

# AB

Archiv des Badewesens



**03 | März 2012**

**Schwimmhalle Piesteritz**

Wittenbergs neue Wellness-Oase

**Chlorgasdosieranlagen**

Vermeidung von Chlorbutter

**Materialverträglichkeit von Reinigungsmitteln**

Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens für Epoxidharze

**Chlorit und Chlorat**

Neuer Summenparameter der DIN 19 643



# Materialverträglichkeiten von Reinigungsmitteln gegenüber Epoxidharzen

Orientierende Untersuchungen zur Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens

Dr. Dirk P. Dygutsch, Dr. Nüsken Chemie GmbH, Kamen, und Dipl.-Ing. Peter Schuster, Säurefließner-Vereinigung e. V., Großburgwedel

Seit mehr als 35 Jahren existiert nun die von der Deutschen Gesellschaft für das Badewesen e. V. (DGföB), Essen, herausgegebene und ständig aktualisierte „Liste geprüfter Reinigungsmittel für keramische Beläge in Schwimmbädern“, kurz „Liste RK“ genannt. Von Beginn an bietet sie Schwimmbadbetreibern Hilfe bei der Auswahl geeigneter Reinigungsmittel für die Reinigung von Fliesen und keramischen Auskleidungen. In umfangreichen Prüfungen wird die Materialverträglichkeit der zu untersuchenden Reinigungsmittel festgestellt, bevor eine Aufnahme in die Liste RK erfolgen kann. Seit einigen Jahren gibt es auch eine „Liste geprüfter Reinigungsmittel für Beckenkörper und Bauteile aus Edelstahl in Schwimmbädern“ (Liste RE).

Neben der Prüfung der Materialverträglichkeit an ausgewählten, repräsentativen keramischen Prüfkörpern erfolgt zur Aufnahme in die Liste RK auch eine Untersuchung der Beständigkeit von zementären Fugenmaterialien. Hierzu wird ein Prüfkörper aus hydraulisch erhärtetem Fugenmörtel ebenfalls dem Reinigungsmittel in der Anwendungskonzentration ausgesetzt. In der Praxis zeigt sich aber, dass vermehrt auch Fugen auf Basis von Epoxidharzen und Quarzsand hergestellt werden, da diese als

mechanisch und chemisch stabiler gelten.

Das zuständige Kuratorium der DGföB, besetzt mit Vertretern der Bäder und der Hersteller von Reinigungsmitteln, Belägen und Verarbeitungsmaterialien, hat dieser Entwicklung Rechnung getragen und strebt die Entwicklung eines Verfahrens für die Prüfung des Verhaltens von Kunstharzfugen auf Epoxidharzbasis gegenüber Reinigungsmitteln an. Hierzu fanden orientierende Untersuchungen statt, an denen die Steuler-KCH GmbH, Hör-Grenzhausen, die Dr. Nüsken Chemie GmbH, Kamen, und die Säurefließner-Vereinigung e. V., Großburgwedel, beteiligt waren. Über

die Ergebnisse soll nachfolgend berichtet werden.

## Erste Untersuchungen

Zunehmende Anfragen von Schwimmbadbetreibern bzgl. der Eignung von Reinigungsmitteln für Fugen auf Basis von Epoxidharzen führten zu ersten Untersuchungen der Dr. Nüsken Chemie in Zusammenarbeit mit der Steuler-KCH. Dabei wurden Prüfkörper aus dem Epoxidharz-Verfugekitt „Alkadur SB“ hergestellt, der bereits vielfach im Bäderbau eingesetzt wird. Die quaderförmigen Prüfkörper wurden jeweils bis zur Hälfte in die Prüflösung getaucht. Nach 1, 4, 7, 14 und 21 Tagen wurden die Fugen auf makroskopische und mikro-



■ Einlagerungsversuche mit Prüfkörpern auf Epoxidharzbasis und verschiedenen Reinigungsmitteln; Fotos: Dr. Nüsken Chemie, Kamen

skopische Veränderungen überprüft. Zudem wurden die Fugen in den o. g. Zeitintervallen gewogen und die Massen abschließend auf Veränderungen verglichen. Die Ergebnisse wurden zusätzlich fotografisch dokumentiert.

Alle in den Listen RK und RE aufgeführten Reinigungsmittel der Dr. Nüsken Chemie (25 verschiedene Reiniger zum Zeitpunkt der Untersuchungen) wurden sowohl unverdünnt als auch in 10%iger Verdünnung eingesetzt. Bei den geprüften Reinigungsmitteln handelt es sich um übliche, häufig eingesetzte Reinigungsmittel, die sich über den gesamten pH-Wert-Bereich von stark sauer bis stark alkalisch erstrecken. Dabei waren typische Säuren und Laugen vertreten, wie sie in Unterhalts-, Grund- und Spezialreinigern zum Einsatz kommen. Die Durchführung erfolgte bei Raumtemperatur.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass in keinem Fall eine nennenswerte makroskopische oder mikroskopische Veränderung der Prüfkörper festzustellen war, was mit den Differenzwägungen korrespondiert. Auch hier zeigten sich im Rahmen der Messgenauigkeiten keine Abweichungen vom Originalzustand. Dieses gilt sowohl für die konzentrierten als auch für die verdünnten Reinigungsmittellösungen. Lediglich in wenigen Fällen konnte eine leichte rötliche Verfärbung der Prüfkörper festgestellt werden, die auf ein Eindringen des roten Farbstoffs bei den sauren Reini-



■ Prüfkörper nach Einlagerungsversuchen; Foto: Säurefließner-Vereinigung, Großburgwedel

gungsmitteln zurückzuführen war. Querschnitte der Prüfkörper zeigten aber, dass die Eindringtiefe weniger als 0,5 mm betrug. Die Färbung konnte durch Einsatz eines alkalischen Reinigungsmittels rückgängig gemacht werden.

Aufgrund der sehr guten Materialverträglichkeiten der einzelnen Reinigungsmittel konnte eine Freigabe in Form eines Werkzeugs durch die Steuer-KCH erreicht werden. Weiterhin konnte zwischenzeitlich, durch Austausch des Farbstoffs, die zukünftige Verfärbung der Epoxidharze verhindert werden.

Durch die Prüfungen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass einerseits das Fu-

genkittsystem „Alkadur SB“ gegen die geprüften Reinigungsmittel stabil ist und andererseits geeignete Reinigungsmittel für die Reinigung von Fugen auf Basis von Epoxidharz verfügbar sind.

### Entwicklung eines geeigneten Prüfverfahrens

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse beschloss das Kuratorium, weitergehende Untersuchungen durchzuführen und ein geeignetes Prüfverfahren zu entwickeln. Basis hierzu sollte die DIN EN 12 808-1<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit von Reaktionsharzmörteln sein. Die Norm beschreibt die Erstellung von Prüfkörpern, die Durchführung der Beständig-

keitsprüfungen und die zugrunde liegenden Prüf- und Bewertungskriterien.

Als Prüfkörper werden Zylinder mit einem Durchmesser und einer Höhe von  $25 \pm 1$  mm erstellt, die möglichst homogen und frei von Luftporen sein sollen. Die Anzahl der Prüfkörper ist abhängig von der Anzahl der anzuwendenden Prüfflüssigkeiten, der Anzahl der verschiedenen Prüftemperaturen (im vorliegenden Fall erfolgt die Prüfung ausschließlich bei Raumtemperatur) und der Häufigkeit der Prüfintervalle. Dabei

müssen pro Prüfung mindestens drei Probekörper verfügbar sein.

Da das Fugenverlegekitt „Alkadur SB“ eine vollständige Beständigkeit gegenüber den 25 verschiedenen Reinigungsmitteln aus den ersten Untersuchungen zeigte, wurde dieses Mal das Kunstharzfugenmaterial „Boton EF 500“ der Botament Systembaustoffe GmbH & Co. KG, Bottrop, zur Herstellung der Prüfkörper gewählt.

Die Prüfkörper wurden analog dem Prüfverfahren zur Aufnahme in die Liste RK

in die Prüfflüssigkeiten eingelagert; dabei wurde die Reinigungsmittellösung nach drei bzw. vier Tagen erneuert. Nach sieben Tagen wurden die Prüfkörper mit Leitungswasser abgespült und mit einem Papiertuch abgetrocknet. Anschließend wurden makroskopische Veränderungen, Form- und Massenveränderungen sowie Druckfestigkeitsentwicklungen überprüft. Als Vergleichsbasis wurden der Zustand des Prüfkörpers vor der Einlagerung sowie Referenzprüfkörper nach Trockenlagerung und nach Wasserlagerung herangezogen.

Zunächst wurden als Prüfflüssigkeiten Standards ausgewählter Säuren und Laugen zugrunde gelegt:

- Salzsäure 3%ig
- Zitronensäure 100 g/L
- Kaliumhydroxid (Kalilauge) 30 g/L
- Milchsäure 5%ig
- Essigsäure 5%ig

Die Ergebnisse der Einlagerungsversuche sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass es kaum nennenswerte Veränderungen an den Prüfkörpern gegeben hat. Die verwendeten Standard-Prüfflüssigkeiten rufen also keine feststellbaren Schäden am Epoxidharz hervor. Die Festigkeitsänderungen sind im Wesentlichen auf Trocknungs- und Nachhärtungseffekte zurückzuführen. Das verwendete Kunstharzfugenmaterial kann also als geeignet und ausreichend widerstandsfähig für weitere Untersuchungen angesehen werden.

Die gelegentlich zu beobachtende Massenzunahme wird durch die Einlagerung von Wasser hervorgerufen. Da die Prüfkörper nur oberflächlich abgetrocknet werden, dringt Wasser infolge einer Materialausdehnung in die entstandenen Risse ein. Dieses Wasser wird bei der Trocknung unter Umständen nicht vollständig entfernt, da es aufgrund der Kapillarität tief ins Material vordringt. Anders sieht es aus, wenn der Angriff sich lediglich auf die Oberfläche auswirkt;

Prüfflüssigkeit	Massendifferenz [g]	Abmessungen		Festigkeitsänderung* [%]
		Ø [mm]	Höhe [mm]	
Salzsäure (3%ig)	- 0,06	25,0	24,5	- 2,7
Zitronensäure (100 g/L)	- 0,02	25,0	24,5	2,5
Kaliumhydroxid (30 g/L)	- 0,03	25,0	24,5	1,5
Milchsäure (5%ig)	- 0,02	25,0	24,5	5,2
Essigsäure (5%ig)	- 0,10	25,0	24,5	2,4

■ Tabelle 1: Ergebnisse der Einlagerungsversuche mit verschiedenen Chemikalien (Mittelwerte aus jeweils drei Prüfungen)

\* Änderung der Druckfestigkeit bezogen auf die Nasslagerung

Nr.	Typ	Eingruppierung (Spalte 8 Liste RK)	Zusammensetzung
1	saurer Spezialreiniger	8.2	Amidosulfonsäure, Methansulfonsäure, Glykolsäure, Lösemittel
2	saurer Unterhaltsreiniger	8.2	Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Tenside
3	saurer Unterhaltsreiniger	8.2	Phosphorsäure, Tenside
4	saurer Grundreiniger	8.2	Phosphorsäure, Salzsäure, Tenside
5	saurer Spezialreiniger	-	Salzsäure, Ameisensäure
6	alkalischer Unterhaltsreiniger	8.1	Alkalische Komplexbildner, Tenside
7	alkalischer Grundreiniger	8.1	Kalilauge, Komplexbildner, Tenside
8	alkalischer Spezialreiniger	8.2	Natronlauge, Komplexbildner, Stellmittel, Tenside
9	alkalischer Spezialreiniger	8.1	Ethanolamin, Lösemittel, Komplexbildner
10	Epoxidharzlöser	-	Gemisch verschiedener Lösemittel

■ Tabelle 2: Repräsentative Reinigungsmittel mit qualitativer Zusammensetzung

dann kommt es zwar zu einem Materialabtrag, aber die Bildung von Rissen, die das Eindringen von Flüssigkeiten begünstigen, unterbleibt weitgehend.

Aufgrund der oben beschriebenen Erkenntnisse sollten Massenveränderungen, die bezogen auf das Trockengewicht eines Prüfkörpers von etwa 20 g weniger als 0,10 g ausmachen, für die Beurteilung unberücksichtigt bleiben, da hierbei Restfeuchtigkeiten eine wichtige Rolle spielen können.

### Überprüfung des Untersuchungsverfahrens an ausgewählten Reinigungsmitteln

Nachdem sich gezeigt hatte, dass das Verfahren für die Prüfung der Materialverträglichkeit von Chemikalien gegenüber Epoxidharzen zielführend ist, wurden Untersuchungen auf Grundlage des beschriebenen Prüfverfahrens

Nr.	Feststellung	Massen-differenz [g]	Abmessungen		Festigkeits-änderung* [%]
			Ø [mm]	Höhe [mm]	
1	gelblich verfärbt, Risse	0,26	26,1	25,8	- 20,9
2	keine sichtbaren Veränderungen	0,03	25,0	24,5	6,8
3	rötlich verfärbt	0,05	25,0	24,5	1,0
4	keine sichtbaren Veränderungen	0,01	25,0	24,5	3,2
5	gelblich verfärbt	- 0,12	25,0	24,5	- 4,0
6	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,03	25,0	24,5	5,4
7	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,06	25,0	24,5	- 5,7
8	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,01	25,0	24,5	0,9
9	keine sichtbaren Veränderungen	0,00	25,0	24,5	- 2,9
10	kompletter Zerfall des Prüfkörpers	-	-	-	-

■ Tabelle 3: Ergebnisse der Einlagerungsversuche mit repräsentativ ausgewählten, unverdünnten Reinigungsmitteln (Mittelwerte aus jeweils drei Prüfungen)

\* Änderung der Druckfestigkeit bezogen auf die Nasslagerung



■ Zustand von Prüfkörpern nach siebentägiger Einlagerung in unterschiedlichen Reinigungsmitteln; Foto: Säurefließner-Vereinigung, Großburgwedel

an ausgewählten Reinigungsmitteln der Dr. Nüsken Chemie durchgeführt. Dazu wurden Produkte ausgewählt, deren Inhaltsstoffe möglichst repräsentativ sind und die weitgehend die Bandbreite der im Markt verwendeten Produkte abdeckt. Dabei wurden solche Mittel ausgeschlossen, wo eine Wirkung auf das Material nicht zu vermuten war. Die

verwendeten Produkte sind in Tabelle 2 charakterisiert und wurden sowohl unverdünnt als auch in einer 10%igen Verdünnung eingesetzt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen unter Einbeziehung der konzentrierten Reinigungsmittellösungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die Ergebnisse der Einlagerungsversuche in unverdünnten Reinigungsmitteln zeigten im Wesentlichen eine sehr gute Materialverträglichkeit zum Epoxidharz. Neben dem zu erwartenden Zerfall beim Einsatz eines Epoxidharzlösers waren nur in zwei weiteren Fällen nennenswerte Veränderungen an den Prüfkörpern festzustellen. Im Falle des Reinigungsmittels mit der Nr. 1 sind die Veränderungen erheblich. Hier kann von einer sicheren Schädigung des Epoxidharzes ausgegangen werden. Zurückzuführen ist dieser Angriff wohl in erster Linie auf die Verwendung der organischen Glykolsäure. Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da besonders hoch-

konzentrierte, kurzkettige organische Säuren, wie z. B. Ameisen- und Essigsäure, Schädigungen an Epoxidharzen hervorrufen können. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit dem Resultat der Einlagerungsversuche im Reinigungsmittel mit der Nr. 5.

Gelbliche Verfärbungen sind dabei ein Indiz, dass ein Angriff auf das Epoxidharz stattgefunden hat. Währenddessen sind die Rotfärbungen im Falle des Mittels Nr. 3 auf den eingesetzten Farbstoff zurückzuführen. Dieses Phänomen wurde bereits bei den ersten, orientierenden Versuchen beschrieben und ist mittlerweile durch Austausch des Farbstoffes beseitigt.

Während bei Probe Nr. 1 die verstärkte Rissbildung dazu führt, dass durch Eindringen von Wasser eine deutliche Massenzunahme zu verzeichnen ist, sind Veränderungen am Prüfkörper Nr. 5 nur oberflächlich. So kommt es, dass durch Trocknung hier ein geringer Massenverlust festzustellen ist.

Neben den Auswirkungen konzentrierter Reinigungsmittel wurden auch Mittel in einer 10%igen Verdünnung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu sehen.

Aus den Ergebnissen der Einlagerungsversuche in verdünnten Reinigungsmittellösungen ist eindeutig zu erkennen, dass signifikante Veränderungen der Prüfkörper nicht zu beobachten waren. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Schädigung der Epoxidharze nicht stattgefunden hat. Lediglich im Fall des Reinigungsmittels mit der Nr. 5 wird eine Massendifferenz von 0,10 g erreicht, die als Grenzwert für eine Materialunverträglichkeit anvisiert wurde. Hingegen kann beim verdünnten Reinigungsmittel Nr. 1 keine Veränderung mehr beobachtet werden. Somit scheint der Verdünnungseffekt hier hinreichend für eine gute Materialverträglichkeit zu sein.

Nr.	Feststellung	Massendifferenz [g]	Abmessungen		Festigkeitsänderung* [%]
			Ø [mm]	Höhe [mm]	
1	grau verfärbt	0,02	25,0	24,5	2,0
2	keine sichtbaren Veränderungen	0,00	25,0	24,5	1,9
3	rötlich verfärbt	- 0,02	25,0	24,5	- 0,6
4	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,01	25,0	24,5	1,0
5	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,10	25,0	24,5	- 1,6
6	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,03	25,0	24,5	3,2
7	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,03	25,0	24,5	6,4
8	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,08	25,0	24,5	- 2,2
9	keine sichtbaren Veränderungen	- 0,04	25,0	24,5	7,9
10	kompletter Zerfall des Prüfkörpers	-	-	-	-

■ Tabelle 4: Ergebnisse der Einlagerungsversuche mit repräsentativ ausgewählten Reinigungsmitteln in 10%iger Verdünnung (Mittelwerte aus jeweils drei Prüfungen)

\* Änderung der Druckfestigkeit bezogen auf die Nasslagerung

## Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen zur Materialverträglichkeit von Reinigungsmitteln gegenüber Epoxidharzen erbrachten folgende Ergebnisse:

- Durch das entwickelte Prüfverfahren besteht die Möglichkeit, Reinigungsmittel hinsichtlich ihrer Materialverträglichkeit zu beurteilen. Differenzierungen der Inhaltsstoffe und der Verdünnungen zeigen hinreichende Unterschiede in der Materialschädigung auf.
- Die verwendeten Kunstharzmaterialien zur Herstellung der Prüfkörper zeigen ausreichende Stabilität gegenüber dem sachgerechten Einsatz gängiger Reinigungsmittel. Inwieweit Ausgangsstoffe anderer Hersteller eine entsprechende Beständigkeit aufweisen, muss im Einzelfall geprüft werden.

- Die Zusammensetzung der meisten Reinigungsmittel ist so beschaffen, dass eine Schädigung von Epoxidharzfugen bei sachgerechter Verwendung nicht zu besorgen ist. Im Zweifel sollte allerdings eine Einzelfallprüfung stattfinden.

## Ausblick

Das zuständige Kuratorium hat auf seiner Sitzung am 11. Januar in Frankfurt am Main beschlossen, die Materialverträglichkeitsprüfung nach dem oben beschriebenen Verfahren in der Zukunft als zusätzlichen Bestandteil in die Liste RK zu integrieren. Zukünftige Neu- und Wiederholungsprüfungen könnten somit nicht nur die Prüfungen an zementären Prüfkörpern umfassen, sondern ebenso an solchen auf Basis von Epoxidharzen.

In den anstehenden Reihenuntersuchungen erhalten die Hersteller von Reinigungsmitteln die Möglichkeit, optional auch eine Prüfung auf Materialverträglichkeit gegenüber Epoxidharzen durchführen zu lassen. Dadurch soll die Dichtendichte erhöht und das Prüfverfahren optimiert werden. Weiterhin soll geprüft werden, inwieweit Prüfkörper, die nicht mit der bisherigen Präzision hergestellt werden, größere Schädigungen erfahren können. Dadurch sollen Schwankungen bei der Verarbeitung auf den Baustellen berücksichtigt werden.

## Anmerkung

- <sup>1)</sup> DIN EN 12 808-1:2009-01: Klebstoffe und Fugenmörtel für Fliesen und Platten – Teil 1: Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit von Reaktionsharzmörteln.