

2019

SACHBERICHT "Spachtelmasse aus mineralischen Recyclingmaterialien"



Kennzeichen:
DBU AZ 33794 Spachtelmasse Recycling

GRUNEBERG GmbH

30.04.2019

1) Inhalt

1) Inhalt.....	2
a) Formelverzeichnis	4
b) Abkürzungsverzeichnis.....	6
2) Zusammenfassung.....	6
3) Bericht	8
a) Einführung / Motivation.....	8
b) Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf	10
c) Projektergebnisse.....	14
1. Anforderung von Industriefußböden und Epoxidharzsystemen	14
1.1. Füllstoffe in modifizierten Epoxidharzen	15
1.2. Ersatzfüllstoffe	15
1.3. Anforderung des Füllstoffes.....	16
1.4. Untersuchung der Füllstoffe	16
1.4.1. Untersuchung der Kornklassenverteilung.....	16
1.4.2. Einfluss der Korngröße auf die Homogenität des Kratzspachtels.....	17
1.4.3. Oberfläche der Füllstoffe	19
1.4.4. Oberflächenbeschaffenheit der Füllstoffe	19
1.4.5. Verunreinigungen des Ersatzfüllstoffes	21
1.4.6. Wassergehalt der Ersatzfüllstoffe	21
1.4.7. Chemische Zusammensetzung des Füllstoffes.....	23
1.4.8. Benetzbarkeit der Füllstoffe.....	25
1.5. Grundlagen der Härtung eines modifizierten Epoxidharzes.....	26
1.5.1. Einfluss auf das Mischungsverhältnis.....	26
1.5.2. Viskosität des modifizierten Epoxidharzes.....	28
1.6. Strukturaufklärung des Epoxidharzes	29
1.7. Wechselwirkungen der Füllstoffe mit dem Epoxidharz.....	31
1.7.1. Chemisch-physikalische Adhäsion zwischen Quarzsand und Epoxidharz.....	31
1.7.2. Chemisch-physikalische Adhäsion zwischen Betonstaub und Epoxidharz	33
1.8. Die mechanischen Kennwerte der gefüllten Epoxidharze.....	34
1.8.1. Druck und Biegeversuch.....	34
1.8.2. Auswertung der Bruchstellen vom Biegeversuch	36

1.8.3.	Luft einschüsse in den Bruchstellen des Biegeversuchs	39
1.8.4.	Fließverhalten des gefüllten Epoxidharzes	39
1.8.5.	Haftzugfestigkeit des gefüllten Epoxidharzes	41
1.9.	Ergebnisse Langzeitversuche	42
1.10.	Ergebnisse Außenflächenversuch	45
d)	Öffentlichkeitsarbeit / VÖ / Vorträge.....	47
e)	Fazit / Ausblick.....	48
f)	Ökologische Betrachtungen	49
4)	Literaturverzeichnis.....	50
5)	Abbildungen	52
6)	Tabellen	54
7)	Anlagen.....	54

a) Formelverzeichnis

A	Fläche	cm^2, m^2
a	Abstand	m
α	Schüttwinkel	Grad
Ar	Archimedes-Zahl	dimensionslos
A_T	Anströmfläche	m^2
β_{HZ}	Haftzugfestigkeit	N/mm^2
C_w	Strömungswiderstandskoeffizient	dimensionslos
d	Durchmesser	$\mu\text{m}, \text{mm}$
dm	Mittlere Durchmesser	$\mu\text{m}, \text{mm}$
$D_{63,2}$	Charakteristischer Teilchendurchmesser	μm
dt	Differential der Zeit	s
dp	Durchmesser Partikel	m
η	Dynamische Viskosität	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
F_A	Auftriebskraft	N
F_G	Gewichtskraft	N
F_R	Reibungskraft	N
F_T	Trägheitskraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2

γ	Oberflächenspannung	kg/s ²
k_φ	Korrekturfaktor für Teilchen im Schwarmverhalten	dimensionslos
M	Feuchtigkeit	%
m_p	Masse Feststoffteilchen	kg
N_0	Stoffmenge vor der Reaktion	mol
N_t	Stoffmenge nach der Reaktion	mol
P	Druck	N/mm ² , MPa
ρ_f	Dichte Flüssigkeit	kg/m ³
ρ_p	Dichte Feststoffpartikel	kg/m ³
φ	Teilchenvolumen	%
Q	Wärmemenge	J
r	Stöchiometrisches Verhältnis	dimensionslos
Re	Reynolds-Zahl	dimensionslos
S_m	Massebezogene Oberfläche	cm ² /g
S_v	Volumenbezogene Oberfläche	cm ² /cm ³
σ_B	Zugfestigkeit	N/mm ² , MPa
σ_{Bi}	Biegefestigkeit	N/mm ² , MPa
σ_D	Druckfestigkeit	N/mm ² , MPa
θ	Randwinkel	Grad

V_p	Sedimentationsgeschwindigkeit Einzelteilchen	mm/h
V_{ss}	Sedimentationsgeschwindigkeit Teilchenschwarm	in mm/h
w	Massenanteil	%
X	Beladung	kg/kg
\bar{X}	mittlerer Polymerisationsgrad	%

b) Abkürzungsverzeichnis

ATR: attenuated total reflection

FTIR: Fourier-Transform-Infrarotspektrometer

RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse

2) Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, die Betonstäube aus der Vorbehandlung von Industrieböden technologisch aufzubereiten und die mineralischen Bestandteile von den Verunreinigungen zu trennen. Diese neu gewonnenen Materialien sollten so aufbereitet werden, dass sie als Zuschlagmatrix bei der Beschichtung von Böden verwendet werden können. Vorrangig sollen diese Füllstoffe für Spachtelmasse eingesetzt werden, um Quarzsand einzusparen.

Zu Beginn war es notwendig, eine Analyse der zu bearbeitenden Büroflächen, Lagerhallen, Produktionsräume oder Freiflächen durchzuführen, um das durchschnittliche Aufkommen von mineralischen Abfällen nach Menge, Materialart und Verschmutzung zu erfassen und die Verwertbarkeit einzustufen. Parallel dazu wurden anhand der Funktionen und Wirkung des Quarzsandes innerhalb der Spachtelmasse die Bedingungen für die anzustrebende Beschaffenheit des Recyclingmaterials aufgestellt, um es als mineralischen Füllstoff für die Untergrundbeschichtung einsetzen zu können.

Nach Analyse des Aufkommens und der Beschaffenheit des Abfallmaterials wurden für die drei häufigsten Arten Recyclingmaterial die weiteren Bearbeitungsschritte festgelegt und die Harze ausgewählt, die als geeignete Bindemittel eingesetzt werden können. Zur Untersuchung gelangten Estrich neu - geschliffen, Altbeton - geschliffen und Altbeton - kugelgestrahlt.

Analysiert wurden danach die Anforderung an Industriefußböden, die Verwendung von gefüllten Epoxidharzen als Kratzspachtel insbesondere die Anforderungen an die Eigenschaften und Beschaffenheit der Füllstoffe. Dazu mussten auch Grundlagen der Epoxidharzhärtung, die Chemische Struktur der Epoxidharze, Grundlagen der Adhäsion und die Wechselwirkungen zwischen Epoxidharzmatrix und Füllstoff untersucht werden

Aus der Vielzahl zur Verfügung stehender Harze wurden in Zusammenarbeit mit dem Hersteller drei Harze für die Versuche ausgewählt. Das sind Remmers LV100ST, Remmers Epoxy ESC100 und Leuna -Harz T19-38/700.

Jetzt begannen die Untersuchungen zu Bedingungen (Bodenstruktur, Bodenmaterial, Bodenqualität, Rutschhemmung ...) und Parametern (Verarbeitungszeit, Aushärtezeit, Verarbeitungstemperatur, Schichtdicke ...). Es wurden erste Mischungsverhältnisse festgelegt und notwendige Anpassungen in der Zusammensetzung vorgenommen.

Im ersten Schritt wurde die Restfeuchtigkeit der zu verwendenden Füllstoffe untersucht, die Korngrößen der Füllstoffe und die exakten Dichten.

Aufgrund des hohen Bindemittelanteils wurde, mit Hilfe eines Fließmittels von Remmers, eine erneute Versuchsreihe durchgeführt.

Untersuchungen des Vernetzungsgrades galten der Beständigkeit gegen äußere Einflüsse, damit sich eine optimale Temperatur-und Feuchtebeständigkeit, Klebefestigkeit und Chemikalienbeständigkeit sowie geringste Ausgasungsraten ergeben. Es wurden Oberflächenanalysen von Proben durchgeführt und im Anschluss die Messung von Druckfestigkeit, Haftzugfestigkeit und Oberflächenfestigkeit nach DIN EN ISO 4624.

Erste Ergebnisse zeigten, dass das Recyclingmaterial im Hinblick auf die Restfeuchtigkeit problemlos verwendet werden kann. Es hat eine ausreichend kleine Korngröße. Zudem zeigte sich, dass Estrich einen höheren Feinanteil besitzt.

Die Analyse zeigt, dass eine Siebung zur Verwendung des Materials erforderlich ist. Insbesondere zur Anwendung als Kratzspachtel, da die erforderlichen Schichtdicken nur wenige Millimeter betragen. Dabei gibt es kaum Abweichungen von den regulär verwendeten Füllstoffen.

Die Muster mit Leuna-Harz T19-38/700 und Material aus Kugelstrahlen und Diamantschleifen von Beton und Estrich zeigen eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit der Spachtelmasse. Zudem gibt es keine Absetzerscheinungen an der Oberfläche der Versuchsmuster. Insgesamt ist das Erscheinungsbild sehr homogen. Zudem ist die Oberflächenrauigkeit ausreichend gut, um ohne Anschleifen der Flächen eine Deckschicht aufzubringen.

Es erwies sich, dass der "neue" Füllstoff ein wesentlich homogeneres Erscheinungsbild aufzeigt als der bisher verwendete Quarzsand.

Somit steht als Ergebnis fest: ***Der durch Diamantschleifen und Kugelstrahlen anfallende Betonschliff und Estrich-Abschliff kann als Füllmaterial für Spachtelmasse verwendet werden.*** Er ist von der Körnung wesentlich feiner als das gefräste Material.

Die Proben zeigen ein besseres Fließverhalten, als das mit Quarzsand der Fall ist. Auch ist die Homogenität der Spachtelmasse nach dem Aushärten wesentlich besser als bei Quarzsand, bei dem ein Absetzen des Füllstoffes während der Aushärtephase beobachtet wurde. Die Versuche zeigten, dass das Harz mit dem Recyclingmaterial eine chemische Bindung eingeht.

Insgesamt zeigt der verwendete Betonstaub als Füllstoff in Epoxidharzen:

- Bessere mechanische Eigenschaften als die quarzsandgefüllten Epoxidharze.
- Höhere selbstverlaufende Eigenschaften als quarzsandgefüllte Epoxidharze.
- Schlechtere Benetzbarkeit beim Mischen der Komponenten.

Zusammenfassend eignet sich Betonstaub als Füllstoff in Epoxidharzen, wie er bei den genannten Abtragungsverfahren entsteht. Das wurde in den weiteren praktischen Tests endgültig geklärt werden und ist auch das Ergebnis der Langzeittests.

Um ein standardisiertes Produkt mit gleichbleibender Qualität zu gewährleisten, wurde deshalb festgelegt, welches Material für die Substitution verwendet werden kann, welche Eigenschaften (Korngröße, Festigkeit, Sauberkeits- oder Reinheitsgrad, ...) das Material haben muss und in welcher Art Verwendung und Verarbeitung möglich sind. Inhalt dieser Verwendungshinweise sind eine Auflistung von dafür geeigneten Reststoffen und Hinweise auf besondere Anwendungsgebiete. Die Vorgaben sind im "Technischen Merkblatt" der Gruneberg GmbH zusammengefasst.

3) Bericht

a) Einführung / Motivation

Fußböden im gewerblichen Bereich, seien es Büroflächen, Lagerhallen, Produktionsräume oder Freiflächen, sind unterschiedlichen Beanspruchungen ausgesetzt. Entsprechend den Nutzungsanforderungen ist die Oberfläche zu gestalten. Dazu stehen verschiedene Materialien zur Verfügung, unter anderem auch Kunstharze. So lassen sich Oberflächen herstellen, die hohen mechanischen und chemischen Beanspruchungen standhalten, aber auch rutschhemmend oder dekorativ sein können. Der Vorteil der Oberflächenveredelung mit Kunstharzen ist die Vielfalt der damit herzustellenden Eigenschaften.

Für die Beschichtung dieser stark beanspruchten Flächen steht eine Reihe von Beschichtungssystemen zur Verfügung: von der einfachen Versiegelung bis zum Glasfaserlaminat. Die Anforderungen an die Böden unter Berücksichtigung der betrieblichen Besonderheiten sind ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der einzusetzenden Kunstharze (Epoxidharze, Polyurethane etc.) und der jeweiligen Art des Auftrages (z.B. spritzen, rollen, spachteln). Für Untergründe wie Beton, Estrich, Gussasphalt oder Holz- und Fliesenböden ist die Beschichtung mit Kunstharzen eine umweltfreundliche und kostengünstige Lösung. Sie verfügen über eine lange Lebensdauer und vereinen viele gewünschte Eigenschaften und individuelle Merkmale wie diffusionsoffen, antistatisch, elektrisch ableitfähig, leicht zu reinigen, strapazierfähig, stoßfest, belastbar, glatt und trittfest. Zur Erzielung gewünschter Eigenschaften werden dem Kunstharz Füll- und Zuschlagstoffe beigemischt. Diese sind insbesondere Farbpigmente, Quarzsande, Quarzmehle und elektrisch leitfähige Materialien wie Graphit.

Speziell Quarzsande kommen sehr häufig in großen Mengen zum Einsatz und haben verschiedene Funktionen. Mit ihnen erzielt man große Volumina, z.B. für Höhenausgleiche, Verfüllen von Löchern, Ausbrüchen etc. Quarzsande werden auch als mineralische Haftbrücke eingesetzt, zur Herstellung rauer Oberflächen und zur Herstellung von Kunstharzmörtel. Der Quarzgehalt dieser Sande beträgt etwa 85 Prozent. Für einen Einsatz als Füllstoffe müssen die Sande mehrfach gewaschen und feuergetrocknet werden, da Feuchtigkeit (Wasser) die Partikelhaftung reduziert bzw. mit dem Kunstharz eine unerwünschte chemische Bindung eingeht.

Voraussetzung für eine sicher haftende Bodenbeschichtung ist ein griffiger, trockener, fester und fettfreier Untergrund. Je höher die Bodenbelastung und aufwendiger das

Beschichtungssystem, desto intensiver muss die Vorbehandlung sein. Die Vorbereitung der Böden erfolgt durch Entfernung der schlecht haftenden Oberschichten oder Altschichten.

Das einzusetzende Verfahren zur Vorbehandlung der Böden richtet sich nach dem Zustand des Untergrundes, dem Nutzungsprofil (immer höher werdende Anforderungen an Nutzböden in Industrie, Handel oder Gewerbe) und dem aufzutragenden Beschichtungssystem. Eine fachgerechte Beurteilung der Beschaffenheit des Untergrundes ist Voraussetzung für die Erstellung eines Sanierungskonzeptes. Langjährige Erfahrungen von kompetenten Fachunternehmen garantieren die Auswahl des oder der geeigneten Verfahren zur Untergrundvorbereitung. Teilweise erfordert es den Einsatz mehrerer Vorbehandlungsverfahren, z.B. Fräsen, Diamantschleifen und Kugelstrahlen. Für fast alle Flächen die von der Firma Gruneberg neu beschichtet werden, müssen Unterauftragnehmer eingebunden werden, die über die entsprechende Technik verfügen.

Ein bedeutender Kostenvorteil könnte erreicht werden, wenn die abgetragenen Rückstände aufbereitet und verwertet werden, denn gängige Praxis ist, dass dieser Abfall auf Deponien als Bauschutt eingelagert, obwohl er noch wiederverwendbare mineralische Bestandteile enthält. Umgekehrt werden für die nachfolgende Beschichtung (Kratzspachtelung, Höhenausgleich, Gefällekorrektur usw.) mineralische Füll- und Zuschlagstoffe angeliefert und verarbeitet.

Aus dieser Erkenntnis entstand die Idee, die Abfälle aus der Vorbehandlung von Industrieböden technologisch aufzubereiten und die mineralischen Bestandteile von den Verunreinigungen zu trennen. Geplante Vorversuche gab es bisher keine. Allerdings bei der Beschichtung einer kleinen Fläche ohne besondere Anforderungen an die Druckfestigkeit des Bodens, reichte der auf die Baustelle transportierte Quarzsand nicht aus. Aus der "Not" heraus wurde abgeschliffenes Material als Füllstoff verwendet. Seither gibt es Überlegungen, Quarzsand durch mineralisches Recyclingmaterial dauerhaft zu ersetzen.

Die recycelten Materialien sollen so aufbereitet werden, dass sie als Füllstoffe für Spachtelmasse verwendet werden können. Damit könnte eine potentielle Rohstoffquelle erschlossen und eine fast rückstandslose Zuführung zum Wirtschaftskreislauf gewährleistet werden.

„Gemäß der Abfallhierarchie des Kreislaufwirtschaftsgesetzes sind Abfälle vorrangig zu vermeiden, nicht vermeidbare Abfälle sind für eine Wiederverwertung vorzubereiten. Ist eine Wiederverwertung nicht möglich, sind anfallende Abfälle dem Recycling und der sonstigen Verwertung zu zuführen. Die Abfallbeseitigung steht am Ende der Abfallhierarchie.“¹

Das Vorhaben zur Aufbereitung und Wiederverwertung abgetragener Rückstände bei Oberflächenbehandlungen entspricht dem Kreislaufwirtschaftsgesetz und trägt zur geforderten Abfallreduzierung und Ausnutzung von Ressourcen bei. Ein intelligentes Recycling soll zu einer Reduzierung der zu entsorgenden Menge führen und darüber hinaus einen wirksamen Beitrag zum Umweltschutz leisten.

¹ Auszug: "Aktuelle und künftige Entsorgung relevanter mineralischer Abfälle des Landes Sachsen Anhalt im Fokus der Anforderungen des Kreislaufwirtschaftsgesetzes" Umwelt- und Energie-Consult GmbH 2013

b) Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf

Ein wichtiger Aspekt bei der Verwertung der Strahlabfälle ist ihre Beschaffenheit. Sie weisen je nach Art der Entfernung verschiedene Korngrößen (bis zum feinsten Staub) und Oberflächenstrukturen auf. Zusätzlich enthalten Altböden Verunreinigungen, Kontaminierungen durch Öle, Fette und Chemikalien oder Fremdkörper (Holzsplitter, Metallspäne), die eine Verwertung erschweren. In Abhängigkeit von der Korngröße entwickeln diese Rückstände zum Teil Fließeigenschaften, die einen Transport zusätzlich erschweren. Diese Eigenschaften für einen Wiedereinsatz zu nutzen, ist das Ziel des Projektes.

Im ersten Schritt war es notwendig, mit Hilfe eines Unterauftrages an die BSA Oberflächenservice Büchner GmbH über eine Analyse der durch das Unternehmen Büchner zu bearbeitenden Büroflächen, Lagerhallen, Produktionsräume oder Freiflächen das durchschnittliche Aufkommen von mineralischen Abfällen nach Menge, Materialart und Verschmutzung zu erfassen und die Verwertbarkeit einzustufen. Parallel dazu wurden durch die Gruneberg GmbH die Anforderungen erarbeitet, die vom Recyclingmaterial erfüllt werden müssen, um als mineralischer Füllstoff für die Untergrundbeschichtung eingesetzt werden zu können.

Nach der Charakterisierung und Disposition der Böden nach Beschaffenheit, der Analyse der Aufkommensarten von Schleifabfall nach Häufigkeit und Menge und der Analyse der Schleifabfälle nach Bestandteilen, Korngrößen und deren Anteil am Gesamtaufkommen, wurde der zu erwartende Bearbeitungsaufwand eingeschätzt und die weiteren Vorgehensweisen konkretisiert.

Nun wurden konkrete Versuche zu unterschiedlichen Schleif- oder Strahlabfällen, Körnungen und Kunstharzen vorbereitet.

Es wurde eine Auswahl zu untersuchender Restmaterialien getroffen. Dabei wurden für die Auswertung der Ergebnisse auch solche Bedingungen, wie Bodenstruktur, Bodenmaterial, Bodenqualität, Rutschhemmung ... und die Parameter (Verarbeitungszeit, Aushärtezeit, Verarbeitungstemperatur, Schichtdicke ...) analysiert, um notwendige Anpassungen in der Zusammensetzung vorzunehmen. Hierbei muss vor allem eine ausreichende Haftung zum Untergrund und die Vernetzung mit dem Harz gewährleistet werden. Außerdem soll die Spachtelmasse für eine Überschichtung geeignet sein und auch nach der Einmischung der aufbereiteten Reststoffe eine ausreichende Festigkeit aufweisen.

Aus der Vielzahl zur Verfügung stehender Harze wurden in Zusammenarbeit mit dem Hersteller drei Harze für die Versuche ausgewählt. Das sind:

Remmers LV100ST

Das verwendete Harz-härter System von Remmers ist ein niederviskoses transparentes Grundier- und Mörtelharz. Es ist ein kalthärtendes System dessen Kettenwachstumsreaktion durch Polyaddition zwischen der Aminogruppe des Härters und der Epoxidgruppe des Harzes zustande kommt.

Remmers Epoxy ESC100

Das Harz-Härter System von Remmers ist ein feuchtigkeitsunempfindliches Harz-Härter System, dessen Harzanteil dem der Harzkomponente von Remmers ST100LV entspricht. Allerdings unterscheidet sich die Härterkomponente grundlegend. Es handelt sich dabei

ebenfalls um ein kalthärtendes System, dessen Kettenwachstumsreaktion durch Polyaddition zwischen der Amingruppe des Härterers und der Epoxidgruppe des Harzes zustande kommt.

Leuna-Harz T19-38/700

Das Leuna -Harz T19-38/700 ist ein modifiziertes Harz, dessen Bestandteile sich aus Bisphenol A/F-Harz und einem monofunktionalen Reaktivverdünner zusammensetzen. Die Komponente des Härterers H10-32 setzt sich aus modifizierten Polyaminen zusammen. Diese Harz-Härter-Komposition ist ein kalthärtendes System, dessen Kettenwachstumsreaktion durch Polyaddition zwischen der Amingruppe des Härterers und der Epoxidgruppe des Harzes zustande kommt.

Mit Hilfe eines Handsiebes wurden die Betonstaubproben gesiebt, so konnte die Kornklassenfraktion mit einem Durchmesser von mehr als 2mm Durchmesser bestimmt werden. Der Anteil von Proben mit einer Kornklasse von mehr als 2 mm beträgt zwischen 0,76 und 3 %. Diese Grobpartikel bestehen überwiegend aus agglomeriertem Betonstaub und zerfallen durch weitere mechanische Beanspruchung in ihre Bestandteile, so dass nur ein kleiner Bestandteil nicht verwendet werden kann. Die Entfernung der Grobpartikel ist mit Hilfe eines integrierten Siebes im Staubsauger möglich, jedoch noch nicht auf Praxistauglichkeit untersucht worden.

Zur Bestimmung der restlichen Partikelgrößenverteilung des Betonstaubes wurde eine Laserbeugungsanalyse durchgeführt, da eine gewöhnliche Siebung bzw. Nasssiebung nicht zur vollständigen Aufklärung der Korngrößenverteilung des Haufwerkes beitragen konnte. Dabei wurde eine Probenmenge des Betonstaubes in Wasser suspendiert, so dass es keine Agglomerate bilden kann und die Lichtadsorption innerhalb der geforderten Grenzen bleibt. Anschließend wurde eine Lichtquelle durch die suspendierte Probe geleitet, in diesem Fall ein Laserstrahl. Durch Streuprozesse an den Feststoffpartikeln entsteht ein charakteristisches Beugungsmuster, welches abhängig von der Häufigkeit der Partikeldurchmesser ist. Anhand mathematischer Gesetzmäßigkeiten kann die Probe nach der Teilchenhäufigkeit ausgewertet werden[5].

Für weitere Betrachtungen war es wichtig, die Oberfläche des Füllstoffes zu kennen, da wichtige Eigenschaften der Bearbeitung hinsichtlich der Benetzbarkeit und möglichen Adsorptionsprozessen zwischen dem Harz und dem Füllstoff beeinflusst werden können. Die Oberfläche eines Haufwerkes lässt sich mit Hilfe der Verteilungsfunktion der Kornklassenfraktionen im RRSB –Diagramm berechnen. Zur Oberflächenbestimmung der Füllstoffe wurde zur Vereinfachung eine runde Kugelgestalt der Partikel angenommen. Die aus der Siebanalyse bzw. aus der Laserbeugungsanalyse gewonnenen Daten wurden mittels RRSB-Diagramm ausgewertet.

Ein wichtiger Einflussfaktor für die mechanische Verankerung zwischen Epoxidharz und Füllstoff ist insbesondere die Morphologie der Oberfläche des Füllstoffes. Gibt es hohe Rauigkeiten, Poren und Hinterschneidungen, so ist eine gute mechanische Verbindung zum Epoxidharz sichergestellt. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden die verschiedenen Füllstoffe untersucht.

Das Epoxidharz hat hohe Anforderungen an den Wassergehalt der Füllstoffe und der zu beschichtenden Fläche, dieser sollte nach Herstellerangaben nicht über 4% liegen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Ersatzfüllstoffe wurden aufbereitete Proben im Trockenschrank bei 105 °C 24 Stunden lang getrocknet.

Zur Untersuchung möglicher Wechselwirkungen zwischen der Epoxidharzmatrix und dem Füllstoff wurde zuerst die chemische Struktur der Füllstoffe bestimmt. Dabei wurde auf zwei Methoden zurückgegriffen. Zum einen die ATR-IR Spektroskopie, eine spezielle Art der Infrarotspektroskopie und zum anderen auf die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Voraussetzung für eine gute Adhäsion zwischen den beiden Phasen ist eine gute Benetzbarkeit der Feststoffpartikel mit Epoxidharz. Dabei ist die Oberflächenspannung von entscheidender Rolle. Deshalb waren die nächsten Schritte Untersuchungen zur Oberflächenspannung.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung gibt es viele Verfahren. Eine übliche Methode ist die des liegenden Tropfens, bei der in drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) der Randwinkel θ als Maß für die Benetzbarkeit angesehen werden kann. Der Randwinkel wurde aus dem Profil des Flüssigkeitstropfens einer ebenen Festkörperoberfläche ermittelt (abb.4.12).

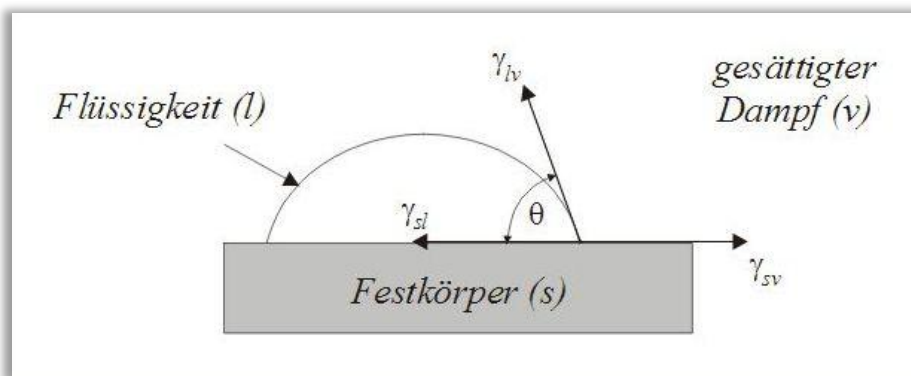


Abbildung 1: Flüssigkeitstropfen auf einem Festkörper im Gleichgewicht.

Zum Härten eines modifizierten Epoxidharzes gibt es mehrere Möglichkeiten. Um den Rahmen der Untersuchungen so gering wie möglich zu halten, beschränkt sich diese Arbeit nur auf kalt härtende Systeme wie sie in der Baustoffchemie überwiegend zum Einsatz kommen. Dabei wurde ein wasseremulgierbares Harz-Härter System von Leuna Harze verwendet.

Ein wichtiges Kriterium zum egalisieren von Unebenheiten und den Selbstverlauf der Spachtelmasse ist das Fließverhalten bzw. die Viskosität. Um den Viskositätsverlauf zu untersuchen, wurde mit Hilfe eines Auslauftrichters die Auslaufzeit für ein bestimmtes Volumen gemessen und mit der bekannten Anfangsviskosität ins Verhältnis gesetzt.

Das gefüllte Epoxidharz wurde auf Druck- und Biegefestigkeit untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Haufwerke von Betonstaub eingesetzt, zum einen ein Füllstoff mit einem charakteristischen Korndurchmesser von $65,5 \mu\text{m}$ und zum anderen mit einem charakteristischen Korndurchmesser von $23,67 \mu\text{m}$. Zudem wurde der Standardfüllstoff Quarzsand mit D63,2 von $180 \mu\text{m}$ zu vergleichszwecken verwendet. Die Beladung des Epoxidharzes mit Füllstoff betrug jeweils 2 kg/kg . Es wurden zwei Standardharze verwendet, die üblicherweise in der Bauchemie zur Anwendung kommen.

Ziel der Auswertung der Bruchstellen aus dem Biegeversuch war die Ermittlung der Versagensart, und damit mögliche Hinweise auf die Einbettung der Füllstoffe in der Harzmatrix. Die Bruchstellen wurden mit Hilfe einer Digitalkamera und einem Softwareprogramm ausgewertet. Dabei wurde anhand der Pixelfarbe eine Zuordnung getroffen. Helle Pixel wurden dem Füllstoff zugeordnet, dunkle Pixel dem Harz. Zudem wurden beide Seiten der Bruchstücken miteinander verglichen, um Aussagen über die Art

des Versagens machen zu können. Überlagern sich die beiden dunklen Bereiche der Hälften des Bruches, so verlief die Fraktur durch den Füllstoff. Das Nachgeben ist somit durch kohäsives versagen im Füllstoff selbst zu suchen. Gibt es auf einer Seite des Bruchstückes Stellen mit Füllstoff und auf der anderen Seite des Bruchstückes nicht, so hat die Verbindung Füllstoff-Polymer nachgegeben. Sind wiederum beide Seiten der Bruchstücke im gleichen Gebiet dunkel, die Pixel haben die gleiche Schnittmenge, so verlief der Bruch durch die Bindungsebenen des Makromoleküls, es kam somit zum kohäsiven Nachgeben.

Durch das Benetzen der Füllstoffkomponenten mit Epoxidharz beim Mischen des Kratzspachtels wurde Luft mit in das System gebracht. Die Luft entweicht in der Regel nach Aufbringen des Kratzspachtels durch die Auftriebskraft der Luftblasen. Zusätzlich wurde mittels einer Stachelwalze das Austreten der Luftblasen aus dem Kratzspachtel erleichtert. Inwieweit der Füllstoff Einfluss auf die Lufteinschlüsse hat, wurde mit Hilfe eines Softwareprogramms anhand der Bruchflächen aus dem Biegeversuch analysiert.

Die praktischen Applikationen im Feldversuch zeigten, dass die Lufteinschlüsse bei der Anwendung des Ersatzfüllstoffes unproblematisch sind.

Eine Erhöhung der Qualität der Spachtelmasse durch Zugabe von weiteren Füll- und Zuschlagstoffen wurde als nicht notwendig erachtet, weil das Ergebnis der bisherigen Versuche zeigt, dass die eingesetzten Reststoffe ein homogeneres Material ergeben als es mit Quarzsand der Fall ist.

Mit dem Füllstoff "Kugelgestrahltem Beton" fanden im Weiteren Tests auf einer Außenfläche statt. Dabei wurde eine Fläche von zwei Kubikmeter mit einem Verlaufsspachtel bestehend aus 3 kg Füllstoff und 1,5 kg Remmers Harz 100 LV gemacht. Da es augenscheinlich noch zu dünnflüssig war wurden noch ca. 250 g Stellmittel dazugegeben. Die Bedingungen waren ungünstig, ca. 6°C Außentemperatur und die auszugleichende Fläche etwa 5 Grad geneigt. So wurde aber erreicht, dass echte Praxisbedingungen geschaffen wurden.

Ziel war, Erkenntnisse zu Arbeitsaufwand, praktischer Durchführbarkeit und Reaktion des Materials unter realen Arbeits-Bedingungen zu erhalten.

Den Abrundung der Untersuchungen brachten die Ergebnisse der Langzeitversuche. Die Langzeitversuche der mit Füllstoff gefüllten Epoxidharze sollten mögliche negative Oberflächeneffekte zwischen dem Epoxidharz und dem Füllstoff aufzeigen. Dazu wurden die Prüfkörper aus ein und demselben Ansatz hergestellt, wie die bereits verwendeten Prüfkörper zur Druck und Biegefestigkeitsmessung im März 2018. Anschließend wurden die Prüfkörper für 6 Monate bei Raumtemperatur ohne UV-Strahlung aufbewahrt. Die relative Luftfeuchtigkeit lag im Mittel bei 40 bis 65%. Weiterführend wurden die Prüfkörper Analog der Messungen von März 2018 vermessen.

Es folgen Analysen und die Auswertung, um dann die Qualitätsstandards festzulegen. Ziel war, ein standardisiertes Produkt mit gleichbleibender Qualität zu gewährleisten. Dazu wurde in Folge ein "Technisches Merkblatt" mit Informationen zu Eigenschaften und Hinweisen zur Verwendung und Verarbeitung erstellt. Das "Technische Merkblatt" (Anlage 3) des Sachberichtes ist dann auch eine Auflistung von dafür geeigneten Reststoffen und Hinweise auf besondere Anwendungsgebiete.

c) Projektergebnisse

Im Ergebnis des ersten Arbeitspaketes konnte festgestellt werden, dass es hauptsächlich drei Arten von verwertbaren Recyclingmaterialien gibt. Sie entstehen bei der Bearbeitung von Beton, Estrich, Ziegelböden und Asphalt durch Kugelstrahlen, Fräsen und Diamantschleifen. Hierbei sind die Größenordnungen von Asphalt und Ziegel vernachlässigbar klein, denn das Verhältnis von Beton zu Estrich, Ziegel und Asphalt ist im Durchschnitt 32 : 20 : 1 : 3. Somit waren sie für weitere Versuche nicht relevant.

Der durch Diamantschleifen und Kugelstrahlen anfallende Betonschliff und Estrich-Abschliff ist von der Körnung wesentlich feiner als das gefräste Material. Sie wurden deshalb für die weiteren Versuche ausgewählt.

Dabei konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Wiederverwendung von Betonschleifstaub als Füllstoff für zwei handelsübliche, modifizierte Epoxidharzsysteme die in der Baustoffindustrie zur Anwendungen kommen. Es werden dabei stets Vergleiche zum bisher verwendeten Füllstoff (Quarzsand) gemacht. Nachfolgend werden die Ergebnisse folgender Untersuchungen dargestellt:

- Anforderung an Industriefußböden und Verwendung von gefüllten Epoxidharzen als Kratzspachtel.
- Anforderung, Eigenschaften und Beschaffenheit der Füllstoff.
- Grundlagen der Epoxidharzhärtung.
- Chemische Struktur der Epoxidharze.
- Grundlagen der Adhäsion.
- Wechselwirkung zwischen Epoxidharzmatrix und den Füllstoff.
- Experimentelle Untersuchung der mechanischen Kennwerte und Eigenschaften der Epoxidharzkratzspachtel in ausgehärtetem Zustand und Verarbeitbarkeit.

1. Anforderung von Industriefußböden und Epoxidharzsystemen

Der überwiegende Einsatz von gefüllten Epoxidharzen kommt zur Verwendung bei stark beanspruchten Fußbodenflächen, diese sind vor allem in der Industrie und Logistik zu finden. Der Fußboden muss besondere mechanische Anforderungen erfüllen hinsichtlich seiner Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Haftzugfestigkeit und Abriebfestigkeit. Dies ist z.B. wegen der Belastung durch Gabelstaplerverkehr und hohe punktuellen Belastungen, beispielsweise durch schwere Bauteile, erforderlich. Ein anderer Aspekt ist das schnelle Aushärten des Epoxidharzkratzspachtels, um das Betreten und Belasten der Flächen innerhalb kürzester Zeit zu ermöglichen. Vor allem bei Reparaturen vorhandener Flächen, ist dies ein entscheidendes Kriterium um Stillstandzeiten von Produktionsanlagen zu vermeiden beziehungsweise zu verringern. Bezüglich der Chemikalienbeständigkeit zeigen auch Epoxidharze besonders gute Eigenschaften. Da der gefüllte Epoxidharzkratzspachtel nicht die Deckschicht des Fußbodens ist, sondern nur die Nivelliermasse, sind jedoch vor allem die mechanischen Kennwerte der Druck- und Biegefestigkeit von Bedeutung.

Tabelle 7: Anforderung an Industriefußböden [2].

Anwendungsbereich	Druckfestigkeit in N/mm ²	Schleifverschleiß Abriebmenge in cm ³ /50 cm ²
Ausstellungsraum geringe Belastung, wenig Verkehr, Radlast < 10 KN, Reifendruck < 3 bar	25	<15
Mittlere Beanspruchung, Parkhäuser, Tiefgaragen, Gabelstapler Luftbereift, Radlast < 40 KN, Reifendruck < 6 bar	30	<12
Schwere Beanspruchung, Metallverarbeitung, KFZ-Betriebe, Stahlbau, Radlast kleiner 80 KN, Reifendruck < 10 bar	30	<9
Sehr schwere Beanspruchung, Schwerindustrie, sehr schwerer Gabelstapler vollgummibereift, Radlast > 80 KN	35	<6

Ein weiterer Aspekt, den ein Kunstharzkratzspachtel erfüllen muss, sind gute Verlaufeigenschaften beim Aufbringen der Massen auf die Flächen, damit eine Nivellierung von Unebenheiten des Untergrundes ermöglicht wird. Zudem sollte der Kunstharzkratzspachtel so homogen wie möglich sein, dies betrifft vor allem Lufteinschlüsse, außerdem kommt es zur Sedimentation von Füllstoffteilchen während der Aushärtung.

1.1. Füllstoffe in modifizierten Epoxidharzen

Füllstoffe dienen zum Füllen von Epoxidharzen. Dabei bringen in der Regel Füllstoffe in solchen Harzsystemen viele Vorteile. Zum einen sind Füllstoffe im Vergleich zu dem Harz wesentlich günstiger als Beschichtungen aus reinem Harz, zum anderen verleihen sie dem Harz bessere Eigenschaften, d.h. ihr Schwindungsverhalten ist wesentlich besser als bei ungefüllten Harzen, aber auch die mechanischen Eigenschaften wie die Abriebfestigkeit und Druckfestigkeit können in dieser Komposition verbessert werden [3].

Deshalb wird der herkömmliche Füllstoff Quarzsand im Vergleich zu einem Ersatzfüllstoff untersucht.

1.2. Ersatzfüllstoffe

Die hier zu untersuchenden Ersatzfüllstoffe zum Füllen der Harze sind Betonstäube aus der Bauindustrie. Diese fallen bei Oberflächenbehandlungen von Betonböden an, da in der Regel Betonböden vor dem Aufbringen von weiteren Deckschichten behandelt werden müssen, um loses Material und Zementleim zu entfernen. Alleine bei der Firma Büchner fallen im Jahr etwa 100 Tonnen Strahl- und Schleifgut an, dessen potentielle Weiterverwendung möglich ist. Die üblichen Behandlungsverfahren von Betonflächen sind das Strahlen mit Stahlkugeln, dabei wird die Betonoberfläche mit durch Druckluft beschleunigten Stahlkugeln beschossen. Durch den Aufschlag wird loses Material abgetragen. Im Anschluss wird das abgetragene Material aufgesaugt und von den Stahlkugeln (via Sieb) getrennt. Die Stahlkugeln werden im Kreislauf gefahren [4].

Ein weiteres übliches Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Betonböden ist das Diamantschleifen. Dabei wird mit einer rotierenden Diamantscheibe axial zur Rotationsachse

angeordnet, der Betonboden angeschliffen. Der entstehende Betonstaub wird mit Hilfe eines Staubsaugers abtransportiert und im Sammelbehälter aufgefangen.

1.3. Anforderung des Füllstoffes

Die Füllstoffe die zur Verwendung in Epoxidharzsystemen verwendet werden haben besondere Anforderungen, insbesondere bei der Verwendung in Kratzspachteln. Dabei sind folgende Kriterien von Bedeutung:

- Kornklassenverteilung
- Oberfläche
- Oberflächenbeschaffenheit
- Verunreinigungen
- Wassergehalt/Feuchtigkeitsgehalt
- Adhäsives Verhalten

1.4. Untersuchung der Füllstoffe

1.4.1. Untersuchung der Kornklassenverteilung

Die Schichtdicke der Epoxidharzkratzspachtel beträgt in der Regel nur wenige Millimeter, daher sind Korndurchmesser von mehr als 2 Millimeter störend und müssen zwingend entfernt werden. Des weiteren zeigt sich, dass der ausgehärtete Kratzspachtel umso homogener ist, je geringer der Partikeldurchmesser ist, da es zu einer geringeren Sedimentation des Füllstoffes während der Aushärtung kommt. Mit Hilfe eines Handsiebes wurden die Betonstaubproben gesiebt, so konnte die Kornklassenfraktion mit einem Durchmesser von mehr als 2 mm Durchmesser bestimmt werden. Der Anteil von drei Proben mit einer Kornklasse von mehr als 2 mm beträgt zwischen 0,76 und 3 %. Diese Grobpartikel bestehen überwiegend aus agglomeriertem Betonstaub und zerfallen durch weitere mechanische Beanspruchung in ihre Bestandteile, so dass nur ein kleiner Bestandteil nicht verwendet werden kann. Die Entfernung der Grobpartikel ist mit Hilfe eines integrierten Siebes im Staubsauger möglich, jedoch noch nicht auf Praxistauglichkeit untersucht worden.

Zur Bestimmung der restlichen Partikelgrößenverteilung des Betonstaubes wurde eine Laserbeugungsanalyse durchgeführt, da eine gewöhnliche Siebung bzw. Nasssiebung nicht zur vollständigen Aufklärung der Korngrößenverteilung des Haufwerkes beitragen konnte. Dabei wird eine Probenmenge des Betonstaubes in Wasser suspendiert, so dass es keine Agglomerate bilden kann und die Lichtadsorption innerhalb der geforderten Grenzen bleibt. Anschließend wird eine Lichtquelle durch die suspendierte Probe geleitet, in diesem Fall ein Laserstrahl. Durch Streuprozesse an den Feststoffpartikeln entsteht ein charakteristisches Beugungsmuster, welches abhängig von der Häufigkeit der Partikeldurchmesser ist. Anhand mathematischer Gesetzmäßigkeiten kann die Probe nach der Teilchenhäufigkeit ausgewertet werden [5]. Bei der Analyse der Betonstaubproben konnte jeweils eine RRSB-Verteilung festgestellt werden. Der charakteristische Teilchendurchmesser der Proben liegt im Bereich von 23,67 μm bis 112 μm und ist unabhängig vom Abtragsverfahren. Der Standardfüllstoff (Quarzsand) wurde mit Hilfe einer Siebanalyse klassifiziert und zeigt ebenfalls RRSB-Verteilung, der charakteristische Teilchendurchmesser beträgt 180 μm für die Sieblinie 0,1-0,3 mm.

Tabelle 8: charakteristischer Teilchendurchmesser mit Hilfe des Laserbeugungsverfahrens.

Probe Betonstaub:	Fräsen 1	Fräsen 2	Kugelstrahlen 1	Kugelstrahlen 2
Charakteristischer Teilchendurchmesser (D63,2) in μm	23,67	112	65,5	65,5
Standardabweichung in μm	6,51	11,22	13,2	16,84

1.4.2. Einfluss der Korngröße auf die Homogenität des Kratzspachtels

Die homogene Eigenschaft der selbstverlaufenden Epoxidharzkratzspachtel wird durch die Korngröße des Füllstoffes beeinflusst. Da das Reaktionsharz nicht unmittelbar nach dem Auftragen erstarrt, sondern in Abhängigkeit von der Temperatur, eine gewisse Zeit zum Auszuhärten benötigt, können Sedimentationseffekt auftreten. Dabei sinken die Füllstoffteilchen durch den Einfluss ihrer Gewichtskraft (F_G) ab, und die Masse wurde inhomogen und weist an der Oberfläche andere Eigenschaften auf als in den tieferen Schichten. Die Gegenkräfte, die ein Absinken der Füllstoffteilchen verhindern, sind der Auftrieb der Partikel, die Reibungskraft zwischen Fluid und Feststoffpartikel und die Trägheitskraft der Partikel.

Der Auftrieb führt allerdings nur bei gleichen Dichten von Epoxidharz und Füllstoffteilchen zu einem wünschenswerten Schwebезustand. Wie Dichteuntersuchungen zeigen, liegt ein Dichteunterschied zwischen den Komponenten von circa 1500 kg/m^3 vor. Dennoch entspricht der Auftrieb dem verdrängten Harzvolumen der Feststoffteilchen.

Zur Betrachtung der Sedimentation der Feststoffteilchen im Epoxidharz, wurde zum objektiven Vergleich der Zeitverlauf der ersten 60 Minuten untersucht. Durch den Reaktionsverlauf des Harzes ändert sich zunehmenden die Viskosität des Fluides.

Die Ergebnisse sind für drei verschiedene Füllstoffe berechnet worden und in nachfolgender Tabelle 9 zusammengefasst. Natürlich sind die Berechnungen nur Näherungen, da es durch die Teilchenkompression während des Sedimentationsprozess zu einer Erhöhung des Teilchenvolumens kommt. Daraus resultiert eine fortlaufende Änderung des Korrekturfaktors. Dies führt dazu, dass die tatsächliche Sinkgeschwindigkeit geringer ausfällt. Desweiteren sind alle Berechnungen mit idealisierten Annahmen getroffen worden. Das bedeutet dass alle Teilchen kugelförmig sind, die gleiche Dichte haben und eine einheitliche Korngröße besitzen, die charakteristische Korngröße des Haufwerkes.

Tabelle 9: Sedimentationsgeschwindigkeit der verschiedenen Füllstoffe im Reaktionsharz.

Füllstoff	Fräsbeton	gestrahlter Beton	Quarzsand
Partikeldurchmesser in μm	23,67	65,50	180,00
Sinkgeschwindigkeit Einzelteilchen in mm/h	2,43	18,64	169,95
Sinkgeschwindigkeit im Schwarm in mm/h	0,15	1,14	13,17
Prozentualer Anteil der Sinkgeschwindigkeit	1,13	8,68	100,00

Die reale Beobachtung zeigt, dass der Ersatzfüllstoff ein wesentlich homogeneres Erscheinungsbild aufzeigt als der bisher verwendete Quarzsand. Im praktischen Versuch wurde das Epoxidharz mit dem Härter in einem Mischbecher im korrekten stöchiometrischen Verhältnis gemischt, anschließend wurde der Füllstoff hinzugegeben und ebenfalls homogenisiert. Das Material wurde dann in 15 mm starkes stehendes PE-Rohr mit 10 mm Füllhöhe gefüllt. Nach dem Haushärten wurden die Probekörper aus ihrer Verschalung gedrückt. In den nachfolgenden Abbildungen 2 und 3 sind die Probekörper nach dem Aushärten dargestellt.

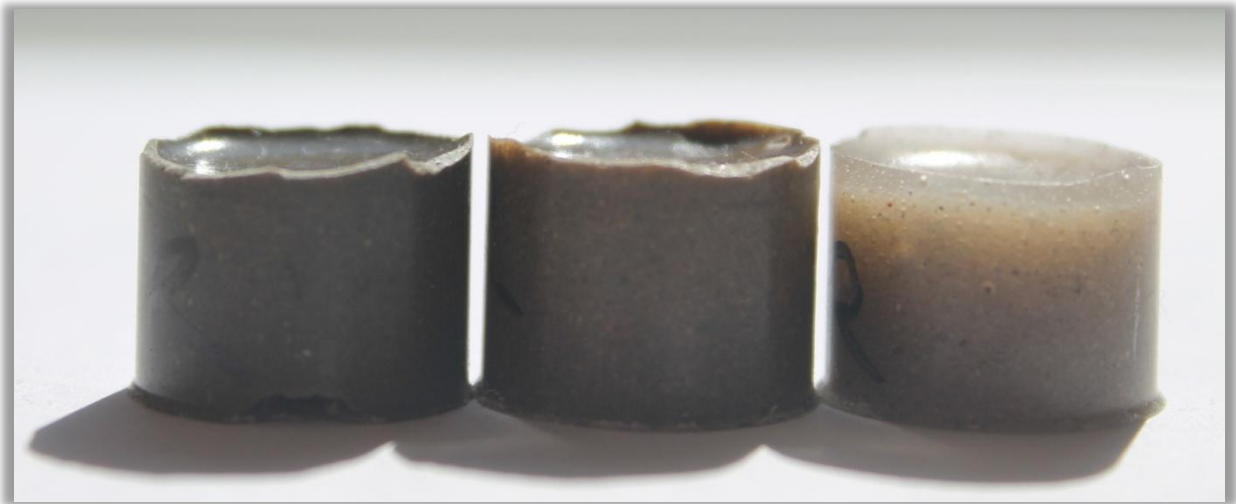


Abbildung 2: Zeigt das ausgehärtete Epoxidharz mit einer Füllstoffbeladung von 2 kg/kg, von links nach rechts: Fräsbetonstaub mit D63,2: 23,67 µm, gestrahlter Beton mit D63,2: 65,5 µm und Quarzsand mit D63,2: 180 µm Korndurchmesser.



Abbildung 3: Zeigt das ausgehärtete Harz mit einer Füllstoffbeladung von 1 kg/kg, von links nach rechts: Fräsbetonstaub mit D63,2: 23,67 µm, gestrahlter Beton mit D63,2: 65,5 µm und Quarzsand mit D63,2: 180 µm Korndurchmesser.

Noch inhomogener verhält sich der bisher verwendete Füllstoff bei geringerer Füllstoffbeladung. In der Regel wurden die Kratzspachtel in Abhängigkeit ihrer Verlaufseigenschaften mit einem Füllstoffbeladungsgrad zwischen 1 bis 2 kg/kg hergestellt.

1.4.3. Oberfläche der Füllstoffe

Für weitere Betrachtungen war es wichtig, die Oberfläche des Füllstoffes zu kennen, da wichtige Eigenschaften der Bearbeitung hinsichtlich der Benetzbarkeit und möglichen Adsorptionsprozessen zwischen dem Harz und dem Füllstoff beeinflusst werden können. Die Oberfläche eines Haufwerkes lässt sich mit Hilfe der Verteilungsfunktion der Kornklassenfraktionen im RRSB –Diagramm berechnen.

Zur Oberflächenbestimmung der Füllstoffe wurde zur Vereinfachung eine runde Kugelgestalt der Partikel angenommen. Die aus der Siebanalyse bzw. aus der Laserbeugungsanalyse gewonnenen Daten wurden mittels RRSB-Diagramm ausgewertet.

Vergleicht man die Füllstoffe, so ergibt sich unter der idealisierten Betrachtungsweise eine vielfach höhere Oberfläche für den Ersatzfüllstoff. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Oberfläche der Haufwerke in Abhängigkeit ihrer Korngrößen.

Probe:	Fräsen 1	Fräsen 2	Kugelstrahlen 1	Kugelstrahlen 2
D63,2 in μm	23,67	112	65,5	65,5
Standardabweichung in μm	6,51	11,22	13,2	16,84
Randmaßstab RRSB	5000	33	21	21
Massebezogene Oberfläche cm^2/g	8801257	1228	1325	1325
In % zum original Füllstoff	6519450	910	981	981

1.4.4. Oberflächenbeschaffenheit der Füllstoffe

Ein wichtiger Einflussfaktor für die mechanische Verankerung zwischen Epoxidharz und Füllstoff ist insbesondere die Morphologie der Oberfläche des Füllstoffes. Gibt es hohe Rauigkeiten, Poren und Hinterschneidungen, so ist eine gute mechanische Verbindung zum Epoxidharz sichergestellt. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden die verschiedenen Füllstoffe untersucht. Dabei zeigt sich eine hohe Rauigkeit der Füllstoffkomponenten für Quarzsand und auch für den Ersatzfüllstoff, Betonstaub, wie es in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt ist.

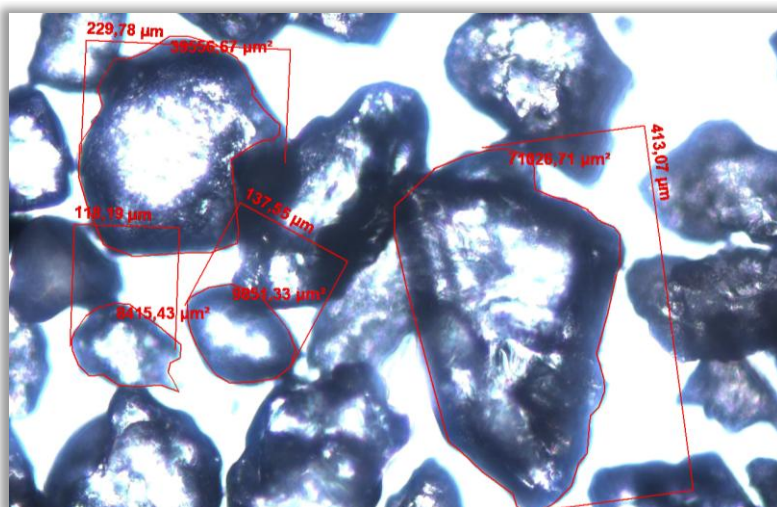


Abbildung 4: Quarzsand bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Zur Untersuchung des Ersatzfüllstoffes (gestrahlter Beton) wurden zuerst mit Hilfe eines Nasssiebes die Bestandteile mit weniger als 25 µm entfernt.

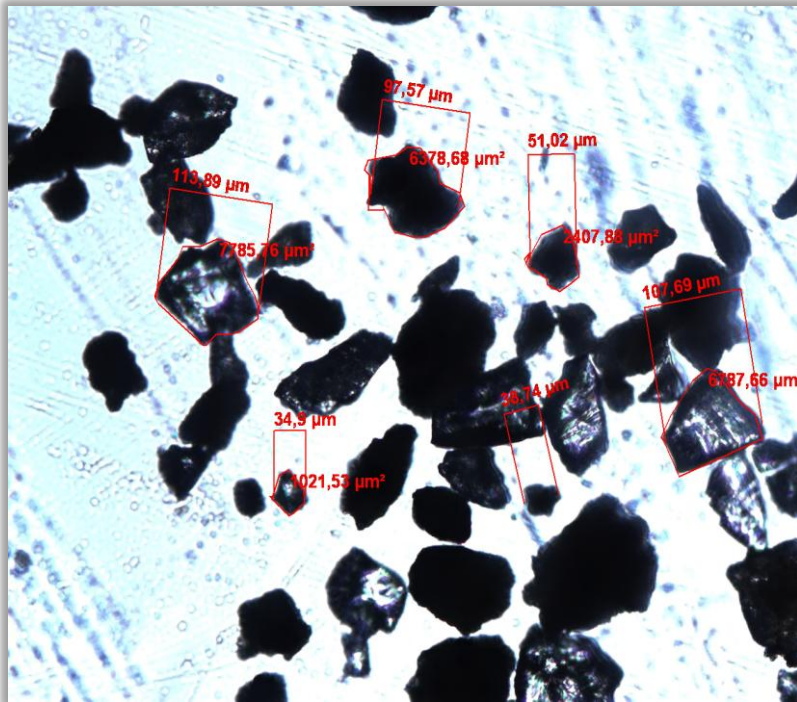


Abbildung 5: gestrahlter Beton nach Entfernung der Feinstpartikel bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Der Ersatzfüllstoff besteht etwa zu 70-80 Massenprozent aus Partikeln mit einem Durchmesser größer als 25 µm, dies ist den Analysen der Laserbeugungsuntersuchung zu entnehmen, dessen Zusammensetzung wiederum zum Großteil aus Quarzsand besteht (helle Kristalle in Abbildung 5). Die anderen 20 bis 30 Masseprozent des Ersatzfüllstoffes sind sehr feine Partikel, die sich aneinander haken und so kaum isoliert betrachtet werden können. In der folgenden Abbildung 6 ist kugelgestrahlter Betonstaub ohne das Entfernen der kleinsten Partikel dargestellt.

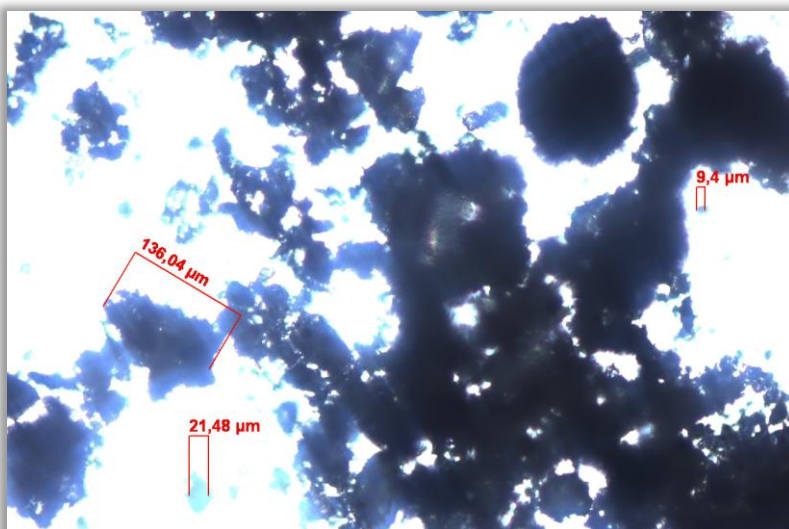


Abbildung 6: gestrahlter Beton in seiner Gesamtheit bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Man erkennt deutliche Zusammenballungen der Partikel, dies lässt darauf schließen, dass sich die Körnchen ineinander verhaken, daraus kann man eine raue und große Oberfläche schlussfolgern. Allerdings ist es möglich, dass es zu elektrostatischen Anziehungen kommt, die durch Reibung auf der Glasplatte des Objektivträges oder anderweitig entstanden sind[9].

Insgesamt lassen die Untersuchung der Haufwerke unter dem Lichtmikroskop Rückschlüsse zu, dass die Beschaffenheit der Oberfläche des Ersatzfüllstoffes rau ist, ins besonders bei den sehr feinen Partikeln. Eine weitere Möglichkeit um die Beschaffenheit der Partikel zu bestimmen, ist die Ermittlung des Schüttwinkels der jeweiligen Haufwerke. Dabei ist der Schüttwinkel abhängig von der Rauigkeit der Partikel und der Kornklassenverteilung. Je rauer und breiter das Spektrum der Kornklassen der Partikel ist, desto höher ist der Schüttwinkel[10]. Dabei ergibt sich für den gefrästen Beton ein Schüttwinkel α von 34,29 Grad und für Quarzsand ein Schüttwinkel von 31,17 Grad. Das zeigt, dass die Oberflächenbeschaffenheit vom Ersatzfüllstoff hohe Rauigkeiten aufweist.

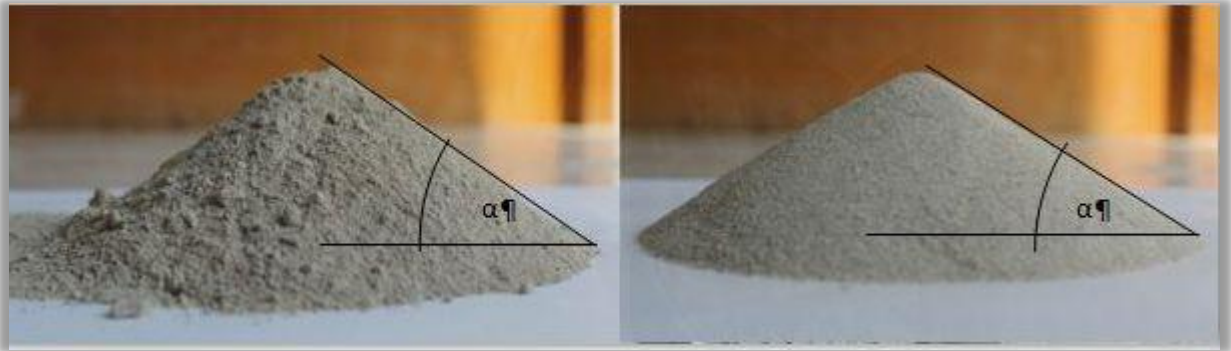


Abbildung 7: links Schüttwinkel von gefrästem Beton und rechts von Quarzsand.

Für präzisere Aussagen der Rauigkeit mit Hilfe der Schüttwinkelmethode sollte in weiteren Untersuchungen die Schüttwinkel gleicher Korngrößenfraktionen verglichen werden.

1.4.5. Verunreinigungen des Ersatzfüllstoffes

Durch Siebanalyse der Betonstaubproben konnten nur sehr geringe Verunreinigungen gefunden werden. Dabei ist der größte Anteil der Verunreinigungen im Überkorn mit mehr als 2 mm zu finden. Das bedeutet, dass das Gros an Fremdstoffen durch die Siebung abgetrennt wurde. Der andere Teil der Verunreinigungen mit Partikeldurchmessern von unter 2 mm besteht überwiegend aus Stahlkugeln. Die Stahlkugeln gelangen durch den Abtragungsprozess der Betonflächen in den Betonstaub. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Einbettung der Stahlkugeln in die Epoxidharzmatrix ohne negative Effekte ist [11].

1.4.6. Wassergehalt der Ersatzfüllstoffe

Das Epoxidharz hat hohe Anforderungen an den Wassergehalt der Füllstoffe und der zu beschichtenden Fläche, dieser sollte nach Herstellerangaben nicht über 4 % liegen. Der Grund dafür ist die mögliche Hydrolyse der Oxirangruppe zu einem Diol, jedoch erfordert eine Direkthydrolyse hohe Drücke und Temperaturen, welche bei der normalen Applikation des Füllstoffes im Epoxidharz nicht gegeben sind[3]. Durch die Basizität in Verbindung mit Wasser ist auch die Entstehung von reaktiveren nukleophilen Gruppen denkbar. Durch die Anwesenheit von Wasser kann eine OH⁻ Gruppe entstehen und die Oxirangruppe hydrolysieren [12]. Ein Test mit Unitestpapier hat gezeigt, dass sich die Betonstaubproben

mit Wasser basisch verhalten. Ein Versuch mit reinem Epoxidharz und etwas aufgeschlämmten Zement in Wasser ließen die Komponenten härten. Allerdings läuft die Reaktion sehr langsam, so hat die Aushärtung etwa 3 Wochen gedauert.

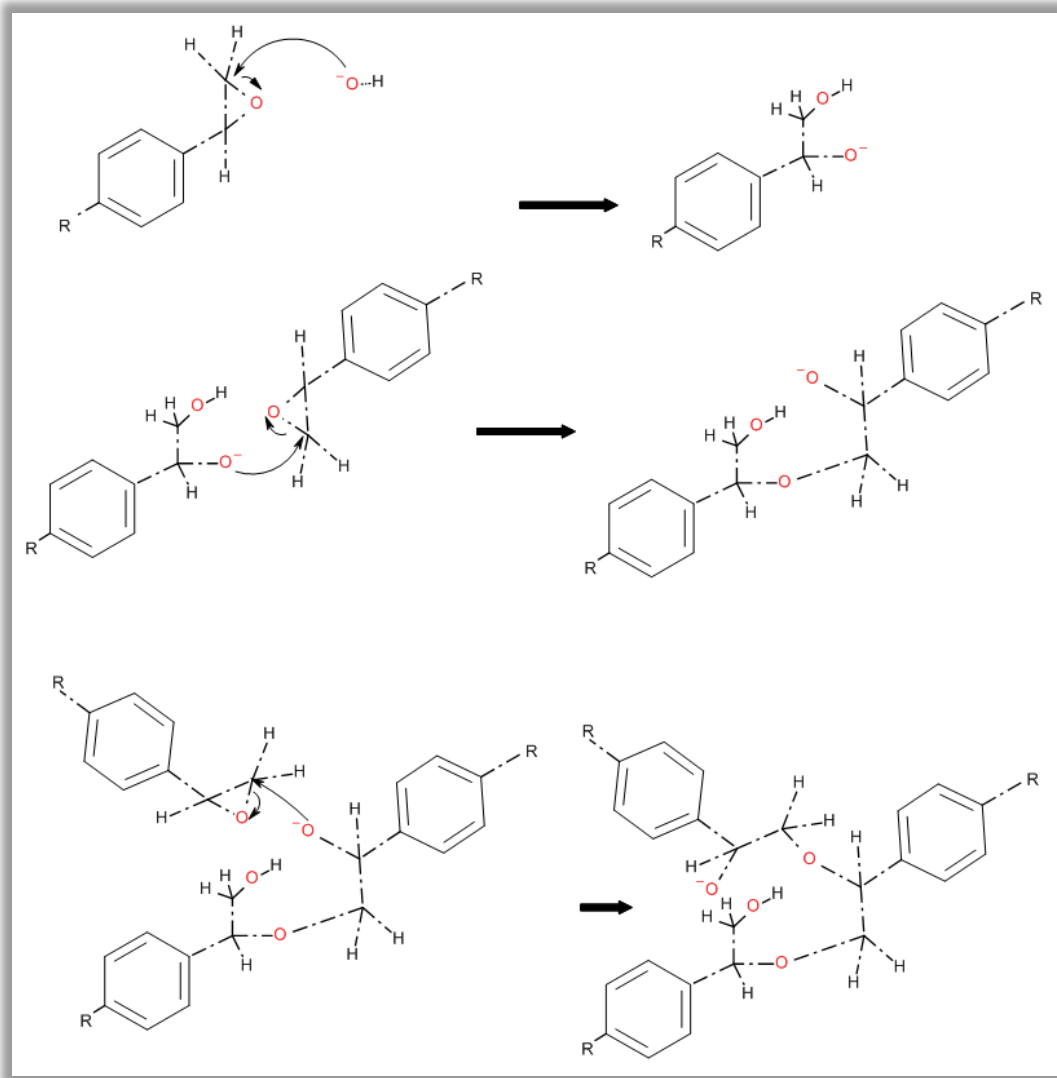


Abbildung 8: Reaktion der Oxirangruppe mit Hydroxydionen.

Des Weiteren kann das Wasser als Trennfilm zwischen den beiden zu verbindenden Phasen wirken, also zwischen Füllstoff und Epoxidharz. Dadurch wurde die adhäsive Wirkung der Komponenten Füllstoff und Epoxidharz herabgesetzt.

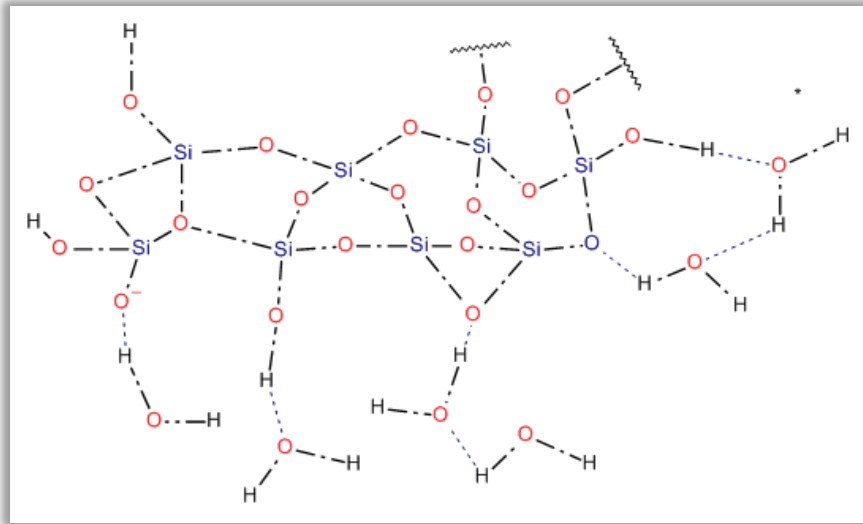


Abbildung 9: Wasser als Trennfilm am Beispiel von Quarzsand, blau: Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Oberfläche des Füllstoffes und dem Wasser.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Ersatzfüllstoffe wurden Proben im Trockenschrank bei 105 °C 24 Stunden lang getrocknet. Die Messergebnisse zeigen, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Proben unterhalb 4 % liegt. Damit haben die Betonstäube die geforderten Kriterien erfüllt.

1.4.7. Chemische Zusammensetzung des Füllstoffes

Zur Untersuchung möglicher Wechselwirkungen zwischen der Epoxidharzmatrix und dem Füllstoff wurde zuerst die chemische Struktur der Füllstoffe bestimmt. Dabei wurde auf zwei Methoden zurückgegriffen. Zum einen die ATR-IR Spektroskopie, eine spezielle Art der Infrarotspektroskopie und zum anderen auf die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

ATR-IR Spektroskopie:

Bei der spektroskopischen Methode wurde die abgeschwächte Totalreflexion am Übergang vom Kristall des Messinstrumentes zum Prüfkörper ausgenutzt. Das Prinzip dieser Methode besteht in der Messung des an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren und einem optisch dünneren Medium total reflektierenden Lichtes. Der einfallende Lichtstrahl wurde beim Übergang von einem optisch dichteren Medium (der ATR-Kristall (RI) mit Brechungsindex - n_2) in ein optisch dünneres Medium (der Probe - n_1) total reflektiert. Das Licht dringt aber zum Teil in die Probe ein. Deswegen ist bei der ATR-Methode die effektive Eindringtiefe des Strahls zu beachten. Diese wurde berechnet.

Zusammengefasst ergab sich, dass die Eindringtiefe des Lichtstrahls dem Mittelwert der erfassten effektiven Schichtdicken entspricht. Sie ist proportional zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung. D.h. die Eindringtiefe wurde mit hohen Wellenzahlen niedrig und bei niedrigen Wellenzahlen hoch.

Durch Adsorption spezifischer Wellenzahlen des IR-Lichtes können Aussagen über den strukturellen Aufbau der Moleküle gemacht wurden. Die Adsorption kommt durch Anregung des Schwingungszustandes spezifischer Molekülgruppen zustande.

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Bei der RFA wurde ein anderer Effekt ausgenutzt, wobei hochenergetische elektromagnetische Strahlung auf den Probenkörper geschossen. Dadurch wurden die inneren Elektronen der Atome vom Molekül angeregt und auf das nächst höhere Energieniveau gebracht. Wenn das angeregte Elektron in sein ursprüngliches Energieniveau fällt, kommt es dabei zu einer elementcharakteristischen Strahlung. Dabei können qualitative und quantitative Aussagen über die Probe getroffen werden aber nicht über deren strukturellen Aufbau.

Eine exemplarische Untersuchung von Quarzsand mit Hilfe beider Methoden hat gezeigt, dass der überwiegende Teil aus Siliziumdioxid besteht.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Quarzsand, untersucht mit der RFA [13].

Stoff	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
w in %	98,15	0,02	0,09	0,25	0,11	0,07	0,01	0,04

Analyse des Quarzsandes mit IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Quarzsand entspricht dem Spektrum von Siliziumdioxid [14].

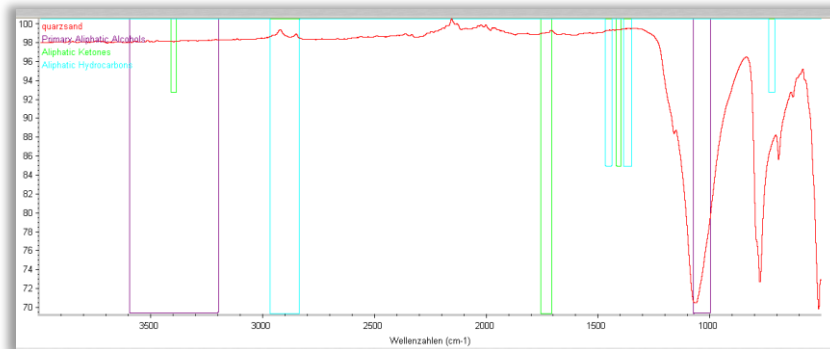


Abbildung 10: ATR-IR Spektrum von Quarzsand.

Untersuchung der chemischen Struktur von Beton:

Beton besteht zu etwa zwei Drittel aus Sand, dessen Hauptbestandteil Siliziumdioxid ist. Das andere Drittel besteht aus einem komplexen Gemisch, dessen Zusammensetzung und Struktur, hier nicht ausführlich erläutert werden soll. Dafür müsste die Herstellung bzw. die Reaktion von Zement mit Wasser näher betrachtet werden.

Analyse des Betons mit Hilfe der IR-Spektroskopie:

Die Ersatzfüllstoffe wurden analog des Quarzsandes mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht. Dadurch können nur grobe Aussagen zur kristallinen Struktur und zur Zusammensetzung gemacht werden. Für Strukturaufklärung an kristallinen Feststoffen eignet sich eher die Röntgenbeugungsanalyse[21]. Zur Vollständigkeit wurden die Ergebnisse der ATR-IR Spektroskopie hier aufgezeigt. Dabei beinhaltet der Betonstaub folgende Bestandteile:

Calciumhydroxid: Die sehr schwach ausgeprägte Bande im Bereich von 3100 bis 3600 1/cm sind für die symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen der O-H Gruppen am Calcium verantwortlich [22].

Carbonate: Der charakteristische Bereich von Carbonationen ist in den ausgeprägten Adsorptionsbanden von 1480, 870 und 712 1/cm aufzufinden [22].

Si-O: Im Bereich zwischen 950-1100 1/cm kommt es zur Adsorption durch die Si-O Schwingung [22].

Si-O-Si Kette: Im Bereich von 800-860 1/cm und den 650 1/cm kommt es zu charakteristischen Adsorptionsbanden für Si-O-Si Schwingungen in der Molekülkette der CSH-Phase [22].

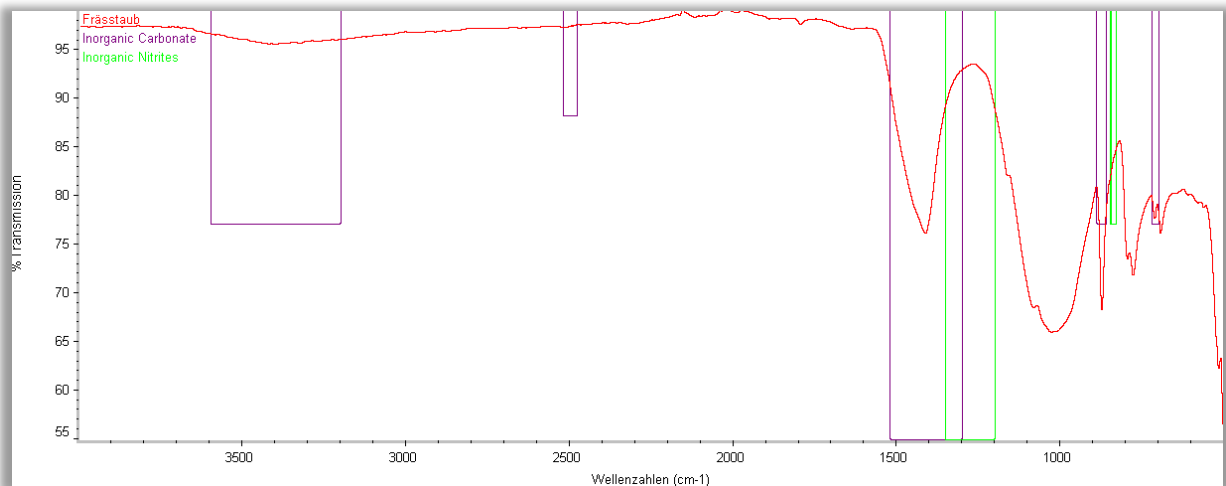


Abbildung 11: ATR-IR Spektrum von gefrästem Beton.

1.4.8. Benetzbarkeit der Füllstoffe

Voraussetzung für eine gute Adhäsion zwischen den beiden Phasen ist eine gute Benetzbarkeit der Feststoffpartikel mit Epoxidharz.

Das Benetzungsvermögen in Abbildung 12 zeigt, dass sich der Betonstaub wesentlich schlechter benetzen lässt als der Quarzsand. Die Gründe dafür sind vielfältig, zum einen hat der gefräste Beton einen wesentlich kleineren mittleren Durchmesser als der Quarzsand. Daher ist auch die zu benetzende Oberfläche wesentlich größer. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Struktur der Oberfläche des Fräsbetons andere Eigenschaften aufweist als die des Quarzsandes, welches die Benetzung und damit Adsorption des Epoxidharzes an der Oberfläche erschwert.



Abbildung 12: links Betonstaub mit einem Epoxidharztropfen, rechts Quarzsand mit einem Epoxidharztropfen nach jeweils 30 Sekunden.

Aus den Siebanalysen ermittelten RRSB-Verteilungsfunktionen und errechneten Oberflächen der Füllstoffe ergibt sich eine vielfach höhere Oberfläche des Betonstaubes im Vergleich zum herkömmlichen Füllstoff Quarzsand der Sieblinie 0,1-0,3 mm. Dies erklärt das schlechtere Mischverhalten der Füllstoffkomponenten, da eine wesentlich höhere Oberfläche benetzt werden muss.

1.5. Grundlagen der Härtung eines modifizierten Epoxidharzes

Zum Härten eines modifizierten Epoxidharzes gibt es mehrere Möglichkeiten. Um den Rahmen der Untersuchungen so gering wie möglich zu halten, beschränkt sich diese Arbeit nur auf kalt härtende Systeme wie sie in der Baustoffchemie überwiegend zum Einsatz kommen.

Die im Makromolekül enthaltenen polarisierten Gruppen sind die Hydroxid-Gruppen, die sekundären bzw. tertiären Amin-Gruppe und die Ether-Gruppen. Da das sekundäre Amin noch ein reaktives Wasserstoffatom zur Verfügung hat, ist es in der Lage, mit einem weiteren Epoxidharzmolekül zu reagieren. Es bilden sich Netzwerke aus. Die Funktionalität des Härter beträgt dadurch 4 und die des Harzes 2. Daraus ergibt sich ein stöchiometrisches Verhältnis von einem Teil Härter zu zwei Teilen Harz. Die Modelhafte Darstellung des Reaktionsnetzwerkes wurde in nachfolgender Abbildung 13 dargestellt.

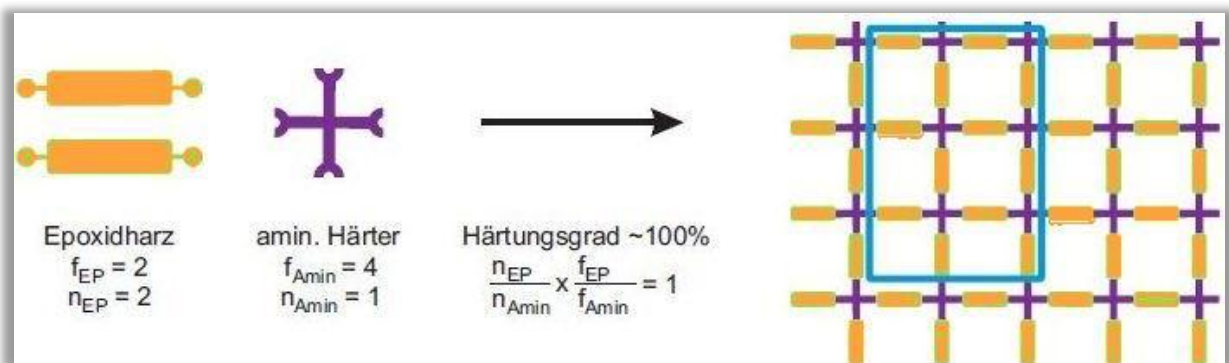


Abbildung 13: Zweidimensionale schematische Vorstellung eines idealen Polymernetzwerkes durch Polyadditionsreaktion des Epoxidharzes (orange) und aminischen Härter (violett) im stöchiometrisch ausgeglichenem Verhältnis und bei vollständigem Umsatz [28].

1.5.1. Einfluss auf das Mischungsverhältnis

Die Netzwerkdichte und die Verteilung funktioneller Gruppen ändert sich, sobald das Verhältnis von Epoxid und Amin ungleich eins ist, auch bei vollständigem Umsatz, da es zu einer Selbstpolymerisation bei erhöhtem Epoxidanteil kommt.

Liegt allerdings der Härter im Überschuss vor, so werden die vorhandenen aminischen Gruppen nicht umgesetzt, damit liegen viele freie, polare NH-Gruppen im Netzwerk vor, die keine weiteren Verbindungen eingehen[28].

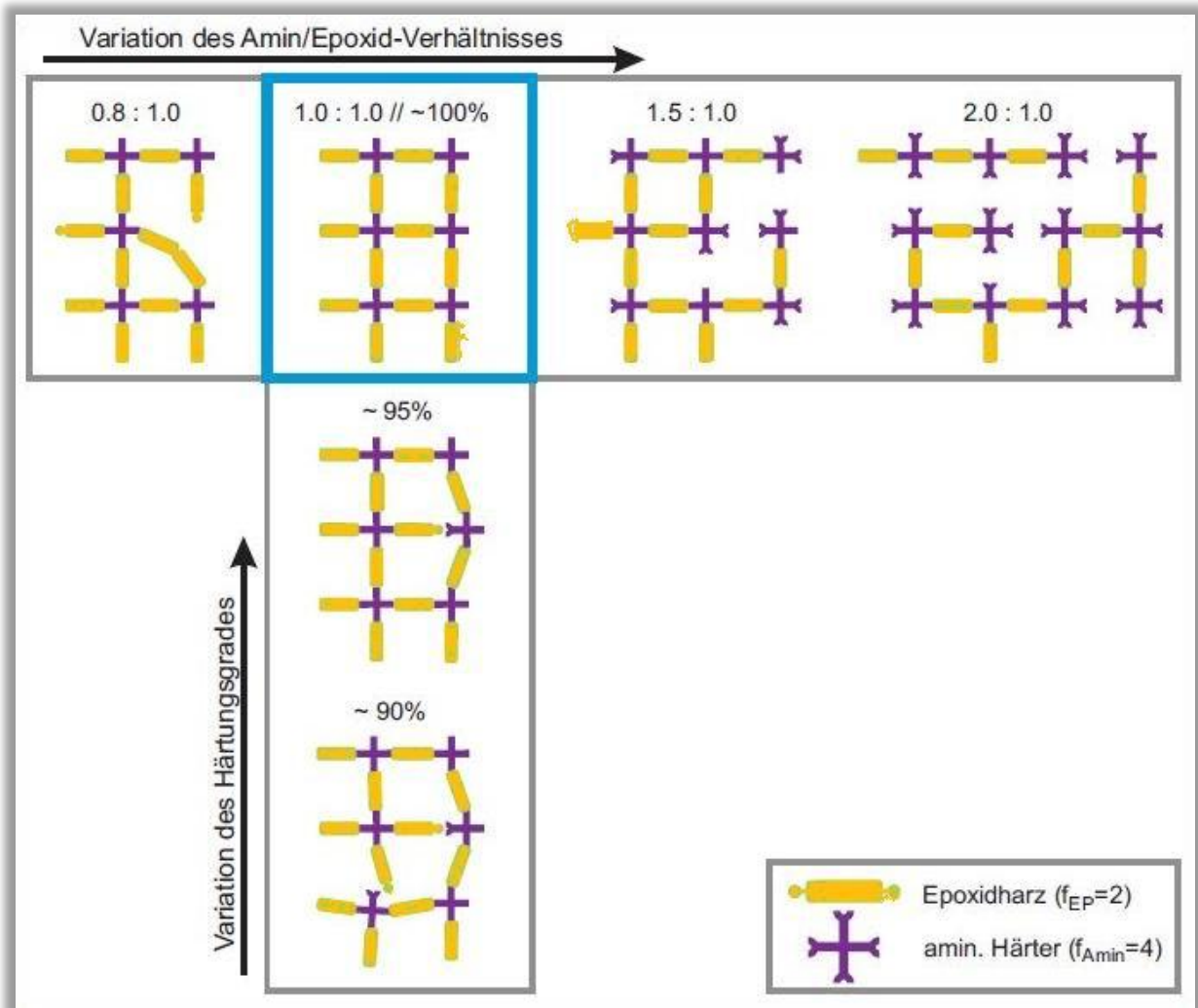
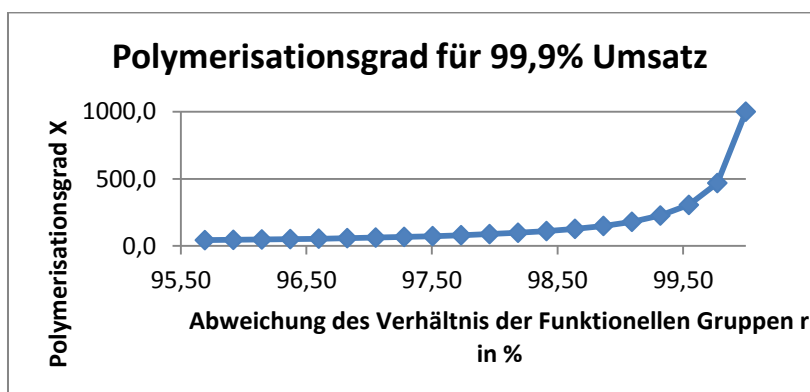


Abbildung 14: Modellvorstellung Schematisch, als zwei dimensionales Polymernetzwerk bei Variation des Amin/Epoxidverhältnis ändert sich der Härtegrad [28].

Wurde das richtige Mischungsverhältnis nicht eingehalten oder durch ungewünschte Nebenreaktion gestört, sinkt der mittlere Polymerisationsgrad dramatisch.

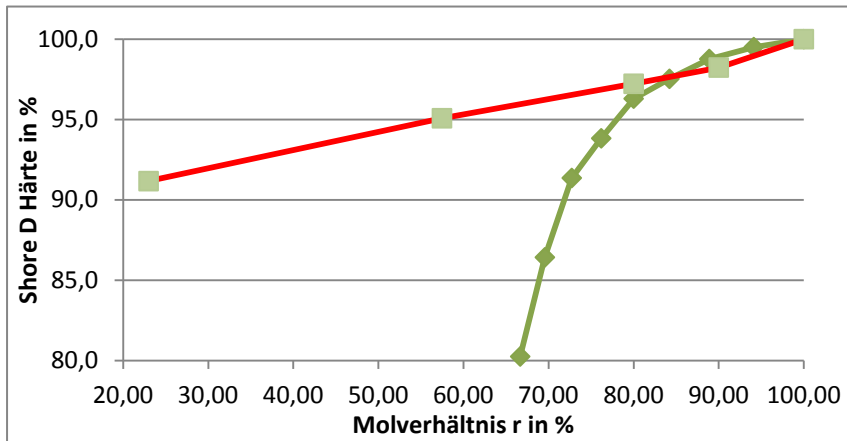
Diagramm 1: mittlerer Polymerisationsgrad bei Abweichendem Molverhältnis und damit abweichendem Verhältnis der funktionellen Gruppen zueinander bei Aminüberschuss.



Der geringere Vernetzungsgrad hat einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Harzes, zudem wurde die chemische Beständigkeit

herabgesetzt. Im Diagramm 2 wurde der Einfluss auf die Härte des ausgehärteten Epoxidharzes zum Molverhältnis aufgezeigt. Es zeigt sich, dass eine Toleranz von 10 % Abweichung des Molverhältnisses eine geringe Auswirkung auf die Härte des duroplastischen Werkstoffes haben.

Diagramm 2: Auswirkung bei abweichenden Molverhältnis auf die Shore D Härte, grüner Verlauf bei Aminüberschuss, roter Verlauf bei Epoxidharzüberschuss.



1.5.2. Viskosität des modifizierten Epoxidharzes

Um das Reaktionsharz verarbeiten zu können, wird es direkt vor der Anwendung im richtigen Verhältnis mit dem aminischen Härter gemischt. Um den Viskositätsverlauf zu untersuchen, wurde mit Hilfe eines Auslauftrichters die Auslaufzeit für ein bestimmtes Volumen gemessen und mit der bekannten Anfangsviskosität nach der Gleichung

$$\eta_{\text{neu}} = \frac{T_{a\text{neu}}}{T_{a\text{start}}} \times \eta_{\text{start}}$$

ins Verhältnis gesetzt [30]. Dabei ist t die Zeit, die seit Beginn des Mischens der Komponenten verstrichen ist, Ta die Auslaufzeit und η die dynamische Viskosität.

Tabelle 2: Viskosität in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei ca. 20°C.

t in min	Ta in s	η in mPa
0	140	400,00
8	150	428,57
14	150	428,57
22	177	505,71
29	202	577,14
37	237	677,14
46	328	937,14
61	514	1468,57

Diagramm 3: Viskositätsverlauf des Reaktionsharzes nach dem Mischen der Komponenten ohne Füllstoff.



Der Viskositätsverlauf kann mit folgendem Polynom beschrieben werden:

$$Y = 0,3714X^2 - 5,8433X + 428,28$$

1.6. Strukturaufklärung des Epoxidharzes

Das gefüllte und ausgehärtete Epoxidharz wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht, analog der Füllstoffe. Dabei konnten für beide verwendeten Epoxidharze folgende Gruppen nachgewiesen werden:

Alkane:

Die Molekülabsorptionsbande 2921, 2852 und 1452 1/cm sind Valenzschwingung von Methylengruppen in Bewegungsrichtung in Cycloalkanen aufgrund der guten Bandentrennung [31].

Die Molekülabsorptionsbande 732cm/1 entspricht Rockingschwingung, es sind mehr als drei Methylengruppen in Folge verkettet.

Benzol:

Die Molekülabsorptionsbande von 3100-3000 1/cm ist für vinylich gebundene H-Atome mit sehr schwacher Absorptionsbande, nicht aromatspezifisch [31], deshalb müssen mehrere Kriterien herangezogen werden.

Weitere Molekülabsorptionsbande 1606 1/cm und 1507 1/cm sind für C-C Streckschwingung im Benzol, und die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen verantwortlich [31].

Eine weitere Molekülabsorptionsbande bei 690 1/cm ist für die C-H Deformationsbewegung aus der Ringebene heraus verantwortlich.

Zudem ist die Molekülabsorptionsbande von 825 1/cm charakteristisch für einen in Parastellung substituierten [31].

Aryl-Alkyl-Ether:

Die Aryl-Etherbande ist bei 1236 1/cm zu finden, zudem ist die Alkyl-Etherbande im Bereich von 1028 1/cm zu finden. Ein weiteres Indiz für einen Vinylether ist die starke Absorptionsbande bei 1236 1/cm. Dieser Zusammenhang passt gut mit der Kopplung des Ethers am Benzolring überein.

Amine:

Die Molekülabsorptionsbande zwischen 1300-1200 1/cm ist charakteristisch für die C-N Streckschwingung. Inwieweit Wasserstoff am Stickstoff gebunden ist, muss durch weitere Banden charakterisiert werden. Primäre Amine können ausgeschlossen werden, da es sonst zu starken Absorptionsbanden im Bereich von 3335 1/cm und von 1615 1/cm kommen würde. Sekundäre Amine können nicht ausgeschlossen werden, allerdings liegt die charakteristische scharfe Bande von 3335 1/cm nicht vor. Dennoch ist eine breite Bande im Bereich mit geringer Absorption zu erkennen. Weiterhin könnte die Bande von 732 1/cm der N-H Wagging-Bande zugeordnet werden [31]. Somit handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um tertiäre Amine mit einem geringen Anteil an sekundären Aminen, dies ist zu erkennen an den Banden im Bereich von 2850 1/cm, die allerdings mit denen der Alkane zusammenfallen.

Alkohole bzw. OH-Gruppen:

Charakteristische Absorptionsbanden für Hydroxylgruppen im Verbund mit einer Wasserstoffbrückenbindung an einem Sauerstoffatom ist der Wellenzahlbereich von 650 1/cm zuzuordnen.

Weitere OH-Streckschwingungen sind im Bereich von 3500-2800 1/cm sichtbar, und wird von den Streckschwingungen der Methylengruppen und NH-Gruppe überlagert [31].

Oxiranring

Die beiden Absorptionsbanden bei einer Wellenzahl von 825 und 871 1/cm sind charakteristisch für den Oxiranring, leider ließ sich eine Abschwächung der Absorptionsbanden im Verlauf der Zeit nicht nachweisen, da das Gerät nicht für einen Langzeitversuch zur Verfügung stand [32].

Zusammenfassung:

Eine 100 %ige Strukturaufklärung ist mit Hilfe einer analytischen Methode bei sehr komplexen Molekülen nicht möglich. Anhand des IR-Molekülspektrums lassen sich grobe Aussagen treffen.

Das Molekül besitzt einen Benzolring, dessen Substituenten in Para-Stellung angeordnet sind. Zudem gibt es Ether-Verknüpfungen, die über einen Aryl- und einem Alkyrest verknüpft sind. Die Alkyle sind mindestens über drei Kohlenstoffatome verkettet, auch zyklische Alkyle gehören dazu.

Es gibt sekundäre und tertiäre Amine im Makromolekül, dies spricht für eine nicht 100%ig Umsetzung des Amins bei der Polyaddition. Weiterhin gibt es Hydroxylgruppen, die vom Benzylalkohol oder von den durch die Aushärtung zustande gekommenen Gruppen stammen können. Es gibt noch immer Oxiranringe im Makromolekül.

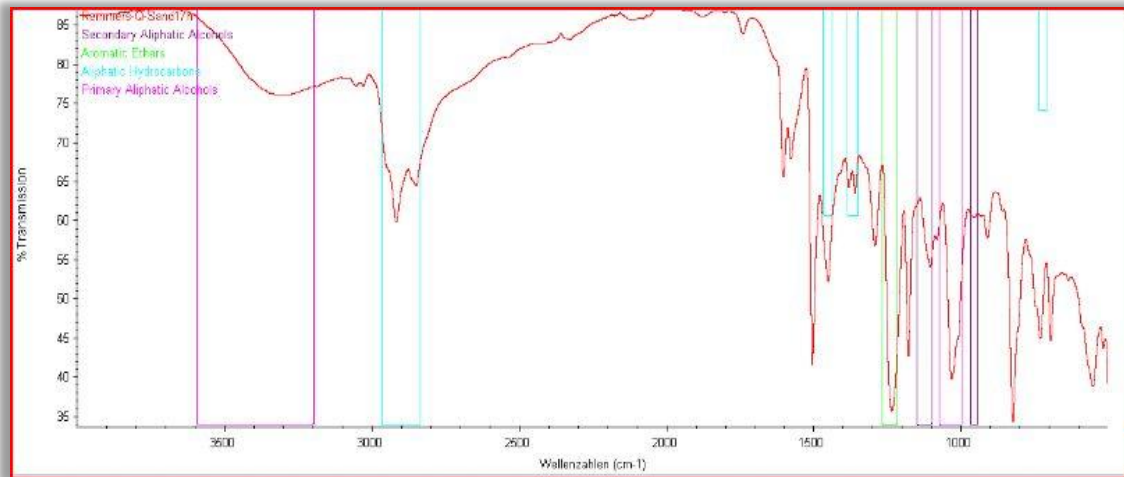


Abbildung 15: ATR-IR Spektrum eines gefüllten Epoxidharzes nach 17 Stunden Aushärten bei Raumtemperatur.

1.7. Wechselwirkungen der Füllstoffe mit dem Epoxidharz

In diesem Abschnitt werden die Wechselwirkungen des Füllstoffes mit der Epoxidharzmatrix dargestellt. Es soll auch die Fragestellung auf den möglichen Einfluss der Füllstoffe auf die Festigkeit der Komposition Epoxidharz/Füllstoff theoretisch betrachtet werden.

1.7.1. Chemisch-physikalische Adhäsion zwischen Quarzsand und Epoxidharz

Quarzsand:

Quarzsand ist kristallin aus Sauerstoff und Silizium aufgebaut, dessen Kristallstruktur in vielen Modifikationen vorkommt. An der Oberfläche der Kristallstruktur sind jeweils Sauerstoffatome vorhanden, diese können unter Umständen geladen sein oder sogar ein Wasserstoffatom besitzen. Dadurch sind folgende Wechselwirkungen mit dem Epoxidharz möglich:

Es kann zur Ausbildung von kovalenter Bindung zwischen dem Epoxidharzmolekül und dem Quarzsand bei Vorhandensein von O-H Gruppen auf der Oberfläche der Füllstoffkomponenten kommen [12,44]. Dies gilt für mineralische als auch für metallische Füllstoffe. Dabei reagiert die Oxirangruppe des Harzmoleküls mit der O-H Gruppe (Silanolgruppe) des Füllstoffes, es kommt zur Ausbildung einer kovalenten Bindung, sofern diese Gruppen nicht durch z.B. Oxidschichten bei Metallen oder Verschmutzungen bei den Füllstoffen blockiert werden. Dadurch kommt es zu einer Grenzschicht, welche nur schwach gebunden ist (*Englisch*: weak-boundary-layer) [45]. Es besteht bei Quarzsanden die Möglichkeit, dass Silanolgruppen auf der Oberfläche vorhanden sind [46]. Die ATR-IR Analyse zeigt keine spezifischen Adsorptionsbanden für Silanol-Gruppen bei der Untersuchung der Füllstoffe [22]. Der Reaktionsmechanismus wird in der folgenden Abbildung 16 dargestellt. Inwieweit solche kovalenten Bindungen zur Grenzflächenwechselwirkung beitragen, kann in diesem Projekt nicht untersucht werden.

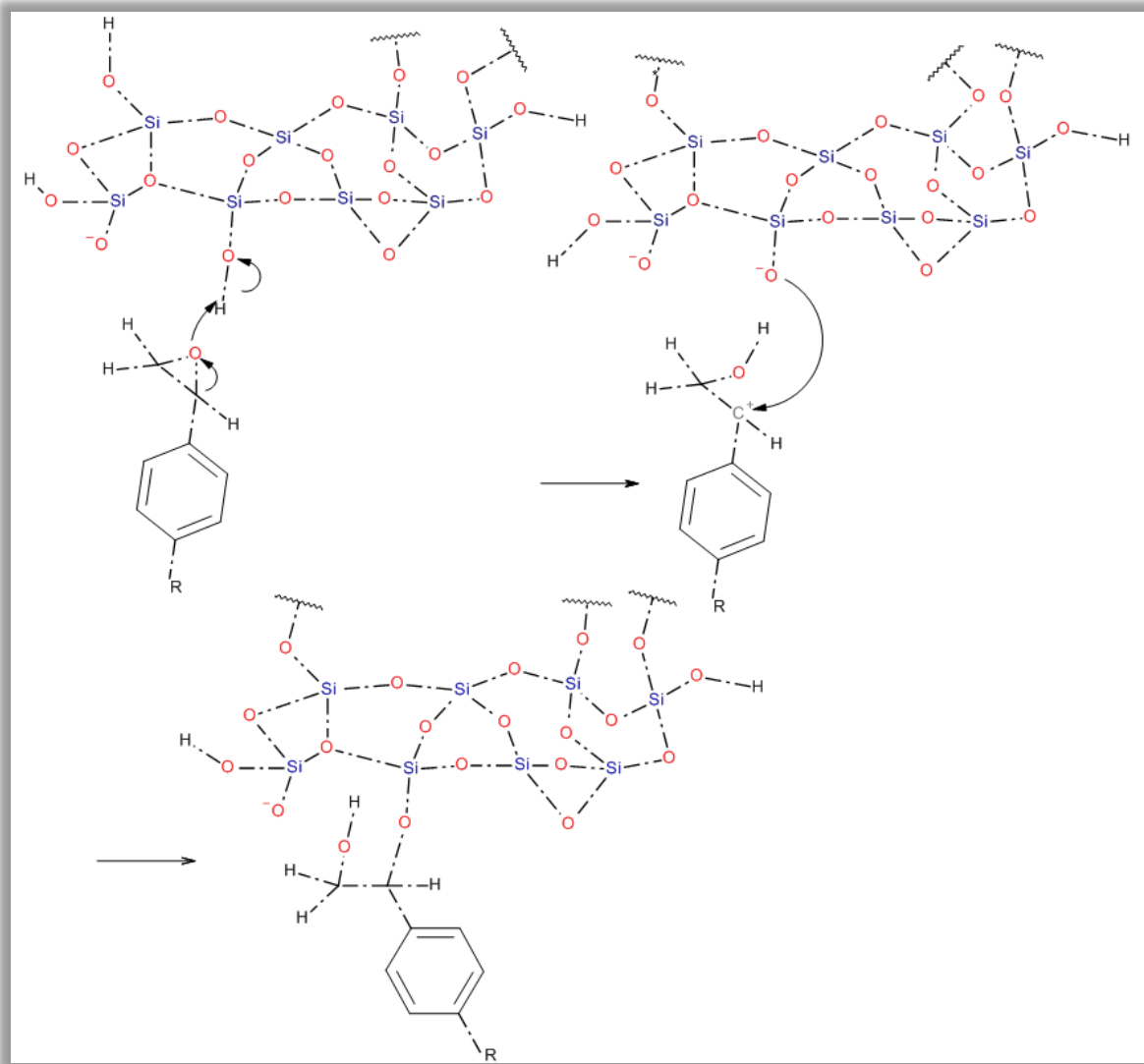


Abbildung 16: Ausschnitt der Oberfläche eines Quarzsandkristalls in der Reaktion mit einem Epoxidharzmolekül, dabei steht die Reaktion in Konkurrenz mit dem aminischen Härter [47]. Es entsteht eine kovalente Bindung.

Weiterhin sind auch Nebenvalenzbindungen zwischen den funktionellen Gruppen des Makromoleküls und den Hydroxylgruppen des Füllstoffes möglich wie es in der Abbildung 17 aufgezeigt wird [40].

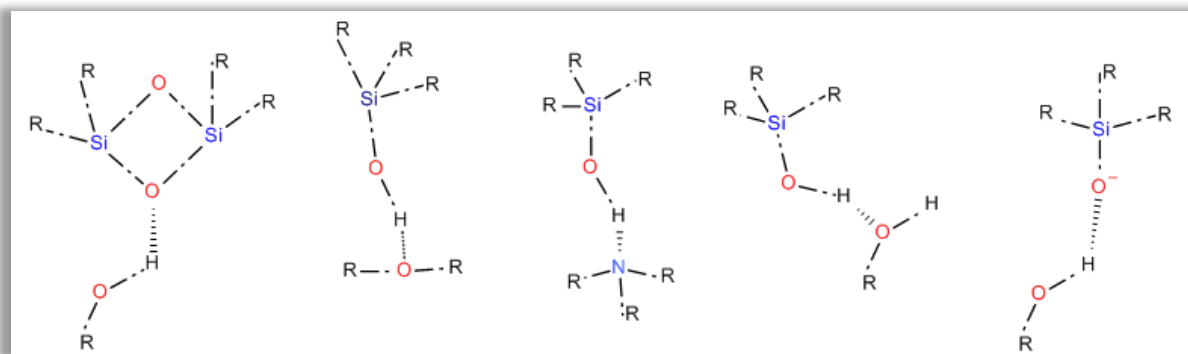


Abbildung 17: Möglich Wasserstoffbrückenbindung zwischen den funktionellen Gruppen im Makromolekül und den O-H Gruppen der Füllstoffe.

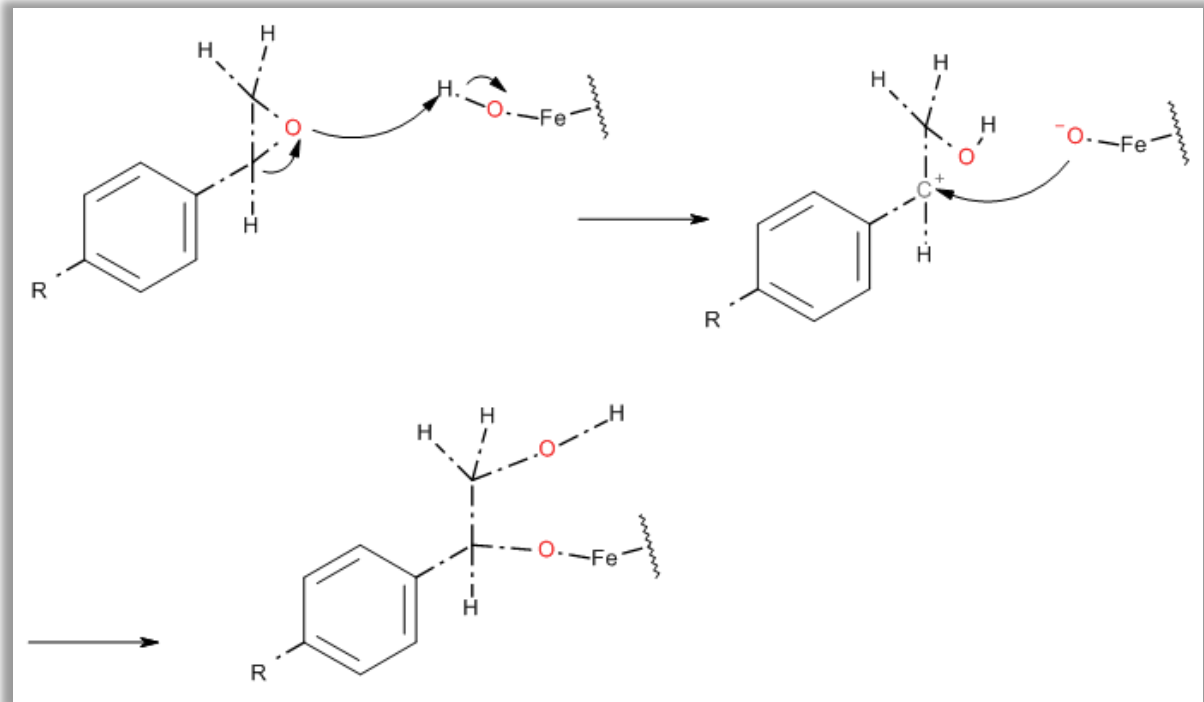


Abbildung 18: Mögliche kovalente Bindungen mit Eisenbestandteilen im Ersatzfüllstoff der durch das Strahlen mit Stahlkugeln eingetragen werden kann. Dabei ist nach von der ersten Oxidationsstufe des Eisens auszugehen [48].

1.7.2. Chemisch-physikalische Adhäsion zwischen Betonstaub und Epoxidharz

Der Betonstaub unterscheidet sich in seiner kristallinen und chemischen Struktur deutlich von Quarzsand.

Das Calciumsilikatdihydrat hat eine andere kristalline Struktur und Oberfläche als gewöhnlicher Quarzsand, diese ist in folgender Abbildung 19 dargestellt. Das CSH Gerüst setzt sich aus Tetraedern zusammen, deren Zentralteilchen ein Siliziumatom ist, an den Ecken des Tetraeders sitzt jeweils ein Sauerstoffatom. Diese Tetraeder bilden kettenartige Strukturen in denen Calcium bzw. Calciumoxid und Wasser eingebettet sind. Nach außen zeigt diese Kristallstruktur negativ geladene Sauerstoffatome und positiv geladene Calciumatome.

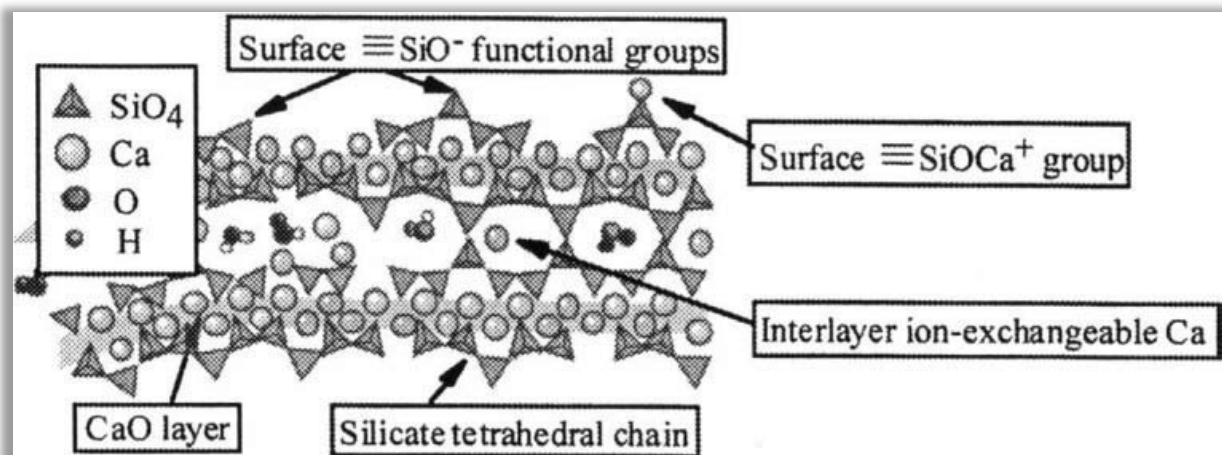


Abbildung 19: Struktur von Calciumsilikatdihydrat wie es sich in abgeundenem Beton ausbildet [49].

Durch die geladenen Teilchen an der Oberfläche des CSH-Kristalls sind Wechselwirkungen mit dem Polymer über Nebervalenzbindungen vorstellbar. Dabei kann es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen, aber auch von Dipol-Dipolwechselwirkungen, wie es die Abbildung 20 illustriert.

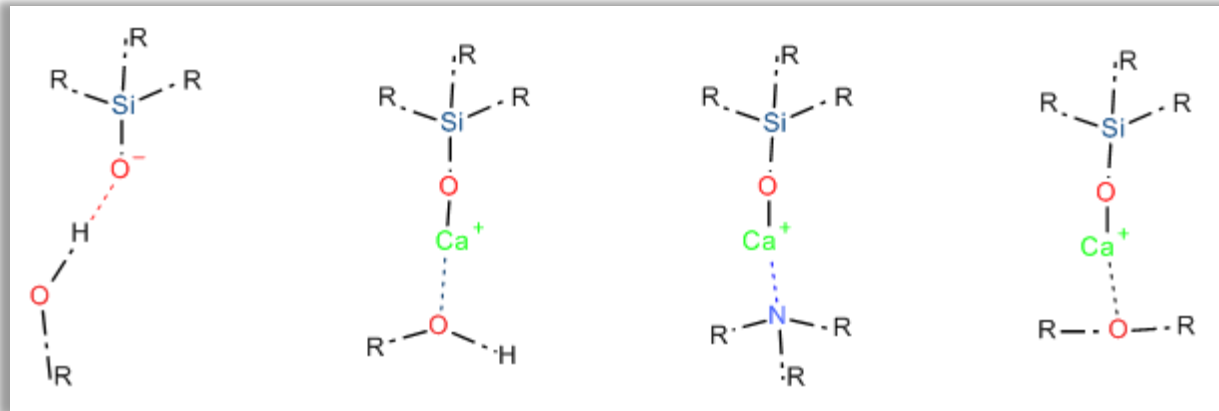


Abbildung 20: Mögliche Nebenvalenzbindung zwischen der CSH-Phase und den funktionellen Gruppen im Makromolekül. Die polaren Gruppen können Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Oberfläche der CSH-Phase eingehen.

Insgesamt lässt sich von einer guten Wechselwirkung zwischen den Füllstoff-Phasen und der Polymermatrix ausgehen.

1.8. Die mechanischen Kennwerte der gefüllten Epoxidharze

1.8.1. Druck und Biegeversuch

Das gefüllte Epoxidharz wurde auf Druck- und Biegefestigkeit untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Haufwerke von Betonstaub eingesetzt, zum einen ein Füllstoff mit einem charakteristischen Korndurchmesser von 65,5 μm und zum anderen mit einem charakteristischen Korndurchmesser von 23,67 μm . Zudem wurde der Standardfüllstoff Quarzsand mit D63,2 von 180 μm zu vergleichszwecken verwendet. Die Beladung des Epoxidharzes mit Füllstoff betrug jeweils 2 kg/kg. Es wurden zwei Standardharze verwendet, die üblicherweise in der Bauchemie zur Anwendung kommen.

Für den Biegeversuch wurden Standardprobekörper mit den Abmessungen von 80x10x4 mm nach DIN ISO 178 gegossen. Dabei wurden je Epoxidharz und Füllstoff jeweils 5 Prüfkörper hergestellt. Die Prüfkörper wurden vor dem Ausformen der Gießformen 7 Tage bei Raumtemperatur gehärtet.

Für die Ermittlung der Druckfestigkeit wurde analog der Biegefestigkeit 5 Prüfkörper je Epoxidharz und Füllstoff mit den Abmessungen 10x10x4 mm hergestellt. Die Messung der Druckfestigkeit erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 604. Es handelt sich dabei um eine einaxiale Druckfestigkeitsmessung, d.h., dass das Material sich bei Druckbelastung in beide Raumrichtungen (X;Y) ausdehnen kann. In den Diagrammen 4 und 5 sind die Druckfestigkeiten mit den verschiedenen Füllstoffen und Standardharzen dargestellt.

Diagramm 4: Darstellung der Druckfestigkeit der gefüllten Epoxidharze mit Standardharz von Remmers ST100LV.

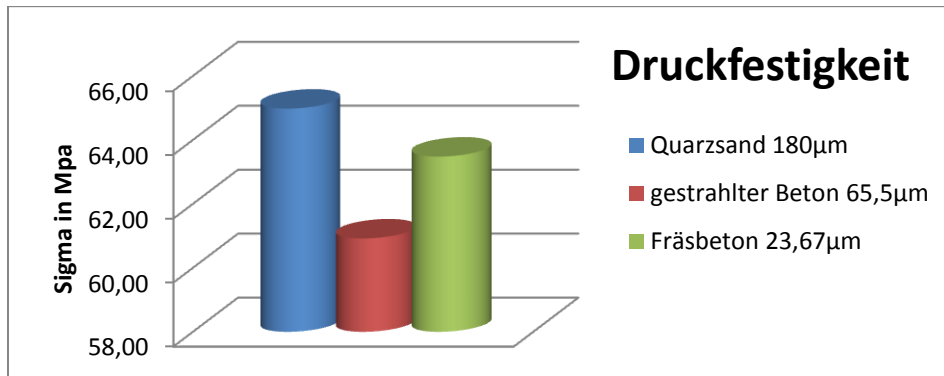
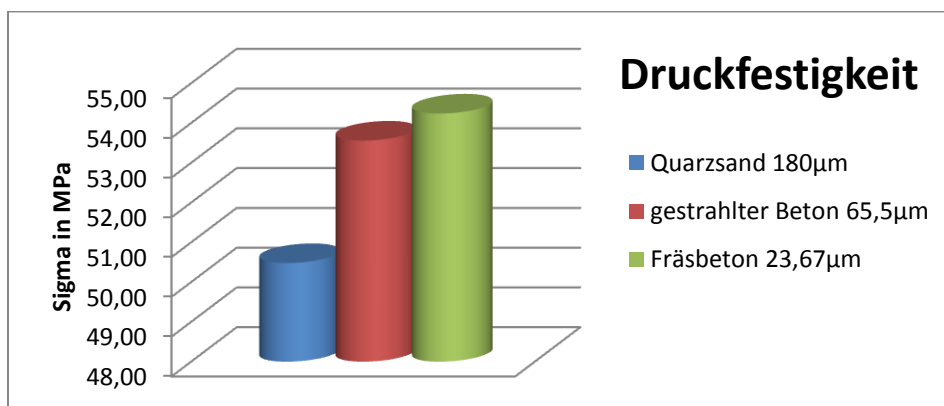


Diagramm 5: Darstellung der Druckfestigkeit der gefüllten Epoxidharze mit Leunaharz.



Die Auswertung der Druckfestigkeitsversuche zeigt, dass alle gefüllten Epoxidharze eine Verstärkung ihrer Druckfestigkeit erfahren, da das reine Harz nur eine Druckfestigkeit von 50 MPa aufweist [30]. Die maximale Druckfestigkeit der gefüllten Harze ist bei allen 6 Prüfreiheiten im Bereich von 4,5 bis 5% Dehnung der Probekörper, allerdings zeigen die Probekörper mit Betonstaubfüllung eine wesentlich langsameres auseinanderbrechen als die Quarzsandgefüllten Probekörper. Die Druckfestigkeit bleibt bei den Betonstaubgefüllten Probekörpern bis zu einer Dehnung von 12 % annähernd auf maximalen Niveau, bei den quarzsandgefüllten Probekörper erfolgt eine rapide Abnahme der Druckfestigkeit nach Erreichen des Maximalwertes von 5 % Dehnung.

Diagramm 6: Spannungs-Dehnungsverlauf bei der Druckfestigkeitsmessung im Vergleich der drei Füllstoffe mit Leuna Harz.

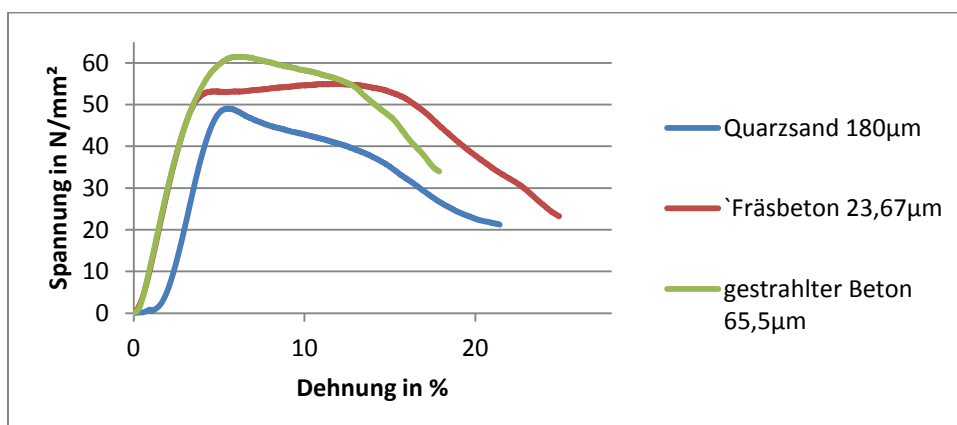


Diagramm 7: Darstellung der Biegefestigkeit der gefüllten Epoxidharze mit Standardharz von Remmers ST100LV.

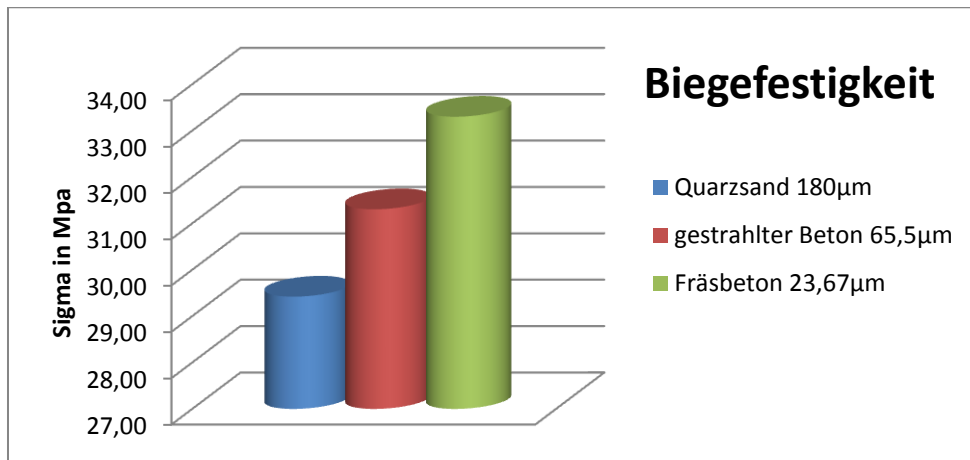
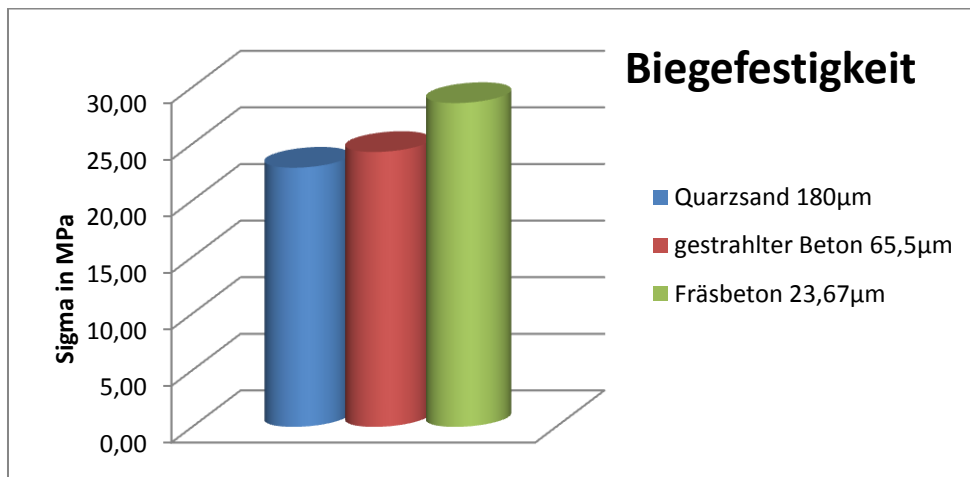


Diagramm 8: Darstellung der Biegefestigkeit der gefüllten Epoxidharze mit Leuna Harz.



Auch die Biegeversuche zeigen, dass die gefüllten Epoxidharze mit dem Harz von Remmers eine Verstärkung erfahren, da die maximale Biegefestigkeit des reinen Epoxidharzes lediglich 25 MPa beträgt [30].

1.8.2. Auswertung der Bruchstellen vom Biegeversuch

Ziel der Auswertung der Bruchstellen aus dem Biegeversuch war die Ermittlung der Versagensart, und damit mögliche Hinweise auf die Einbettung der Füllstoffe in der Harzmatrix.

Die Bruchstellen wurden mit Hilfe einer Digitalkamera und einem Softwareprogramm ausgewertet. Dabei wurde anhand der Pixelfarbe eine Zuordnung getroffen. Helle Pixel wurden dem Füllstoff zugeordnet, dunkle Pixel dem Harz. Zudem wurden beide Seiten der Bruchstücke miteinander verglichen, um Aussagen über die Art des Versagens machen zu können. Überlagern sich die beiden dunklen Bereiche der Hälften des Bruches, so verlief die Fraktur durch den Füllstoff. Das Nachgeben ist somit durch kohäsives versagen im Füllstoff selbst zu suchen. Gibt es auf einer Seite des Bruchstückes stellen mit Füllstoff und auf der anderen Seite des Bruchstückes nicht, so hat die Verbindung Füllstoff-Polymer nachgegeben.

Sind wiederum beide Seiten der Bruchstücke im gleichen Gebiet dunkel, die Pixel haben die gleiche Schnittmenge, so verlief der Bruch durch die Bindungsebenen des Makromoleküls, es kam somit zum kohäsiven Nachgeben.

Die Auswertung der verschiedenen Füllstoffe zeigt deutlich, dass alle drei Möglichkeiten der Zerstörung der Bindungen auftraten, unabhängig vom Füllstoff. Leider ist diese Art der Untersuchung mit vielen Fehlern behaftet, so dass sich keine Korrelation zwischen der Art des Bindungsbruches und der Biegefestigkeit finden lässt. Die Fehler sind darin begründet, dass die Auswertung nur in der zweidimensionalen Ebene stattfand, der eigentliche Bruch allerdings dreidimensional verläuft. Zudem ist die Überlagerung der Bruchhälften am genauen Ort nicht exakt zuweisbar, dies veranschaulichen die beiden folgenden Abbildungen 21 und 22.

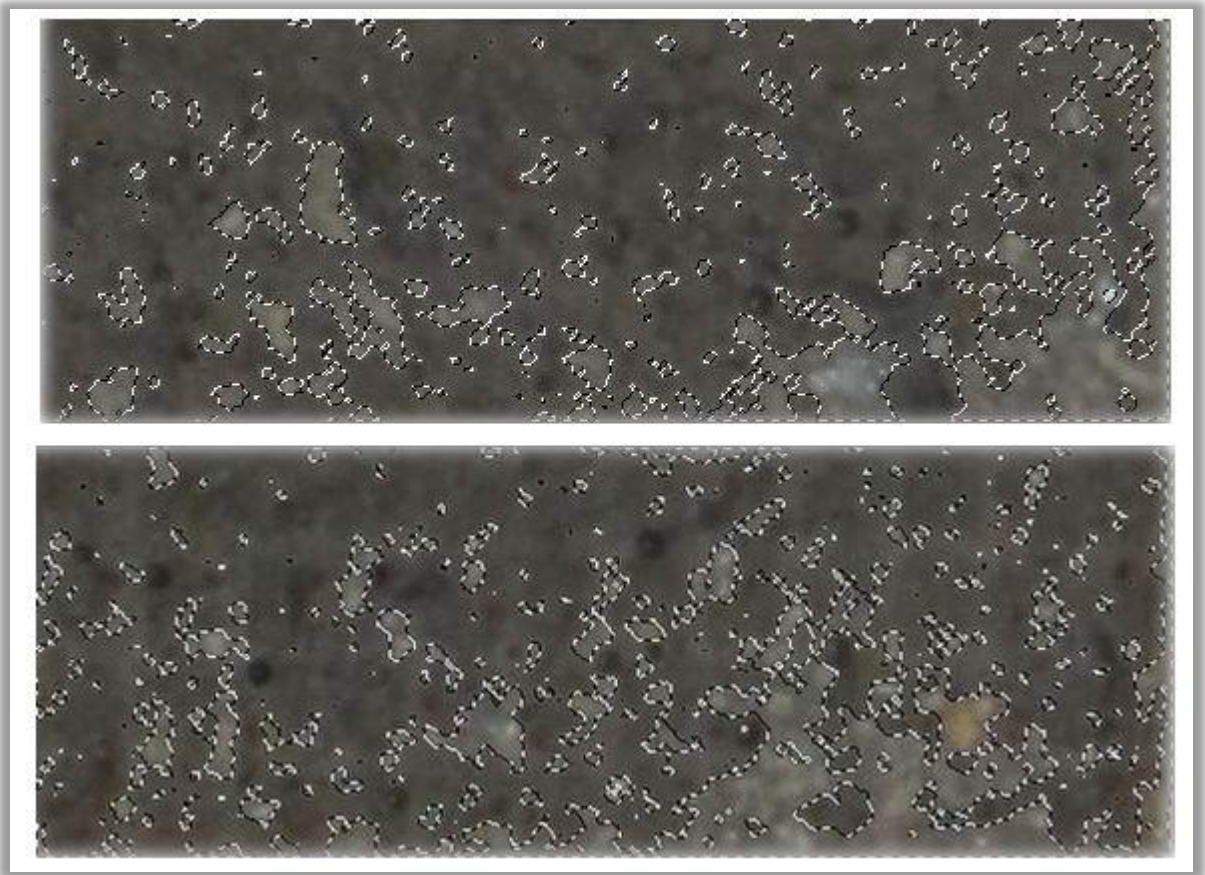


Abbildung 21: Zeigt die beiden Bruchhälften des gefüllten Epoxidharzes von Remmers mit gefrästem Betonstaub. Das eine Bruchstück wurde zum bessern Vergleich gespiegelt. Die hellen Flächen sind freigelegtes Korn, die dunklen Gebiete sind ausgehärtetes Epoxidharz.

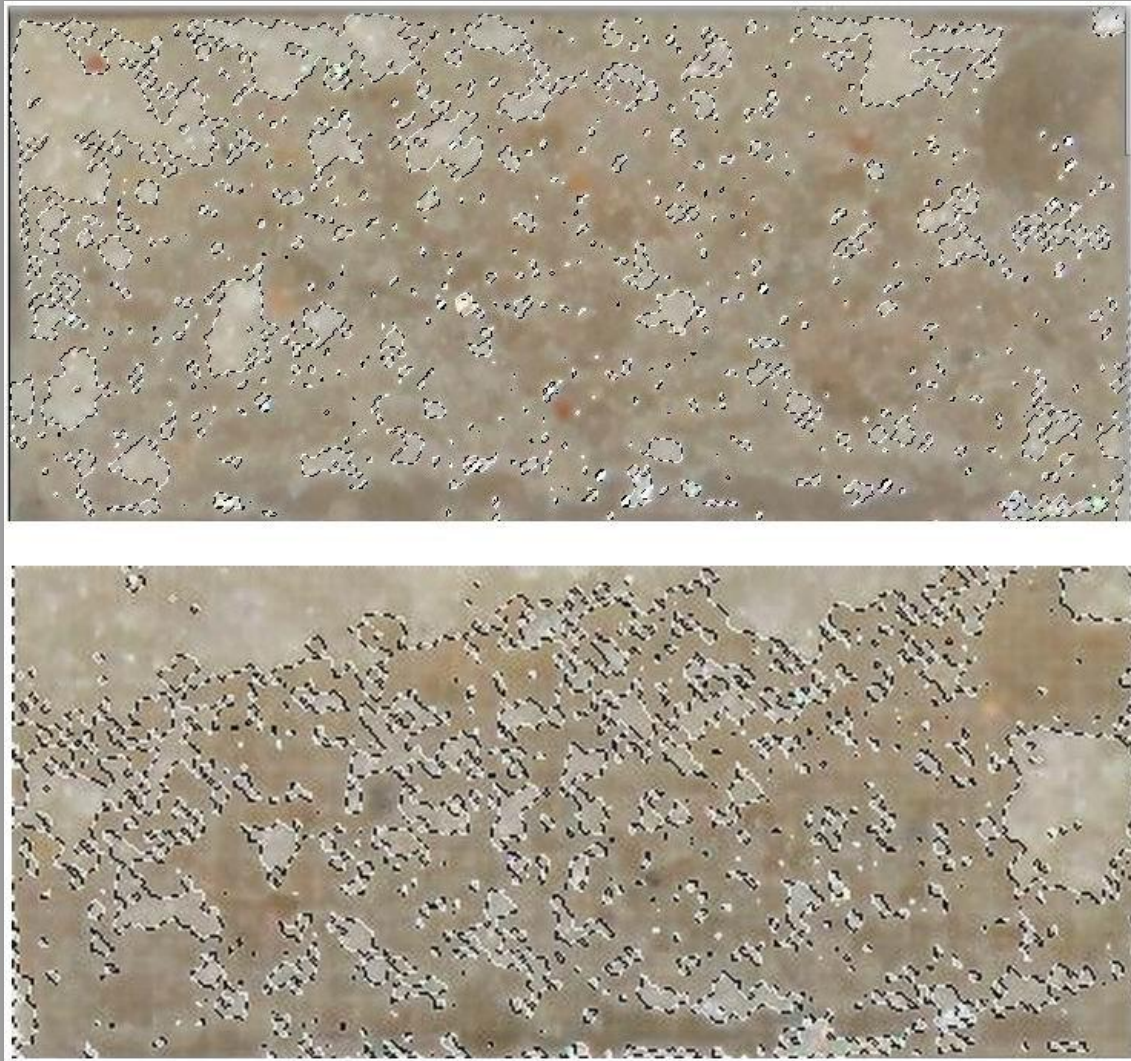


Abbildung 22: Zeigt die beiden Bruchhälften des gefüllten Epoxidharzes von Remmers mit Quarzsand. Das eine Bruchstück wurde zum bessern Vergleich gespiegelt. Die hellen Flächen sind freigelegtes Korn, die dunklen Gebiete sind ausgehärtetes Epoxidharz.

Anhand der Bruchhälften ist ersichtlich, dass die Füllstoffe Betonstaub und Quarzsand eine feste Verbindung mit dem Harz eingeht. Der adhäsive Bindungsbruch tritt dann auf, wenn die Grenzflächenbindung zwischen den beiden Körpern größer ist, als die Bindungskräfte in den Körpern selbst, welches zu einem kohäsiven Bruch führen würde. Da beide Versagensarten an den jeweiligen Bruchstellen auftreten, kann man davon ausgehen, dass die Grenzflächenkräfte etwa so groß sind wie die Kräfte in den Körpern selbst.

Eine exakte qualitative Aussage über das Bruchverhalten im Material ist dennoch nicht möglich, da der Betonstaub aus unterschiedlichen Komponenten besteht, zum überwiegenden Teil aus Quarzsand. Durch die rein optische Betrachtung der Bruchflächen kann keine Aussage über die Einbettung der CSH-Phase im Epoxidharz getroffen werden. Eine gerasterte Raman-Spektroskopie der Bruchflächen (Schick Tanz) würde Erkenntnis über die chemische Zusammensetzung der Bruchoberfläche liefern, dadurch wäre eine Aussage über die genaue Versagensart möglich [50].

1.8.3. Lufteinschlüsse in den Bruchstellen des Biegeversuchs

Durch das Benetzen der Füllstoffkomponenten mit Epoxidharz beim Mischen des Kratzspachtels wird Luft mit in das System gebracht. Die Luft entweicht in der Regel nach Aufbringen des Kratzspachtels durch die Auftriebskraft der Luftblasen. Zusätzlich wird mittels einer Stachelwalze das Austreten der Luftblasen aus dem Kratzspachtel erleichtert. Inwieweit der Füllstoff Einfluss auf die Lufteinschlüsse hat, wurde mit Hilfe eines Softwareprogramms anhand der Bruchflächen aus dem Biegeversuch analysiert. Die Bruchflächen sind der Ausschnitt der schwächsten Stelle des Prüfkörpers, und mit hoher Wahrscheinlichkeit, ein Bereich mit vielen Lufteinschlüssen. Insgesamt wurden 30 Prüfkörper ausgewertet.

Tabelle 3: Lufteinschlüsse der Bruchstellen in Prozent der Bruchfläche für das Epoxidharzsystem von Remmers ST100LV.

Füllstoff	Beton 23,67µm	Beton 65,5µm	Quarzsand 180µm
Mittelwert in % der Bruchfläche	12,56	10,85	7,99
Standardabweichung in %	8,85	13,70	5,11

Tabelle 4: Lufteinschlüsse der Bruchstellen in Prozent der Bruchfläche für das Epoxidharzsystem von Leuna-Harze.

Füllstoff	Beton 23,67µm	Beton 65,5µm	Quarzsand 180µm
Mittelwert in % der Bruchfläche	9,25	6,91	8,16
Standardabweichung in %	5,23	2,64	3,73

Dabei zeigt sich, dass das Harzsystem von Remmers eine deutlich größere Streuung aufweist, zudem ist der Anteil der Lufteinschlüsse am höchsten beim kleinsten mittleren Partikeldurchmesser. Das Epoxidharz von Leuna-Harze hat insgesamt weniger Lufteinschlüsse an den Bruchstellen. Zudem ist keine Abhängigkeit vom verwendeten Füllstoff zu erkennen.

Die praktischen Applikationen im Feldversuch zeigten, dass Lufteinschlüsse bei der Anwendung des Ersatzfüllstoffes unproblematisch sind. In den meisten Fällen ist der Kratzspachtel nicht die Endsicht, sodass nach dem Anschleifen des Kratzspachtels die finale Schicht aufgebracht wird. Eventuell vorhandene Lufteinschlüsse werden dabei geöffnet und mit der Deckschicht verfüllt. [51].

1.8.4. Fließverhalten des gefüllten Epoxidharzes

Ein wichtiges Kriterium zum egalisieren von Unebenheiten und den Selbstverlauf der Spachtelmasse ist das Fließverhalten bzw. die Viskosität. Je höher die Viskosität ist, desto höher ist die innere Reibung im Fluid. Dies ist mit den Wechselwirkungen der Teilchen im Fluid begründet. Je stärker sich die Teilchen untereinander anziehen, desto höher ist die Viskosität [52]. Beim Epoxidharz nimmt die Viskosität nach der Zugabe des Härterers innerhalb

der ersten 30 Minuten kaum zu, dies ist natürlich stark abhängig von der Verarbeitungstemperatur, danach kommt es durch Polyaddition der Moleküle zu einem starken Anstieg der Viskosität, da die Molekülketten immer länger und unbeweglicher werden. Inwieweit der Füllstoff einen Einfluss auf die Viskosität hat, wurde mit Hilfe des Ausbreitmaßes bestimmt. Dabei wurde ein exaktes Volumen direkt nach dem Anmischen der Komponenten in eine 100ml Einmalspritze gegeben und auf eine gerade ebene Fläche, welche nicht adhäsiv ist (Backpapier), mittig aufgegeben. Der Durchmesser der breitgelaufenen Masse gibt Aufschluss auf deren Fließfähigkeit. Diese Methode soll nur zum Vergleich der verschiedenen Spachtelmassen dienen. Die Tabelle 5 zeigt die ermittelten Messwerte für das Ausbreitmaß.

Tabelle 5: Ausbreitmaß des gefüllten Epoxidharzes, das Harz ist jeweils mit einer Beladung von 2kg/kg Füllstoff versetzt.

Füllstoff	D63,2 in μm	D in cm	A in cm^2	A in %	m in g	V in ml
Quarzsand	180,00	15,20	181,46	100,00	172,67	100,00
Betonstaub	65,50	17,60	243,28	134,07	167,16	100,00
Betonstaub	23,67	17,40	237,79	131,04	167,27	100,00

Das Ausbreitmaß des Ersatzfüllstoffes zeigt eine um etwa 30 Prozent größere Fläche als der quarzsandgefüllte Harz. In ersten Feldversuchen konnte auch gezeigt werden, dass das mit Ersatzfüllstoff gefüllte Harz Kellenschläge, die durch das Aufbringen der Masse entstehen, bessere egalisiert als das quarzsandgefüllte Harz. Diese Eigenschaften sind entscheidend für das Herstellen von glatten und ebenen Flächen.



Abbildung 23: links quarzsandgefülltes Epoxidharz, deutlich zu erkennen sind die Unebenheiten, rechts betonstaubgefülltes Epoxidharz, jeweils mit einer Füllstoffbeladung von 2kg/kg.



Abbildung 24: Ausbreitmaß des quarzsandgefüllten Epoxidharzes oben, Ausbreitmaß des mit betonstaubgefüllten Epoxidharzes unten im Vergleich aufeinander gelegt.

1.8.5. Haftzugfestigkeit des gefüllten Epoxidharzes

Der epoxidharzgefüllte Kratzspachtel muss auf den aufzubringenden Untergründen eine gute Haftung eingehen. Dazu werden die Betonböden die beschichtet werden sollen von losen Material und Zementleim befreit. Dies geschieht in der Regel mit Diamantschleifen oder Kugelstrahlen wie zuvor bereits näher erläutert wurde. Nach dem Auftragen und Aushärten muss eine Mindesthaftzugfestigkeit von $1,5 \text{ N/mm}^2$ erreicht werden um eine feste Verbindung zwischen der Betonplatte und dem Kratzspachtel zu garantieren. Dabei spielen analog der Adhäsion zwischen Füllstoff und Epoxidharz gleiche physikalische und chemische Vorgänge eine wichtige Rolle. Zur Überprüfung der Haftzugfestigkeit wurde ein Betonrasenbord angeschliffen, grundiert und besandet. Anschließend wurde das mit dem jeweiligen Füllstoffen gefüllte Epoxidharz mit einer Kelle aufgetragen. Nach 7 Tagen der Durchhärtung wurde ein Zugstempel auf die Oberfläche aufgeklebt. Nach Aushärtung des Klebers wurde die Fläche um den geklebten Stempel freigeätzt, um die tatsächliche Zugfläche einzuhalten. Durch das Anbringen des Zuggerätes wurde eine Zugkraft auf den Stempel ausgeübt, bis es zum Versagen der Verbindungstelle kam. Die dabei benötigte Kraft

wurde mit Hilfe einer Federkraftmessdose aufgenommen. Nach Auswertung der Abrissstellen kann man Aussagen über das Versagen der Verbindungsstelle treffen. Die Haftzugmessung wurde insgesamt mit drei verschiedenen Füllstoffsystemen durchgeführt. Dabei ist an den Abrissstellen deutlich zu erkennen, dass die Verbindung im Beton (Untergrund) nachgegeben hat und nicht die Verbindungsstelle zwischen dem Kratzspachtel und Beton. Es kam somit zum kohäsiven Versagen der Verbindungsstelle wie es in der Abbildung 25 zu erkennen ist.

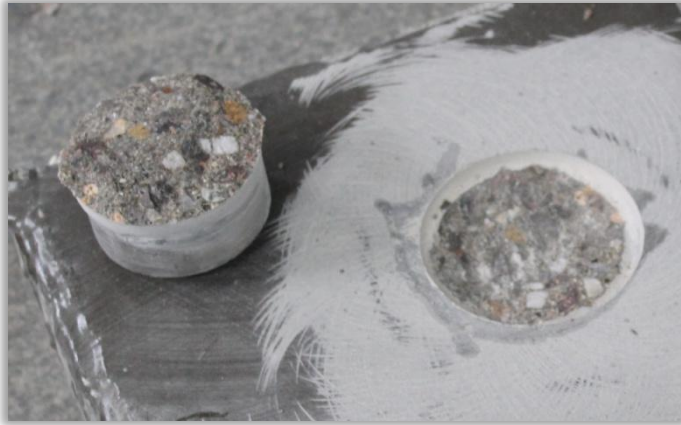


Abbildung 25: links der gezeigte Prüfstempel eines betonstaubgefüllten Epoxidharzkratzspachtels.

Tabelle 6: Haftzugfestigkeit der gefüllten Epoxidharzkratzspachtel.

Art des Füllstoffes	Betonstaub-1	Betonstaub-2	Quarzsand
D63,2 des Füllstoffes in μm	23,67	65,5	180
Art des Epoxidharz	Remmers ST100LV	Remmers ST100LV	Remmers ST100LV
Beladung X des Epoxidharzes in kg/kg	2	2	2
Haftzugfestigkeit in N/mm^2	3,5	3,7	3,7
Art des Versagens	kohäsiv im Beton	kohäsiv im Beton	kohäsiv im Beton

1.9. Ergebnisse Langzeitversuche

Die Langzeitversuche der mit Füllstoff gefüllten Epoxidharze sollten mögliche negative Oberflächeneffekte zwischen dem Epoxidharz und dem Füllstoff aufzeigen. Dazu wurden die Prüfkörper aus ein und demselben Ansatz hergestellt, wie die bereits verwendeten Prüfkörper zur Druck und Biegefestigkeitsmessung im März 2018. Anschließend wurden die Prüfkörper für 6 Monate bei Raumtemperatur ohne UV-Strahlung aufbewahrt. Die relative Luftfeuchtigkeit lag im Mittel bei 40 bis 65 %. Weiterführend wurden die Prüfkörper Analog der Messungen von März 2018 vermessen.

Insgesamt ist bei der Verwendung der Ersatzfüllstoffe in Kombination mit dem Harz Remmers ST100LV eine Druckfestigkeitszunahme von etwa 14-24 % zu beobachten. Bei dem konventionellen Füllstoff Quarzsand liegt die Zunahme bei lediglich 4 %.

Bei der Biegefestigkeit ist eine Zunahme bei den Ersatzfüllstoffen von 18 -31 % zu verzeichnen, wobei das Quarzsandgefüllte Harz ebenfalls eine Biegefestigkeitszunahme von 41 % aufweist.

Die elastischen Eigenschaften liegen bei allen verwendeten Füllstoffen etwa im gleichen Bereich.

Betrachtet man die Endfestigkeiten nach dem Langzeitversuch im Diagramm 1 und 2, schneiden die Ersatzfüllstoffe in ihren mechanischen Eigenschaften am besten ab (Prüfprotokolle siehe Anlage 2).

Diagramm 9: Druckfestigkeit von gefülltem Epoxidharz Remmers ST100LV nach 6 Monaten.

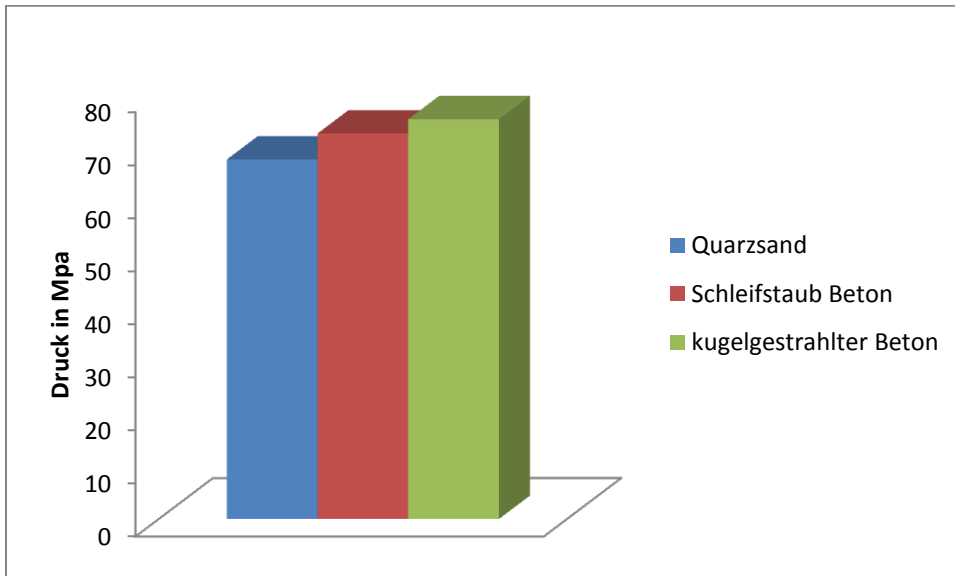
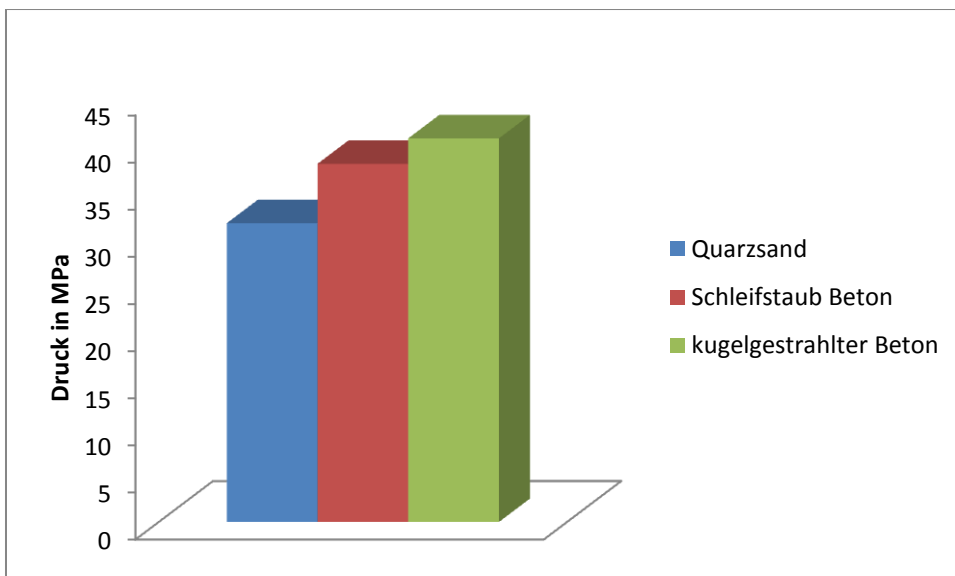


Diagramm 10: Biegefestigkeit von gefülltem Epoxidharz Remmers ST100LV nach 6 Monaten.



Bei der Verwendung der Ersatzfüllstoffe mit Leunaharz ist eine Druckfestigkeitszunahme von etwa 30 % zu beobachten. Bei dem konventionellen Füllstoff Quarzsand liegt die Zunahme bei lediglich 17 %.

Bei der Biegefestigkeit ist eine Zunahme bei den Ersatzfüllstoffen von 32-67 % zu verzeichnen, wobei das Quarzsandgefüllte Harz ebenfalls eine Biegefestigkeitszunahme von 38 % aufweist.

Die elastischen Eigenschaften liegen bei allen verwendeten Füllstoffen etwa im gleichen Bereich.

Betrachtet man die Endfestigkeiten nach dem Langzeitversuch im Diagramm 11 und 12, schneiden die Ersatzfüllstoffe in ihren mechanischen Eigenschaften am besten ab (Prüfprotokolle siehe Anlage 1).

Diagramm 11: Druckfestigkeit von gefülltem Leuna Harz nach 6 Monaten

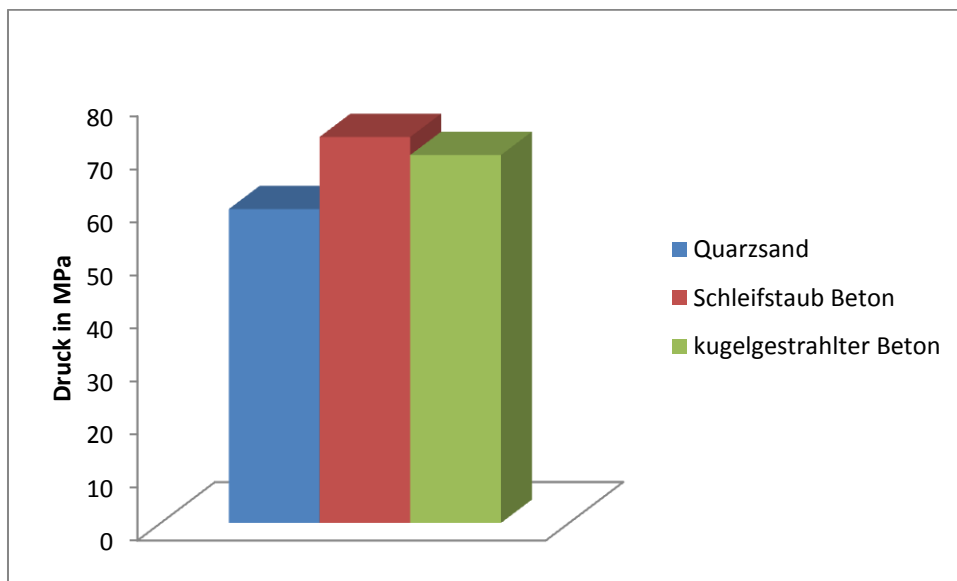
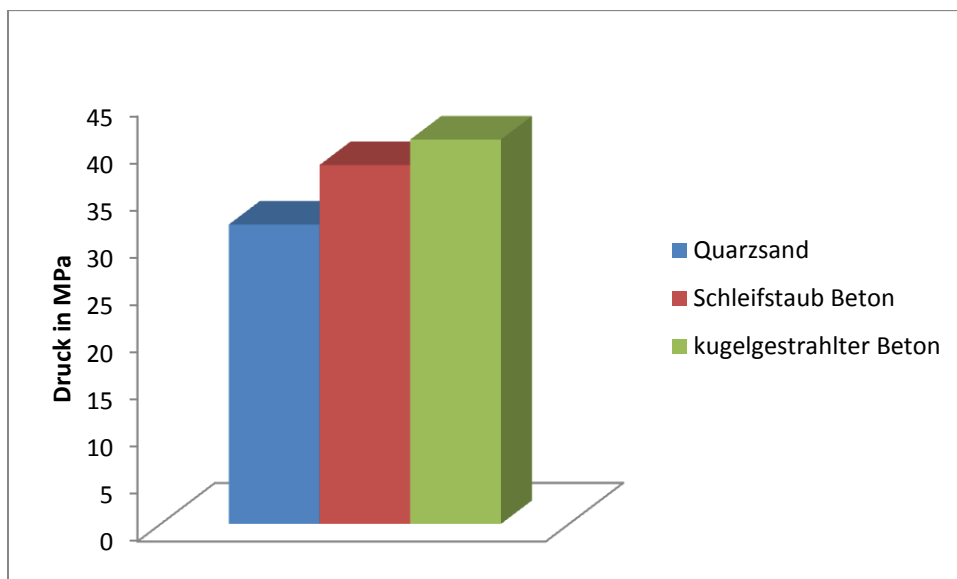


Diagramm 12: Biegefestigkeit von gefülltem Leuna Harz nach 6 Monaten.



1.10. Ergebnisse Außenflächenversuch

Beim Außenflächenversuch mit dem Füllstoff "Kugelgestrahltem Beton" wurde eine Fläche von knapp 2m³ mit einem Verlaufsputz bestehend aus 3 kg Füllstoff und 1,5kg Remmers Harz 100 LV gemacht, da es augenscheinlich noch zu dünnflüssig war wurden noch ca. 250g Stellmittel dazugegeben. Die Bedingungen waren ungünstig, ca. 6°C Außentemperatur und die auszugleichende Fläche etwa 5 Grad geneigt.



Betonfläche angeschliffen



Betonfläche grundiert



Füllstoff im Harz unvermischt



beide Komponenten gemischt ca.1 Minute



direkt nach dem Aufbringen des Spachtels



nach 55 Minuten



nach dem Absanden



Bild: fertige Fläche

Im Ergebnis zeigte sich, dass das Anmischen des Verlaufsspachtels mit Hilfe eines Rührers für die Handbohrmaschine problemlos war. Für den Selbstverlauf des Spachtels waren aufgrund der Gegebenheit die Bedingungen nicht optimal. Es zeigte sich jedoch - wie schon im Versuch - kein Absetzen des Füllstoffes, sodass eine homogene Fläche entstand.

Insgesamt zeigte der Versuch dass unter realen Bedingungen, wie sie auf Baustellen anzutreffen, keine negativen Oberflächeneffekte zu erwarten sind.

d) Öffentlichkeitsarbeit / VÖ / Vorträge

Die Gruneberg GmbH ist Netzwerkpartner im ZIM-Netzwerk „Stadtklima“. Im Rahmen der Kick-off Veranstaltung des Netzwerkes wurde zu Inhalt und Zielstellung des Projektes informiert.

Auf einer Informationsveranstaltung für mittelständische Unternehmen Sachsen-Anhalts unter Beteiligung von AiF, VDI/VDE-IT, DBU und anderen Fördereinrichtungen im November 2017 in Magdeburg hielt Peter Gruneberg zum Thema „Spachtelmasse aus Recyclingstoffen“ einen 20-minütigen Vortrag.

Geplant ist das Vorstellen der Ergebnisse des Projektes durch die Gruneberg GmbH:

- bei IHK und Handwerkskammern Halle und Leipzig, die wichtige Distributoren sind und zu denen bereits sehr gute Kontakte bestehen.
- auf mehreren öffentlichen Messen in Deutschland, darunter die Handwerksmesse in Leipzig (über das Projekt wurde auf Messen bereits informiert)
- durch Artikel in Fach-Zeitschriften (z. B. Deutsche Handwerks Zeitung, Fußboden Technik, Objekt, B+B, ...),
- durch weitere Teilnahmen an Konferenzen und an Networking-Veranstaltungen zu Umweltthemen
- über direkte Vertriebsaktivitäten

- über Online-Dokumentationen auf der Unternehmenswebsite
- *Die Verwertung des Ergebnisses soll allen Interessierten ermöglicht werden.*

e) Fazit / Ausblick

Ziel des Projektes war die Herstellung einer kunststoffvergüteten Spachtelmasse aus Recyclingmaterial, das bei der technologischen Aufbereitung von mineralischen Schleif- und/oder Fräsabfällen bei der Entfernung von Altbeschichtungen anfällt. Der Wiedereinsatz dieser Rückstände u.a. in Spachtelmassen ist für die Sanierung bzw. Neubeschichtung von Böden vorgesehen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Recyclingmaterial im Hinblick auf die Restfeuchtigkeit, problemlos verwendet werden kann. Es hat eine ausreichend kleine Korngröße. Zudem zeigt sich, dass Estrich einen höheren Feinanteil besitzt.

Dennoch zeigt die Analyse, dass eine Siebung zur Verwendung des Materials erforderlich ist. Insbesondere zur Anwendung als Kratzspachtel, da die erforderlichen Schichtdicken nur wenige Millimeter betragen. Dabei gibt es kaum Abweichungen von den regulär verwendeten Füllstoffen.

Die Homogenität der Versuche von Remmers LV100ST mit Altbeton ist subjektiv betrachtet gut, dennoch zeigen sich einige Lufteinschlüsse an der Oberfläche der Versuchsmuster. Unter Verwendung des Entlüfters BYK-A 500 wurde keine wesentliche Verbesserung erzielt.

Die optische Beurteilung der Versuchsmuster mit Remmers Epoxy ESC100 zeigt, dass ein Füllstoffanteil von 2 zu 1 Anteil Harzhärter im Bereich des Anwendbaren liegen. Allerdings zeigt sich auch Lunkerbildung in den Mustern. Der Hersteller gibt an, dass der Reaktionsharzmörtel bis zu einem Mischungsverhältnis von einem Anteil Harz-Härter zu 30 Anteilen Füllstoff verwendet werden kann. Aufgrund des Thixotropie-Verhaltens des Füllstoffes, ist es nicht möglich, den Anteil des Füllstoffes zu erhöhen. Eine weiterführende Untersuchung ist damit ausgeschlossen, da es sehr unwirtschaftlich ist, die Ersparnis von Füllstoff durch eine extreme Steigerung des Anteils der Harz-Härter-Komponenten auszugleichen.

Im Versuch mit Leuna-Harz T19-38/700 zeigt sich, dass ein Harz-Härter zu Füllstoffverhältnis von 1 zu 1,5, verwendbare Muster für die Anwendung als Kratzspachtel ermöglicht. Allerdings mit einem hohen Anteil an Lufteinschlüssen, insbesondere an der Oberfläche der Versuchsmuster. Aufgrund der Lufteinschlüsse wurde der gleiche Versuch mit dem Entlüfter BYK-A500 appliziert. Dies zeigt deutlichen Einfluss und reduziert den Lufteinschluss auf ein Minimum

Die Muster zeigen eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit des ECC Systems. Zudem gibt es keine Absetzerscheinungen von Zementleim an der Oberfläche der Versuchsmuster, insgesamt ist das Erscheinungsbild sehr homogen. Zudem ist die Oberflächenrauigkeit ausreichend gut, um ohne Anschleifen der Flächen eine Deckschicht aufzubringen.

Insgesamt zeigt der verwendete Betonstaub als Füllstoff in Epoxidharzen:

- Bessere mechanische Eigenschaften als die quarzsandgefüllten Epoxidharze,
- höhere selbstverlaufende Eigenschaften als quarzsandgefüllte Epoxidharze,
- ein homogeneres Erscheinungsbild und

- schlechtere Benetzbarkeit beim Mischen der Komponenten.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass sich Betonstaub, wie er bei den genannten Abtragsverfahren entsteht, technisch sehr gut als Füllstoff in Epoxidharzen eignet. Inwieweit sich betonstaubgefüllte Epoxidharze bei der Applikation von noch größeren Flächen verhält, muss weiter beobachtet werden. Zudem müssen noch Langzeitbeobachtungen gemacht werden, um eventuelle Alterungserscheinungen hinsichtlich unbekannter Wechselwirkungen zwischen Epoxidharz und Betonstaub zu erkennen.

Bedauerlicher Weise sind die Möglichkeiten für die Umsetzung des Projektergebnisses auf nicht-technische Art eingeschränkt. Eine nicht unerhebliche Schwierigkeit für den Einsatz der RC-Materialien ergibt sich aus der derzeitigen gesetzlichen Lage. Ein Beispiel dafür sind die "Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen - Technische Regeln - in der Endfassung vom 06.11.2003"

Diese Vorschrift hat unter anderem Gültigkeit für die Verwertung von mineralischen Abfällen, die ungebunden oder gebunden in technischen Bauwerken eingebaut werden.

Zitat: "...Vor einer Untersuchung und Bewertung eines Abfalls ist eine aussagekräftige Beschreibung der Herkunft und des geplanten Verwertungsvorhabens vorzulegen (Deklarationspflicht), z. B. in Anlehnung an Nr. II.2 „Anforderungen an die Unterlagen“ der „Allgemeinen Musterverwaltungsvorschrift des LAI zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen nach § 5 Abs. 3 Nr. 1 BImSchG“..."

Trotzdem das Material immer oberhalb einer versiegelten Fläche eingebaut wird und in keiner Weise mit dem Boden in Berührung kommt, gelten Regeln, die den Einsatz desselben in öffentlichen Gebäuden so sehr erschweren, dass er so gut wie unmöglich wird. Hier besteht ein dringender Bedarf an Nachbesserung der Gesetzeslage. Umsetzbar ist das Projektergebnis damit nur in privatwirtschaftlichen Bereichen.

f) Ökologische Betrachtungen

Zur Herstellung von Quarzsand mit entsprechenden Anforderungen für Epoxidharzsysteme müssen die Sande mehrfach gewaschen und anschließend getrocknet werden. Im Versuch wurde ermittelt, inwieweit Quarzsand mechanisch entfeuchtet werden kann. Dabei wurde Quarzsand mit Wasser vollständig benetzt, so dass eine Suspension entstand. Anschließend erfolgte die Filtration mit einem Metallfilter mit einer Maschenweite von 25µm. Durch Wiegen der Sandmenge vor und nach dem Befeuchten wurde der Feuchtigkeitsgehalt ermittelt. Insgesamt wurde der Versuch dreimal wiederholt, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen.

Der Feuchtigkeitsgehalt liegt im Mittel bei 17,8 %, das entspricht einer Beladung X von 0,216 kg Wasser/kg Quarzsand. Geht man von einem zulässigen Wassergehalt von 4 % aus, dies entspricht einer Beladung von 0,04016 kg Wasser/kg Quarzsand, müssen 0,17584 kg Wasser/kg Quarzsand durch thermisches Trocknen entfernt werden. Das entspricht bei einem jährlichen Quarzsandbedarf von 30.000 t einer Wassermenge von 5275,2 t/a. Um ein Kilogramm Wasser durch thermisches Trocknen zu entfernen werden etwa 3600 kJ/kg benötigt [53]. Daraus ergibt sich ein Energiebedarf von rund 20 TJ, dies entspricht einem Erdgasäquivalent von ca. 530 t. Die beim Verbrennen von Erdgas freigesetzte Menge an

Kohlenstoffdioxid beträgt etwa 1.500 t. Dies entspricht der Fahrleistung eines durchschnittlichen PKWs von 10 Mio. Kilometern.

Hinzu kommen noch der energetische Aufwand für den Transport des Quarzsandes zu den Baustellen und der Abtransport des Betonstaubes zur Halde. Geht man von einer mittleren Fahrstrecke von 50 km für An- und Abfahrtsweg aus, entspricht dies einem Kohlenstoffdioxidausstoß von etwa 200 t Kohlenstoffdioxid im Jahr [54].

Energetisch betrachtet ließen sich durch das Verwenden des Ersatzfüllstoffes jährlich insgesamt etwa 1.700 t Kohlenstoffdioxid einsparen.

4) Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.umweltbundesamt.de/daten/flaeche – boden – land>
- [2] <https://www.vdzonline.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementmerkblaetter/T1.pdf>
- [3] Chemische Technologie der Kunststoffe, Epoxydverbindungen A.M.Paquin, Springer-Verlag Berlin (1958)
- [4] Interview, Dipl.-Ing. Hartmut Gruneberg, Abtragungsverfahren von Beton, 23.11.2017
- [5] Chemietechnik Taschenbuch von Eckhard Ignatowitz Auflage 8, 2008
- [6] Dr. sc. techn. Martin Zogg Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik
- [7] https://tu – dresden.de/ing/maschinenwesen/ifvu/mvt/ressourcen/dateien/downloads/ba_gvt/formeln_sedimentation.pdf?lang = de
- [8] Chemietechnik Taschenbuch von Eckhard Ignatowitz Auflage 8
- [9] Elektrostatik, Hartmut Berndt, 4. Auflage 2017,
- [10] Ingenieurgeologie: Grundlagen und Anwendung, Dieter D. Genske, Springer-Verlag 2005
- [11] Andrews E.H,King,,N.E.:Adhesion of epoxy resin to metals-Part1.Journal of Materials Science 11, 2004-2014 (1976)
- [12] Vollhardt Organische Chemie, Neil E. Schore, K. Peter, Wiley-VCH, 2005
- [13] Baustoffprüfstelle Wismar Prüfbericht – Nr. : 0421/10
- [14] NIST Datenbank
- [15](journal of american ceramic society Ping Yu. R. James Krikpatrick Brent Paul F. McMillan Xiandong Cong Issue 3 Volume 82 March 1999Pages 742-748)
- [16] R. Wendehorst Baustoffkunde. Hannover: Curt R. Vincentz 26.Auflage 2004
- [17] K. Winnacke, R. Dittmey, L. LücherChemische Technik, Prozesse und Produkte Bd. 7
- [18] J. Starke, B. Möser, F. Bellmann: Hydratation von Portlandzement. Lehrbrief des F.A. Finger Institut der Baustoffkunde am Institut Weimar
- [19] <http://docplayer.org/2686443-4-hydratation-des-zements-und-gefuege-des-zementsteins.htm>

- [20] Borchardt-Ott, W.S.(2013), Kristallographie Einführung für Naturwissenschaftler Springer Spectrum
- [21] Monica Adriana Trezza, Facultad de Ingenieria, Universidad del Centro de la Pcia Buenos Aires Argentina ISSN 1980-5373
- [22] Journal of american ceramic society Ping Yu R. James Kirkpatrick Brent Poe Paul F. McMillan Xiandong Cong Volume 82, Issue 3 March 1999 Pages 742-748
- [23]Claus Bischof, Wulff Possart: Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen. Akademie-Verlag, Berlin 1983, S. 17 und S. 28
- [24]Handbuch Klebtechnik von Manfred Rasche, Hanser-Verlag 2012
- [25]Berger, G, D. Braun Kunststofftechnik – Band 10 Duroplaste, Verlag München 1988
- [26] Stoye. D, Beuschel, G. Lackharze
– Chemie, Eigenschaften und Anwendungen. München Hanserverlag1996
- [27]Bartl, Herbert et al.: 1987 Methoden der Organischen Chemie (Houben – Weyl), E 20: Makromolekulare Stoffe
- [28] Dissertation Katharina Maria Adamow 2014.Einfluss von Wasser auf die Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymermatrix, Universität Bremen
- [29] Vorlesungsskript Dr. WendlerHochschule Merseburg.
- [30] Remmers_1151_Epoxy – ST – 100 – LV_Technisches – Merkblatt.
- [31] IR Spektroskopie Helmut Günzler Hans-Ulrich Gremlich, 3.Auflage, 1999 Wiley-VCH
- [32] Dr. Jörn Kanzow Uni Kiel Dissertation 2004
- [33]Gleich, H.: Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Einfluss auf Niederdruck-Plasmatechnologie, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2004)
- [34] Bischof, C. Bauer, A. Possart: Adhäsion- Theoretische und experimentelle Grundlagen Akademie-Verlag Berlin (1983)
- [35] Bischof, C. Bauer, A. Possart, Kapelle, R, Schulze R. D., Zur Adhäsion von Polymere-Metall-Grenzschichten und ihr praktischer Nutzen, Acta Polymerica 40:3, 214-221 (1989)
- [36]Lennard-Jones, J.E.:Cohesion. The Proceeding of the Physical Society 43:5, 461-482 (1931)
- [37] Potente H.: Fügen von Kunststoffen, Grundlagen, Verfahren, Anwendung. Carl-Hanser-Verlag, München 2004.
- [38] Schultz, J., Nardin,M.: Theories and Mechanisms of Adhesion. in: Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications. Marcel Dekker, New York(1999)
- [39] Bischof C.: ND-Plasamtechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymere-Verbunden. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 24, 33-41 (1993).
- [40] Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zur Adhäsion und Haftung und Haftung Glasfaser -verstärkter Thermoplaste, Dissertation, Victoria Dutschk, Technische Universität Dresden 2000

- [41] Sykes, J.M.: Surface Treatments of Steels. In: Surface Analysis and Pretreatment of Plastic and Metals. Applied Science Publishers (1982)
- [42] Mittal, K. L. Pizzi, A.: Adhesion Promotion Techniques : Technological Applications, Marcel Dekkar AG, New York, Basel, (1999)
- [43] Kmeth, R.: Untersuchung der Haftung von Kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen auf oberflächenbehandelten 1.4301-Edelstahl, Masterarbeit, Universität Augsburg (2009)
- [44] Andrews, E. H., King, N. E.: Adhesion of epoxy resin to metals-Part 1. Journal of Polymere Science 11, 2004-2014 (1976)
- [45] Denica Nikolova, Dissertation, Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund, MLU Halle-Wittenberg, (2005)
- [46] M. Tschapek C. Wasowski S. Falasca, Character and change in the hydrophilic properties of quartz sand, Journal of Nutrition and Soil Science Page 295-305, Issue 3, Volume 146 (1983)
- [47] Dr.-Ing. Frank Gerdinand, Verbundoptimierung mineralisch gefüllter Epoxidharzformstoffe mittels Plasmaaktivierung, Cuvillier Verlag Göttingen (2005)
- [48] Brockmann, W., Hennemann, O.D., Kollek, H.:Reaktivität und Morphologie von Metalloberflächen als Basis für ein Modell der Adhäsion. Farben und Lacke 86, 420-425 (1980)
- [49] Takeshi Iwaida; Shinya Nagasaki, Satoru Tanaka, researchgate Januar 1999).
- [50] Interview, Dipl.-Phys. Carsten Schicktanz, Analyse von Druckflächen, 02.03.2018
- [51] Interview, Dipl.-Ing. Hartmut Gruneberg, Aufbringen von Deckschichten, 16.02.2018
- [52] Rüdiger Worthoff, Technische Rheologie, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage Oktober 2013
- [53] Interview, Dipl.-Ing. Frank Ramhold, Trocknung von Schüttgütern, 10.02.2018
- [54] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr-laerm/emissionsdaten#textpart-1>

5) Abbildungen

Abbildung 1: Flüssigkeitstropfen auf einem Festkörper im Gleichgewicht.

Abbildung 2: Zeigt das ausgehärtete Epoxidharz mit einer Füllstoffbeladung von 2 kg/kg, von links nach rechts: Fräsbetonstaub mit D63,2: 23,67 µm, gestrahlter Beton mit D63,2: 65,5 µm und Quarzsand mit D63,2: 180 µm Korndurchmesser.

Abbildung 3: Zeigt das ausgehärtete Harz mit einer Füllstoffbeladung von 1 kg/kg, von links nach rechts: Fräsbetonstaub mit D63,2: 23,67 µm, gestrahlter Beton mit D63,2: 65,5 µm und Quarzsand mit D63,2: 180 µm Korndurchmesser.

Abbildung 4: Quarzsand bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Abbildung 5: gestrahlter Beton nach Entfernung der Feinstpartikel bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Abbildung 6: gestrahlter Beton in seiner Gesamtheit bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop.

Abbildung 7: links Schüttwinkel von gefrästen Beton und rechts von Quarzsand.

Abbildung 8: Reaktion der Oxirangruppe mit Hydroxydionen.

Abbildung 9: Wasser als Trennfilm am Beispiel von Quarzsand, blau: Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Oberfläche des Füllstoffes und dem Wasser.

Abbildung 10: ATR-IR Spektrum von Quarzsand.

Abbildung 11: ATR-IR Spektrum von gefrästem Beton.

Abbildung 12: links Betonstaub mit einem Epoxidharztropfen, rechts Quarzsand mit einem Epoxidharztropfen nach jeweils 30 Sekunden.

Abbildung 13: Zweidimensionale schematische Vorstellung eines idealen Polymernetzwerkes durch Polyadditionsreaktion des Epoxidharzes (orange) und aminischen Härter (violett) im stöchiometrisch ausgeglichenem Verhältnis und bei vollständigem Umsatz [28].

Abbildung 14: Modellvorstellung Schematisch, als zwei dimensionales Polymernetzwerk bei Variation des Amin/Epoxidverhältnis ändert sich der Härtegrad [28].

Abbildung 15: ATR-IR Spektrum eines gefüllten Epoxidharzes nach 17 Stunden Aushärten bei Raumtemperatur.

Abbildung 16: Ausschnitt der Oberfläche eines Quarzsandkristalls in der Reaktion mit einem Epoxidharzmolekül, dabei steht die Reaktion in Konkurrenz mit dem aminischen Härter [47].

Abbildung 17: Möglich Wasserstoffbrückenbindung zwischen den funktionellen Gruppen im Makromolekül und den O-H Gruppen der Füllstoffe.

Abbildung 18: Mögliche kovalente Bindungen mit Eisenbestandteilen im Ersatzfüllstoff der durch das Strahlen mit Stahlkugeln eingetragen werden kann. Dabei ist nach von der ersten Oxidationsstufe des Eisens auszugehen [48].

Abbildung 19: Struktur von Calciumsilikatdihydrat wie es sich in abgeundenem Beton ausbildet [49].

Abbildung 20: Mögliche Nebervalenzbindung zwischen der CSH-Phase und den funktionellen Gruppen im Makromolekül. Die polaren Gruppen können Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Oberfläche der CSH-Phase eingehen.

Abbildung 21: Zeigt die beiden Bruchhälften des gefüllten Epoxidharzes von Remmers mit gefrästem Betonstaub. Das eine Bruchstück wurde zum bessern Vergleich gespiegelt. Die hellen Flächen sind freigelegtes Korn, die dunklen Gebiete sind ausgehärtetes Epoxidharz.

Abbildung 22: Zeigt die beiden Bruchhälften des gefüllten Epoxidharzes von Remmers mit Quarzsand. Das eine Bruchstück wurde zum bessern Vergleich gespiegelt. Die hellen Flächen sind freigelegtes Korn, die dunklen Gebiete sind ausgehärtetes Epoxidharz.

Abbildung 23: links quarzsandgefülltes Epoxidharz, deutlich zu erkennen sind die Unebenheiten, rechts betonstaubgefülltes Epoxidharz, jeweils mit einer Füllstoffbeladung von 2kg/kg.

Abbildung 24: Ausbreitmaß des quarzsandgefüllten Epoxidharzes oben, Ausbreitmaß des mit betonstaubgefüllten Epoxidharzes unten im Vergleich aufeinander gelegt.

Abbildung 25: links der gezogene Prüfstempel eines betonstaubgefüllten Epoxidharzkratzspachtels.

6) Tabellen

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Quarzsand, untersucht mit der RFA [13].

Tabelle 2: Viskosität in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei ca. 20°C.

Tabelle 3: Lufteinschlüsse der Bruchstellen in Prozent der Bruchfläche für das Epoxidharzsystem von Remmers ST100LV.

Tabelle 4: Lufteinschlüsse der Bruchstellen in Prozent der Bruchfläche für das Epoxidharzsystem von Leuna-Harze.

Tabelle 5: Ausbreitmaß des gefüllten Epoxidharzes, das Harz ist jeweils mit einer Beladung von 2kg/kg Füllstoff versetzt.

Tabelle 6: Haftzugfestigkeit der gefüllten Epoxidharzkratzspachtel

7) Anlagen

Anlage 1: Prüfprotokolle Langzeitversuche Leunaharz

Anlage 2: Prüfprotokolle Langzeitversuche Remmers

Anlage 3: Technisches Merkblatt