen und Analysen besser geplant werden können.

Um den Sublimationsablauf und die beeinflussenden Faktoren zu verstehen, wurden gravimetrische und thermoanalytische Untersuchungen an der Hochschule der Künste Bern durchgeführt. Die gravimetrische Methode beinhaltete das Wägen von mit CDAN behandelten Probekörpern aus unterschiedlichen Materialien. Diese wurden verschiedenen sublimationsbeeinflussenden Faktoren ausgesetzt. Die Messwerte wurden statistisch ausgewertet. Die Thermoanalytik dient zur präzisen Untersuchung der Sublimationskinetik. Dabei wird der Phasenwechsel anhand von Abgabe oder Absorption von Energie, oder durch

Gewichtszunahme und -abnahme aufgezeichnet. Aufbauend auf diese Messungen bietet die Thermoanalytik interessante Optionen zur Simulation des Sublimationsverhaltens bei bestimmten Temperaturbedingungen (Abb. 2). Beide Untersuchungen führten zum Schluss, dass die Sublimation durch Beeinflussung der Faktoren Temperatur, Raumvolumen und Druck stark verzögert oder beschleunigt werden kann. Theoretisch ist es also möglich, die CDAN-Schicht auf einem Objekt in wenigen Stunden bis Tagen zu entfernen oder mehrere Monate bis Jahre zu erhalten.

Als nächster Schritt wurde das Risiko von Rückständen im Zusammenhang mit verschiedenen archäologischen Materialien untersucht. Dazu wurde zuerst die Reinheit des CDAN überprüft. Mit Gaschromatographie und Gaschromatographie mit Massenspektrometer wurden keine Unreinheiten entdeckt. Erst auf den Probekörpern aus archäologischen Materialien wurden, nach beschleunigter Sublimation nebst CDAN-Rückständen auch Cyclododecanon, Dodecenol und Tetradecenol gefunden. Dabei variierte die Menge je nach Material, überschritt jedoch in allen Fällen 0,1% der ursprünglich angewendeten Menge kaum. Ob es sich bei Cyclododecanon, Dodecenol und Tetradecenol um Sekundärprodukte oder Verunreinigungen handelt, bleibt unklar. Die vollständige Entfernbareit von CDAN ist deshalb in Frage zu stellen, kann jedoch durch die geringe Menge der Rückstände relativiert werden.

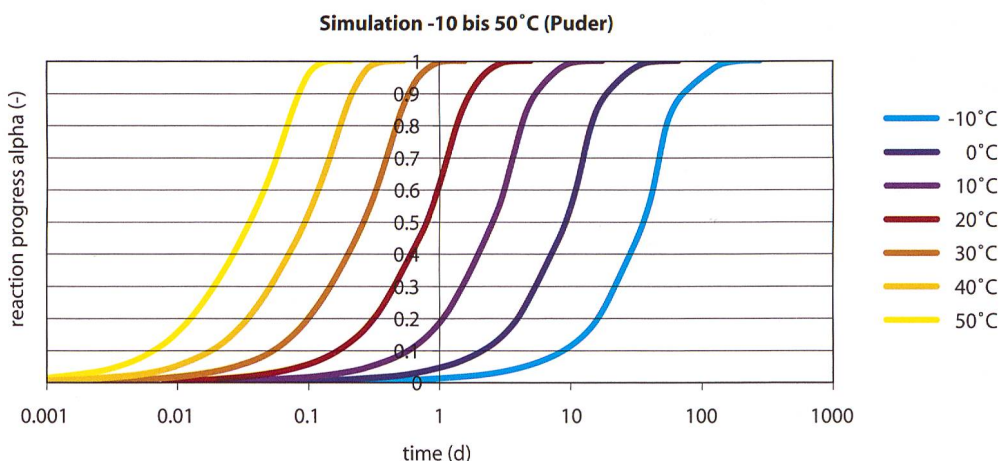


Abb. 2: Logarithmische Darstellung des simulierten Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder bei isothermen Temperaturen von -10, 0, 10, 20, 30, 40 und 50°C (Messung: Mettler Toledo TGA/SCTA 851e und STARe Software 8.10. Auswertung: AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

B-6122		
Zellulose SIGMA		
D ¹⁴ C = (257,5 ± 2.7) ‰	δ ¹³ C = (-24,0 ± 0.2) ‰	
Zellulose Cyclododecan behandelt		
D ¹⁴ C = (260,0 ± 2.9) ‰	δ ¹³ C = (-24,0 ± 0.2) ‰	
B-9191		
Holz VIRI 2007 Sample L		2210 ± 30 Jahre BP
D ¹⁴ C = (-240,9 ± 2.2) ‰	δ ¹³ C = (-25,3 ± 0.2) ‰	
Holz Sample L Cyclododecan behandelt		2210 ± 30 Jahre BP
D ¹⁴ C = (-240,1 ± 2.2) ‰	δ ¹³ C = (-25,4 ± 0.2) ‰	
B-8739		
Holz Riedberg		4150 ± 30 Jahre BP
D ¹⁴ C = (-403,5 ± 2.0) ‰	δ ¹³ C = (-25,3 ± 0.2) ‰	
Holz Riedberg Cyclododecan behandelt		4140 ± 30 Jahre BP
D ¹⁴ C = (-402,7 ± 1.9) ‰	δ ¹³ C = (-23,1 ± 0.2) ‰	
B-9190		
Holz VIRI 2007 Sample K		>58000 Jahre BP
Holz Sample K Cyclododecan behandelt		>58000 Jahre BP

Abb. 3: Resultate der Datierungen des Radiocarbon-Labors des Physikalischen Institutes der Universität Bern (unkalibriert). Dabei steht die ursprüngliche Datierung über der Datierung nach der CDAN-Behandlung. Links oben steht jeweils die Probennummer und in der oberen Mitte der Name der Probe. D¹⁴C bezeichnet die Abweichung der ¹⁴C-Aktivität der Probe im Vergleich mit der ¹⁴C Aktivität eines Eichgases in Promille. Bei der Berechnung von D¹⁴C werden durch Normierung auf δ¹³C mögliche Fraktionierungen berücksichtigt. δ¹³C gibt an wie weit es in der Natur und/oder im Labor zu einer Verschiebung in der isotonen Zusammensetzung des Kohlenstoffes, d.h. zu einer Fraktionierung gekommen ist. Rechts stehen die Altersbestimmungen, auf Jahre BP gerundet.

Aufbauend auf diese Resultate wurde das Risiko der Verfälschung der Radiokarbonatierung betrachtet. Die Methode ist sehr sensibel auf Kontaminationen mit Kohlenstoffen aus der Petrochemie, zu denen auch CDAN gehört. Vier C¹⁴-datierte Proben unterschiedlichen Alters wurden mit CDAN behandelt und nach beschleunigter Sublimation mit der konventionellen Methode erneut datiert. Die für die Altersbestimmung erforderliche Präparation, die Aufbereitung und die Datierung des Probematerials erfolgten im Radiokarbonlabor des Physikalischen Institutes der Universität Bern. Es wurde keine Verfälschung des Alters der Proben festgestellt (Abb. 3). Nicht klar ist, ob dies an einer vollständigen Sublimation oder an der Elimination von Rückständen während der Säuren-Basen-Vorbehandlung der Radiokarbonatierung liegt. Trotzdem sollte das Produkt mit Bedacht angewendet werden und wenn möglich sollten Proben datiert werden, welche nicht behandelt wurden.

Im Rahmen des Diplompraktikums am ADB konnten mehrere Bergungen als Fallbeispiele ausgeführt werden, bei welchen die beschleunigte, verlangsamte und selektive Sublimation getestet wurden. Es handelte sich um Fragmente römischen Wandverputzes in Jegenstorf, Solothurnstrasse, eine stark degradierte Wandmalerei in Kallnach, Hinterfeld, und Gebeine zweier bronzezeitlicher Frauenbestattungen in Spiez, Einigen.

Mit dem bestehenden Wissen zur Anwendung und dem neuen Wissen zur Elimination, kann CDAN als Ergänzung oder Alternative zu bestehenden Bergungstechniken gezählt werden. Als Ausblick kann folgender zusätzlicher Forschungsbedarf genannt werden:

- Abklärung des Risikos von chemischen und physikalischen Veränderungen der Objekte durch die CDAN-Anwendung,
- Abklärung ob Kontamination auch durch CDAN-Dämpfe erfolgen kann und
- Fragen nach der Langzeitstabilität des Produktes.

Ausserdem sollten die Gesundheitsrisiken nicht ausser Acht gelassen werden, da diese zum heutigen Zeitpunkt, gerade in Anbetracht der grossen verwendeten Mengen an geschmolzenem CDAN, ungenügend abgeklärt sind.

Zusammenfassung

Das flüchtige Bindemittel CDAN wird in den letzten Jahren vermehrt im Bereich der Konservierung bzw. Restaurierung von archäologischen Objekten angewendet. Als wichtige Ergänzung der Entwicklung der Anwendungs- und Bergungstechniken wurde in einer Diplomarbeit der HEAA Arc die anschließende Elimination untersucht. Dabei wurden im Speziellen der Sublimationsprozess, die Rückstände und die mögliche Verfälschung der Radiokarbondatierung betrachtet.

Literatur

Stefanie Bruhin, Sublimation von Cyclododecan. Unpublizierte Diplomarbeit, HEAA Arc. La Chaux-de-Fonds 2008.

Hans Michael Hangleiter, Elisabeth Jägers und Erhard Jägers, Flüchtige Bindemittel. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 2, 1995, 385–392.

Frédérique-Sophie Tissier, Le cyclododécane en archéologie : Tests et applications pratiques. Unpublizierte Masterarbeit, Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne. Paris 2007.