

Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der Filmkonservierung von Fassadenbeschichtungen

K. Breuer, C. Fitz, W. Hofbauer, M. Krus, R. Schwerd, N. Krueger

Einleitung

Das Fraunhofer-Institut für Bauphysik, Holzkirchen, befasst sich bereits seit vielen Jahren mit der Problematik des biologischen Aufwuchses auf Fassaden. Im Zuge dieser Untersuchungen konnten neue Erkenntnisse gewonnen und Strategien zur Vermeidung des Bewuchses aufgezeigt werden. Ein aktuelles Projekt befasst sich u.a. mit der Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Wirkstoffen in Fassadenbeschichtungen. Mit Unterstützung der maßgeblichen Industrieverbände sind ein Untersuchungskonzept erarbeitet und Modellrezepturen ausgewählt worden mit dem Ziel eines ökologisch und ökonomisch optimierten Einsatzes von Wirkstoffen. Im Rahmen dieses Vorhabens soll ein Testverfahren entwickelt werden, mit dessen Hilfe die Verweilzeiten der Wirkstoffe im Produkt im Labor ermittelt werden können.

Durchführung

Varianten und Freilandexposition

Zur Optimierung des Einsatzes von biozid wirksamen Stoffen wurden in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern Musterrezepturen erarbeitet und Prüfkörper für die Freilandexposition erstellt. Untersucht werden 5 Putze (mineralisch, Silikonharz, Silikat und zwei Dispersionen auf der Basis von Styrolacrylat und Terpolymer), 3 Farben (Dispensions-, Silikonharz- und Dispersionssilikatfarbe) und 4 verschiedene Biozidgemische. Untersucht werden Putze ohne und mit Anstrich. Die Wirkstoffgemische werden einmal den verschiedenen Putzen zugegeben, zum anderen werden sie in den Farben variiert, wobei dann das Putzsystem ohne Wirkstoff ist. Der Variantenplan wird in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Wirkstoffgemische bestehen aus 3 Komponenten, die sich jeweils in einer Komponente unterscheiden (siehe Tabelle 2).
Tabelle 1: Variantenplan.

Putz/ Bindemitteltyp	Wirkstoffgemisch	Anstrich	Wirkstoffgemisch
Mineralisch	B2	ohne	
Styrolacrylat	B2, B3, B4, B5	ohne	
Terpolymer	B2, B3, B4, B5	ohne	
Silikonharz	B2, B3, B4, B5	ohne	
Silikat	B2	ohne	
Mineralisch	ohne	Dispersionssilikatfarbe	B2
Mineralisch	ohne	Dispensionsfarbe	B2
Mineralisch	ohne	Silikonharzfarbe	B2, B3, B4, B5
Styrolacrylat	ohne	Dispensionsfarbe	B2, B3, B4, B5

Tabelle 2: Zusammenstellung der Wirkstoffgemische.

Bezeichnung	Wirkstoffe
B2	Terbutryn, OIT, Carbendazim
B3	Terbutryn, OIT, DCOIT
B4	Terbutryn, OIT, IPBC
B5	Terbutryn, OIT, Zinkpyrithion

Insgesamt ergeben sich 33 verschiedene Systemvarianten, von denen Prüfkörper für die Freilandbewitterung hergestellt worden sind. Die Prüfkörper bestehen aus einer 5 cm Dämmplatte mit oben abgeschrägter Kante, auf die das Beschichtungssystem aufgebracht worden ist. Die Prüfkörperexposition ist im März 2005 an zwei Standorten, in Holzkirchen und in Ernsthofen begonnen worden (Bild 1).

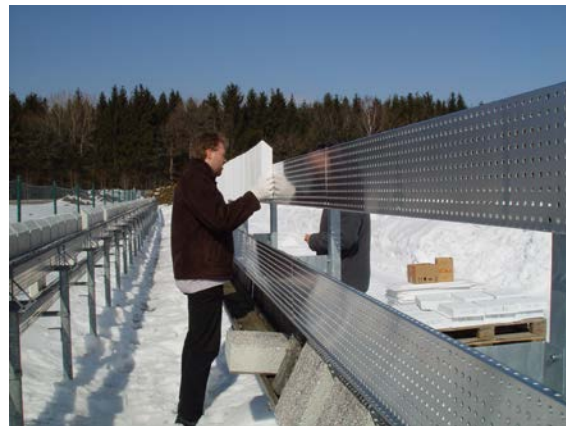


Bild 1: Expositionsgelände in Ernsthofen (links) und Holzkirchen (rechts).

Untersuchungen

Die vorgesehenen Untersuchungen gliedern sich in feuchtetechnische, chemische und biologische Arbeiten.

Feuchtetechnische Untersuchungen

Von den eingesetzten Beschichtungssystemen werden die feuchtetechnischen Kennwerte zu Beginn der Freibewitterung und nach 2 Jahren Bewitterung untersucht. Bestimmt werden im einzelnen:

- Wasserdampfdurchlässigkeit
- kapillare Wasseraufnahme
- freie Wassersättigung
- Trocknungsverlauf
- Sorptionsverhalten

Chemische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Wirkstoffkonzentrationen in den Beschichtungssystemen werden zunächst analytische Verfahren entwickelt. Bestimmt werden folgende Wirkstoffe:

- Terbutryn (CAS 886-50-0)
- OIT (2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, CAS 26530-20-1)

- Carbendazim (CAS 10605-21-7)
- DCOIT (4,5- Dichlor-2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, CAS 64359-81-5)
- IPBC (3-Iodpropinyl-N-butyl-carbamat, CAS 55406-53-6)
- Zink-Pyrithion (CAS 13463-41-7)

Die Wirkstoffe werden immer im Gemisch aus 3 Wirkstoffen den Beschichtungen zugesetzt, wobei Terbutryn und OIT in jeder Mischung vertreten sind und die Gemische sich lediglich in der 3. Komponente unterscheiden. Somit ergeben sich 4 Wirkstoffgemische, die mit B2 bis B5 abgekürzt werden.

Die Wirkstoffkonzentrationen werden in der Beschichtungsmatrix sowie im Ablaufwasser ermittelt. Die Probenahmen werden in Holzkirchen nach 0, 3, 6, 9, 12, 18, 24, 36 und 48 Monaten, am zweiten Standort in Ernsthofen nach 0, 6, 12, 18, 24, 36 und 48 Monaten durchgeführt.

Biologische Untersuchungen

Im Rahmen des Vorhabens sind folgende biologischen Untersuchungen vorgesehen:

- Efficacy Test
- Verfolgung der Sukzession an den Prüfkörperoberflächen mittels eigener Bewertungsskala
- Grafische und fotografische Dokumentation von mikrobiologisch auffälligem Geschehen an den Prüfkörperoberflächen
- Quantitative mikrobiologische Untersuchungen (Keimzahlen)
- Qualitative mikrobiologische Untersuchungen (Differenzierung von Algen und Pilzen)
- Versuche zu „biologischen Schnelltests“
- Resistenz- bzw. Wirkstoffabbautests mit ausgewählten Isolaten

An allen Ausgangsmaterialien werden zunächst Efficacy Tests durchgeführt um zu ermitteln, ob die eingesetzten Systeme per se eine biozide Wirkung zeigen.

Der biologische Bewuchs, die ablaufende Sukzession, wird in Holzkirchen (ca. monatlich) und in Ernsthofen (halbjährlich) verfolgt und dokumentiert. Dazu dient eine am IBP entwickelte spezielle semiquantitative Bewertungsskala. Zusätzlich werden die Prüfkörperoberflächen auch grafisch und fotografisch dokumentiert, um die fortschreitende Entwicklung möglichst genau verfolgen zu können.

Um die Ergebnisse aus der Freilandexposition vergleichen zu können, werden die Klimadaten der beiden Standorte verglichen. Am IBP Holzkirchen wird dazu auf die institutseigene Klimaerfassung zurückgegriffen. Für Ernsthofen werden Messdaten von ortsnahe Wetterstationen herangezogen.

Die verschiedenen Systeme werden mikrobiologisch ausführlich untersucht. Dazu werden in Holzkirchen und in Ernsthofen regelmäßig Materialproben entnommen und einem detaillierten mikrobiologischen Screening unterzogen (Keimzahlen, Differenzierung von Algen und Pilzen bis auf Species bzw. Genus). Diese aufwendigen Untersuchungen geben wichtige Rückschlüsse zum Verhalten der unterschiedlichen Materialien im Laufe der Zeit.

Ergebnisse

Feuchtetechnische Untersuchungen

Betrachtet man zunächst die hygrischen Eigenschaften der verwendeten Putzsysteme vor der Bewitterung, lässt sich folgendes feststellen. Das mineralische Putzsystem und der Silikatputz zeichnen sich durch eine höhere Wasserdampfdurchlässigkeit (Diffusionswiderstand μ zwischen 30 und 40) aus. Der Silikonharzputz sowie der Kunstharzputz auf Basis des Terpolymers besitzen eine geringere Wasserdampfdurchlässigkeit, der Diffusionswiderstand μ liegt bei 80. Die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit hat das System mit dem Kunstharzputz auf Styrolacrylatbasis mit einem μ -Wert bei 230.

Auf den mineralischen Putz werden 3 verschiedene Farben aufgebracht. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird durch Aufbringen der Dispersionssilikatfarbe nicht beeinflusst, der μ -Wert für dieses Beschichtungssystem bleibt bei ca. 30. Mit der Silikonharzfarbe ergibt sich ein etwas höherer μ -Wert von 55 und mit der Dispersionsfarbe ein deutlich höherer Wert von 160. Das System aus Kunstharzputz auf Styrolacrylatbasis mit der Dispersionsfarbe weist mit einem μ -Wert von 490 die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit auf. Durch die zugesetzten Biozidgemische ändert sich die Wasserdampfdurchlässigkeit in allen untersuchten Beschichtungssystemen nur unbedeutend.

Der Wasseraufnahmekoeffizient (w-Wert) beschreibt, wie viel flüssiges Wasser, in Form von Regen oder Tauwasser, ein System aufnehmen kann. Hier ergeben sich für die untersuchten Systeme im Ausgangszustand nur geringe Unterschiede. Die w-Werte (1 Stundenwert) der beiden Kunstharzputze und des Silikonharzputzes liegen zwischen 0,05 und 0,09 kg/m²√h und werden durch die Zugabe eines Biozidgemisches nicht beeinflusst. Das mineralische und Silikatputzsystem hat einen w-Wert von 0,08 bzw. 0,05. Durch die Zugabe des Biozidgemisches erhöhen sich bei diesen beiden Systemen die w-Werte geringfügig.

Durch den Dispersionsanstrich auf dem Kunstharzputzsystem wird der w-Wert nicht beeinflusst. Lediglich auf dem mineralischen Putz finden sich mit der Dispersionssilikatfarbe etwas höhere w-Werte.

Als weitere Eigenschaft wird das Sorptionsverhalten der einzelnen Materialien untersucht. Der Silikonharzputz nimmt sorptiv am wenigsten Feuchte auf (0,39 Vol.-% bei 80 % r. F.). Die beiden Kunstharzputze und der Silikatputz können bei 80 % r. F. zwischen 0,50 und 0,60 Vol.-% Feuchte speichern, während der mineralische Putz 1,3 Vol.-% aufnimmt. Für die Anstriche ergibt sich ein ähnliches Bild. Hier kann die Dispersionssilikatfarbe, ein mineralischer Anstrich, mit 4,4 Vol.-% deutlich mehr Feuchte einlagern als die Dispersionsfarbe mit 1,1 und die Silikonharzfarbe mit 1,6 Vol.-%.

Die Materialeigenschaften werden nach 2 Jahren Freibewitterung erneut bestimmt, um festzustellen, ob sich diese im Laufe der Bewitterung ändern oder nicht. Beim Terpolymer und Silikonharzputzsystem können keine Änderungen beobachtet werden. Das mineralische Putzsystem wird diffusionsoffener und hydrophiler, während der Silikat- und Styrolacrylatputz etwas dichter und hydrophober werden. Die Systeme mit Silikonharzfarbe zeigen nach der 2-jährigen Bewitterung keine Eigenschaftsänderung. Das System mit Dispersionssilikatfarbe wird diffusionsdichter und hydrophober, während die Systeme mit Dispersionsfarbe diffusionsoffener werden.

Chemische Untersuchungen

Um Aufschluss über eine mögliche Auswaschung der Biozide aus den Beschichtungen zu erhalten, wird das von den Prüfkörpern ablaufende Regenwasser gesammelt und analysiert. Die Probenahme erfolgte im ersten Bewitterungshalbjahr möglichst nach jedem Regenereignis, danach wurde die Probenahme in regelmäßigen Abständen fortgesetzt. Mittels Festphasenextraktion werden die bioziden Wirkstoffe aus dem gesammelten Ablaufwasser extrahiert und aufkonzentriert, die instrumentelle Analytik erfolgt mittels LC – MS (Liquid-Chromatography – Mass-Spectrometry).

Bei allen Proben wurde die Entwicklung des pH-Wertes verfolgt. Dabei zeigt sich, dass die gemessenen pH-Werte in den ersten vier Monaten der Freibewitterung unabhängig von der Art der Beschichtung rapide von Werten um 10 auf ca. 7 abnehmen. Im weiteren Verlauf ändern sich diese Werte kaum mehr. Nur das von dem mineralischen Putz ablaufende Wasser weist auch im weiteren Bewitterungsverlauf etwas höhere pH-Werte von ca. 8 auf.

Durch Regenereignisse wird aus allen Proben Biozid ausgewaschen. Zu Beginn der Freibewitterung liegen die nachgewiesenen Konzentrationen im Ablaufwasser im Bereich weniger ppm. Bereits nach vier Monaten Bewitterung im Freiland sinken die Konzentrationen stark bis auf wenige ppb ab. Eine Ausnahme bildet nur DCOIT, die DCOIT-Konzentration im Ablaufwasser steigt von Beginn an nicht über 100 ppb. Zum aktuellen Zeitpunkt nach 2,5 Jahren Freibewitterung können im Ablaufwasser nur noch Carbendazim und Terbutryn nachgewiesen werden.

Eine Analyse von Zink-Pyrithion in Wasser ist prinzipiell möglich. Aufgrund der hohen Reaktivität des Wirkstoffs in matrixbelastetem Wasser, vor allem unter Sonneneinstrahlung, wird Zink-Pyrithion jedoch sehr schnell abgebaut. Halbwertszeit-Angaben aus der Literatur liegen hier zwischen wenigen Minuten und Stunden, was durch eigene qualitative Versuche bestätigt wurde. Daher wird keine Untersuchung des Gehaltes an Zink-Pyrithion im Ablaufwasser durchgeführt.

Zur Untersuchung des Verweilhaltens der Biozide in der Beschichtung werden zu festgelegten Zeitpunkten Prüfkörper von beiden Bewitterungsstandorten aus der Freibewitterung abgenommen und die Beschichtungen im Labor chemisch analysiert. Dazu wird die Beschichtung auf einer definierten Fläche abgefräst und mit Methanol und Essigsäure unter Ultraschall extrahiert. Im Falle des Zink-Pyrithions ist nach der Extraktion (im Gegensatz zu den anderen Wirkstoffen) mit Dimethylsulfoxid und Natronlauge noch eine Derivatisierung nötig. Die instrumentelle Analytik erfolgt auch hier mittels LC – MS.

In Abhängigkeit des eingesetzten bioziden Wirkstoffs und der verwendeten Beschichtung lassen sich charakteristische Verweilverhalten feststellen.

Bei den am Vergleichsstandort Ernsthofen bewitterten Prüfkörpern zeigt sich generell ein ähnliches Bild. Das Verweilverhalten der Wirkstoffe in den Beschichtungen sind vergleichbar mit den in Holzkirchen beobachteten. Bei den dispersionsbasierten Varianten mit und ohne Dispersionsfarbe gilt dies besonders, alle übrigen weisen aber etwas höhere Gehalte auf als die in Holzkirchen exponierten Pendants.

Es wird deutlich, dass die beschriebenen Ergebnisse auf äußerst komplexe Zusammenhänge zwischen Beschichtungstyp und Wirkstoff, der Einbindung der Wirkstoffe in die Matrix sowie die Entwicklung der Gefügestruktur mit der Zeit zurückzuführen sind. Dieses komplexe System ist zusätzlich noch den Naturereignissen der Freibewitterung ausgesetzt.

Die Ergebnisse aus den Freilandversuchen bilden die Basis für die Entwicklung eines zeittraffenden Laborverfahrens, das die Auswaschung der bioziden Wirkstoffe wiedergibt. Aktuell laufen Vorversuche, die den Einfluss der Parameter Regen, Strahlung und Temperatur auf das Verweilverhalten von Bioziden in Beschichtungen im Einzelnen darstellen sollen. Anhand der gewonnenen Ergebnisse soll dann ein Verfahren entwickelt werden.

Biologische Untersuchungen

Die Efficacy-Tests der verschiedenen Materialien sind den Erwartungen entsprechend ausgefallen. Das heißt es konnte bestätigt werden, dass die mit Wirkstoffen ausgerüsteten Varianten tatsächlich eine biozide Wirkung gegen Algen und Pilze aufweisen (Bild 2). Auffallend war lediglich, dass bei einzelnen biozidfreien Varianten die Testpilze schlecht angewachsen waren. Die Pilzhemmende Wirkung dieser Varianten wird in dem hohen Anfangs-pH-Wert vermutet.



Bild 2: Beispiel für den Efficacy Test, links eine biozidfreie Kontrollvariante mit lebenden Algen am Schluss der Testdauer; rechts eine biozide Variante, die Algen sind am Schluss der Testdauer abgestorben.

Die Entwicklung des biologischen Bewuchses auf den Prüfkörpern wird am Standort Holzkirchen kontinuierlich dokumentiert (Bild 3). Bereits im Oktober 2005 treten bei einigen Varianten ohne Wirkstoff- Zusätze der erste Aufwuchs in Form von Algen auf. Hierbei handelt es sich um die beiden Kunstharzputze und den mineralischen Putz mit Dispersionsfarbe. Im Laufe der Bewitterung verstärkt sich bei diesen der Bewuchs und es treten im September 2006 zusätzlich auf der Variante Kunstharzputz mit Dispersionsfarbe und mineralischer Putz mit Silikonharzfarbe Algen auf. Im März 2007 kann ein Algenwachstum auch auf den Varianten Silikatputz und Silikonharzputz beobachtet werden.

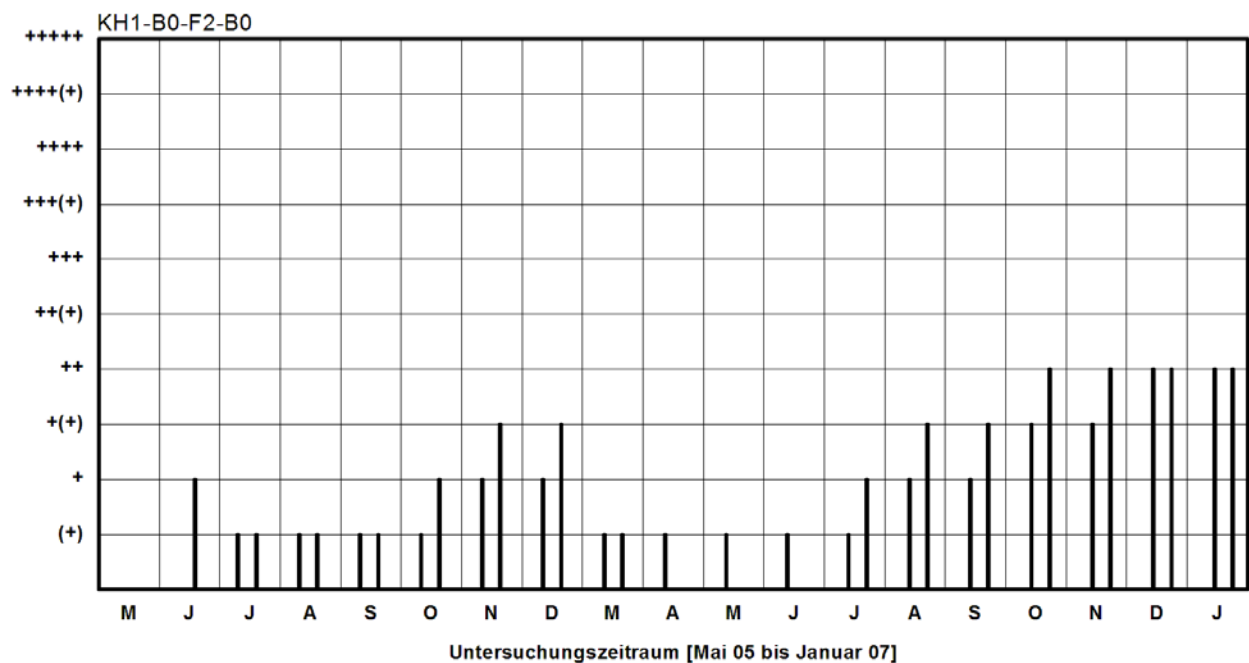


Bild 3: Aufwuchsentwicklung am Beispiel einer biozidfreien Referenzprobe.

Ohne visuell erkennbaren Aufwuchs sind bisher alle biozid ausgerüsteten Varianten sowie der mineralische Putz ohne Biozid und der mineralische Putz mit Dispersionsilikatfarbe ohne Biozid am Standort Holzkirchen. Bild 4 zeigt beispielhaft den Bewuchs auf den Prüfkörpern.



Bild 4: Bewuchs auf den Prüfkörpern mit mineralischem Putz und Dispersionsfarbe ohne Biozid (links) mit Biozid (rechts) im Juli 2007 in Holzkirchen.

In der Freibewitterung in Ernsthofen stellt sich das Bild differenzierter dar. Hier zeigen neben den wirkstofffreien Kontrollvarianten bereits auch einzelne biozid ausgerüstete Systemvarianten visuell erkennbaren Aufwuchs. Insbesondere Varianten mit der Biozidkombination B2 sind bereits bewachsen. In der mikrobiologischen Analyse der Beschichtungen in Holzkirchen, obwohl visuell noch nicht erkennbar, können von den entsprechenden Varianten bereits Mikroorganismen isoliert werden, besonders häufig tritt die Gattung *Alternaria* auf, die eine bekannte erhöhte Resistenz gegenüber Carbendazim besitzt. Bei anderen Varianten, an denen trotz biozider Ausrüstung bereits erster visuell diagnostizierbarer Aufwuchs in Ernsthofen auftritt, ist der Hintergrund noch unklar (z.B. bei einzelnen Varianten, in denen Biozidkombination B3 eingesetzt wird).

Zusammenfassung

Im Rahmen von verschiedenen Untersuchungen und einem interdisziplinären Projekt wird am Fraunhofer-Institut für Bauphysik die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der Filmkonservierung von Fassadenbeschichtungen untersucht.

Die feuchtetechnischen Kennwerte der eingesetzten Produkte liegen im zu erwartenden Bereich. Im Laufe der Bewitterung nimmt die Hydrophobie der Silikatprodukte zu, während die Silikonharzprodukte und das Terpolymer keine Änderungen zeigen. Die Wirkstoffkonzentrationen nehmen im Ablaufwasser in den ersten 4 Monaten ab und bewegen sich danach nur noch im ppb Bereich. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da zu Beginn der Freibewitterung die Filmbildung noch nicht abgeschlossen ist und nicht fest in die Matrix eingebundene Stoffe leichter herausgelöst werden können. Die Konzentrationen der verschiedenen Wirkstoffkombinationen in der Matrix nehmen kontinuierlich ab. Es zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Wirkstoffen und den verschiedenen Beschichtungssystemen. Die Daten von zweiten Bewitterungsstand, Ernthofen stimmen in den wesentlichen Bereichen überein, teilweise sind hier stärkere Abnahmen festzustellen. Die chemischen Untersuchungen zeigen die unterschiedlichen Verweilzeiten der Wirkstoffe in den Beschichtungstypen und weisen zusammen mit den biologischen Ergebnissen Wirkstofflücken auf. An beiden Standorten kommt es zu beginnender Algenbildung auf den biozidfreien Varianten. Nach zwei Jahren wird auch an einzelnen biozid ausgerüsteten Prüfkörpern ein Einsetzen von Algenwachstum beobachtet. Die unterschiedliche Aufwuchsentwicklung an den beiden Expositionsstandorten lässt sich auch teilweise durch die unterschiedlichen klimatischen Verhältnisse erklären. Beispielsweise zeigen die Auswertungen der Klimadaten, dass in 2006 in Holzkirchen um 3-4° niedrigere Monatsmitteltemperaturen vorlagen. In 2007 ergeben sich zwar vergleichbare Mitteltemperaturen, aber die relative Luftfeuchte ist am Standort Holzkirchen geringer, dafür tritt deutlich mehr Regen auf.

Durch detaillierte Analyse von Quantität und Qualität des sich entwickelnden Aufwuchses können essentielle Daten über die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der unterschiedlichen Prinzipien zur Vermeidung von Algenaufwuchs an WDVS gewonnen werden. Insbesondere durch die unterschiedlichen ökophysiologischen Ansprüche der einzelnen Arten des Aufwuchses werden Hinweise auf die tatsächlichen mikroklimatischen Verhältnisse an der Oberfläche evaluiert. Die unterschiedliche Toleranz der Mikroorganismen gegenüber Wirkstoffen und chemisch-physikalischen Einflüssen an der Materialoberfläche können z.B. Optimierungsbedarf in der Wirkstoffzusammensetzung bzw. -dosierung aufzeigen oder z.B. die Auswirkung von Ansätzen belegen, die zu einer Reduzierung des Tauwasseranfalles an der Oberfläche führen.

Trotz der umfassenden Betrachtung der im Freilandversuch gewonnenen Erkenntnisse lassen sich aber vorläufig nicht alle Befunde erklären. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass noch weitere Faktoren den Aufwuchs beeinflussen, wie z. B. Inhaltsstoffe, die als Nährstoffquellen für Mikroorganismen dienen können.

Die Untersuchungen werden mit Unterstützung des BMWA und des PTJ im Rahmen des Forschungsprogrammes EnSan / Enob durchgeführt.