

FIW München
Name der Forschungsstelle(n)

12883 N / 3

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.04.01 bis 31.05.03

Bewilligungszeitraum

Schlußbericht für den Zeitraum : 01.04.01 bis 31.05.03

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema : Ermittlung von wärmeschutztechnischen Bemessungswerten
von geschlossenzelligen Schaumkunststoffen durch
zeitraffende, thermische Alterungsmethoden

Gräfelfing, 21.11.03

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhalt

1. Forschungsthema	1
2. Wissenschaftliche Problemstellung und Ausgangssituation	1
2.1 Allgemeines	1
2.2 Wärmeschutztechnische Eigenschaften und deren Prüfung	5
2.2.1 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an ebenen Produkte	5
2.2.2 Bestimmung der Geschlossenzelligkeit	7
2.2.3 Bestimmung der Zellgaszusammensetzung	8
2.2.4 Bestimmung der Druckfestigkeit/Druckspannung bei 10 % Stauchung	10
2.2.5 Bestimmung der Dimensionsstabilität von Hartschaum-Proben	11
2.2.6 Bestimmung der Verformung bei definierter Druck- und Temperaturbeanspruchung	12
2.2.7 Bestimmung der Normalentflammbarkeit nach DIN 4102-B2	13
3. Forschungsziel, Lösungsweg und Forschungsergebnisse	13
3.1 Forschungsziel und Lösungsweg	13
3.2 Untersuchte Schaumkunststoffe und Treibmittel	17
3.2.1 Polyurethan (PUR/PIR)-Hartschaum und -Gießschaum	17
3.2.2 Polystyrol-Extruderschaumplatten (XPS)	18
3.2.3 Phenolharzschäum (PF)	19
3.3 Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse	20
3.3.1 Bestimmung der wärmeschutztechnischen Eigenschaften der untersuchten Hartschaum-Kunststoffe	20
3.3.1.1 Wärmeschutztechnische Eigenschaften im Ausgangszustand	20
3.3.1.2 Druckfestigkeit nach Temperaturlagerung	23
3.3.2 Bestimmung der Dimensionsstabilität von Hartschaum-Kunststoffen	24
3.3.3 Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Zellgasen	41
3.3.3.1 Zerreiben von Probekörpern aus (PUR/PIR)-und Phenolharz-Hartschaum mit einem horizontal oszillierenden Schlitten	42
3.3.3.2 Schmelzen von XPS-Probekörpern	77
3.3.3.3 Temperaturabhängigkeit der Diffusionsvorgänge	92
3.3.4 Zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit und Bestimmung der Zellgaszusammensetzung	101
3.3.4.1 Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum	102
3.3.4.2 Wärmeleitfähigkeit von Phenolharz(PF)-Hartschaum	115
3.3.4.3 Wärmeleitfähigkeit vom PS-Extruderschaum	116
3.3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen	116
4. Langzeit-Wärmeleitfähigkeit von geschlossenzelligen Schaumstoffen	121
4.1 PUR-Hartschaum	121
4.2 PF-Hartschaum	121
4.3 XPS-Hartschaum	122
4.4 Simulation durch Berechnung	122
4.5 Zusammenfassung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit	126
5. Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung	128
6. Literatur	130

1. Forschungsthema

Ermittlung von wärmeschutztechnischen Bemessungswerten von geschlossenzelligen Schaumkunststoffen durch zeitraffende thermische Alterung.

2. Wissenschaftliche Problemstellung und Ausgangssituation

2.1 Allgemeines

Seit mehr als 35 Jahren haben geschlossenzellige Hartschaum-Wärmedämmstoffe aus Polystyrol (PS)-Extruderschaum, Polyurethan (PUR)-Hartschaum und Phenolharz (PF)-Hartschaum wegen ihrer niedrigen Wärmeleitfähigkeit durch die Verwendung von FCKW-Treibmitteln eine besondere Stellung erreicht [1, 2].

Nach dem FCKW-Verbot wurden nun seit etwa 1990 verschiedene neue Treibmittel wie HFCKW, Pentan und CO₂ oder auch Gemische aus diesen eingesetzt, die neben den Einflüssen auf die Wärmeleitfähigkeit auch andere Eigenschaftswerte verändern können [3 - 7].

Die Hersteller produzieren dabei auf Grundlage der genormten Eigenschaftswerte wie Rohdichte, Dimensionsstabilität und Formbeständigkeit sowie Druckfestigkeit und Brandverhalten, mussten aber wegen der geänderten Zellgase andere Wärmeleitfähigkeitswerte bei 10°C Mitteltemperatur angeben oder gewährleisten.

Auf diesen Eigenschaftswerten und deren Prüfungen erfolgten auch die europäischen Normungsarbeiten in CEN TC 88 für das Bauwesen, wo der Temperaturbereich von -30°C bis +70°C im wesentlichen abgedeckt wird.

Für diesen Temperaturbereich sollen die Dämmstoffspezifikationen EN 13164, 13165 und 13166 gelten, die im Oktober 2001 veröffentlicht wurden und nach mehrmonatiger Koexistenzphase Ende 2003 in Deutschland endgültig eingeführt werden.

Die Titel dieser drei von insgesamt 10 Normen für Wärmedämmstoffe für Gebäude lauten:

- DIN EN 13164:2001-10: werkmäßig hergestellte Produkte aus Polystyrol-Extruderschaum – XPS
- DIN EN 13165:2001-10: werkmäßig hergestellte Produkte aus Polyurethan-Hartschaum – PUR
- DIN EN 13166:2001-10: werkmäßig hergestellte Produkte aus Phenolharz-Hartschaum –PF.

Diese drei Spezifikationen enthalten im normativen Anhang „Alterungsmethoden“ für die Ermittlung der wärmeschutztechnischen Eigenschaften insbesondere für die Bemessungswerte (auch Rechenwerte genannt) der Wärmeleitfähigkeit [22].

Als Bemessungszeitraum waren ursprünglich 25 Jahre vorgesehen, aber im Laufe der Normungsarbeiten und im Wettstreit der verschiedenen Dämmstoffprodukte um 0,001 W/(m·K)-Abstufungen wurden die Anforderungen auf einen mittleren 25-Jahres-Wert reduziert und enthalten deshalb noch weniger Sicherheitsreserven.

Als Prüftemperatur und Anwendungstemperatur für das Bauwesen gelten dabei maximal 70°C, d.h. höhere Anwendungstemperaturen beim praktischen Einsatz können damit nicht abgedeckt werden.

Für den Wärmeschutz bei haus- und betriebstechnischen Anlagen werden weitere und höhere Anforderungen als im Bauwesen gestellt, nämlich 80, 100 oder 120°C Einsatztemperatur für die einzelnen Schaumkunststoffe [13 - 15].

Gemeinsame Prüfnormen für die wärmeschutztechnischen Eigenschaften sind in Vorbereitung, die die weiteren Dämmstoffspezifikationen in CEN TC 88 WG 10 entsprechend unterstützen und die stoffspezifischen höheren Temperaturen berücksichtigen sollen. Die Titel der drei neuen Spezifikationen für Wärmedämmstoffe für die Haustechnik und für betriebstechnische Anlagen lauten:

- pr EN 14307 werkmäßig hergestellte Produkte aus XPS-Extruderschaum – XPS
- pr EN 14308 werkmäßig hergestellte Produkte aus Polyurethan-Hartschaum – PUR
- pr EN 14313 Werkmäßig hergestellte Produkte aus Phenolharz-Hartschaum – PF.

Weitere Prüfnormen als Ergänzung zu den bereits veröffentlichten Prüfnormen für das Bauwesen werden bereits in TC 88 WG 10 TGTM erarbeitet, die sich auch mit dem Thema der oberen Anwendungsgrenztemperatur beschäftigen:

- pr EN 14706 Bestimmung der oberen Anwendungsgrenztemperatur
- pr EN 14707 Bestimmung der oberen Anwendungsgrenztemperatur von vorgeformten Rohrdämmstoffen.

Kurzzeit-Prüfungen können dabei die Frage der Dauerhaftigkeit und Funktionsfähigkeit nicht abdecken, vielmehr sind Langzeituntersuchungen notwendig bei Dämmstoffen mit veränderlichen Eigenschaften zur Ermittlung von gesicherten Bemessungswerten oder Rechenwerten.

Dies gilt besonders für geschlossenzellige Schaumkunststoffe mit vorhandenen sowie neuen und alternativen Treibmitteln und resultierenden Zellgasen.

Für die zeitraffende Alterung wird dabei vorzugsweise die thermische Alterung nach ISO 2440 „Weich- und Hartschaumstoffe – Schnellalterungsprüfung“ angewendet, die die Verfahren der trockenen Wärmealterung und/oder der Feuchtigkeitssalterung bei stoffspezifisch festgelegten Temperaturen beinhaltet.

Allerdings wurden diese Prüfungen bisher nur als „Materialprüfung“ im Kurzzeitversuch definiert und nicht als Langzeitprüfung im Sinne der Dauerhaftigkeit.

Die Modifizierung dieser ISO-Schnellalterungsprüfung oder der DIN EN 1604 „Bestimmung der Dimensionsstabilität bei definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen“ (z.B. 70 °C/90 % rel. Luftfeuchte) bieten sich für Untersuchungen an.

Kurz nach Veröffentlichung der europäischen Dämmstoffnormen für den Baubereich EN 13164 – EN 13166 im Jahr 2001 zeichnete sich ab, dass die im Anhang C genannten HFCKW-Treibmittel 22, 141b und 142b bis Ende 2003 in Europa verboten werden [25]. Deshalb war es dringend notwendig, die dafür entwickelten Ersatzstoffe HFKW 365 mfc, HFKW 245 fa und HFKW 134a in die Untersuchungen mit einzubeziehen und zu versuchen, für den Anhang C der genannten Normen sogenannte feste Zuschläge und Sicherheitszuschläge aus den durchgeführten Untersuchungen abzuleiten.

Diese neuen Treibmittel aus der HFKW-Reihe sind für einige Anwendungen sehr wichtig, bei denen es auf kleine Dämmschichtdicken und niedrige Wärmeleitfähigkeitswerte ankommt.

Einige PUR-Hartschaum-Anlagen kleiner und mittlerer Unternehmen können nur wirtschaftlich weiter betrieben werden, wenn nicht brennbare und nicht toxische HFKW-Alternativen zur Verfügung stehen und nach Freigabe durch die Bauaufsichtsbehörden verwendet werden können.

Bis vor dem FCKW-Ausstieg enthielten die PUR-Hartschaumstoffe nach der Herstellung im Zellgas 50 – 70 Vol.-% langfristig in den Zellen verbleibendes Treibmittel FCKW 11 und 30 – 40 Vol.-% CO₂ bei geringen Luftanteilen. Heutige PUR-Hartschaumstoffe enthalten 15 – 40 Vol.-% Treibmittel, ca. 55 – 85 Vol.-% CO₂, sowie geringe Luftanteile [13, 26].

Daraus ist schon zu ersehen, wie stark sich seit dem FCKW-Ausstieg die Zellgaszusammensetzung nach der Herstellung durch die Änderung der Treibmittel geändert hat. Diese Änderung der Zellgaszusammensetzung des Zellgasdrucks haben durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten wesentliche Auswirkungen auf die folgenden beiden Eigenschaften:

- Langzeit-Wärmeleitfähigkeit: da CO₂ mit $\lambda_{\text{gas}} = 0,016 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ relativ schnell ausdiffundiert und N₂ und O₂ mit λ_{gas} ca. $0,024 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ langsamer eindiffundiert, während die Treibmittel HFKW 134a, 245 fa, 365 mfc und Pentan im Vergleich dazu nur sehr langsam ausdiffundieren, sowie
- Dimensionsstabilität: da sich durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Zellgase Druckminima in Abhängigkeit von der Zeit und der Dicke oft erst nach einigen Monaten oder Jahren einstellen.

Die physikalischen Grundlagen der Diffusion in festen Kunststoffen sind seit langem bekannt [8, 9, 10] und wurden von Norton [11], Kokko [12]. und Walter [13] auf Schaumkunststoffe übertragen. Zu den Treibmitteln, die sich in der Feststoffmatrix lösen und die nach dem teilweisen Ausdiffundieren der Treibmittel in den Schaumstoffzellen wieder freigesetzt werden, wurden bisher nur unzureichende und stark unterschiedliche Aussagen gemacht [14, 15, 16, 17].

In der Vergangenheit beschäftigten sich die meisten Autoren und Forscher nur mit der zeitlichen Änderung der Wärmeleitfähigkeit [12, 13, 15, 16] nicht aber mit der Dimensionsstabilität der Platten über längere Zeiträume.

Seit der Umstellung auf FCKW-freie Treibmittel wird die Frage nach der „richtigen“ Schnellalterungsmethode zur Bestimmung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit für Schaumkunststoffe ohne metallische gasdiffusionsdichte Deckschichten mit geänderten Zellgasen diskutiert. In Deutschland wurde die Langzeit-Wärmeleitfähigkeit, die die Wärmeleitfähigkeit nach 25 – 30 Jahren Einsatz darstellen soll, bisher mit der sogenannten Slicing- oder Nordtestmethode an mit alternativen Treibmitteln hergestellten Hartschaumstoffen bestimmt [22].

Bei dieser Methode werden Schaumkunststoffe in Ausgangsdicke in 10 mm dicke Scheiben geschnitten und bei 23 °C gelagert. Durch die Verringerung des Diffusionswegs wird so eine sehr starke Beschleunigung der Gasaustauschvorgänge erreicht, für die Isberg [15] nachwies, dass 90 Tage Lagerung der Scheiben der 25 Jahre Lagerung bei 23 °C einer 100 mm dicken Platte entspricht. Die Methode wurde für XPS-Hartschaum auch in der neuen CEN-Norm EN 13164 für werksgefertigte Dämmplatten übernommen.

Für Polyurethan-Hartschaum-Dämmstoffe wurde diese Methode von den Herstellern immer skeptisch betrachtet, da die "Slicing-Methode" den Einfluss von verdichteten Randzonen, Schäumhäuten und mehr oder weniger gasdiffusionsdichten Deckschichten nicht berücksichtigt. In der CEN-Norm EN 13165 wird deshalb eine 25-wöchige Lagerung bei 70 °C für Platten in der ganzen Dicke mit Deckschichten beschrieben, ohne dass eine zeitliche Relation über die Gasaustauschvorgänge bei 70 °C zur natürlichen Lagerung bei Raumtemperatur bisher nachgewiesen werden konnte.

Erste Ergebnisse der Änderung der Wärmeleitfähigkeit bei 70 °C-Lagerung wurden vom FIW München 1991 [6] veröffentlicht. Weiterhin wurden Ergebnisse in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern durchgeführt [18, 19, 20, 21], die leider nur teilweise Informationen über die relevanten Eigenschaftswerte enthalten. Die zugrundegelegten Diffusionskoeffizienten streuen stark und ermöglichen bisher keine gesicherten Angaben zum zeitraffenden Effekt der 70 °C-Temperierung gegenüber der Raumtemperatur-Lagerung.

Noch viel weniger Informationen existieren für den Temperaturbereich der betriebs- und haustechnischen Anlagen von bis zu 100 °C; z. B. ob der Beschleunigungsfaktor linear verläuft und ob mit starken Dimensionsänderungen der Schaumstoffe bei diesen Temperaturen zu rechnen ist.

Diese Ausgangssituation und der beschriebene technische Stand sind für alle Beteiligten wie Hersteller, Planer, Anwender und Verbraucher unbefriedigend, weshalb als Projekt der Gemeinschaftsforschung die Untersuchungen der relevanten Eigenschaftswerte an XPS- und PUR- und PF-Hartschaum unterschiedlicher Zellgaszusammensetzungen dringend durchgeführt werden mussten.

2.2 Wärmeschutztechnische Eigenschaften und deren Prüfung

Für die Verwendung im Bauwesen und im Industriebau müssen Wärmedämmstoffe wesentliche Eigenschaften erfüllen, die anwendungsbezogen und stoffspezifisch in Normen, Arbeitsblättern, Richtlinien aber auch in allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen des DIBt Berlin zusammengefasst sind. Für die Funktionstüchtigkeit und Nutzungssicherheit sind auch die Dauerhaftigkeit und die Lebensdauer entsprechend zu berücksichtigen.

Bei den Schaumstoffarten PS-Extruderschaum und PUR-Hartschaum mit den „neuen“ alternativen Treibmitteln sind Voraussetzung für niedrigere Bemessungswerte der Wärmeleitfähigkeit, gegenüber Schaumkunststoffen mit Luft als Zellgas, Mindestwerte der Rohdichte der Geschlossenzelligkeit der Zellstruktur in Verbindung mit ausreichender Festigkeit im Druckversuch. Meist ist das die Grundlage für die Dimensionsstabilität. Hinsichtlich des Brandverhaltens der Bauprodukte gilt in Deutschland, dass die Baustoffklasse DIN 4102-B2 normalentflammbar mindestens erfüllt werden.

Nachfolgend sind die wesentlichen wärmeschutztechnischen Eigenschaften und die dafür anerkannten und eingeführten Prüfmethoden oder Regelwerken beschrieben:

2.2.1 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an ebenen Produkten

Die Wärmeleitfähigkeit von ebenen Dämmstoffen für das Bauwesen wird nach DIN 52612, bzw. EN 12667 mit dem Plattengerät nach Poensgen bestimmt.

Üblich ist dabei zur Erfassung einer ausreichenden Probengröße eine Messfläche von 500 mm x 500 mm und die Messung im trockenen Zustand.

Für den Temperaturbereich von 0 bis 30 °C werden 3 Messpunkte bei verschiedenen Mitteltemperaturen mit einer Temperaturdifferenz am Probekörper von > 10 K eingestellt.

Die Wärmeleitfähigkeit in W/(m·K) wird durch Ermittlung der Maße der Probekörper, des Wärmestroms und der Temperaturdifferenz im stationären Zustand bestimmt, wobei der Messwert bei 10 °C als Bezugswert üblich ist und nach statistischer Auswertung als Nennwert der Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird.

Der stoffspezifische Feuchteinfluss auf die Wärmeleitfähigkeit ist durch Messungen nach DIN 52612, DIN 52616/EN 12667 zu ermitteln und kann in der

Praxis dann durch Zuschlagswerte Z entsprechend der Ausgleichsfeuchte berücksichtigt werden. Auf dieser Grundlage werden dann die Bemessungswerte der Wärmeleitfähigkeit nach DIN 4108-4 praxisbezogen festgelegt.

Für Reihenuntersuchungen im Rahmen von Forschungsarbeiten wird meist das Wärmestrom-Messplattenverfahren nach DIN 52616/EN 12667 verwendet, wobei die im FIW München im Eigenbau erstellten Messgeräte mit einer Messunsicherheit $< 3\%$ auskommen und damit nahezu die Genauigkeit der Zweiplattengeräte nach DIN 52612/EN 12667 mit $\leq 2\%$ erreichen.

Das Einplattenverfahren ermöglicht eine schnellere Durchführung der Messungen an nur einem Probekörper, wobei dank der zwei Wärmestrommesser auf der Kalt- und Warmseite der stationäre Zustand des Wärmetransports schneller erreicht werden kann. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die im Eigenbau erstellten FIW-Messgeräte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.



Abb. 1: Zweiplattengerät nach DIN 52612

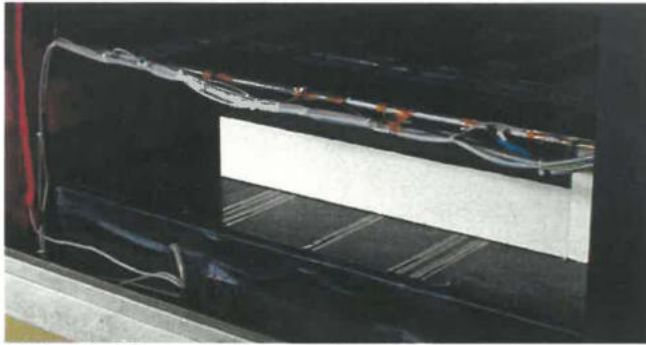


Abb. 2: Eingebaute Probe im Zweiplattengerät

2.2.2 Bestimmung der Geschlossenzelligkeit

Als stoffkennzeichnende Größe von Hartschaum-Dämmstoffen für den Zellgasaustausch, aber auch des Feuchteverhaltens wird üblicherweise der Volumenanteil offener und geschlossener Zellen nach DIN/ISO 4590 Methode 2 (Volumenausdehnung) bestimmt.

Die notwendigen Abmessungen der Hartschaum-Probekörper betragen 100 mm x 30 mm x 30 mm, wobei zusätzlich die Korrektur für den scheinbaren Anteil offener Zellen im Oberflächenbereich bestimmt worden ist. Abb. 3 zeigt die im Einbau erstellte Prüfapparatur nach DIN/ISO 4590 nach dem Verfahren 2 Abschnitt 9, wobei die „Geschlossenzelligkeit“ bei harten Schaumstoffen über 90 % liegen muss und mit einer Genauigkeit von 1 % ermittelt werden kann.



Abb. 3: Bestimmung der Geschlossenzelligkeit mit der Volumenausdehnungsmethode nach DIN/ISO 4590

Für Vergleichsmessungen und orientierende Prüfungen steht ferner im FIW ein vollautomatisches Gas-Pycnometer zur Verfügung, in dem Probekörper mit den Maßen 60 mm x 30 mm x 30 mm untersucht werden können: Abb. 4.



Abb. 4: Gas-Pycnometer zur Bestimmung der Geschlossenzelligkeit

2.2.3 Bestimmung der Zellgaszusammensetzung von geschlossenzelligen Hartschaum-Dämmstoffen

Schaumkunststoffe aus PUR-Hartschaum, Phenolharzschäum und PS-Extruderschäum wurden früher mit FCKW- und HFCKW-Treibmitteln hergestellt und waren wärme- und brandschutztechnisch über lange Zeiträume optimiert worden. Der Grund war die lange Verweildauer der hochmolekularen Zellgase in der überwiegend geschlossenzelligen Schaumstruktur, besonders bei der Verwendung gasdiffusionsdichter Deckschichten und damit auch die niedrigere Wärmeleitfähigkeit.

Mit der Verwendung der neuesten Generation alternativer Treibmittel wie z. B. HFKW 134a, 245 fa, 365 mfc/227 ea, Pentan und CO₂ muss die Zellgaszusammensetzung nach der Schaumherstellung sowie nach der Änderung der Zellgaszusammensetzung durch Gasaustauschvorgänge mit der Umgebungsluft neu beurteilt werden.

Dazu ist es notwendig, an den mit unterschiedlichen Treibmitteln hergestellten Proben die Zellgaszusammensetzung gaschromatographisch zu untersuchen. Abb. 5 zeigt den Prüfraum im FIW München mit den Gaschromatographen Typ „Auto System XL“ der Firma Perkin-Elmer sowie Typ Hewlett Packard „5890“. Mit einer gasdichten Spritze werden Gasproben (ca. 5 µl) unter Heliumspülung aus dem Hartschaum-Dämmstoff entnommen: Abb. 6.



Abb. 5: Messplätze zur Bestimmung der Zellgaszusammensetzung



Abb. 6: Entnahme der Zellgasproben

Mit einem Gaschromatographen wird die Zellgaszusammensetzung der entnommenen Gasproben durch Retentionszeitenvergleich, Peakflächenauswer-

tung und Wichtung der einzelnen Gase ermittelt und in Vol.-% angegeben. Abb. 7 zeigt das Einbringen der Gasprobe zur Bestimmung der Gaszusammensetzung.



Abb. 7: Einbringen der Zellgasprobe in den Gaschromatographen

2.2.4 Bestimmung der Druckfestigkeit / Druckspannung bei 10 % Stauchung

Als kennzeichnende Größe für die Belastbarkeit der Hartschaum-Platten wird der Druckversuch nach DIN EN 826 senkrecht zur Platten/Element-Oberfläche durchgeführt.

Die Prüfungen werden an quadratischen Probekörpern von 50, 100 oder 150 mm Kantenlänge durchgeführt, wobei die Deckschichten nicht entfernt werden: Abb. 8. Je nach Verlauf der Kraft-Stauchungs-Charakteristik wird die Druckspannung bei 10 % Stauchung oder die Druckfestigkeit bei Bruch ermittelt; zusätzlich wird auch die Rohdichte ohne Deckschichten bestimmt.



Abb. 8: Prüfung der Druckfestigkeit/Druckspannung

2.2.5 Bestimmung der Dimensionsstabilität von Hartschaum-Proben

Für die Bestimmung der Dimensionsstabilität von Wärmedämmstoffen bei definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen wird seit Januar 1997 die Prüfnorm DIN EN 1604 benützt.

Diese Prüfnorm beinhaltet eine Reihe von Prüfbedingungen, aus denen die entsprechenden Parameter ausgewählt wurden. Im Forschungsvorhaben wurde die Dimensionsstabilität bei 23 °C, 70 °C, 80 °C und bei temperaturbeständigen Dämmstoffen bei 100 °C nach DIN EN 1604 bestimmt.

Aus versuchstechnischen Gründen wurden möglichst große quadratische Probekörper von 500 mm Kantenlänge aus den Dämmplatten entnommen und sorgfältig zugesägt. Für die Untersuchungen wurden die Probekörper gekennzeichnet und mit Messmarken versehen und die Ausgangsmaße als Bezugsgröße bestimmt.

Nach der Lagerung bei verschiedenen Prüfbedingungen über 1, 3, 6 und 12 Monate werden die Dimensionsänderungen der quadratischen Probekörper in Lieferdicke in den 3 Achsrichtungen bestimmt und aufgezeichnet.

Wichtig ist dabei, dass die Toleranzen der Prüftemperaturen eingehalten werden, was durch Lagerung in Klimäräumen bei 23 °C/50 % relativer Luftfeuchte oder in Klimaschränken bei 70 °C, 80 °C und 100 °C erreicht wird.

2.2.6 Bestimmung der Verformung bei definierter Druck- und Temperaturbeanspruchung

In einigen Anwendungsgebieten werden Wärmedämmstoffe nicht nur höheren Temperaturen ausgesetzt, sondern dauerhaft hinsichtlich Druck beansprucht. Beispiele sind die Aufsparren-Wärmedämmung, das Flachdach mit Fußgängerverkehr oder Parkdecks sowie belastete Böden in Lagerhallen, Kühlhäusern usw.

Um die Eignung der Wärmedämmstoffe hinsichtlich Druck- und Temperaturbeanspruchung zu prüfen, werden die Wärmedämmstoffe folgenden Prüfbedingungen ausgesetzt:

Prüfbedingungen	Druckbeanspruchung kPa	Prüfstufe A		Prüfstufe B	
		Temperatur °C	Zeit h	Temperatur °C	Zeit h
1	20	(23 ± 5)	(48 ± 1)	(80 ± 1)	(48 ± 1)
2	40	(23 ± 5)	(48 ± 1)	(70 ± 1)	(168 ± 5)

Die Verformung darf in Dickenrichtung nicht mehr als 5 % betragen.

Abbildung 9 zeigt eine Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Verformung bei definierter Druck- und Temperaturbeanspruchung.



Abb. 9: Bestimmung der Verformung bei definierter Druck- und Temperaturbeanspruchung

2.2.7. Bestimmung der Normalentflammbarkeit nach DIN 4102-B2

Neben den thermischen und mechanischen Eigenschaften müssen Wärmedämmstoffe bestimmte brandschutztechnische Eigenschaften aufweisen. In Deutschland müssen Wärmedämmstoffe bei Transport, Lagerung und Einbau mindestens der Baustoffklasse B2 nach DIN 4102 entsprechen.

Für bestimmte Bauwerke fordern die Landesbauordnungen auch andere Baustoffklassen.

Das Ziel beim Forschungsvorhaben war, die Mindestanforderung für die Wärmedämmstoffe und damit deren grundsätzliche Einsetzbarkeit nach zu weisen.

Abbildung 10 zeigt die Überprüfung der Baustoffklasse B2.



Abb. 10: Prüfung der Baustoffklasse B2 mit dem Kleimbrennertest

3. Forschungsziel, Lösungsweg und Forschungsergebnisse

3. 1 Forschungsziel und Lösungsweg

Für mit alternativen Treibmitteln hergestellte Hartschaum-Produkte hoher Geschlossenzelligkeit, deren Zellgase eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als Luft aufweisen, musste die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit infolge Zellaustausch untersucht werden.

Für die Festsetzung der Bemessungswerte der Wärmeleitfähigkeit von früher mit FCKW extrudiertem Polystyrol-Hartschaum (XPS), Polyurethan-Hartschaum (PIR/PUR) und Phenolharzschaum (PF) für die Einsatzdauer von 25 oder 50 Jahren liegen Zuschlagswerte und Rechenverfahren vor. Mit zunehmender Kenntnis über das Schädigungspotential, ausgedrückt als ODP (s. Abb. 11), dieser Gase, wurden ständig umweltverträglichere Treibmittel entwickelt, die sich jedoch in ihrer Verarbeitbarkeit, Wärmeleitfähigkeit (s. Abb. 12) und ihrem Diffusionsverhalten teilweise erheblich unterschieden.

Treibmittel	ODP ¹⁾	GWP²⁾	Smogpotential³⁾
FCKW 11	1	1	< 0,1
FCKW 12	0,92 bis 1,0	2,8 bis 3,4	< 0,1
HFA 22	0,04 bis 0,057	0,34 bis 0,37	0,6
HFA 123	0,013 bis 0,019	0,017 bis 0,02	5
HFA 134a	0	0,25 bis 0,29	0,6
HFA 141b	0,066 bis 0,092	0,087 bis 0,097	1
HFA 142b	0,053 bis 0,059	0,34 bis 0,39	0,5
HFA 152a	0	0,026 bis 0,033	5
Pentan	-	-	500
Luft	-	0	-
CO ₂	-	ca. 0,00025	-

¹⁾ Ozone Depletion Potential (ODP)

²⁾ Global Warming Potential, FCKW 11 = 1 (AFEAS-Report, September 1989)

³⁾ Methan = 1 (Du Pont, September 1989)

Abb. 11: Tabellarische Auflistung der alternativen Treibmittel und deren Einstufung hinsichtlich Ozon-Abbau-Potential und Treibhauspotential

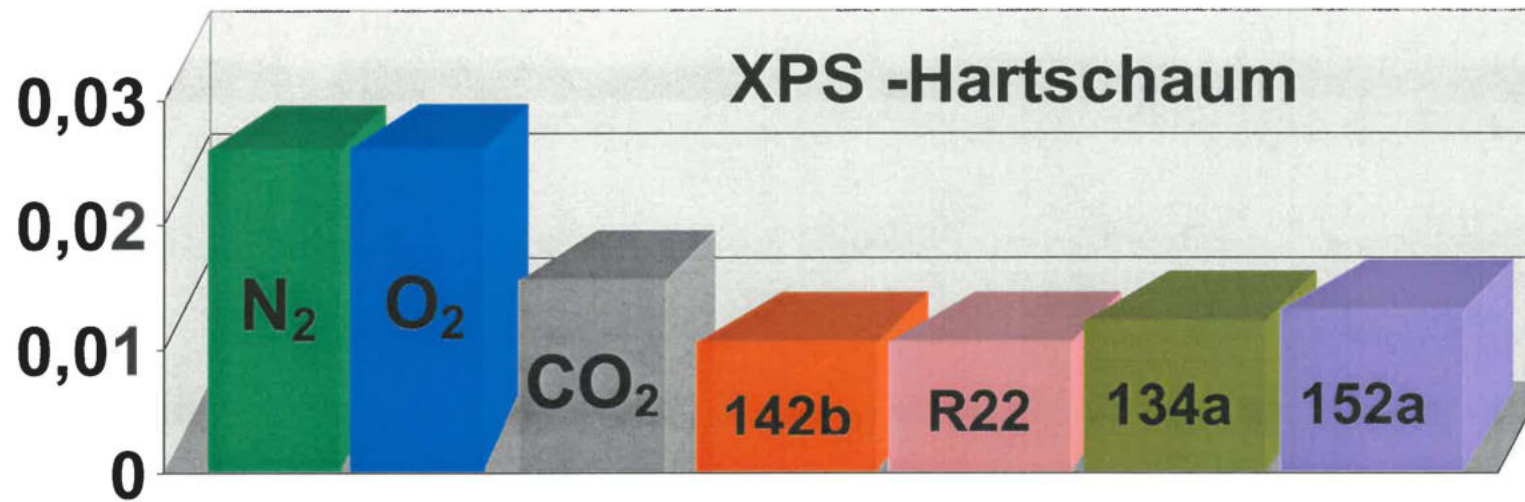
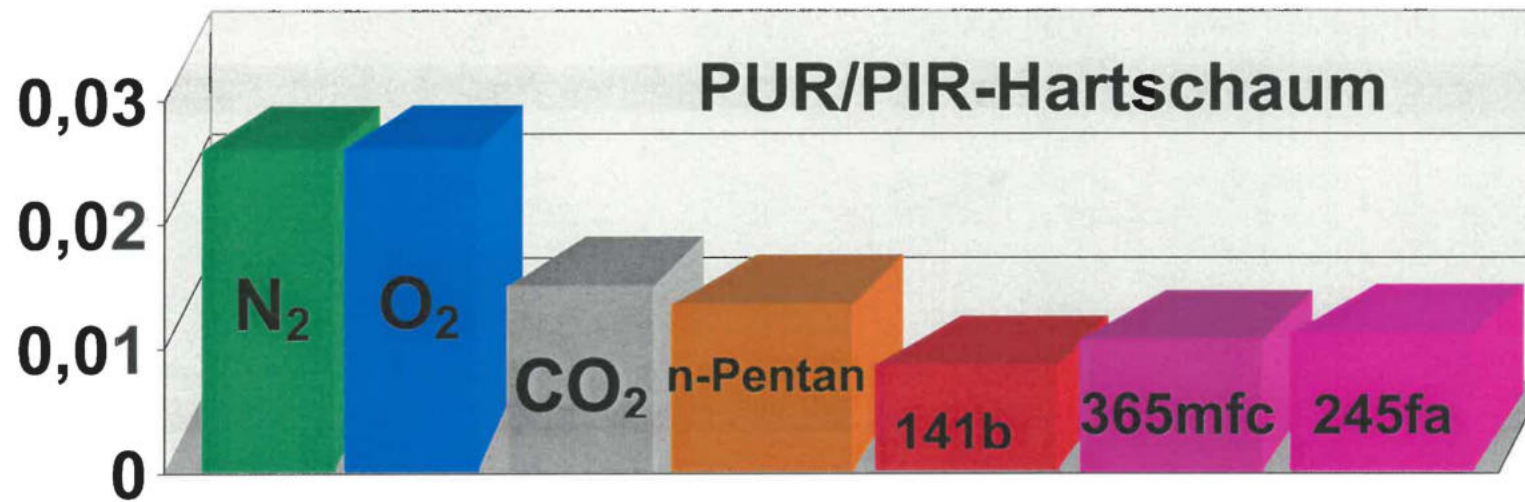


Abbildung 12: Wärmeleitfähigkeit von Zellgasen in PUR/PIR- und XPS-Hartschaum in W/(m*K)

Ziel des Forschungsvorhabens ist die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen, die durch die Änderung von Zellgasdruck und Zellgaszusammensetzung der spezifischen geschlossenzelligen Schaumkunststoffe erfolgt und damit Grundlagen für die Ermittlung von Bemessungswerten für 25 oder 50 Jahre Einsatzzeit zu ermitteln.

Ferner ist zu untersuchen, ob beim Einsatz neuer alternativer Treibmittel die Dimensionsstabilität der geschlossenzelligen Hartschaum-Produkte über längere Zeiträume bis zum Druckausgleich und Gasaustausch gegeben ist und ob bei größeren Dicken eventuell längere Prüfzeiten als 6 Wochen oder zeitraffende thermische Alterungen zusätzlich erforderlich sind.

Folgende Untersuchungen sind für die PS-Extruderschäume, PUR- und PF-Hartschäume unterschiedlicher Zellgaszusammensetzungen im Forschungsvorhaben durchgeführt worden:

- Bestimmung der Dimensionsstabilität bei unterschiedlichen Prüftemperaturen bis zu einer Prüfdauer von einem Jahr.
- Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach EN 12667 und deren zeitliche Änderung bei 23 °C, 70 °C, 80 °C und teilweise 100 °C Lagerung über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr.
- Bestimmung der Zellgaszusammensetzung und deren zeitliche Änderung an den Wärmeleitfähigkeits-Probekörpern über den Untersuchungszeitraum von einem Jahr.
- Bestimmung der Partialdrücke aller beteiligten Zellgase im „produktionsfrischen“ Zustand und deren Verläufe über ein Jahr an 20 mm dicken Proben.
- Bestimmung der einzelnen effektiven Diffusionskoeffizienten aller Zellgase bei den Lagertemperaturen von 23 °C, 70 °C, 80 °C und eventuell 100 °C an den verschiedenen Schaumkunststoff-Platten nach spezifischen Prüfmethoden.
- Untersuchung eines mathematischen Zusammenhangs zwischen effektivem Diffusionskoeffizienten und Lagertemperatur.
- Bestimmung von praxisgerechten Bemessungswerten der Wärmeleitfähigkeit auf der Grundlage der stoffspezifischen Ausgangswerte und der verschiedenen effektiven Diffusionskoeffizienten.
- Bestimmung aller relevanten anwendungsbezogenen Eigenschaftswerte wie Druckspannung bei 10 % Stauchung oder Druckfestigkeit, Rohdichte, Geschlossenzelligkeit sowie das Brandverhalten. XPS-Hartschäume erfüllen im allgemeinen die Anforderungen der Baustoffklasse DIN 4102-B1 schwerentflammbar und PUR-Hartschäume die Anforderungen der Baustoffklasse DIN 4102-B2.

- Untersuchung der Veränderung der Druckfestigkeit bzw. der Druckspannung bei 10 % Stauchung durch die einjährige Lagerung der Schaumkunststoffe bei hohen Temperaturen.

3.2 Untersuchte Schaumkunststoffe und Treibmittel

Entsprechend der Antragstellung zum Forschungsvorhaben wurden folgende Schaumkunststoffe mit neuen Treibmitteln untersucht:

- Polyurethan-(PUR/PIR) Hartschaumplatten
- Polyurethan-(PUR) Gießschaum
- extrudierte Polystyrol-Hartschaumplatten (XPS)
- Phenolharz-Hartschaumplatten (PF)

Alle geprüften Dämmstoffe sollten die Anforderungen der neuen europäischen Produktnormen für Wärmedämmstoffe bezüglich ihrer wärmetechnischen und mechanischen Eigenschaften erfüllen.

Es wurde versucht, von verschiedenen Herstellern von Schaumkunststoffen Proben zu erhalten, die mit neuen, teilweise noch kaum erforschten, Treibmitteln, ohne diffusionsdichte Deckschichten, im üblichen Rohdichtebereich und in Nenndicken um ca. 100 mm gefertigt wurden.

Da die Bestimmung der Diffusionseigenschaften der Zellgase nur im produktionsfrischen Ausgangszustand erfolgen konnte, war es unerlässlich, dass alle Hartschaumstoffe unmittelbar nach ihrer Produktion dem Forschungsinstitut für Wärmeschutz e.V. München überstellt wurden und dort die Diffusionsmessungen sofort gestartet wurden.

Dies erforderte eine umfangreiche Abstimmung zwischen den Herstellern und den verschiedenen Labors des Forschungsinstituts. Vor allem bei Versuchsproduktionen mit noch kaum erforschten Treibmitteln (HFKW 365 mfc, 245 fa, 134 a) mussten bei den Proben teilweise Kompromisse bezüglich der Dicke und der Deckschicht eingegangen werden (Schaum Nr. 2, 3, 9).

3.2.1 Polyurethan-(PUR/PIR) Hartschaum und Polyurethan-(PUR) Gießschaum

Ein besonderes Augenmerk galt hier den noch kaum kommerziell verwendeten Treibmitteln HFKW 365 mfc (in Verbindung mit HFKW 227 ea) und HFKW 245 fa. In beiden Fällen konnte mit einem Hersteller die Lieferung von produktionsfrischen Bandschaum-Proben vereinbart werden, jedoch mit diffusionsdichten Deckschichten und in geringer Dicke (Nr. 2 und Nr. 3).

Beim bereits weitgehend eingeführten Treibmittel Pentan als Ersatz für FCKW- und HFCKW wurden zwei Blockschäume und ein Bandschaum mit diffusionsoffenen Deckschichten (Nr. 4) untersucht. Die beiden Blockschäume mit üblicher, niedriger Rohdichte (Nr. 1) und sehr hoher Rohdichte (Nr. 7) sollen Rück-

schlüsse auf den Einfluss der Rohdichte auf die Alterung ermöglichen. Als Vertreter von Polyurethan-Ortschaum wurde ein Gießschaum gewählt, der ausschließlich mit CO₂ als Treibmittel hergestellt wurde (Nr. 10).

Einen Überblick über die untersuchten PUR/PIR-Hartschäume liefert Tabelle 1:

Proben Nr.	Produktionsverfahren	Deck-schichten	Treibmittel	Nenndicke mm	Rohdichte kg/m ³
1	Blockschaum	keine	Pentan	100	32,3
2	Bandschaum	diffusionsdicht	FKW 365 mfc FKW 227 ea	60	29,6
3	Bandschaum	diffusionsdicht	FKW 245 fa	50	32,2
4	Bandschaum	diffusionsoffen	Pentan	140	31,2
7	Blockschaum	keine	Pentan	100	74,7
10	Gießschaum	keine	CO ₂	100	52,3

3.2.2 Polystyrol-Extruderschaumplatten (XPS)

Bei der Produktion von XPS-Hartschaum wurde ursprünglich das FCKW 12 verwendet, das später durch das HFCKW 142 b bzw. ein Gemisch aus HFCKW 142 b und R 22 ersetzt wurde. Um auf die Verwendung von HFCKW verzichten zu können, beschritten die Hersteller verschiedenen Wege.

Die produktionstechnisch einfachste Möglichkeit bestand in der Substitution von HFCKW 142 b durch HFKW 152 a. Erste Erfahrungen lassen jedoch auf einen schnelleren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit durch eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit von HFKW 152 a schließen. Durch die Berücksichtigung des XPS-Schaums Nr. 6 im Arbeitsplan des Forschungsvorhabens sollte dies bestätigt werden.

Weit bessere Diffusionseigenschaften und damit eine beständig niedrige Wärmeleitfähigkeit vermutet man bei XPS-Schaum, der mit dem HFCKW-Ersatztreibmittel HFKW 134 a hergestellt wurde. Dies erfordert jedoch eine aufwendige technologische Adaptation des Produktionsprozesses. Mit dem Schaum Nr. 5 wurde eine Versuchscharge eines mit HFKW 134 a und weiteren Hilfgasen gefertigten XPS eines mittelständischen Unternehmens untersucht.

Zur Herstellung von XPS-Hartschaum unter vollkommenem Verzicht von chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoff-Verbindungen, besteht die Möglichkeit CO₂ als Treibmittel zu verwenden. Häufig werden dabei auch weitere Hilfgase verwendet, welche die Zellausbildung und die Dimensionsstabilität verbessern, von denen erwartet wird, dass sie nur unwesentlich die Langzeit-Wärmeleitfähigkeit beeinflussen.

Da CO₂ wesentlich schneller aus dem geschlossenzelligem Schaum ausdiffundiert als hochmolekulare Treibmittel, war beim Schaum Nr. 9 zu untersuchen, ab wann nur mehr Luft als Zellgas zu erwarten ist.

In Tabelle 2 sind die untersuchten XPS-Hartschaumstoffe aufgelistet:

Proben Nr.	Oberflächen	Treibmittel	Nenndicke mm	Rohdichte kg/m ³
5	mit Schäumhaut	HFKW 134 a	100	36,3
6	mit Schäumhaut	HFKW 152 a	100	35,7
9	mit Schäumhaut	CO ₂ /Isobutan	60	31,2

Tabelle 2: Im Rahmen des Forschungsvorhabens untersuchte XPS-Hartschaumstoffe

3.2.3 Phenolharzschaum (PF)

Erstmalig sollte im vorliegenden Forschungsvorhaben auch das Diffusionsverhalten von Zellgasen in Phenolharzschaum untersucht werden, was auf Grund des geringen Marktanteils gegenüber PUR und XPS bisher vernachlässigt wurde. Wärmedämmplatten aus Phenolharzschaum werden derzeit als Bandschaum mit diffusionsoffenen Deckschichten mit dem Treibmittel 2-Chloropropan (Herstellerbezeichnung LBL2) gefertigt (Schaum Nr. 8).

Als Alternativ-Treibmittel könnte möglicherweise HFKW 365 mfc verwendet werden. Mit der Probe Nr. 11 wurde ein mit HFKW 365 mfc geschäumter Versuchs-PF-Schaum untersucht, der in einer Einzel-Blockform in der Plattengröße 300 mm x 300 mm x 80 mm hergestellt wurde. Die beiden wichtigsten Eigenschaften der beiden betrachteten PF-Schäume sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Proben Nr.	Produktionsverfahren	Deckschichten	Treibmittel	Nenn-dicke mm	Roh-dichte kg/m ³
8	Bandschaum	diffusionsoffen	2-Chloro-propan	80	41,6
11	Einzelfertigung	diffusionsoffen	HFKW 365 mfc	80	46,5

Tabelle 3: Beschreibung der betrachteten Phenolharzschaumplatten.

3.3 Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse

3.3.1 Bestimmung der wärmeschutztechnischen Eigenschaften der untersuchten Hartschaum-Kunststoffe

In späteren Abschnitten wird beschrieben, wie mit aufwendigen Untersuchungen die Diffusionseigenschaften und der zeitliche Verlauf der Wärmeleitfähigkeit bestimmt wurde. Zunächst jedoch sollte geklärt werden, ob die Schaumkunststoffe mit neuen Treibmitteln die mechanischen und thermischen Mindestanforderungen der zutreffenden europäischen Prüf- und Produktnormen, sowie der nationalen Vorschriften im Anlieferungszustand erfüllen.

3.3.1.1 Wärmeschutztechnische Eigenschaften im Ausgangszustand

Während zum Zeitpunkt der Antragstellung des Forschungsvorhabens noch die DIN 18164 „Schaumkunststoff als Dämmstoff für das Bauwesen“ die maßgeblichen Anforderungen darstellte, wurden während der Laufzeit der Forschungsarbeiten die deutsche Anwendungsnorm DIN V 4108-10 in Verbindung mit allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen eingeführt.

Die in den folgenden Tabellen 4, 5 und 6 aufgelisteten Prüfergebnisse wurden entsprechen den im Abschnitt 2.2 beschriebenen Verfahren bestimmt und können zur Beurteilung der geschlossenzelligen Hartschaumstoffe nach alten und neuen Kriterien herangezogen werden.

Die PUR/PIR-Hartschaumprodukte erfüllen, wie in Tabelle 4 dargestellt, durchwegs die Anforderungen der DIN V 4108-10 bezüglich der Druckspannung/Druckfestigkeit für alle Anwendungsgebiete von bis zu 150 kPa. Die mit Pentan als Treibmittel hergestellten Schäume weisen gute Werte im üblichen Rohdichtebereich (Nr. 1 und 4), und über 600 kPa beim Schaum Nr. 7 mit sehr hoher Rohdichte auf.

Außergewöhnlich hoch erscheint die Druckfestigkeit der Produkte 2 und 3 mit FCKW 365 mfc und 245 fa als Treibmittel, trotz geringer Rohdichte.

Die Dimensionsstabilität bei Temperatur- und Druckbelastung nach EN 1606 ist bei allen Proben innerhalb der geforderten 5 %. Besonders geringe Verformun-

gen zeigen der Schaum mit hoher Rohdichte (Nr. 7) und der HFKW 365 mfc getriebene Schaum (Nr. 2). Der Gießschaum Nr. 10 gilt nicht als Wärmedämmstoff für das Bauwesen und wird weiterhin nach DIN 18159-1 beurteilt.

Bei der Wärmeleitfähigkeit im produktionsfrischen Zustand sind sehr niedrige Werte bei den HFCKW-getriebenen Produkten (Nr. 2 und 3) zu erkennen. Die Geschlossenzelligkeit liegt bei allen werkmäßig hergestellten Schäumen um 95 % und die Anforderungen an die Baustoffklasse DIN 4102-B2 - normalentflammbar werden erfüllt. Beim Gieß-Ortschaum (Nr. 1) liegt die Geschlossenzelligkeit auf Grund des inhomogenen Produktionsverfahrens bei nur 82 % und der Schaum gilt als DIN 4102-B3 leicht entflammbar.

Probe Nr.:		1	2	3	4	7	10
Produktionsverfahren		Block-Schaum	Band-Schaum	Band-Schaum	Band-Schaum	Block-Schaum	Gießschaum
Deckschichten		keine	diffusionsdicht	diffusionsdicht	diffusionsoffen	keine	keine
Treibmittel		Pentan	HFKW 365mfc HFKW 227ea	HFKW 245fa	Pentan	Pentan	CO ₂
Nenndicke in mm		100	60	50	140	100	100
Rohdichte in kg/m ³		32,3	29,6	32,2	31,2	74,7	52,3
Druckspannung/Druckfestigkeit nach EN 826 in kPa		160	250	280	160	646	294
Stauchung in %		5	4	6	7	4	10
Verformung bei definierter Druck- und Temperaturbeanspruchung in %	EN 1605 Prüfbedingung 1	1,7	0	0,6	0,4	0,1	-
	EN 1605 Prüfbedingung 2	2,9	0,1	1,0	1,9	0,1	-
	DIN 18159 Teil 1 100°C / 0,02 N/mm ²	-	-	-	-	-	1,9
Wärmeleitfähigkeit bei 10°C Mitteltemperatur Anfangswert in W/(m*K)		0,0213	0,0191	0,0184	0,0209	0,0219	0,0262
Geschlossenzelligkeit ISO 4590 in %		97	94	91	93	96	82
Brandverhalten DIN 4102-1		B2	B2	B2	B2	B2	B3

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der PUR/PIR-Hartschaumstoffe

Bei den Eigenschaften der in Tabelle 5 dargestellten Hartschäume aus extrudiertem Polystyrol (XPS) sind keine Auffälligkeiten zu erkennen: Die Druckspannung/Druckfestigkeit verhält sich entsprechend der Rohdichte; die Wärmeleitfähigkeit entsprechend der Wärmeleitfähigkeit der Treibmittel. Die Dimensionsstabilität nach EN 1605 und das Brandverhalten entsprechen den Anforderungen von XPS. Nur die Geschlossenzelligkeit vom XPS-Schaum Nr. 6 liegt mit 93 Vol.-% unter dem geforderten Mindestwert von 95 Vol.-%.

Proben Nr.:		5	6	9
Oberflächen		mit Schäumhaut	mit Schäumhaut	mit Schäumhaut
Treibmittel		HFKW 134a	HFKW 152a	CO ₂
Nennstärke in mm		100	100	60
Rohdichte in kg/m ³		36,3	35,7	31,2
Druckspannung/Druckfestigkeit nach EN 826 in kPa		550	423	383
Stauchung in %		10	7	10
Verformung bei definierter Druck- und Temperaturbeanspruchung in %	EN 1605 Prüfbedingung 1	0,7	1,3	1,0
	EN 1605 Prüfbedingung 2	0,5	1,0	1,0
Wärmeleitfähigkeit bei 10°C Mitteltemperatur Anfangswert in W/(m*K)		0,0279	0,0261	0,0270
Geschlossenzelligkeit ISO 4590 in %		95	93	95
Brandverhalten DIN 4102-1		B2	B2	B2

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften der XPS-Hartschäume

Der Schaum Nr. 8 zeigt typische Eigenschaften eines Phenolharzschums mit niedriger Wärmeleitfähigkeit. Trotz der niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Treibmittels HFKW 365 mfc weist der PF-Schaum Nr. 11 eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit auf. In Verbindung mit dem sehr niedrigen Anteil an geschlossenen Zellen von nur 86 % ist hier auf eine nur ungenügende Zellausbildung zu schließen.

Probe Nr.:		8	11
Produktionsverfahren		Band-Schaum	Einzelanfertigung
Deckschichten		diffusionsoffen	diffusionsoffen
Treibmittel		2-Chlorpropan i-Pentan	HFKW 365mfc
Nenn Dicke in mm		80	80
Rohdichte in kg/m ³		41,6	46,5
Druckspannung/Druckfestigkeit nach EN 826 in kPa		195	152
Stauchung in %		2	6
Verformung bei definierter Druck- und Temperatur- beanspruchung in %	EN 1605 Prüfbedingung 1	1,9	2,3
	EN 1605 Prüfbedingung 2	3,2	4,2
Wärmeleitfähigkeit bei 10°C Mitteltemperatur Anfangswert in W/(m*K)		0,0190	0,0242
Geschlossenzelligkeit ISO 4590 in %		95	86
Brandverhalten DIN 4102-1		B2	B2

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der PF-Hartschäume

3.3.1.2 Druckfestigkeit nach Temperaturlagerung

Nachdem die Untersuchungen der Druckfestigkeit/Druckspannung bei 10 % Stauchung durchwegs gute Ergebnisse lieferten und die Anforderungen der europäischen und nationalen Normen stets erfüllt wurden, sollte auch die Veränderung dieser wichtigen, mechanischen Eigenschaft nach Lagerung bei erhöhter Temperatur erforscht werden. Dazu wurden Probekörper aus den Wärmeleitfähigkeitsproben gefertigt, die mindestens für ein Jahr den Temperaturen 70 °C, 80 °C oder 100 °C ausgesetzt waren.

Untersucht wurden meist die Proben der 80 °C- und 100 °C-Lagerung, die bei PUR- und PF-Schaum deutliche Verfärbungen zeigten. Außer bei den Proben Nr. 2 und Nr. 3, bei denen keine 80 °C- und 100 °C-Proben vorhanden waren,

wurden die Wärmeleitfähigkeitsproben der 70 °C-Lagerung nicht zerstört, um den Verlauf der Wärmeleitfähigkeitszunahme auch über den Zeitrahmen des Forschungsvorhabens hinaus verfolgen zu können.

In der folgenden Tabelle 7 sind die Messwerte der Druckfestigkeit bzw. Druckspannung bei 10 % Stauchung nach mindestens einjähriger Temperaturlagerung den Ausgangswerten gegenüber gestellt.

Hartschaum	Probe Nr.	Druckspannung/Druckfestigkeit bei Stauchung			
		Ausgangszustand kPa/%	nach einjähriger Temperaturlagerung bei		
			70 °C kPa/%	80 °C kPa/%	100 °C kPa/%
PUR/PIR-Hartschaum	1	160/5	-	217/8	202/8
	2	250/4	261/4	-	-
	3	280/6	309/5	-	-
	4	160/7	-	228/7	224/7
	7	646/4	-	721/6	644/3
	10	294/10	-	322/9	354/10
XPS-Hartschaum	5	550/10	-	621/10	-
	6	423/7	-	477/6	-
	9	383/10	-	439/9	-
PF-Hartschaum	8	195/2	-	229/3	208/3
	11	152/6	-	142/2	109/3

Tabelle 7: Druckspannung/Druckfestigkeit und Stauchung der untersuchten Hartschaumstoffe im Ausgangszustand und nach einjähriger Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

Mit Ausnahme der mangelhaften Probe Nr. 11 zeigen alle untersuchten Schaumkunststoffe nach einjähriger Temperaturlagerung eine höhere Druckspannung/-festigkeit als im Ausgangszustand. Dies ist zum Teil auf höhere Gesamtdrücke in den Schaumstoffzellen auf Grund der eindiffundierenden Luft-Bestandteile zurück zu führen (s. Abschnitt 3.3.3). Eine Verhärtung der Kunststoffmatrix könnte eine weitere Ursache sein.

3.3.2 Bestimmung der Dimensionsstabilität von Hartschaum-Kunststoffen

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die Dimensionsstabilität bei – 20 °C meist unproblematisch ist.

Entsprechend der Vorgaben des Forschungsantrags wurde die Dimensionsstabilität bei hohen Temperaturen nahe der möglichen Anwendungsgrenze bestimmt. Die Prüfung erfolgte nach EN 1604. Um möglichst präzise Messergebnisse zu erhalten, wurden quadratische Probekörper in Lieferdicke und mit einer großen Kantenlänge von 500 mm erstellt. Je drei Messmarken wurden in Anlehnung an die EN 1604 an den beiden Schnittflächen in Längs- und Breiten-

richtung angebracht. Die Ober- und Unterseite wurde mit je fünf Punkten markiert.

Es wurde eine Prüfeinrichtung erstellt, mit der eine Messuhr exakt an den Messmarken in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung positioniert werden konnte. Abbildungen 13 und 14 zeigen die Bestimmung der Maße in Längs- und Dickenrichtung auf der für das Forschungsvorhaben erstellten Apparatur für die Dimensionsstabilität.

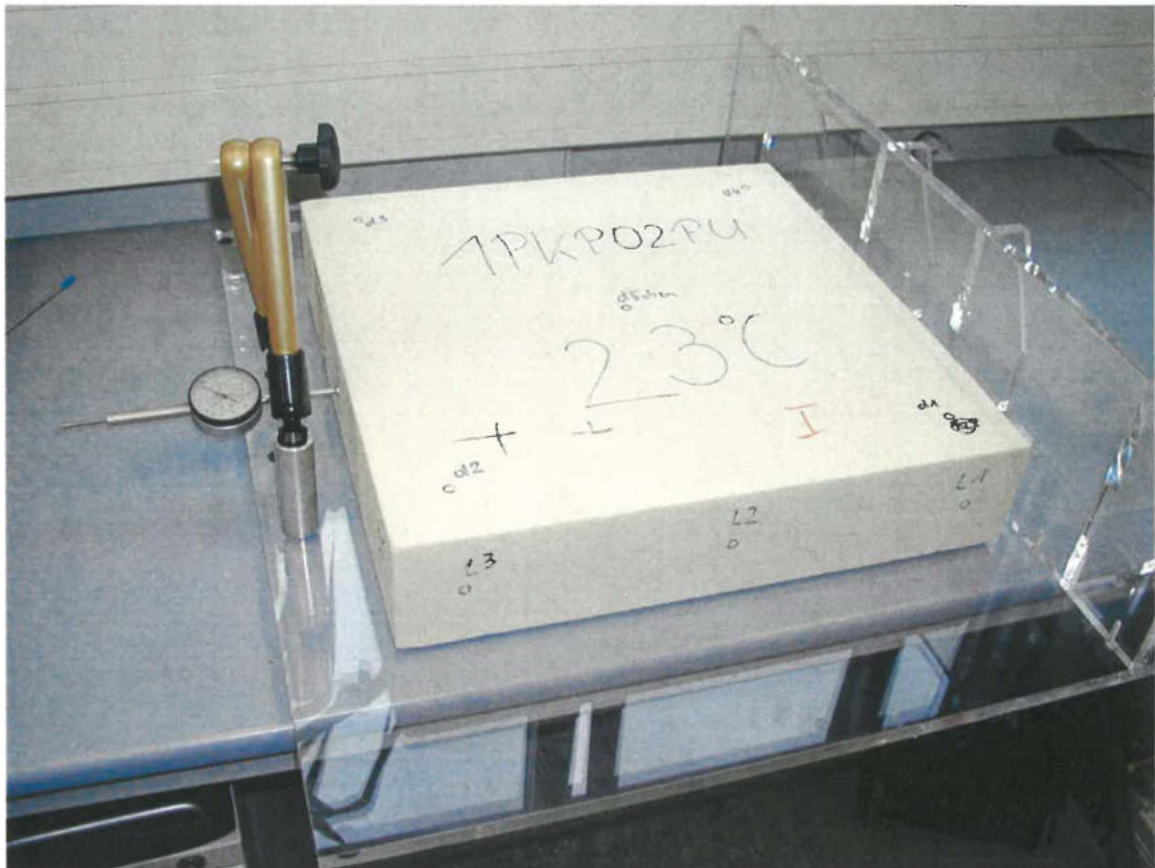


Abb. 13: Bestimmung der Länge an Messmarken eines Probekörpers zur Ermittlung der Dimensionsstabilität nach EN 1604.

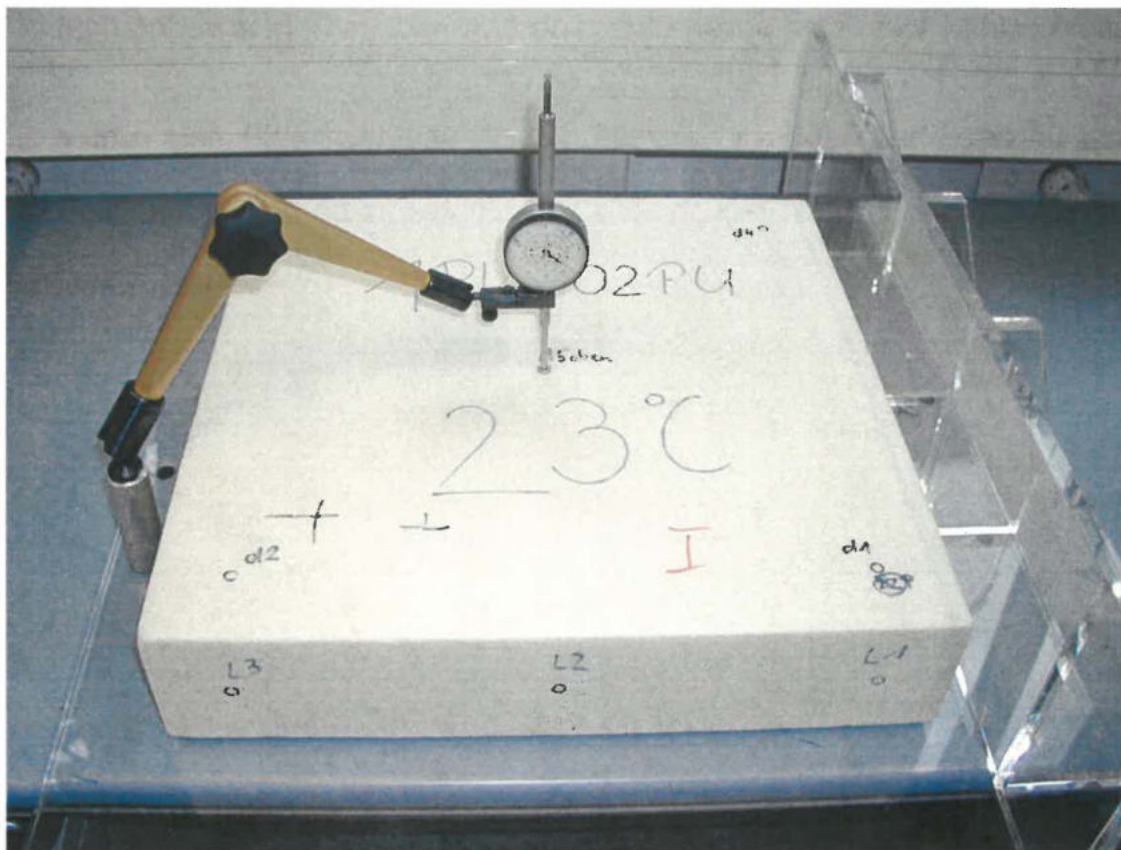


Abb. 14: Bestimmung der Dicke an Messmarken eines Probekörpers zur Ermittlung der Dimensionsstabilität nach EN 1604

Alle untersuchten Schaumkunststoffe wurden über ein Jahr im Normklima bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte (s. Abb. 15) und bei (70 ± 2) °C gelagert. PUR/PIR- und PF-Hartschaumstoffe wurden weiterhin den Temperaturen (80 ± 2) °C und (100 ± 2) °C ausgesetzt, wodurch eine Verfärbung der Schaumstoffe zu beobachten war. Bei den Proben Nr. 2 und 3 wurde auf eine Lagerung bei hohen Temperaturen verzichtet, da diese mit diffusionsdichten Deckschichten versehen waren, wodurch ein Vergleich mit den restlichen Schaumstoffen nicht möglich gewesen wäre.

Da der Schmelzpunkt von Polystyrol unterhalb 100 °C liegt, wurden XPS-Proben nur bei 80 °C gelagert. Abbildung 16 zeigt drei Wärmeschränke mit den Temperaturen 70 °C, 80 °C und 100 °C, die für das Forschungsvorhaben bereitgestellt wurden.



Abb. 15: Lagerung der Probekörper für die Dimensionsstabilität und der Wärmeleitfähigkeit im Normklima bei 23 °C/50 % relativer Feuchte



Abb. 16: Wärmeschränke zur Lagerung der Probekörper für die Dimensionsstabilität und der Wärmeleitfähigkeit bei den Temperaturen 70 °C, 80 °C und 100 °C

Am Tag der Anlieferung der produktionsfrischen Hartschäume wurden die Probekörper erstellt, deren Ausgangsmaße bestimmt und bei den beschriebenen Temperaturen gelagert. Nach den festen Zeitabständen von 1, 3, 6 und 12 Monaten wurden die Proben mindestens 2 Stunden bei Raumtemperatur abgekühlt und die Abmessungen ermittelt.

In den folgenden Abbildungen 17 bis 27 ist für alle untersuchten Hartschaumstoffe der Verlauf der Dimensionsänderungen in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung für alle Lagertemperaturen dargestellt.

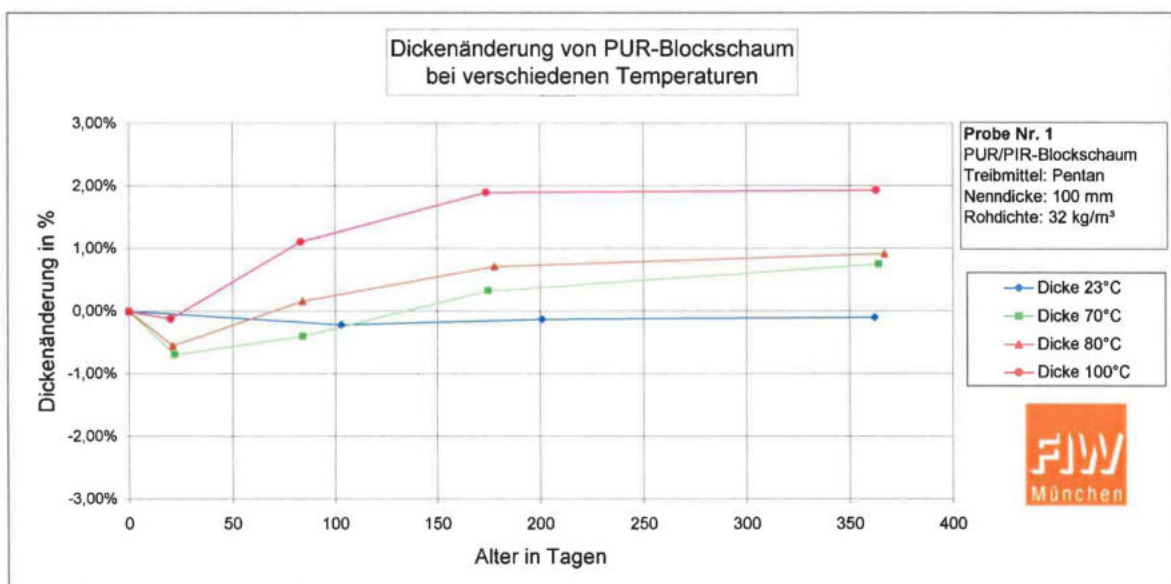
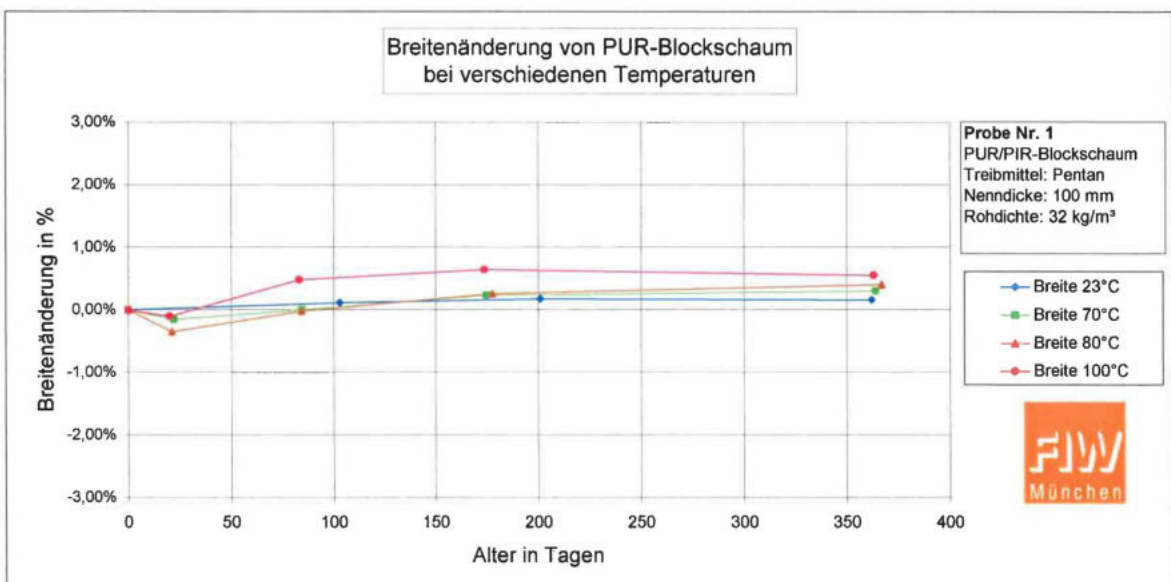
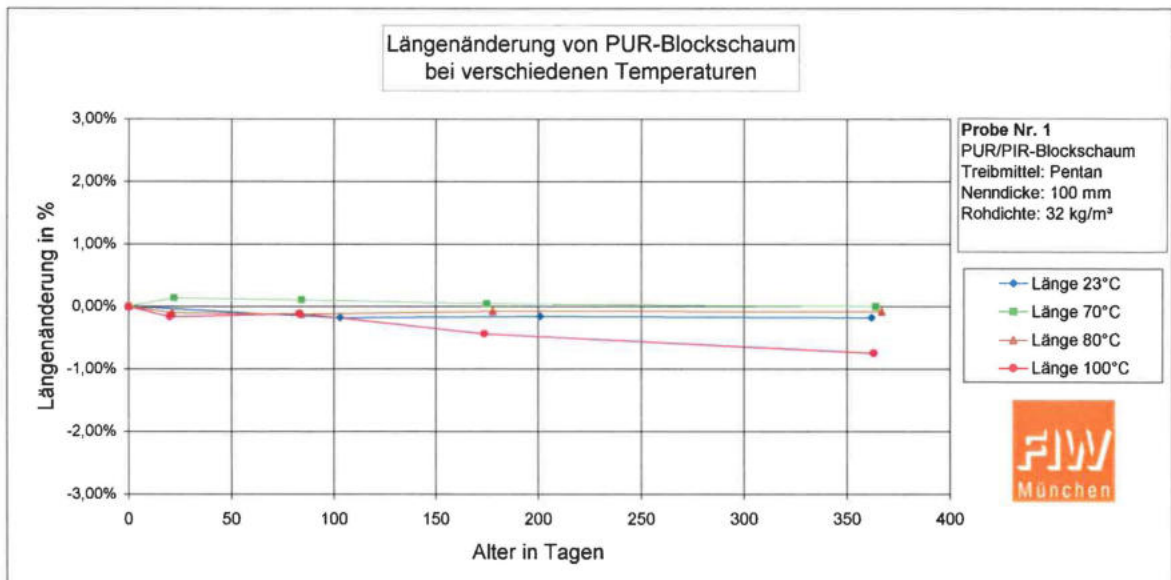


Abbildung 17: Dimensionsänderungen des PUR/PIR- Blockschaumes Nr. 1 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C, 80°C und 100°C.

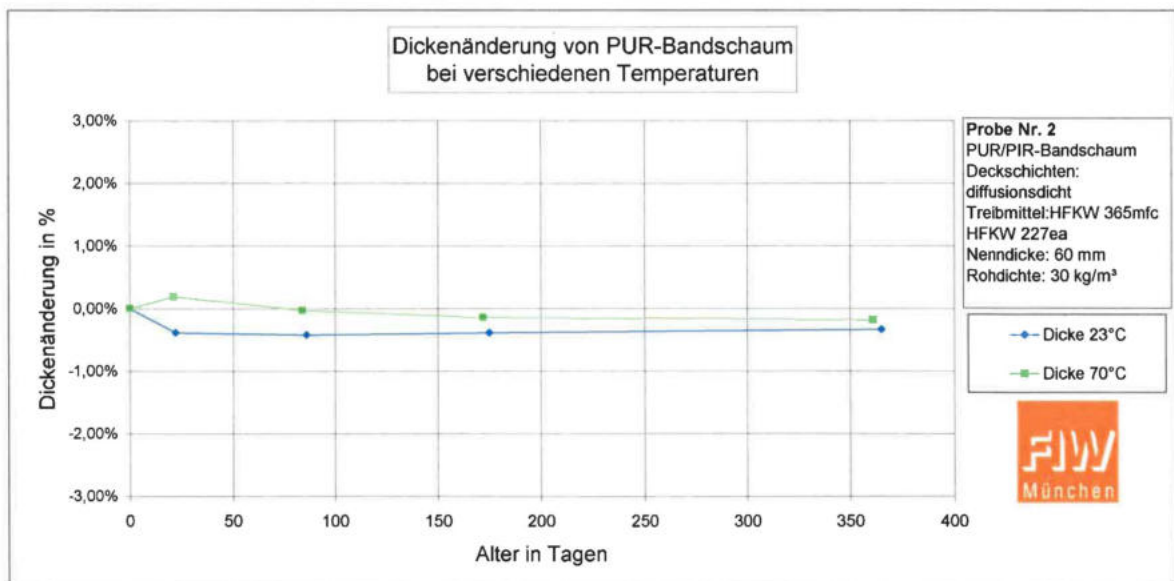
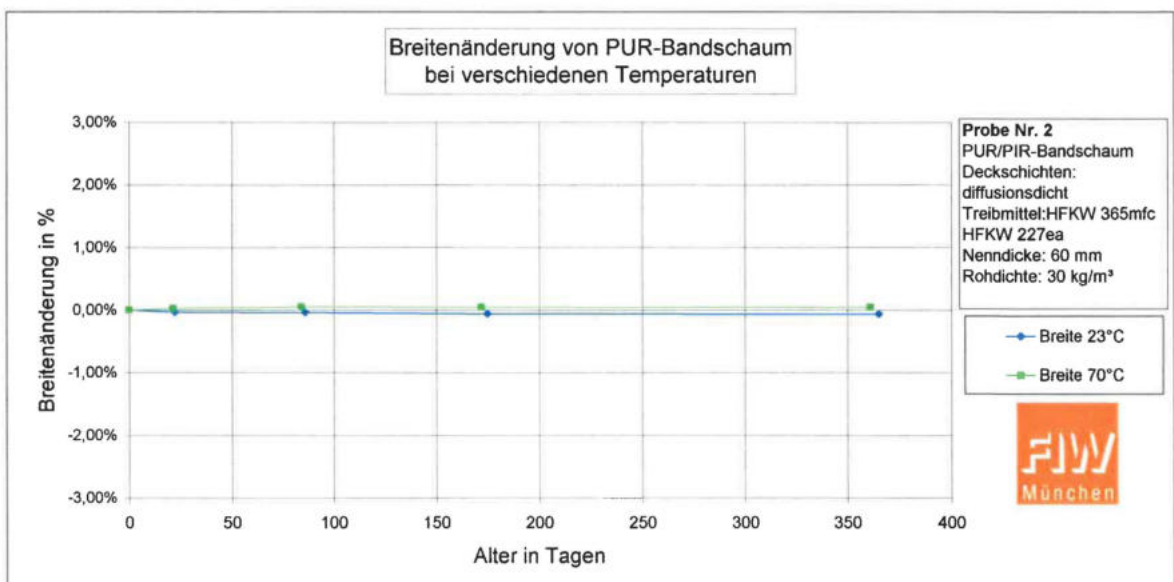
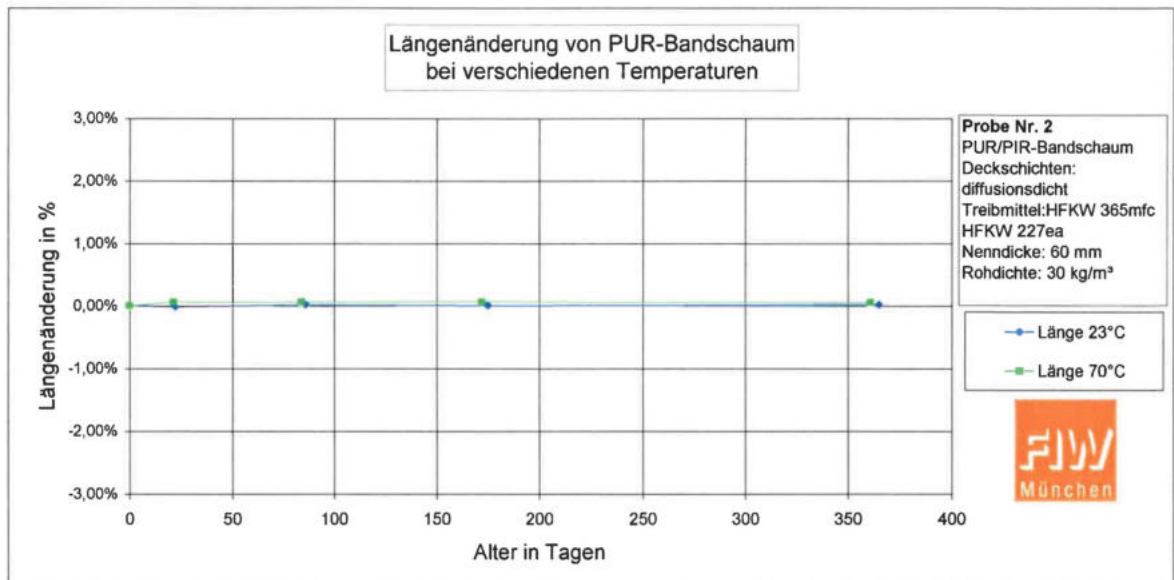


Abbildung 18: Dimensionsänderungen des PUR/PIR- Bandschaumes Nr. 2 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C und 70°C.

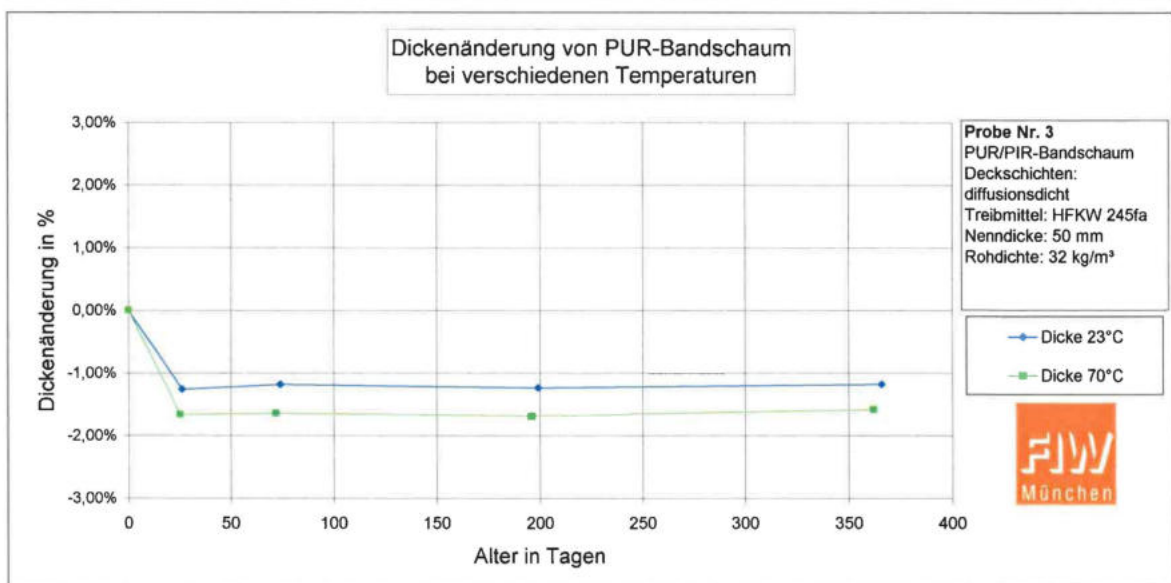
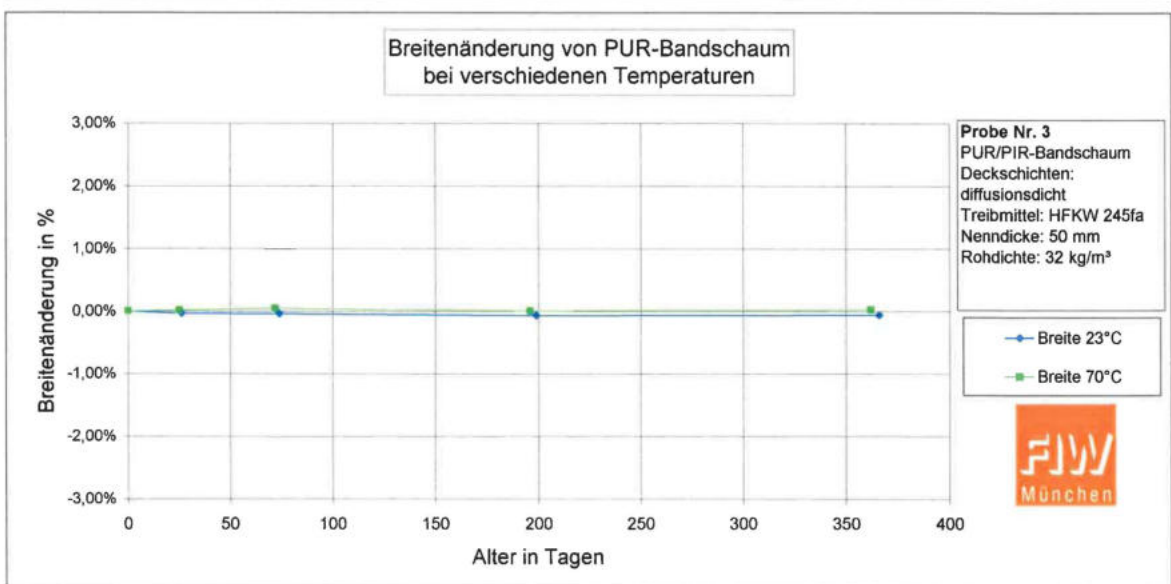
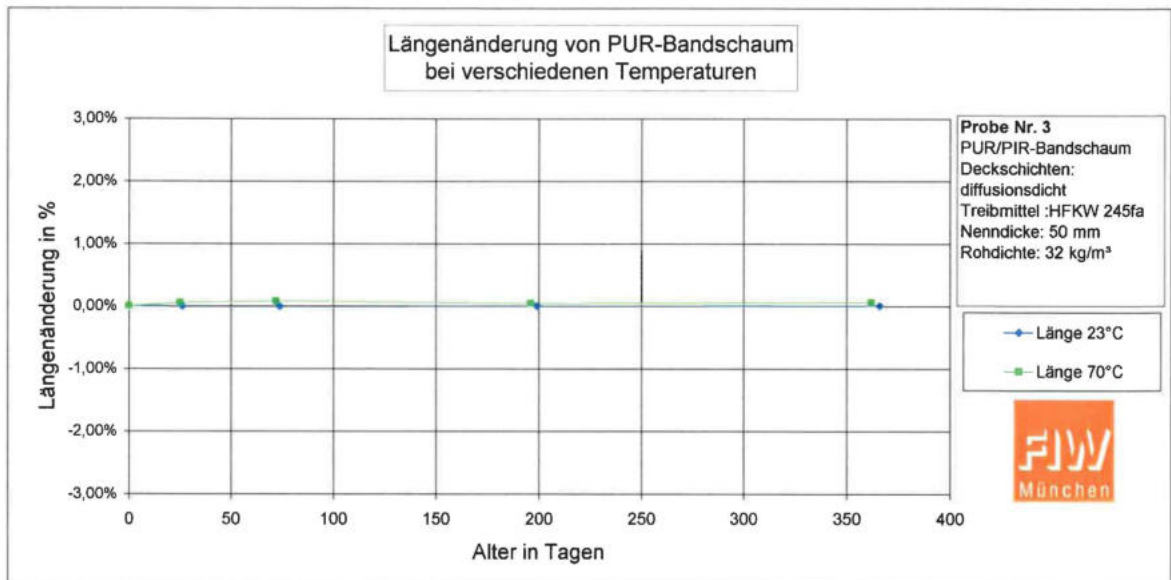


Abbildung 19: Dimensionsänderungen des PUR/PIR- Bandschaumes Nr. 3 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C und 70°C.

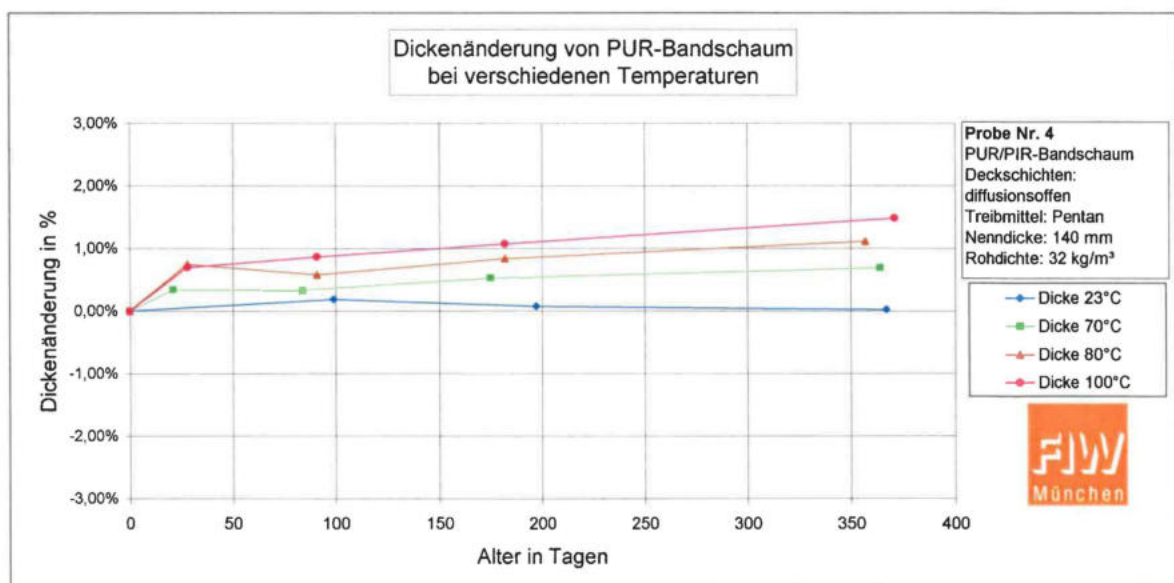
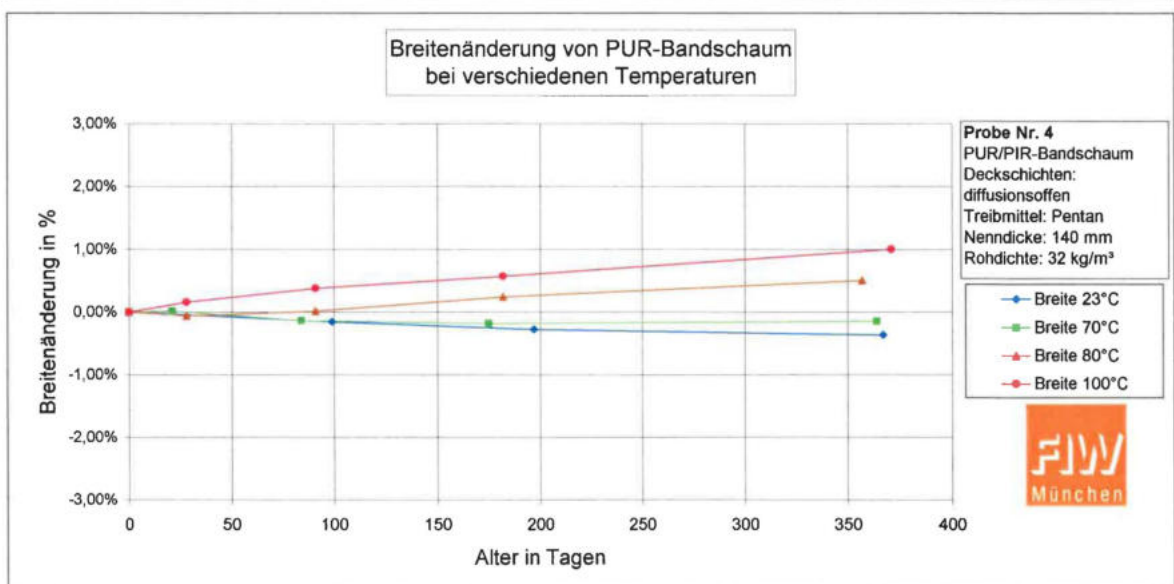
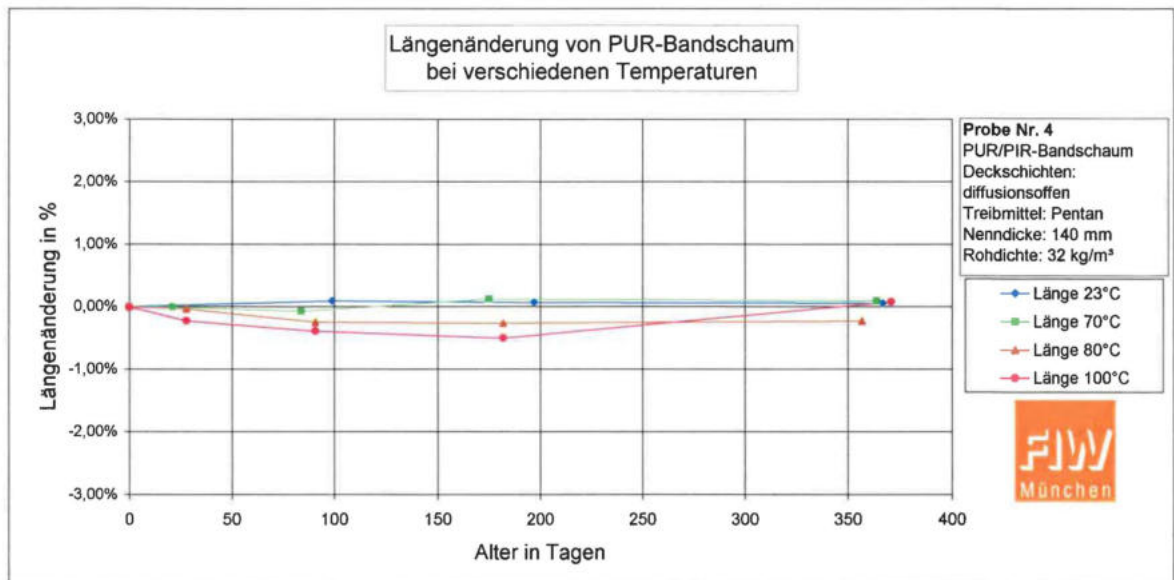


Abbildung 20: Dimensionsänderungen des PUR/PIR- Bandschaumes Nr. 4 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C, 80°C und 100°C.

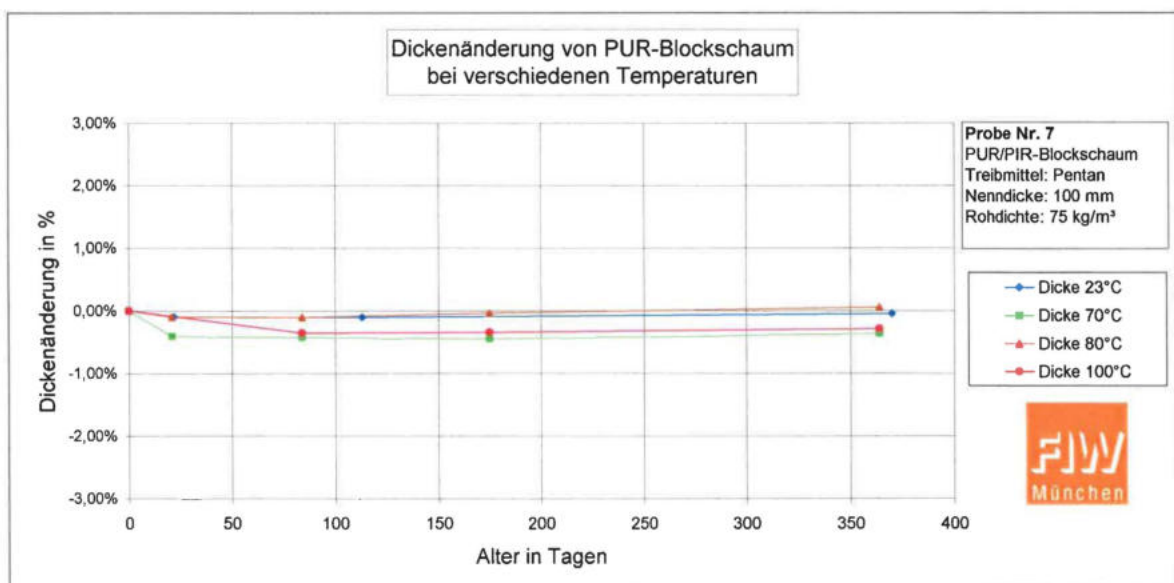
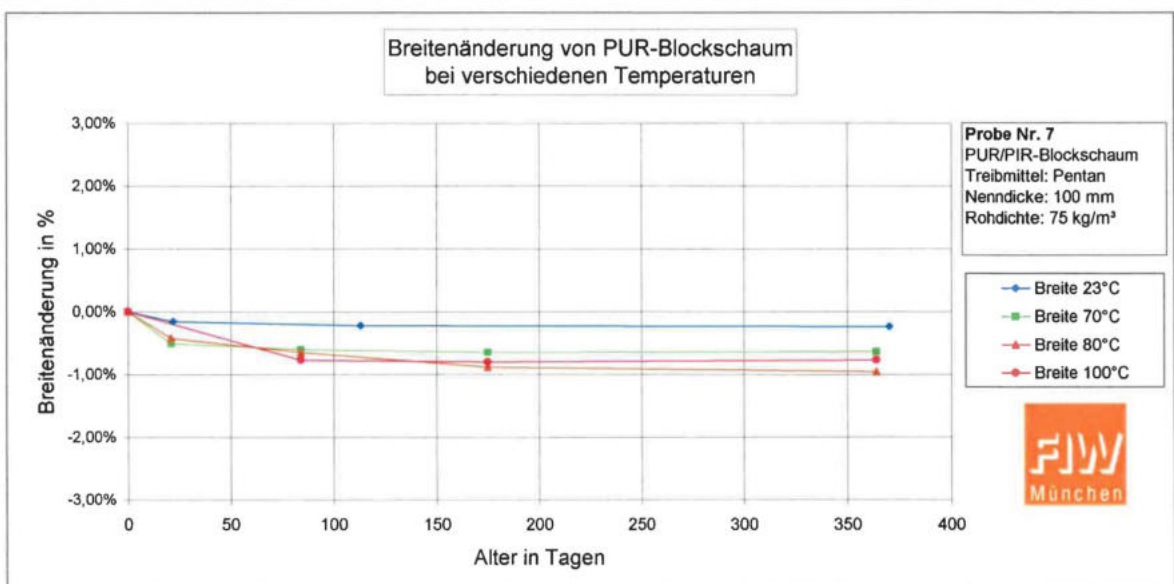
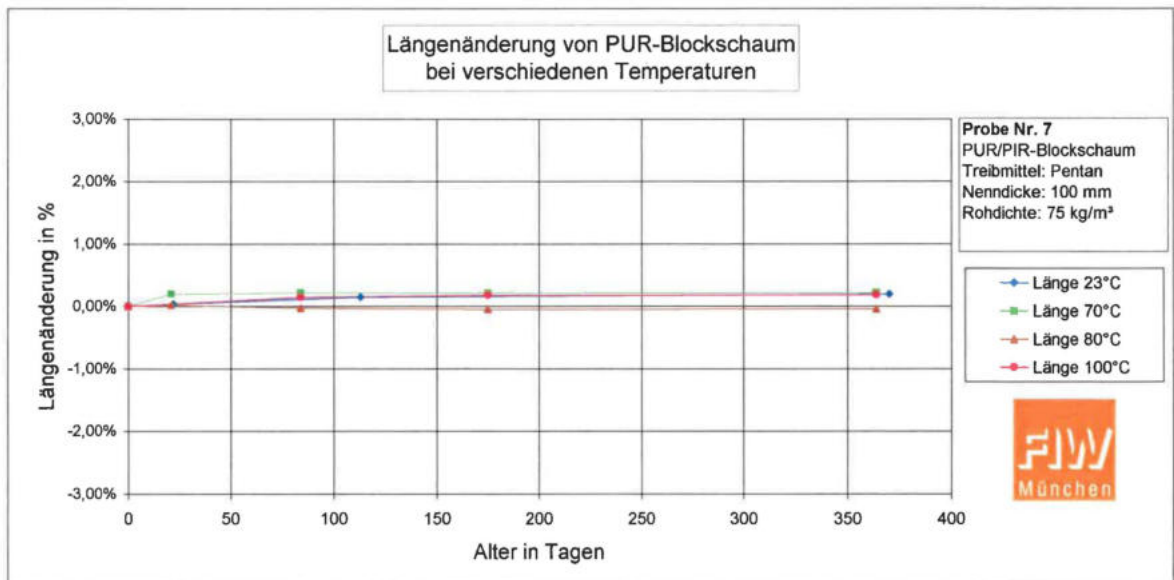


Abbildung 21: Dimensionsänderungen des PUR/PIR- Blockschaumes Nr. 7 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C, 80°C und 100°C.

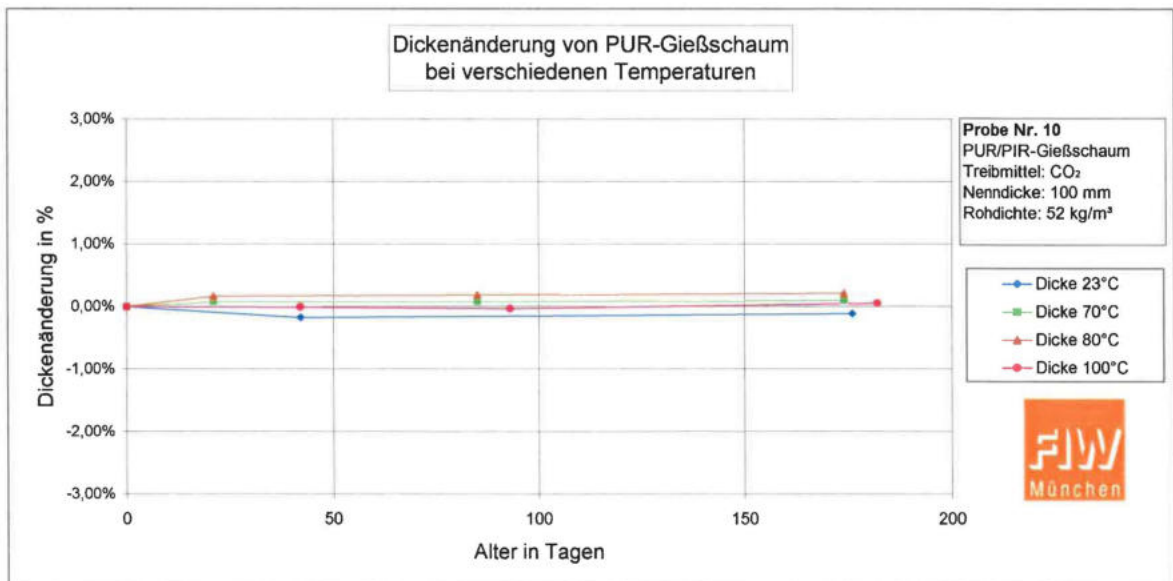
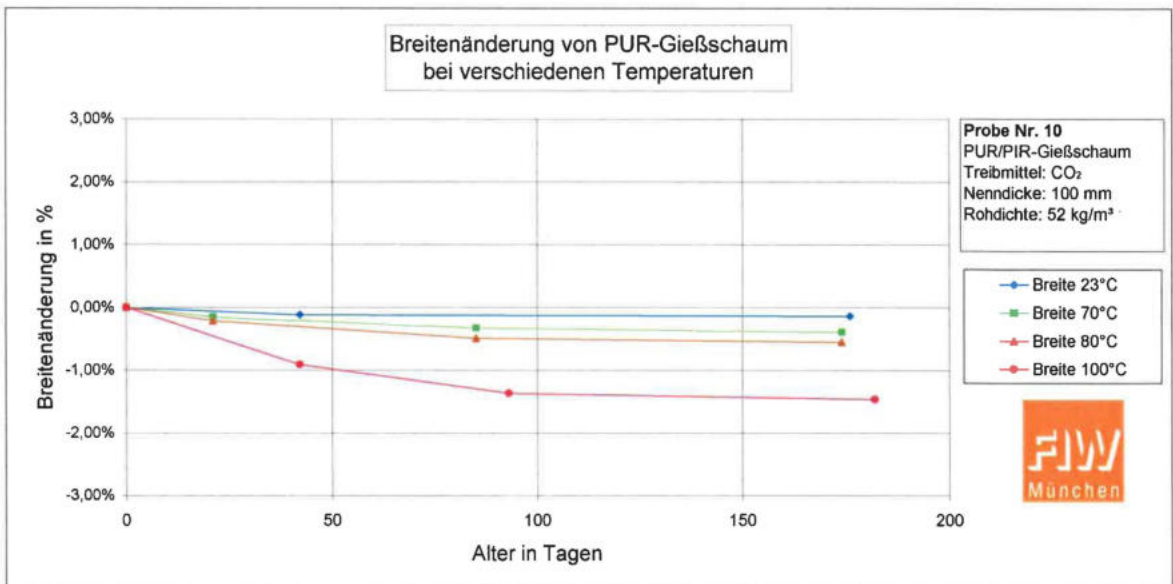
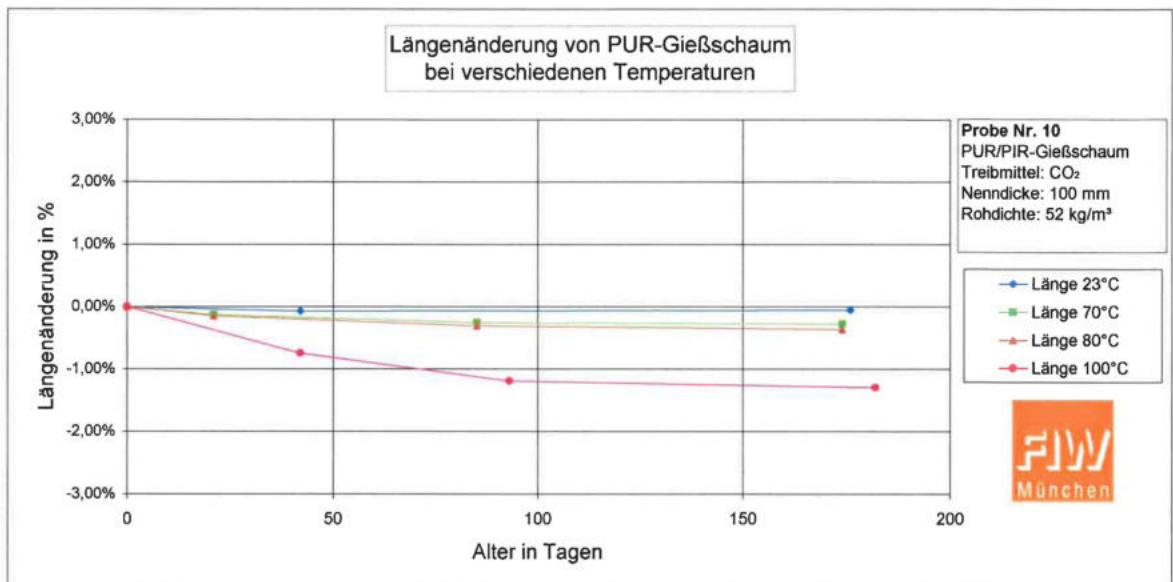


Abbildung 22: Dimensionsänderungen des PUR/PIR- Gießschaumes Nr. 10 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C, 80°C und 100°C.

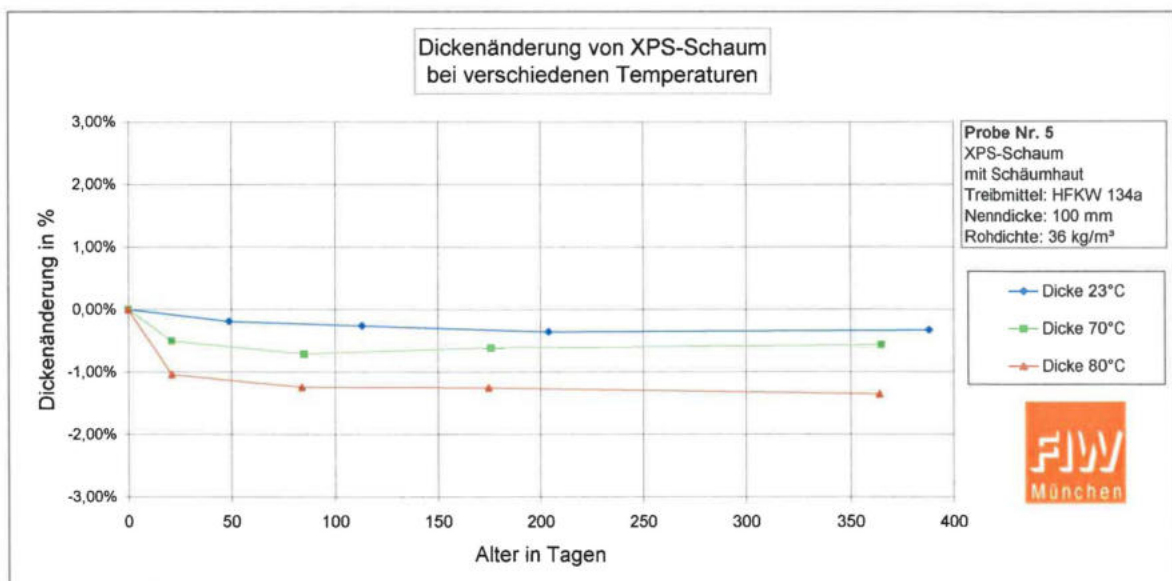
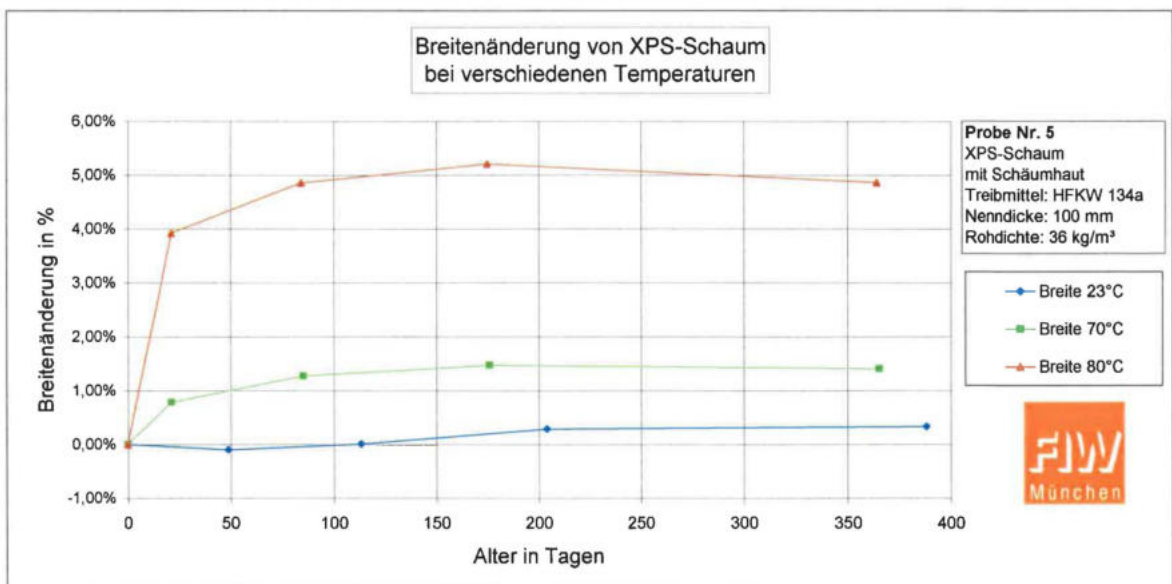
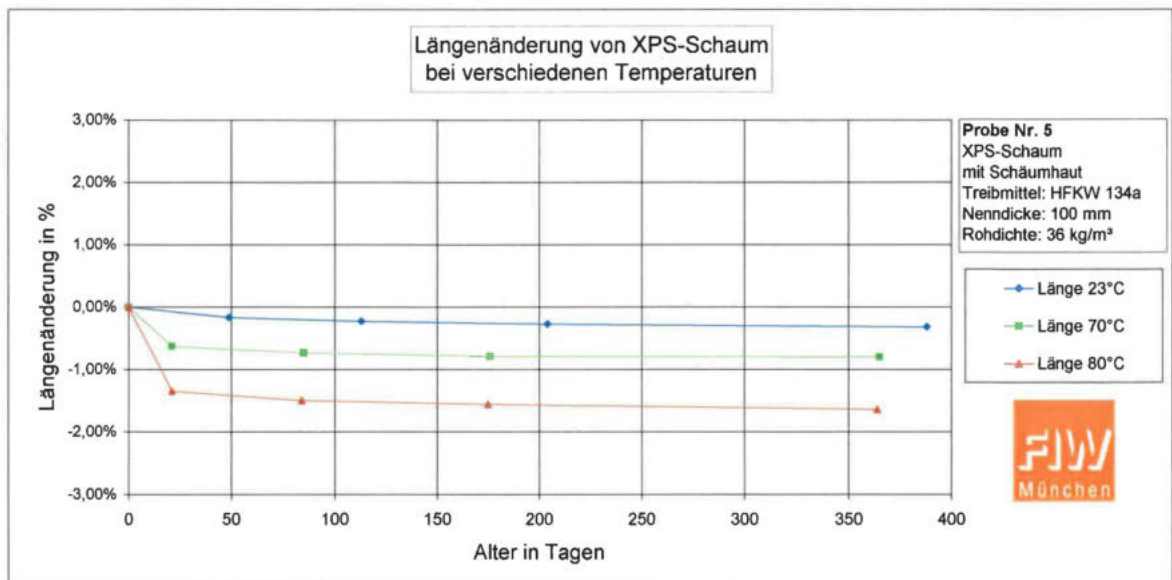


Abbildung 23: Dimensionsänderungen des XPS-Hartschaumes Nr. 5 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C und 80°C.

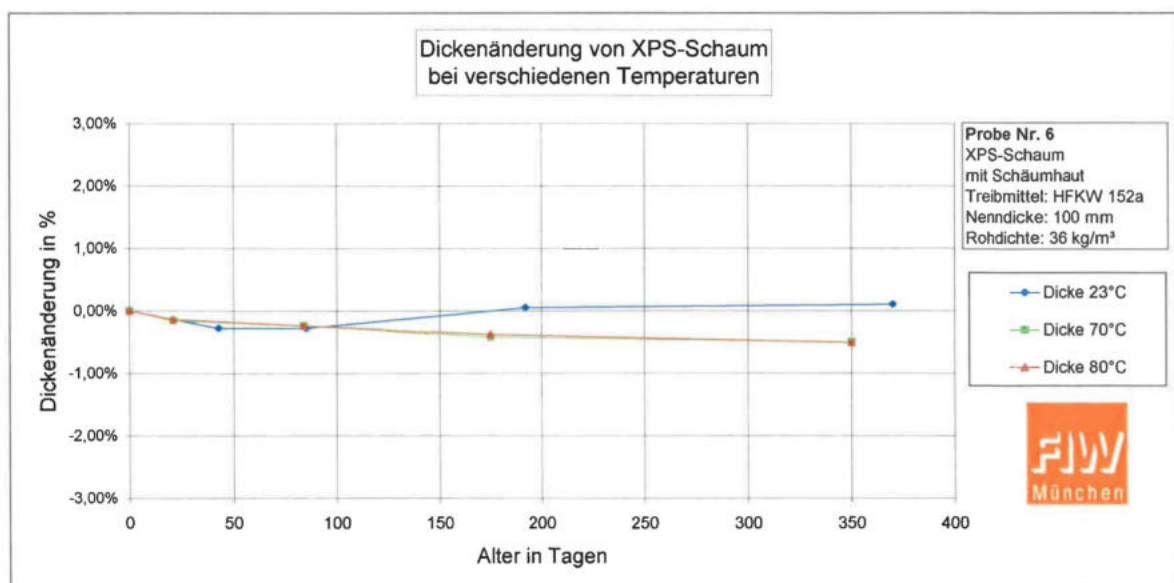
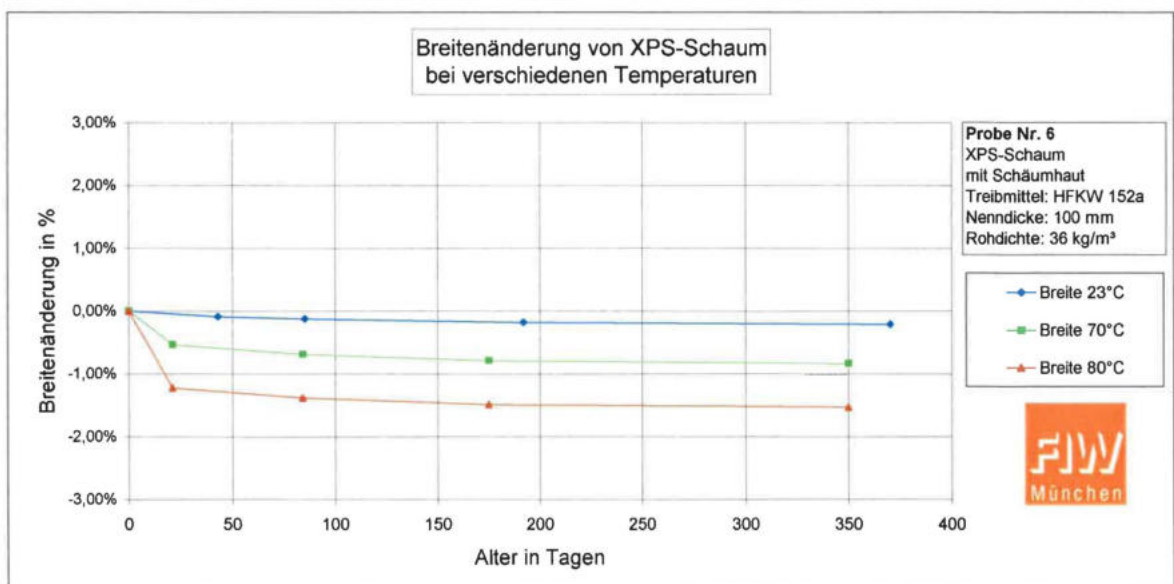
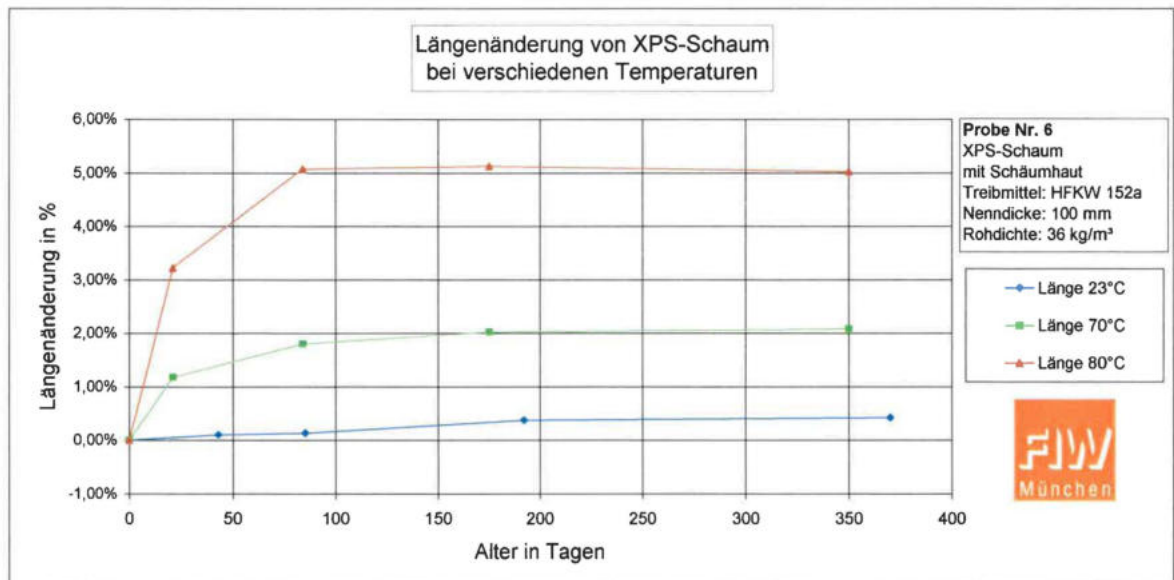


Abbildung 24: Dimensionsänderungen des XPS-Hartschaumes Nr. 6 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C und 80°C.

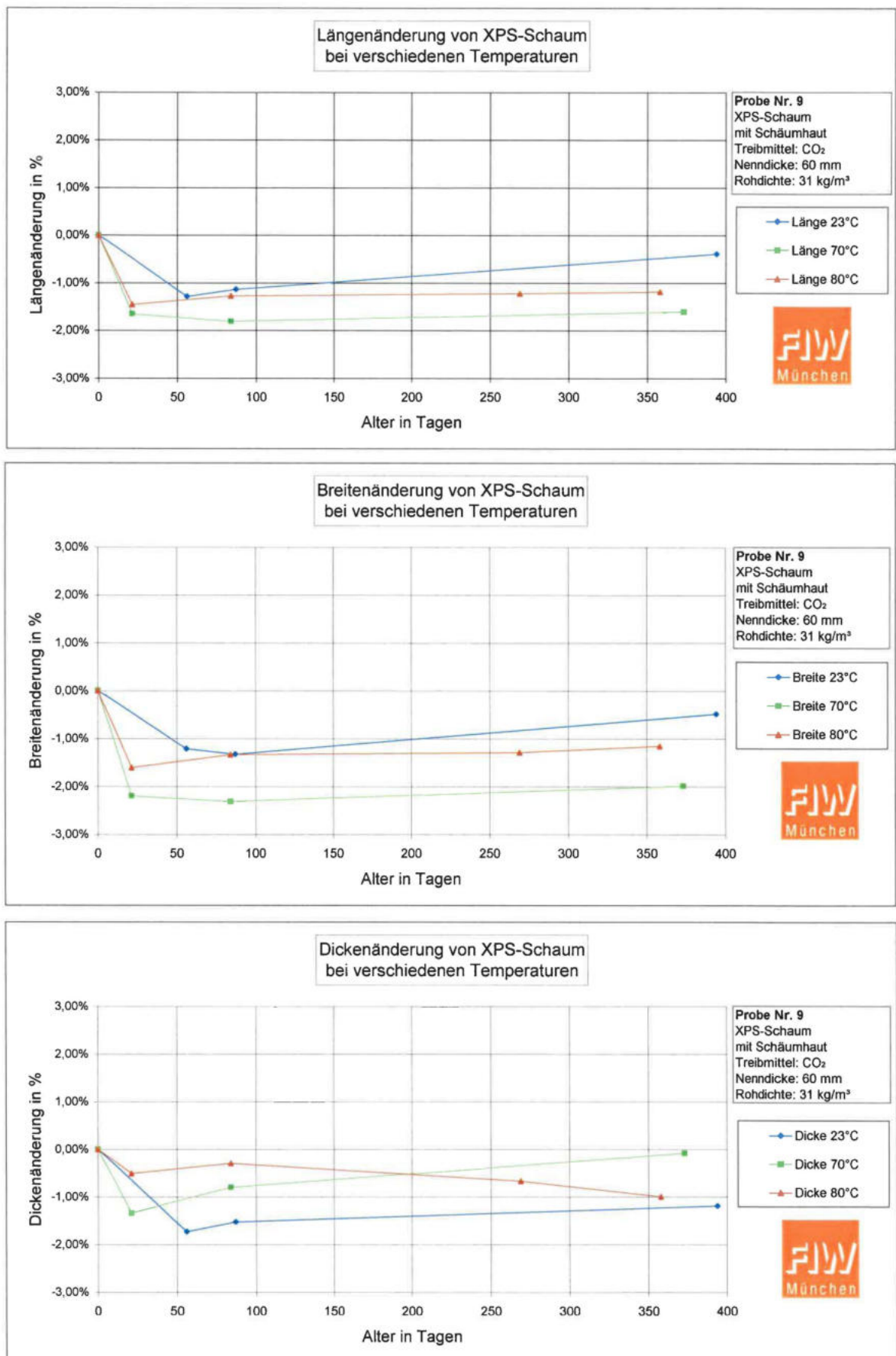


Abbildung 25: Dimensionsänderungen des XPS-Hartschaumes Nr. 9 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C und 80°C.

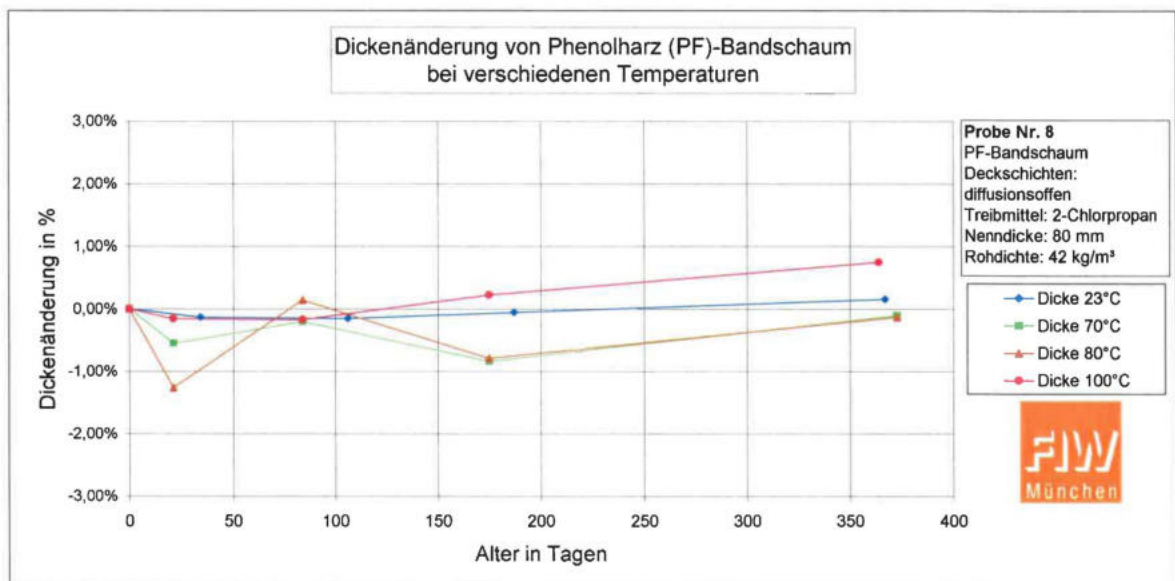
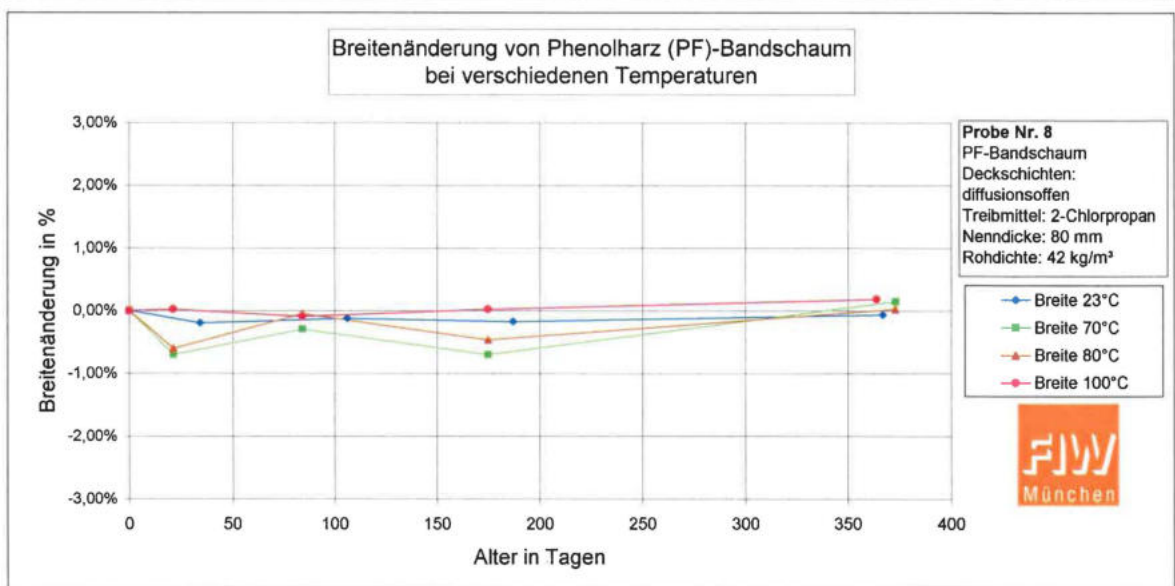
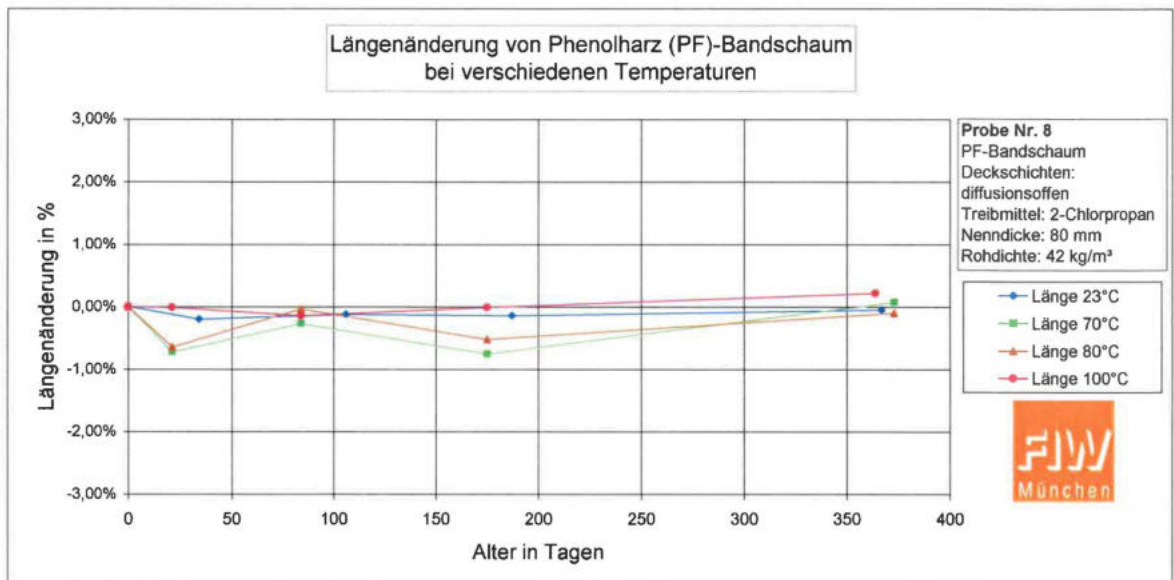


Abbildung 26: Dimensionsänderungen des Phenolharz (PF)-Schaumes Nr. 8 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C, 80°C und 100°C.

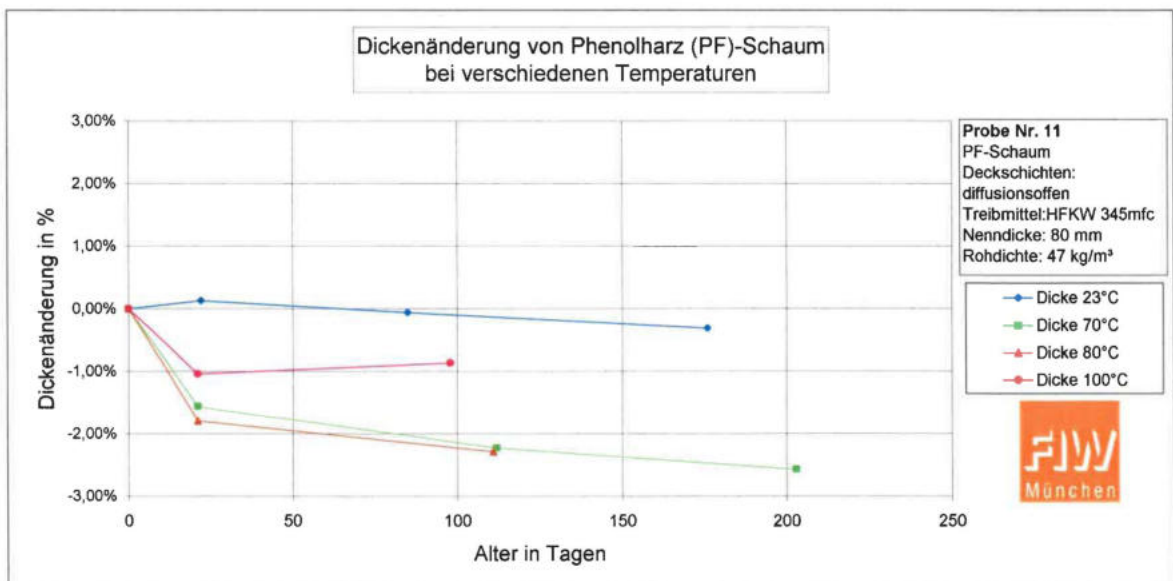
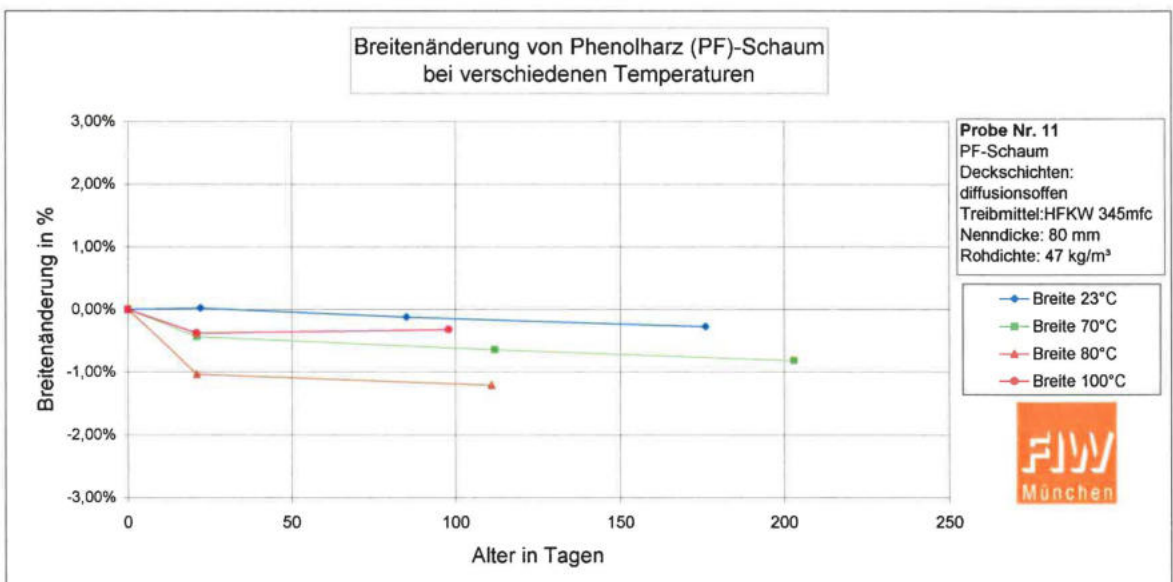
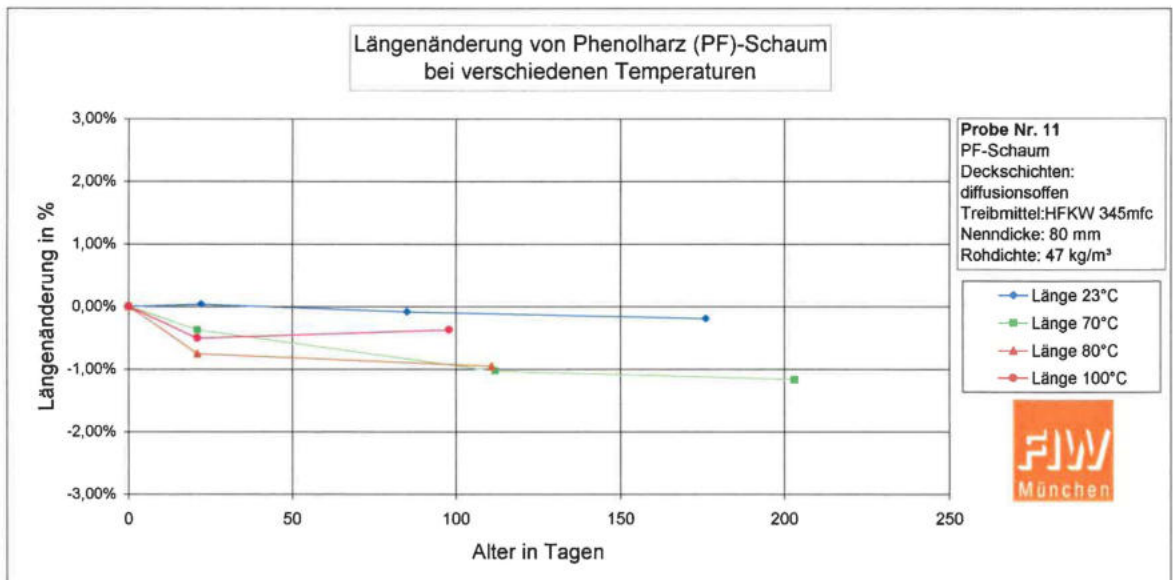


Abbildung 27: Dimensionsänderungen des Phenolharz (PF)-Schaumes Nr. 11 in Längs-, Breiten- und Dickenrichtung bei 23°C, 70°C, 80°C und 100°C.

Bei den werkmäßig hergestellten PUR/PIR-Proben Nr. 1, 2, 3, 4, und 7 (Abb. 17, 18, 19, 20 und 21) ist die Dimensionsänderung innerhalb eines Jahres in Längs- und Breitenrichtung bei allen Lagertemperaturen bis 100 °C kleiner 1 % und bei Temperaturen bis 70 °C kleiner 0,7 %. Die Zuordnung in Längs- bzw. Breitenrichtung bezieht sich dabei auf die rechteckigen Dämmstoffplatten. Für die Dimensionsstabilität ist jedoch die Produktionsrichtung bei Bandanlagen und die Schäumrichtung bei Blockschaum maßgebend, deren Zuordnung zu den Plattenabmessungen nicht bekannt war.

Tendenziell ist jedoch bei allen PUR/PIR-Hartschäumen eine Zunahme der Abmessungen in einer Richtung und eine Abnahme in der anderen (Längs-Breitenrichtung) zu erkennen. Die äußerst geringe Maßänderung bei den Proben 2 und 3 sind hauptsächlich auf die diffusionsdichten Deckschichten zurück zu führen.

In Dickenrichtung ist bei PUR/PIR-Hartschaumkunststoffen ohne diffusionsdichten Deckschichten (Nr. 1, 4) ein Zuwachs von bis zu 2 % bis 100 °C bzw. bis zu 0,7 % bis 70 °C zu beobachten, während Proben mit diffusionsdichten Deckschichten bei bis zu 70 °C um maximal 1,7 % schrumpfen.

Dies ist auf die unterschiedlichen Diffusionswege und Diffusionsrichtungen der Zellgase zurück zu führen. Eine Ausnahme stellt der Blockschaum Nr. 7 mit unbekannter Dimensionszuordnung dar.

Der CO₂ getriebene PUR-Gieß-Ortschaum Nr. 10 (Abb. 22) weist eine Zunahme der Abmessungen in Längs- und Breitenrichtung von nur 0,5 % bis 80 °C und von bis zu 1,5 % bei 100 °C auf. In Dickenrichtung zeigt er sich bei allen Temperaturen weitgehend dimensionsstabil.

Bei den extrudierten Polystyrol-Hartschaumplatten Nr. 5 und 6 (Abb. 23, 24) mit hochmolekularen Treibmitteln ist eine gegenläufige Maßänderung in Längs- und Breitenrichtung zu beobachten, was – wie beschrieben – auf eine verschiedene Zuordnung von Produktions- und Plattenrichtung zurück zu führen ist. Während in einer Richtung eine Maßzunahme von ca. 0,5 % bei 23 °C und bis zu 5 % bei 80 °C auftrat, war in der Gegenrichtung eine Schrumpfung von ca. 0,3 % bei 23 °C und ca. 1,5 % bei 80 °C vorhanden. Bei dem XPS-Schaum Nr. 9 (Abb. 25) mit CO₂ als Treibmittel war in Längs- und Breitenrichtung ein Schrumpfen von maximal gut 2 % bei allen Temperaturen zu erkennen.

Bei Lagertemperaturen bis 70 °C liegen die Dimensionsänderungen in Längs- und Breitenrichtung bei allen XPS-Hartschaumstoffen innerhalb 2 %, bei geringfügiger, zeitweiser Überschreitung von Schaum Nr. 9 in Breitenrichtung.

In Dickenrichtung beträgt die Dimensionsänderung weniger als 2 % bei allen Temperaturen. Bei fast allen Fällen ist dabei eine leichte Abnahme der Dicke zu beobachten.

Die Beurteilung der Dimensionsänderung von Phenolharzschaum Nr. 8 (Abb. 26) ist schwierig, zumal die Zuverlässigkeit der Messergebnisse auf Grund der

äußerst spröden aber weichen Schaumstruktur nur begrenzt ist. Die Maßänderungen in allen Richtungen sind bei allen Temperaturen jedoch stets kleiner 1 % (Ausnahme Dickenrichtung, 80 °C). Die Dimensionsstabilität ist damit sehr unkritisch. Auf Grund der mangelhaften Schaumstruktur der Probe Nr. 11 (Abb. 27) wurden die Beobachtungen nach ca. einem halben Jahr abgebrochen.

3.3.3 Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Zellgasen

Um die diffusionsbedingten Alterungsvorgänge in PUR-, PF- und XPS-Hartschaum in handelsüblichen Dicken abschätzen zu können, wurden die Gasaustauschvorgänge in 20 mm dicken Schaumstoffschichten für die einzelnen Zellgase nach verschiedenen Verfahren untersucht.

Aus dem ungestörten Kernbereich der Wärmedämmplatten wurden innerhalb weniger Tage nach Produktion Streifen von exakt 20 mm gesägt und bei 23 °C, 70 °C und teilweise 80 °C und 100 °C gelagert.

Die Matrix dieser einzelnen Probekörper wurde zu festgelegten Alterungszeitpunkten in einem gasdichten Behälter unter Vakuum zerstört und das Zellgas freigesetzt. Zu jedem Messzeitpunkt wurden die Partialdrücke der beteiligten Zellgase ermittelt. Durch viele Messpunkte erhält man den Partialdruck der einzelnen Zellgase in Abhängigkeit von der Zeit, der mit einem berechneten Partialdruckverlauf unter Annahme von Diffusionskenngrößen verglichen wird. Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} wird auf den Wert festgelegt, bei dem die beste Übereinstimmung des errechneten Partialdruckverlaufes mit den Messwerten zu beobachten ist.

Der zeitliche Partialdruckverlauf eines Gases in Abhängigkeit vom effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} am Ort x wird durch das 2. Fick'sche Gesetz für den eindimensionalen Fall beschrieben:

$$\frac{\delta p}{\delta t} = D_{\text{eff}} \cdot \frac{\delta^2 p}{\delta x^2}$$

Die Lösung der Differenzialgleichung liefert den Partialdruck p_i in einem Streifen der Breite b , am Ort x , zum Zeitpunkt t :

$$p_i = p_{0i} + (p_{zi} - p_{0i}) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left\{ -D_{\text{eff}} (2n+1)^2 \pi^2 t / b^2 \right\} \cos \frac{(2n+1)\pi}{b}$$

mit: p_i = Partialdruck des betrachteten Gases
 p_{zi} = Partialdruck des betrachteten Gases in der Zelle
zum Zeitpunkt $t=0$ vor der Alterung
 p_{0i} = Partialdruck des betrachteten Gases in der Atmosphäre
 D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient des betrachteten Gases

b= Streifenbreite
x= Ort im Schaum (x=0=b/2)

Ist nur der Mittelwert des Partialdrucks p_{im} über die Streifenbreite b von Interesse, kann folgende vereinfachte Gleichung verwendet werden:

$$p_{im} = p_{0i} + (p_{zi} - p_{0i}) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -D_{eff} (2n+1)^2 \pi^2 t / b^2 \right\}$$

mit: p_{im} = Mittelwert des Partialdruckes des betrachteten Gases über die Streifenbreite b

Bei der Ermittlung der effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} werden folgende Annahmen getroffen:

- Es findet ausschließlich eindimensionale Diffusion in Richtung der Streifendicke statt. Dazu werden Streifen um mindestens 40 mm länger und breiter als das Probekörpermaß gesägt und gealtert.
- Die Zellgase werden während der Zerstörung der Schaumstruktur vollkommen freigesetzt. Dies wird durch Betrachtung der Feststoffpartikel unter einem Mikroskop sichergestellt.

3.3.3.1 Zerreiben von Probekörpern aus PUR/PIR-Hartschaum und Phenolharzschaum mit einem horizontal oszillierenden Schlitten

Die in vorangegangenen Forschungsvorhaben entwickelte Apparatur zum Zerreiben von PUR-Probekörpern mit einem horizontal oszillierenden Schleifschlitten wurde hinsichtlich des Forschungszieles optimiert und die Prüfmethode auch auf die Untersuchung von Phenolharzschaum übertragen.

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen die Funktion der Prüfapparatur aus einem dickwandigen Edelstahl-Zylinder mit hoher Wärmekapazität und gasdichten GF-Flanschverbindungen an den Stirnseiten.

Abbildung 28 zeigt den Aufbau der geöffneten Prüfapparatur mit dem Schleifschlitten, der einseitig mit Schleifpapier beklebt ist. Die Horizontalbewegung des Schleifschlittens über 1 cm Weglänge wird durch Umformung der Drehbewegung eines regelbaren Gleichstrommotors mit Schneckengetriebe mittels einem Exzeter mit Schubstange und einer Ausgleichkupplung auf den Schleifschlitten erreicht. Auf dem axial geführten Schleifschlitten von 76 mm x 58 mm, liegt der zu zerreibende Probekörper, belastet und verklebt mit beidseitiger Klebefolie mit der Belastungsplatte.

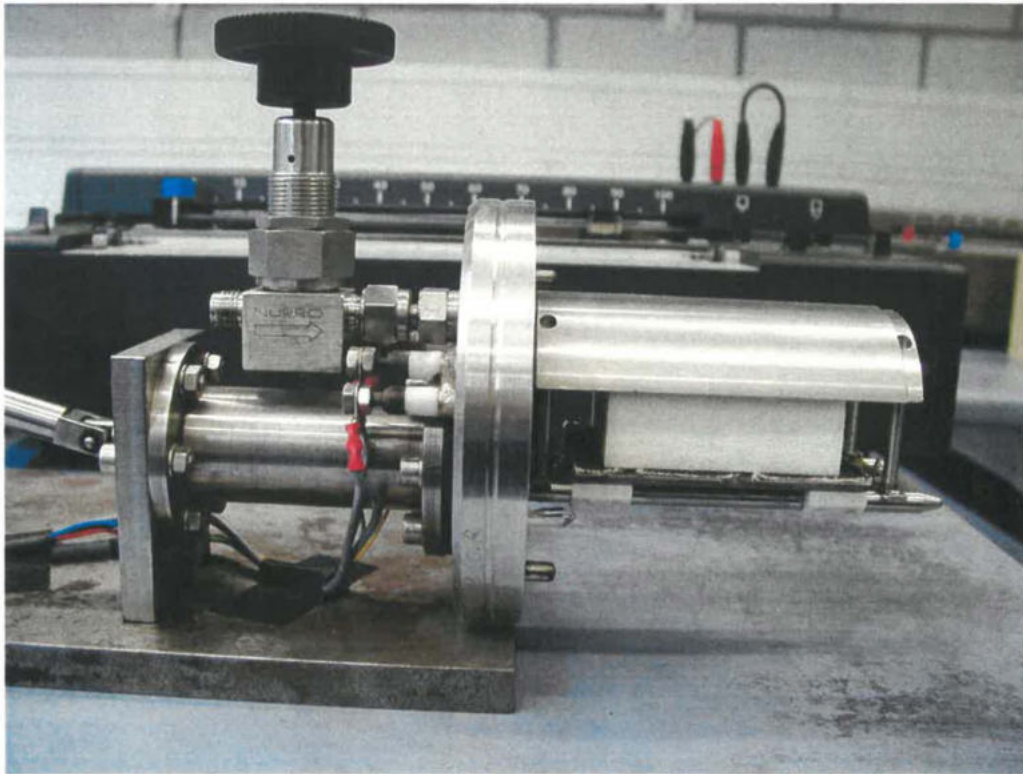


Abb. 28: Geöffnete Prüfapparatur zur Bestimmung der momentanen mittleren Partialdrücke der Zellgase in PUR/PIR- und PF-Proben

Abbildung 29 zeigt die geschlossene Prüfapparatur bestehend aus dem V2A-Prüfzylinder mit der Antriebsvorrichtung für die Bewegung des Schleifschlittens. Die Abdichtung zum Antrieb erfolgte mit einem Federbalg.

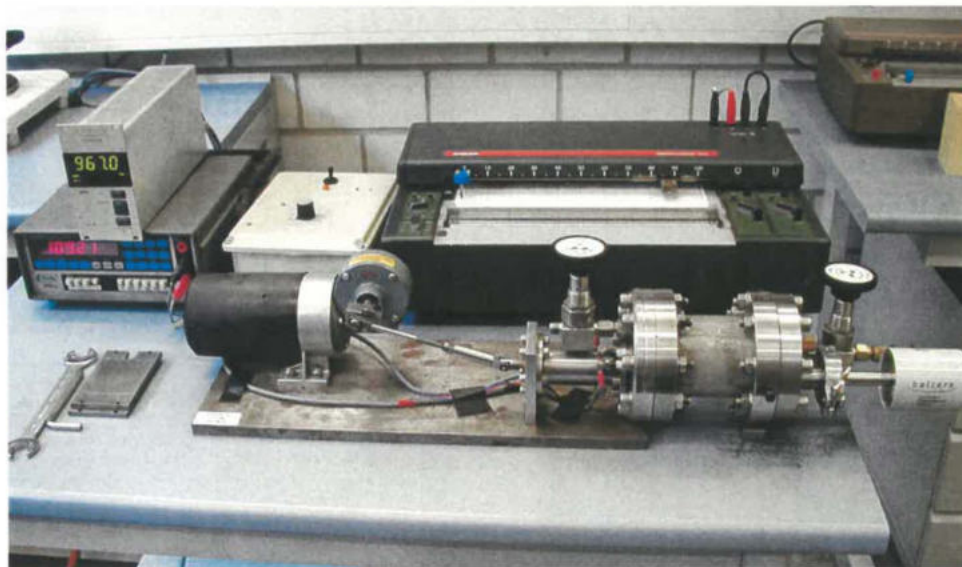


Abb. 29: Prüfanordnung zur Bestimmung der momentanen mittleren Partialdrücke der Zellgase in PUR/PIR- und PF-Proben

Zur Messung und Registrierung der Temperatur im Prüfzylinder ist ein Messfühler PT 100 eingebaut, wobei die hohe Wärmekapazität des Stahlzylinders

während des Zerreibens der PUR- Feststoffmatrix temperatúrausgleichend wirkt.

Das Volumen des Prüfraums wurde für die weiteren Bewertungen durch Überströmversuche mit einem Behälter mit bekanntem Volumen exakt bestimmt.

Zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten wurden aus dem Kernbereich der PUR-Wärmedämmplatten Streifen von 20 mm Dicke und 100 mm x 100 mm Kantenlänge gesägt und bei 23 °C und 70 °C gelagert. Unmittelbar vor Prüfbeginn eines Messpunktes wurden Probekörper von 60 mm x 50 mm hergestellt und der mittlere Partialdruck der Zellgase nach der definierten Alterung untersucht.

Die gefertigten Probekörper wurden zunächst vermessen, in die Prüfapparatur eingesetzt und diese gasdicht verschlossen und für ca. 10 Sekunden bis zu einem absoluten Gesamtdruck < 5 mbar evakuiert.

Druck und Temperatur werden beim Start notiert und während des Zerreibvorgangs am Kompensationsschreiber kontrolliert. Entsprechend dem Zellgasdruck der gerade zerriebenen Hartschaum-Schicht steigt der Prüfkammerdruck mehr oder weniger rasch an. Wegen der Volumenänderung der Prüfkammer durch die Hubbewegung des Federbalgs ist der bleibenden Druckänderung eine Schwingung mit der Hubfrequenz des Schlittens überlagert.

Die Gastemperatur steigt durch die Reibung in der Prüfkammer um ca. 2 - 3 K an. Drei Minuten nach Abstellen des Motors wird diese Temperaturänderung durch die große Wärmekapazität der Apparatur nahezu kompensiert. Die geringe, verbleibende Differenz zur Starttemperatur wird mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung berücksichtigt. Der Enddruck in der Prüfkammer wird gemessen und die Prüfkammer bis 50 mbar über dem atmosphärischen Druck mit Helium gefüllt. Mit einer gasdichten Spritze werden 50 µl Gas entnommen und im Gaschromatographen analysiert.

Auf Grund der Volumenverhältnisse von Probekörper und Prüfkammer und dem Druckunterschied vor und nach dem Freisetzen des Zellgases kann der mittlere Gesamtdruck des Zellgases im Probekörper berechnet werden. Mit der mit dem Gaschromatographen gemessenen Zellgaszusammensetzung, stehen die mittleren Partialdrücke der beteiligten Zellgase und der Gesamtdruck fest.

Die Partialdruckverläufe der untersuchten PUR/PIR-Hartschäume Nr. 1, 2, 3, 4, 7 und des PUR-Gießschaum Nr. 10 für die Alterung bei 23 °C, 70 °C, 80 °C und 100 °C bei 20 mm Streifendicke sind für die jeweiligen Zellgase in den Abbildungen 30 - 45 dargestellt.

Abbildung 30 zeigt die ermittelten Messpunkte beim PIR/PUR-Blockschaum Nr. 1 bei 23 °C Lagerung. Innerhalb einiger hundert Stunden diffundiert CO₂ (grau) vollständig aus der 20 mm dicken Probe aus. Sauerstoff (blau) benötigt etwa 300 Stunden, um bis zum Konzentrationsausgleich von etwa 200 mbar in den Schaum einzudiffundieren.

Bei Stickstoff (grün) dauert dieser Vorgang etwa 17.000 Stunden bei 800 mbar. Der Partialdruck von n-Pentan (rot) verringert sich in diesem Zeitraum von etwa 250 mbar nur auf 200 mbar, was bereits auf einen kleinen Diffusionskoeffizienten dieses „permanenten“ Treibmittels schließen lässt.

Der Zellgasgesamtdruck (schwarz), bestehend aus der Addition der Partialdrücke, fällt auf Grund der raschen Abnahme der CO_2 – Konzentration innerhalb der ersten 300 Stunden von ca. 650 mbar im Ausgangszustand auf ca. 550 mbar und steigt anschließend durch den Konzentrationsausgleich von Luft und dem noch vorhandenen 200 mbar hochmolekularen Treibmittel auf ca. 1200 mbar.

Dieser Verlauf der Partialdrücke wiederholt sich bei den Temperaturen von 70 °C, 80 °C und 100 °C, die in den Abb. 31, 32 und 33 dargestellt sind. Die Diffusionsvorgänge finden jedoch zunehmend mit der Temperatur beschleunigt statt. Der mittlere Partialdruck von n-Pentan sinkt innerhalb des Beobachtungszeitraums von 17.000 Stunden bei 70 °C auf ca. 100 mbar und bei 80 °C und 100 °C sogar auf ca. 50 mbar bzw. nur wenige mbar. Entsprechend ist ein Gesamtdruckmaximum nach 500 bis 1.000 Stunden zu beobachten, das bei 80 °C und 100 °C nach 17.000 Stunden bis auf den atmosphärischen Druck von ca. 1000 mbar abfällt.

Die PUR/PIR-Hartschäume Nr. 2 und Nr. 3 mit den neuen Treibmitteln HFKW 365 mfc/227 ca. und HFKW 245 fa standen nur mit diffusionsdichten Deckschichten aus Aluminiumfolie zur Verfügung. Da dies nur Untersuchungen der Diffusionskoeffizienten in Längs- und Breitenrichtung ermöglicht, diese Treibmittel aber unbedingt untersucht werden sollten, wurde der Umfang auf die Lagertemperaturen 23 °C und 70 °C begrenzt.

Entsprechend der durch die Alu-Deckschicht gegebenen Diffusionsrichtung in Längs- bzw. Breitenrichtung (nicht in Dickenrichtung, wie bei allen anderen Schäumen) wurden die Probekörper gesägt und gelagert. Die Partialdruckverläufe bei 23 °C und 70 °C (Abb. 34 bis 37) entsprechen weitgehend den des PUR/PIR-Blockschaums Nr. 1. Lediglich der Anfangspartialdruck von CO_2 beträgt nur 200 mbar bei der Probe Nr. 2.

Bemerkenswert ist der nahezu konstante Verlauf des Partialdrucks beim Treibmittel HFKW 365 mfc bei 23 °C Lagerung (Abb. 34), aber auch bei 70 °C (Abb. 55) über den gesamten Beobachtungszeitraum.

Bei HFKW 245 fa lässt sich der geringe Partialdruckabfall im Schaum Nr. 3 bei 23 °C (Abb. 36) und auch bei 70 °C wiederfinden (Abb. 37).

Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung

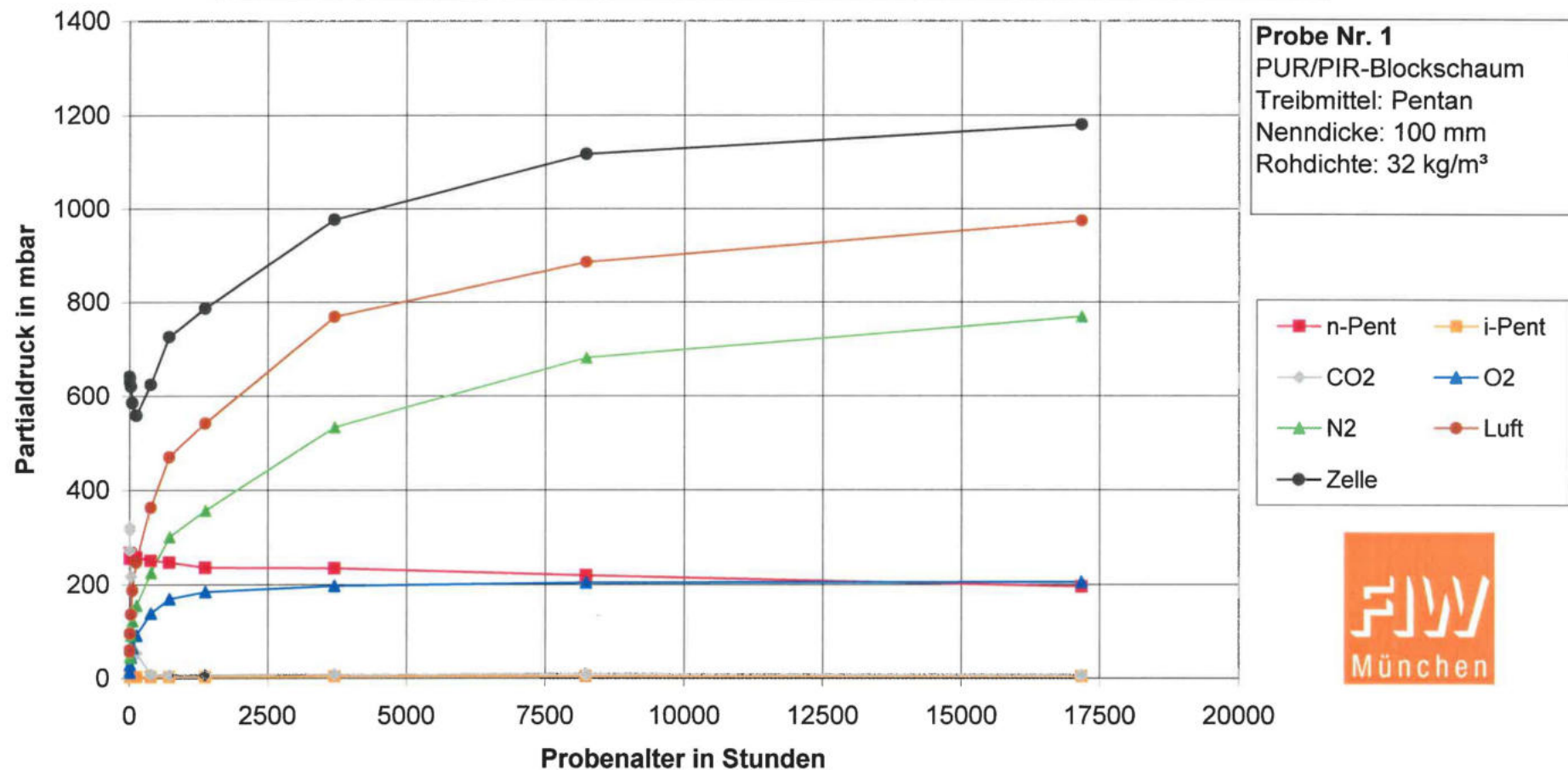


Abb. 30: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 1 bei 23°C Lagerung

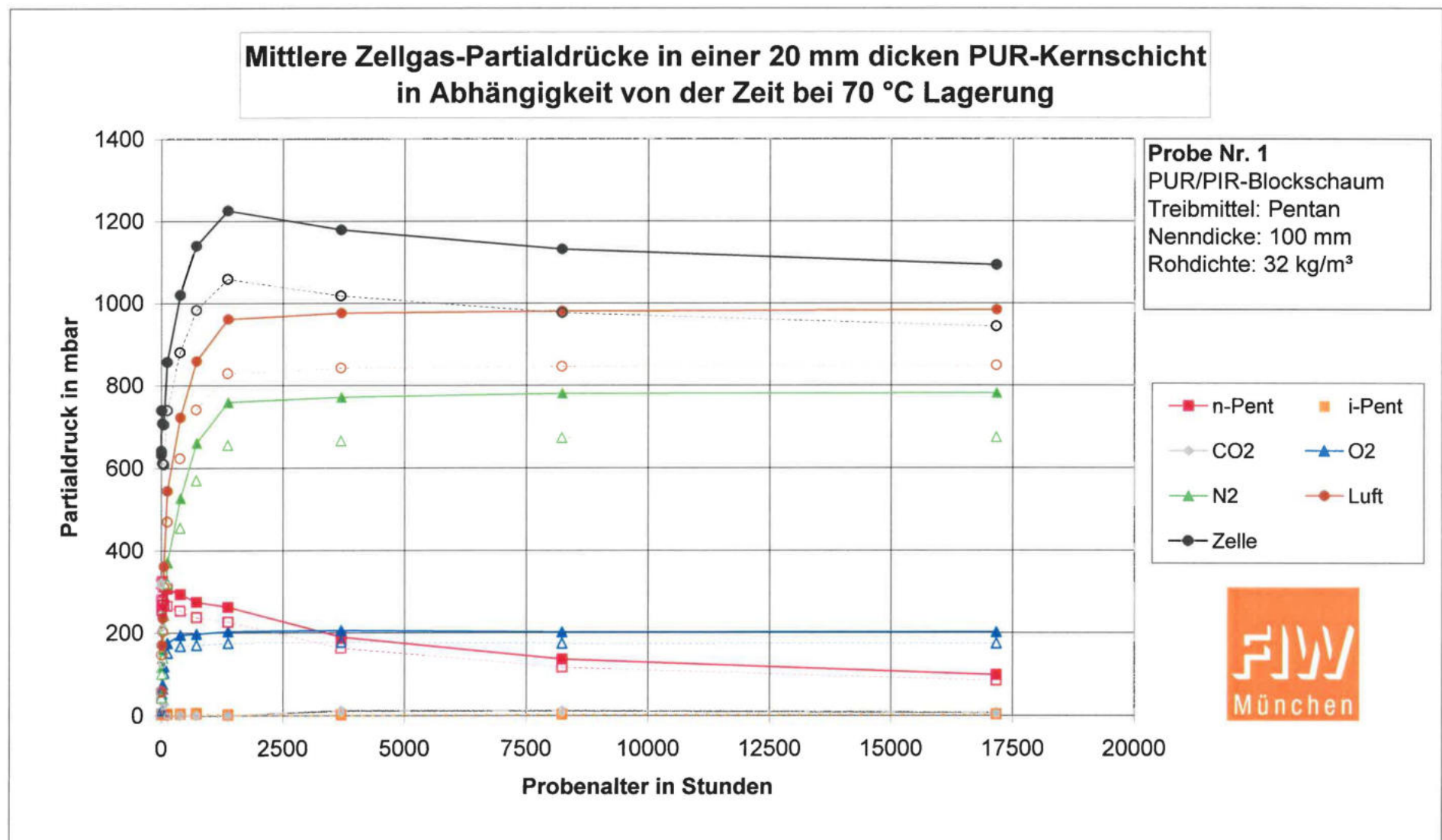


Abb. 31: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 1 bei 70°C Lagerung

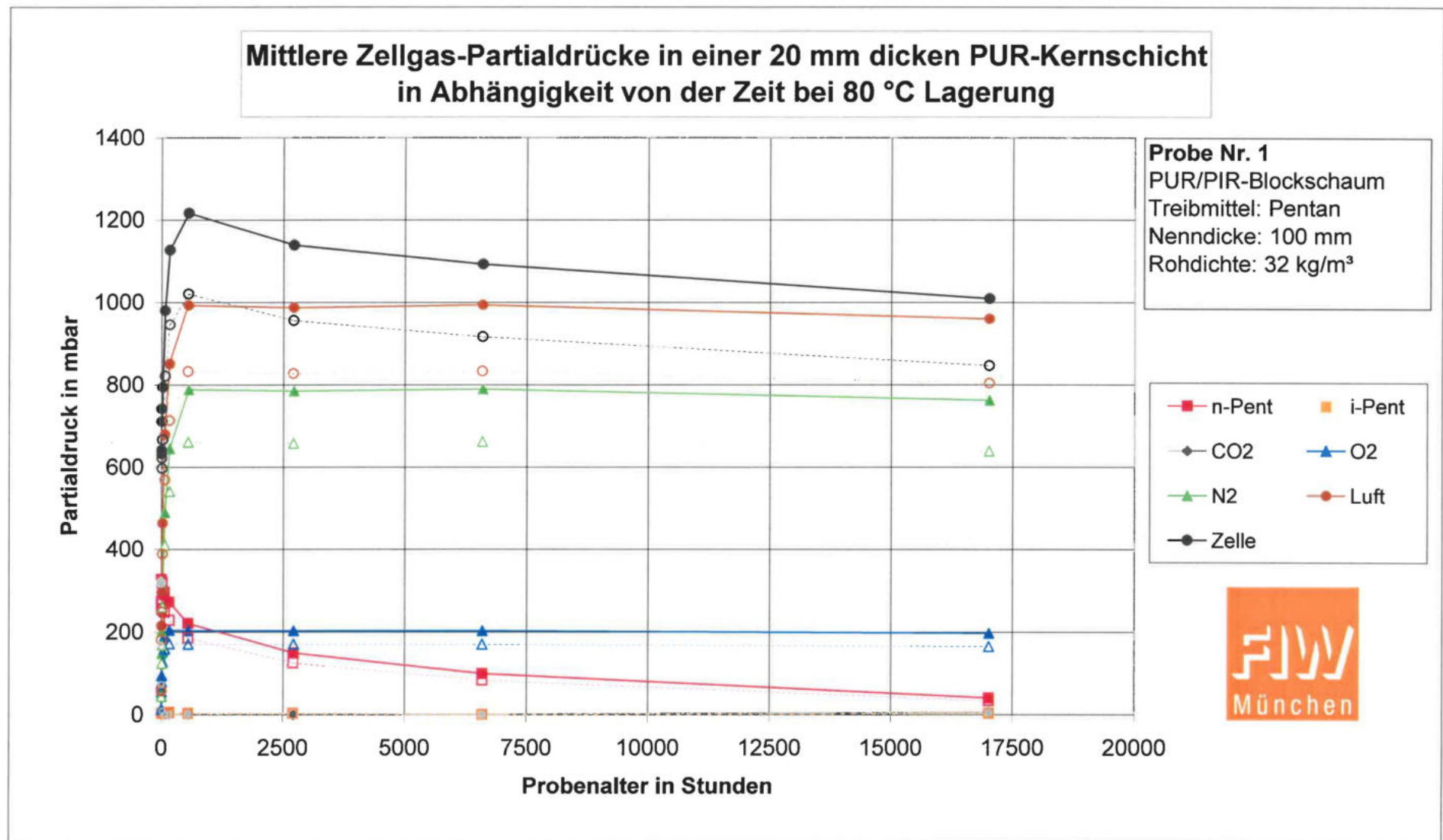


Abb. 32: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 1 bei 80°C Lagerung

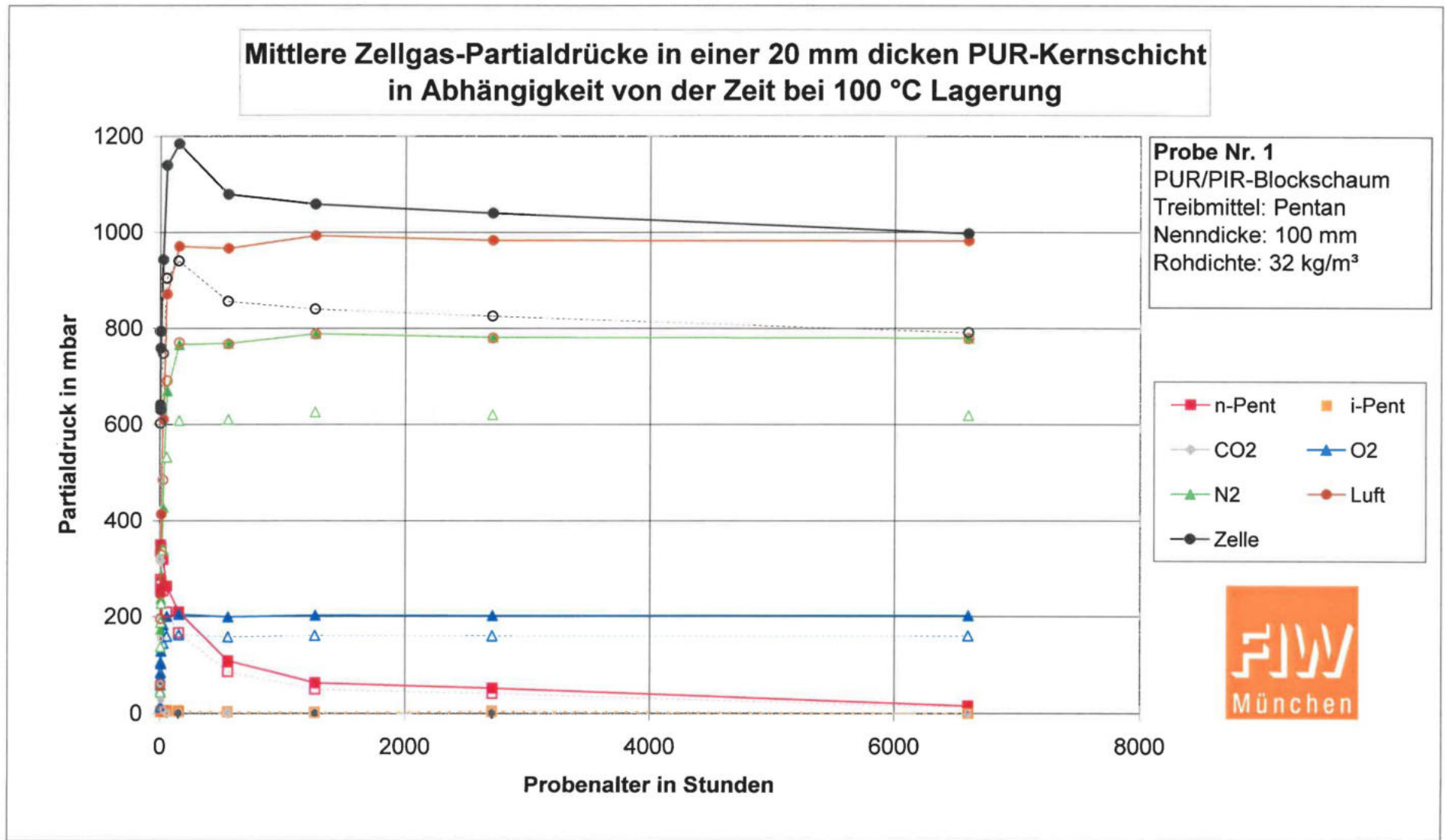


Abb. 33: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 1 bei 100°C Lagerung

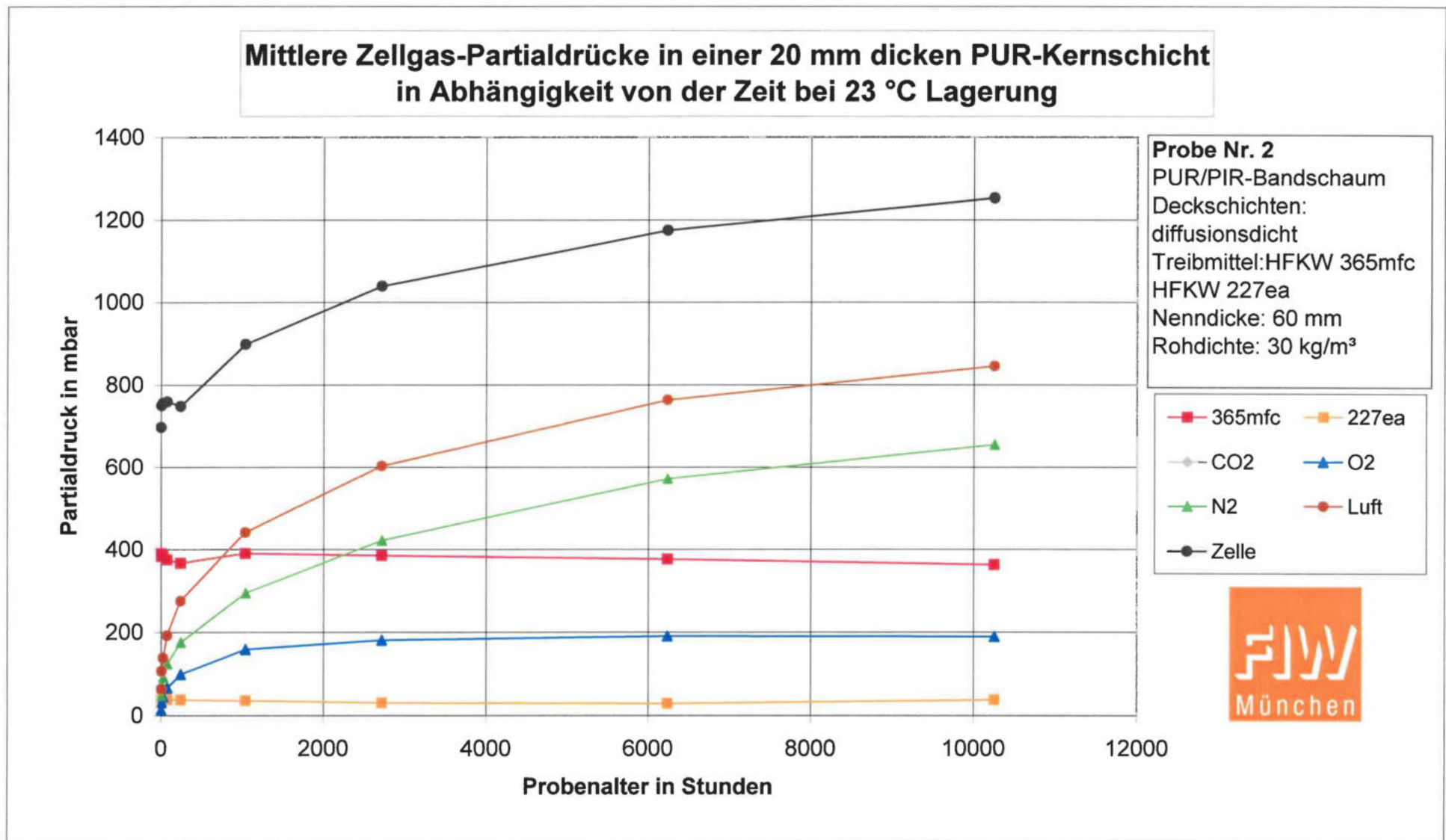


Abb. 34: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 2 bei 23°C Lagerung

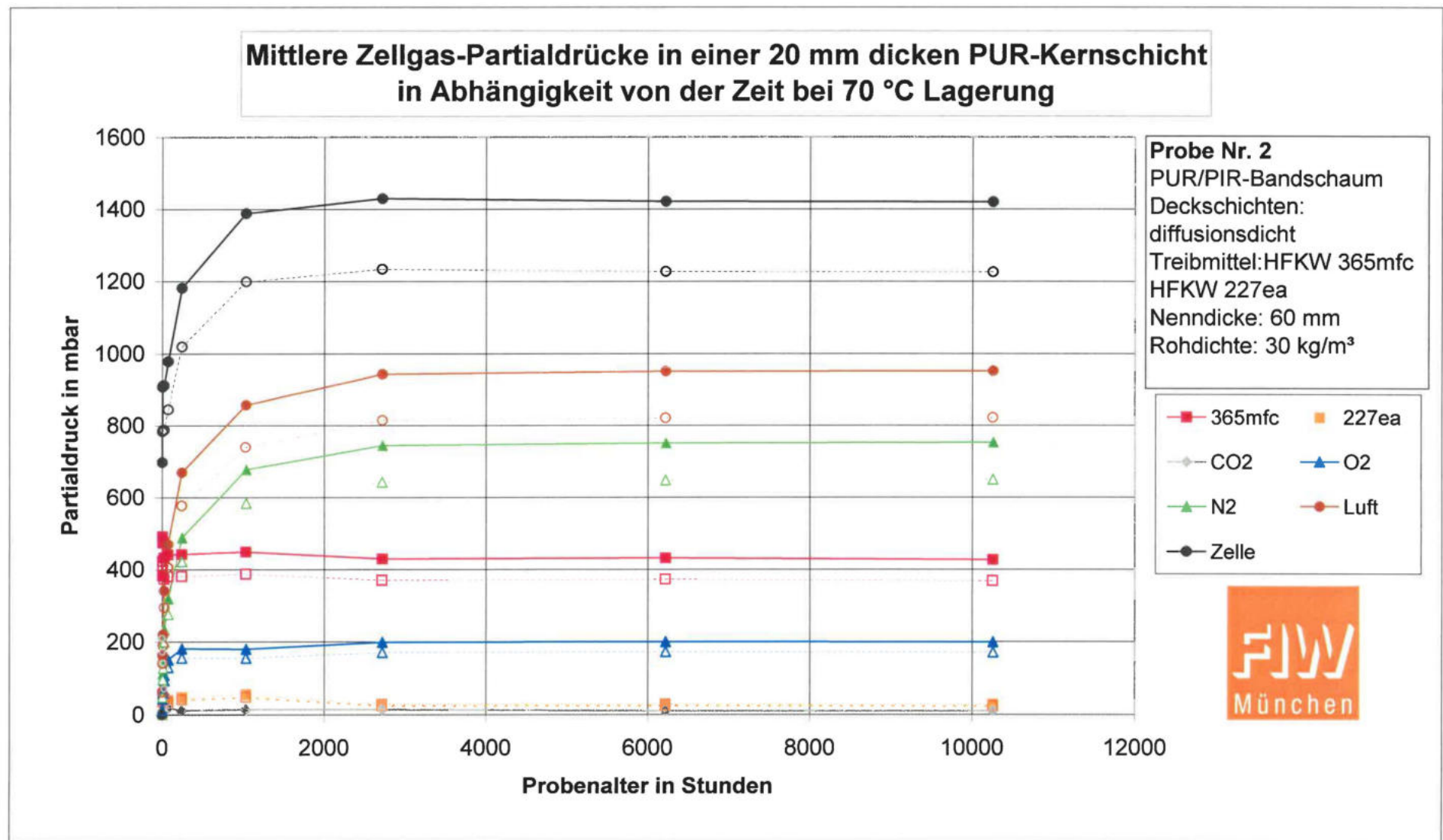


Abb. 35: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 2 bei 70°C Lagerung

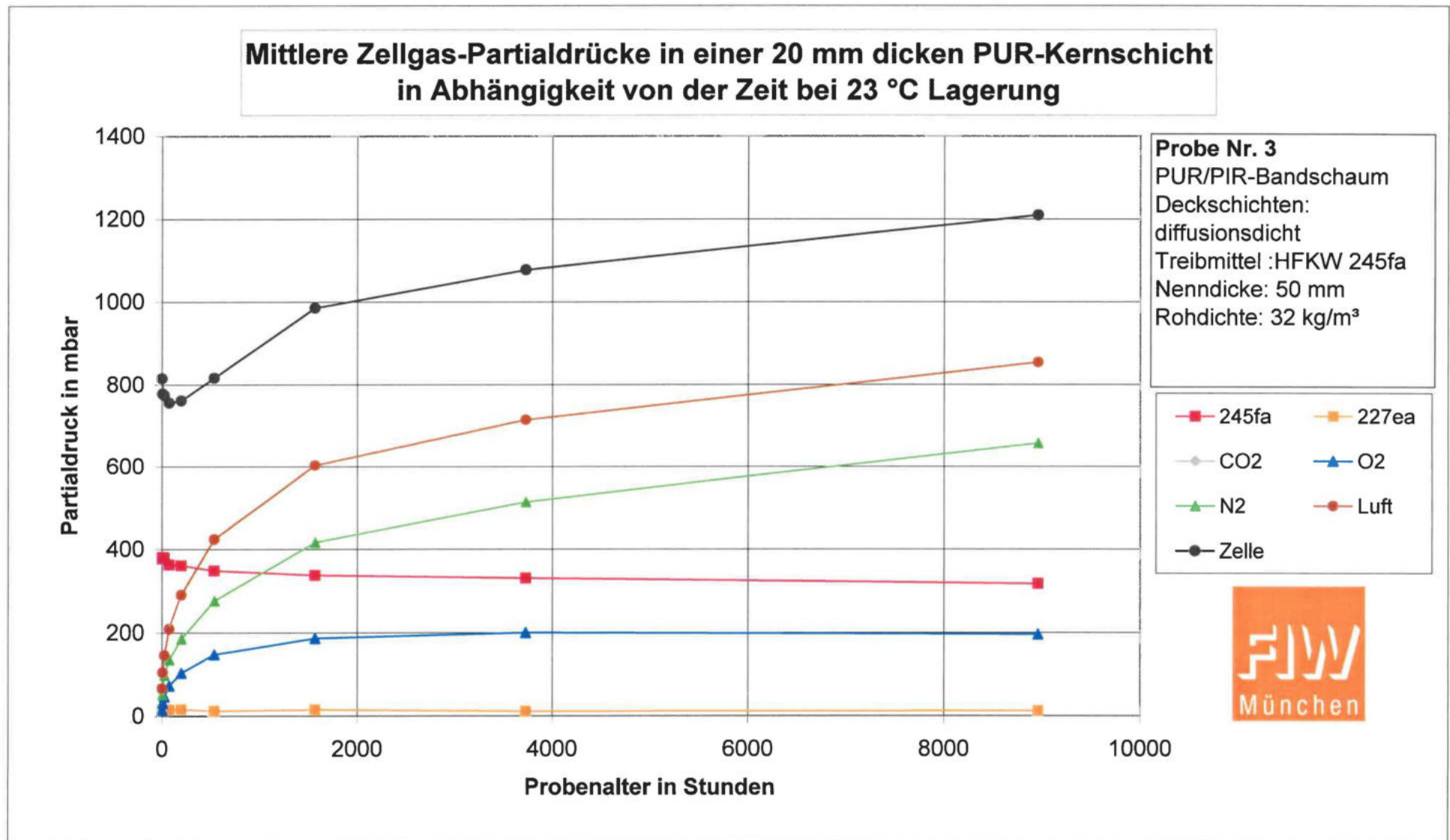


Abb. 36: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 3 bei 23°C Lagerung

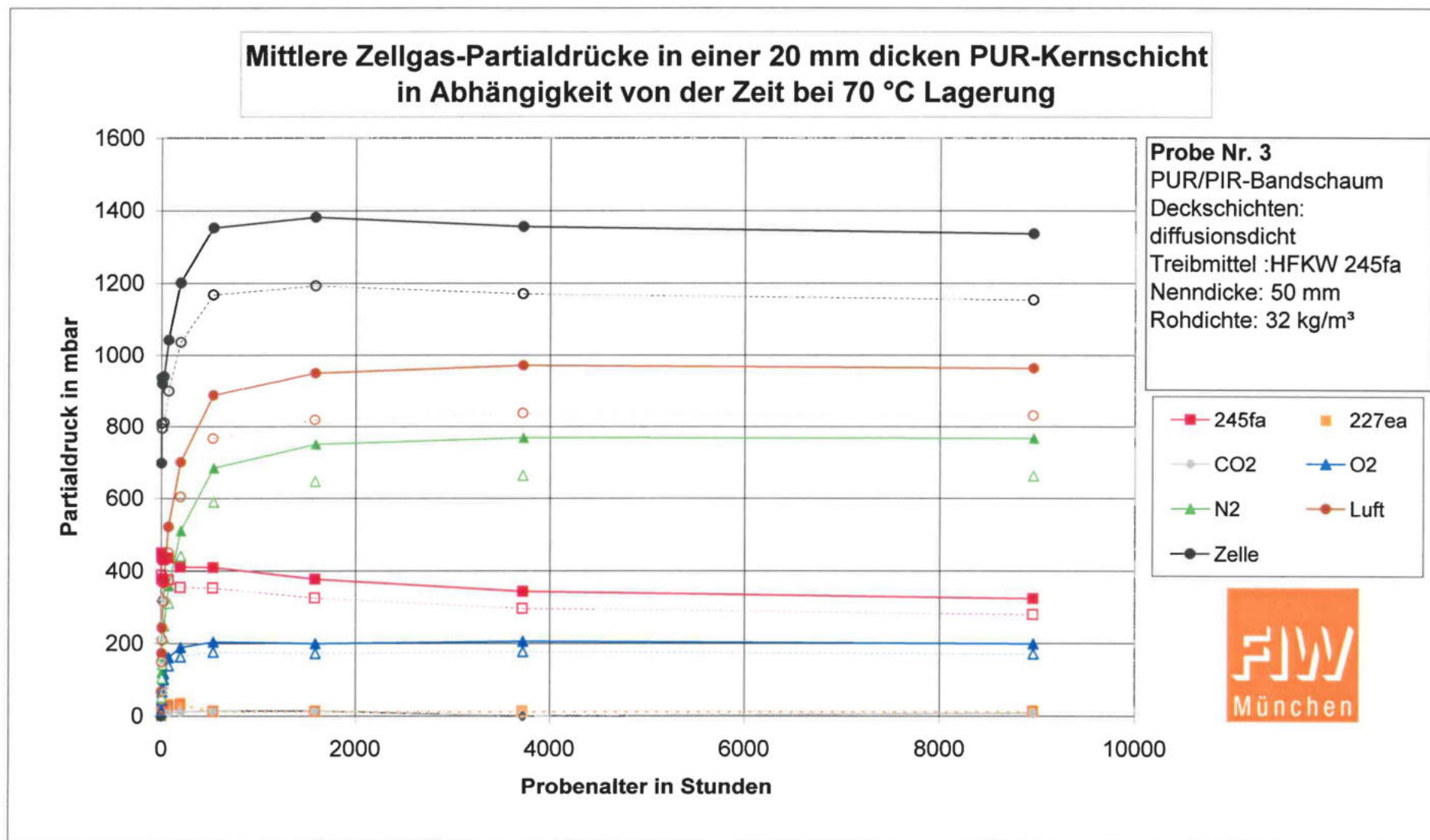


Abb. 37: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 3 bei 70°C Lagerung

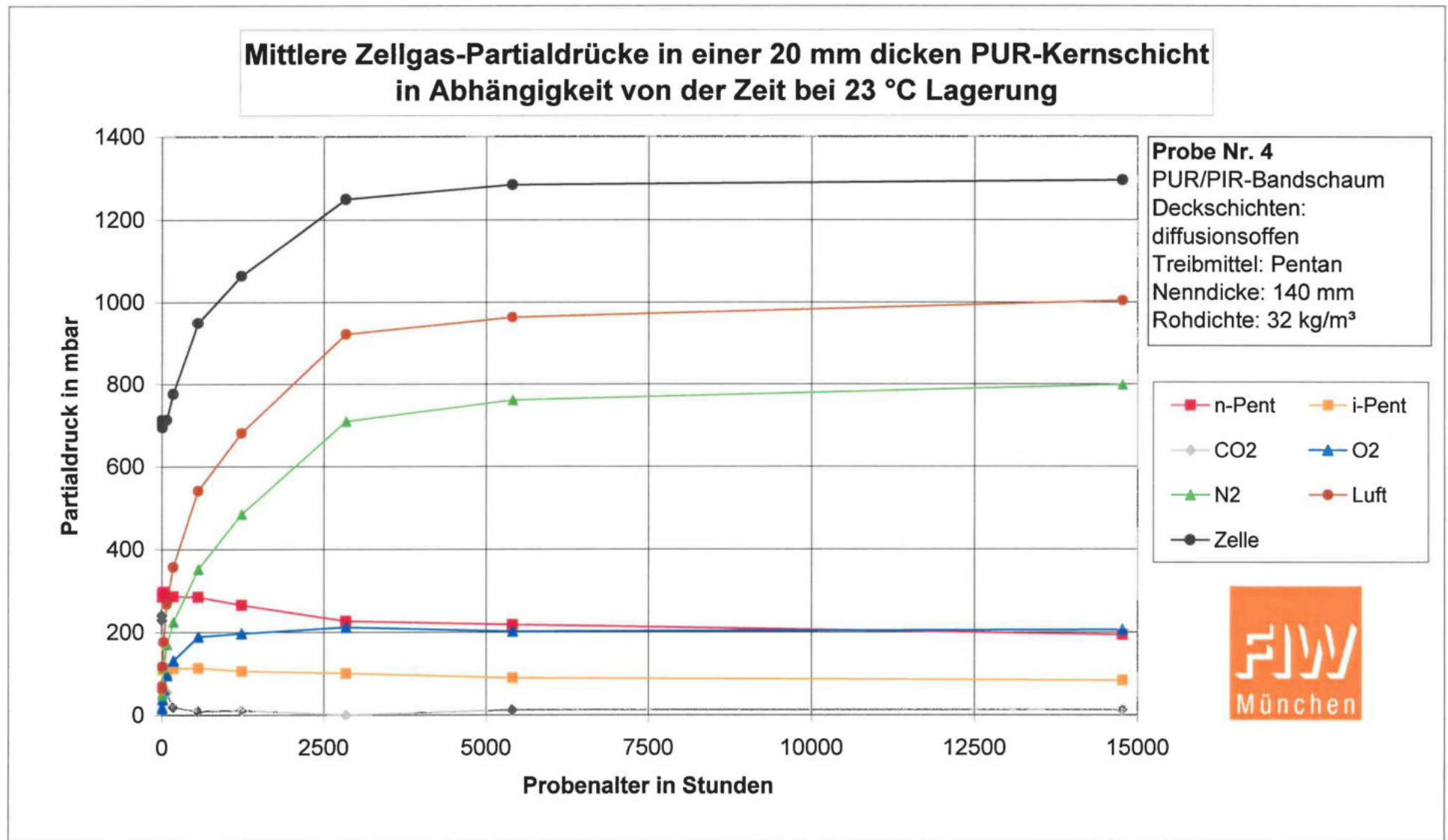


Abb. 38: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 bei 23°C Lagerung

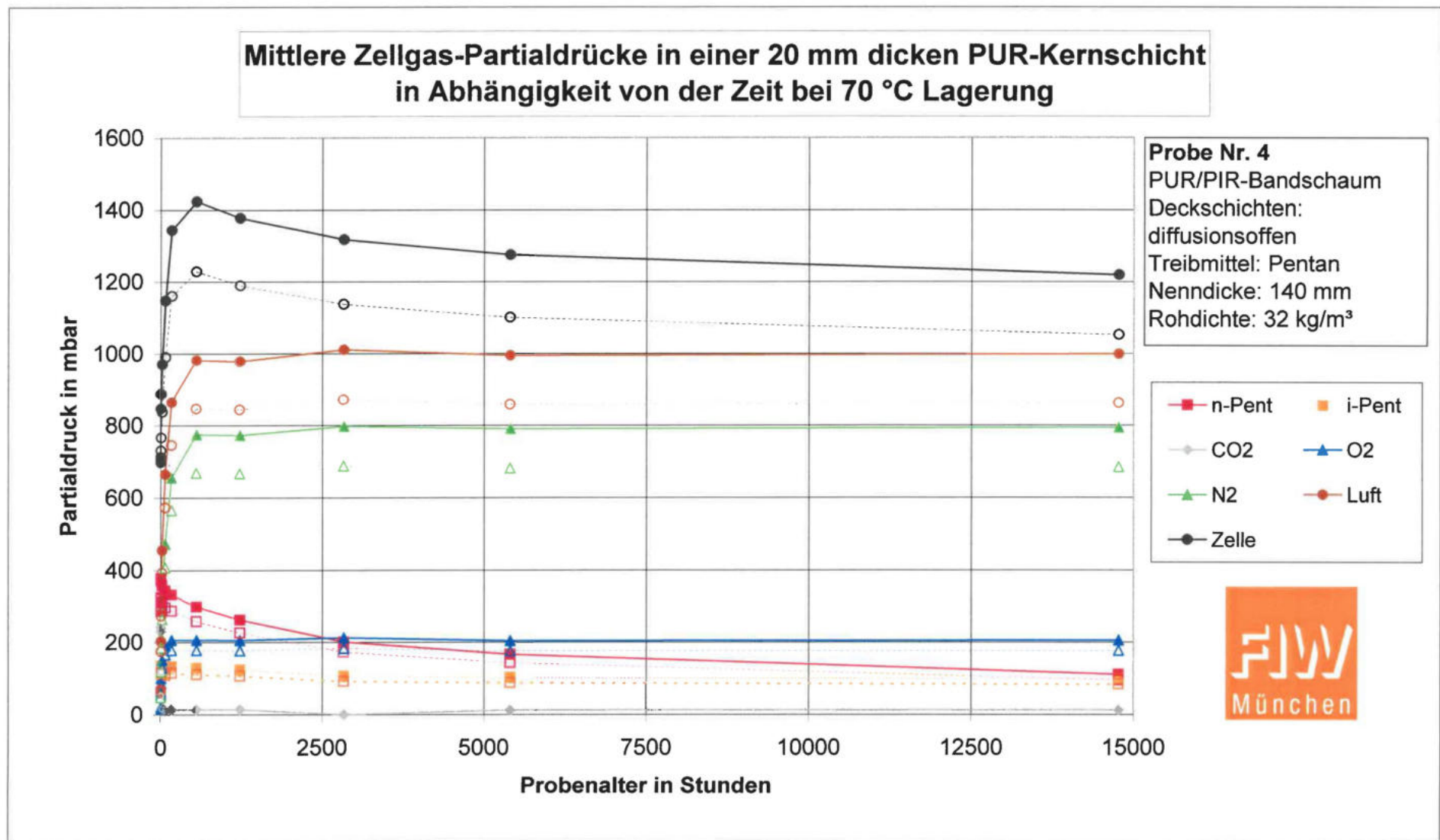


Abb. 39: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 bei 70°C Lagerung

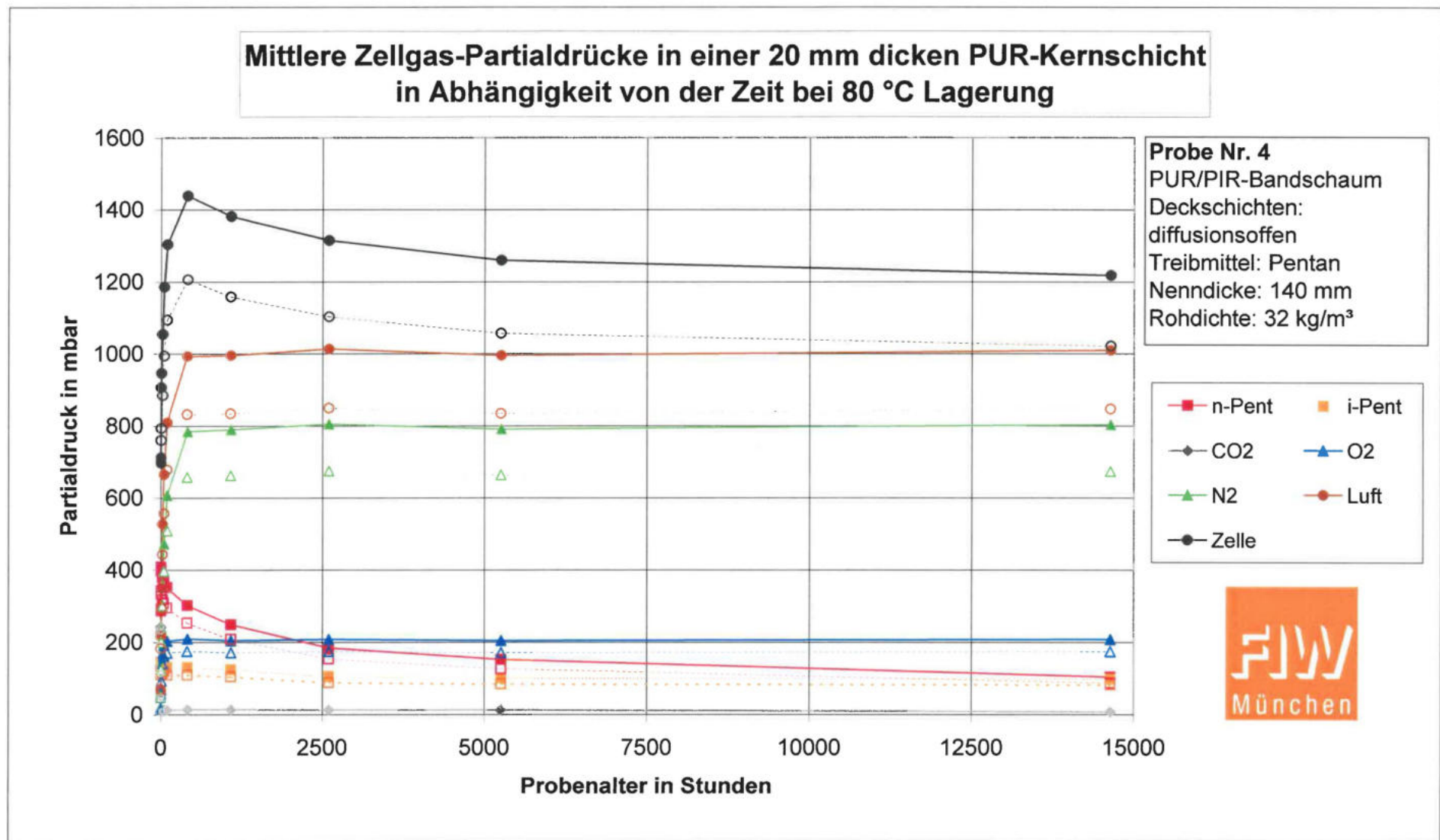


Abb. 40: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 bei 80°C Lagerung

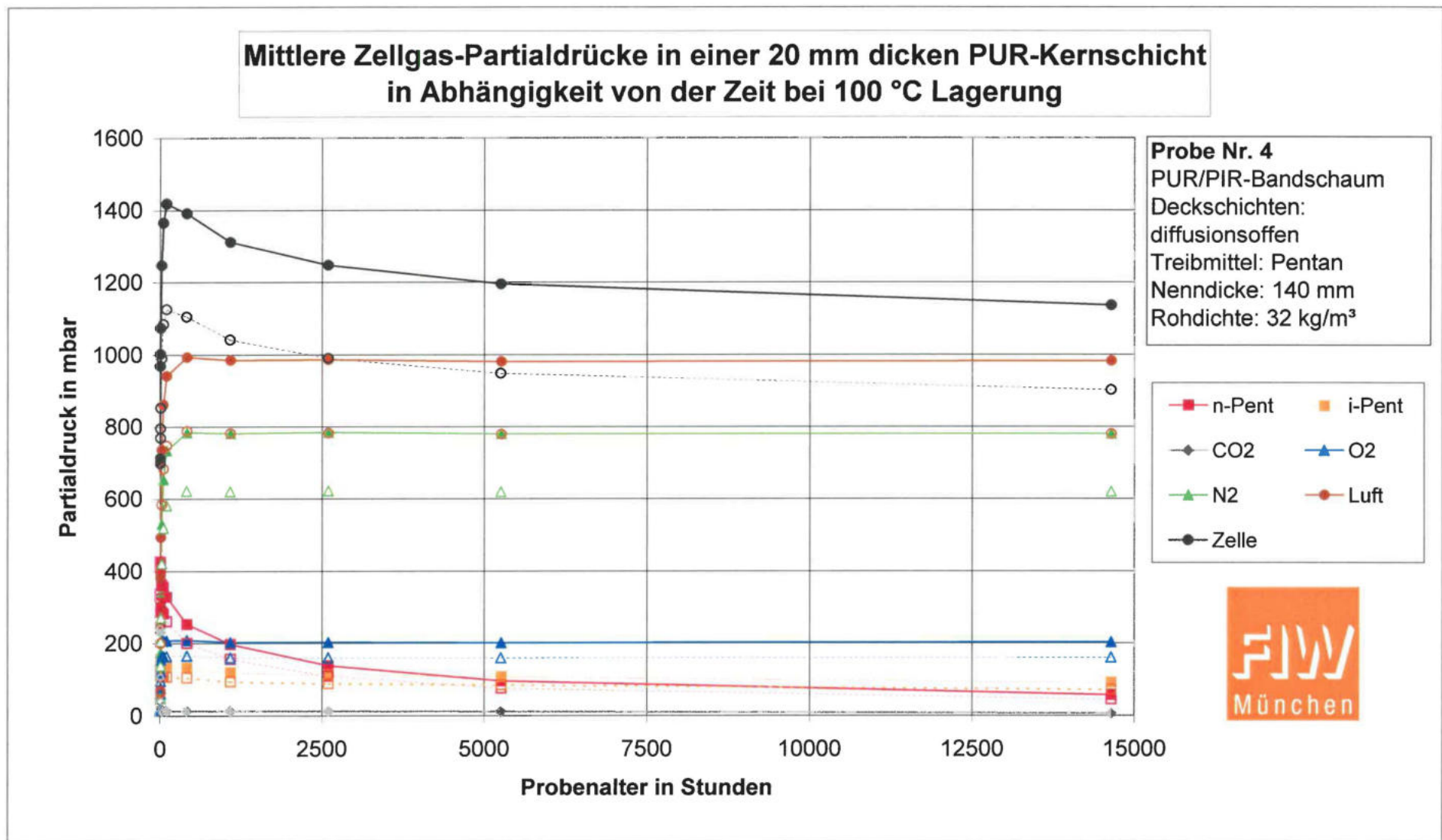


Abb. 41: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 bei 100°C Lagerung

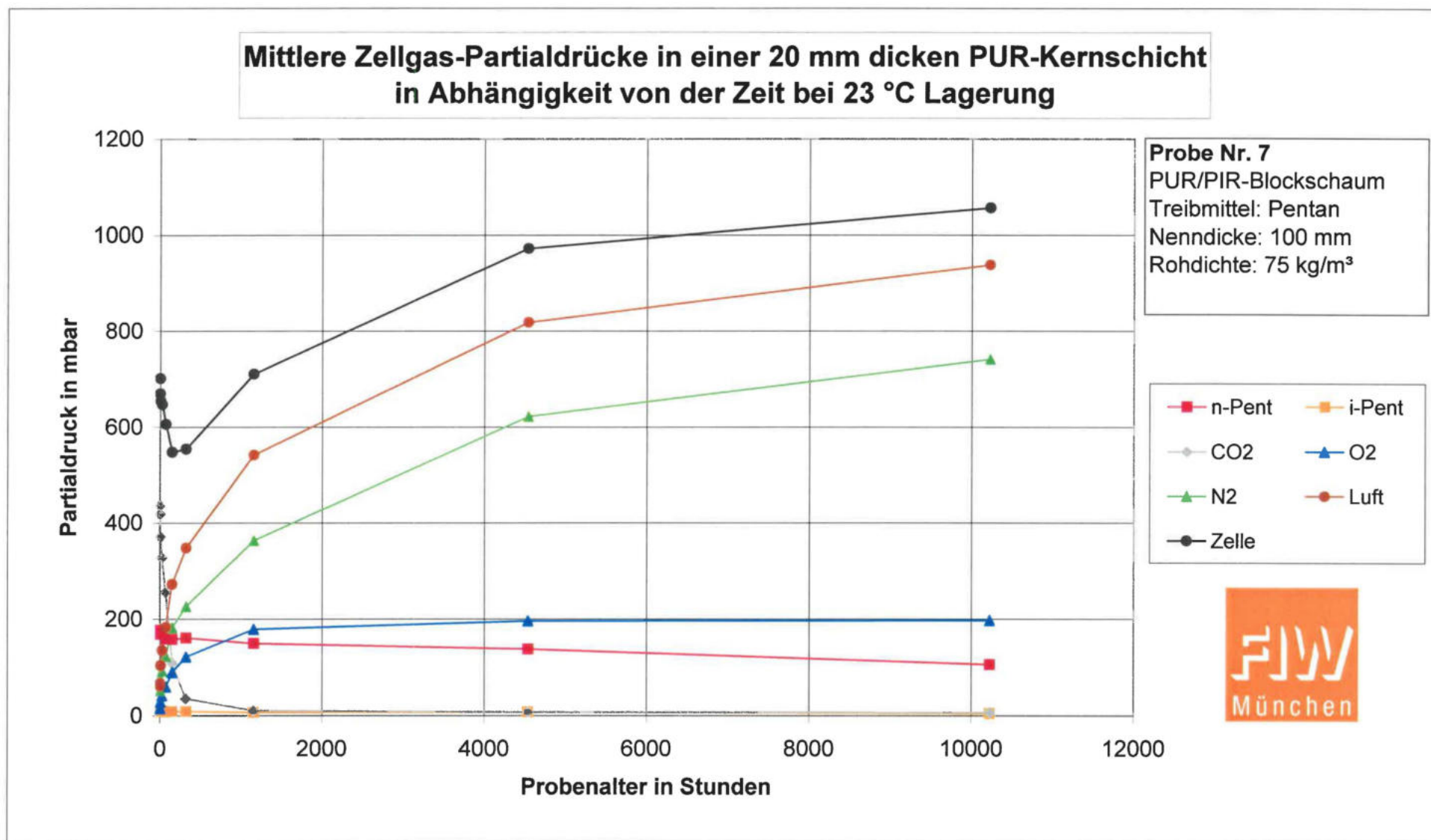


Abb. 42: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 bei 23°C Lagerung

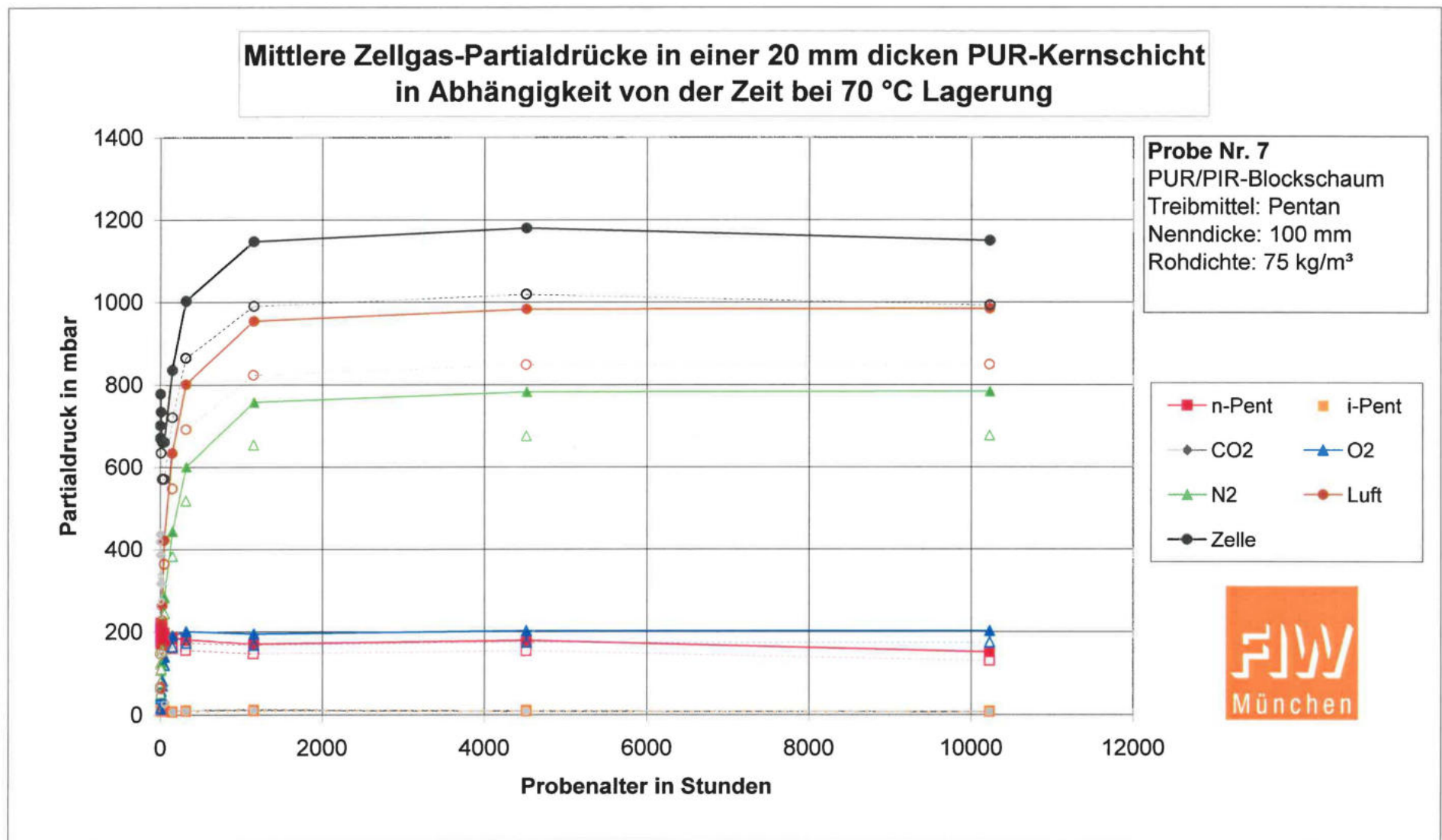


Abb. 43: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 bei 70°C Lagerung

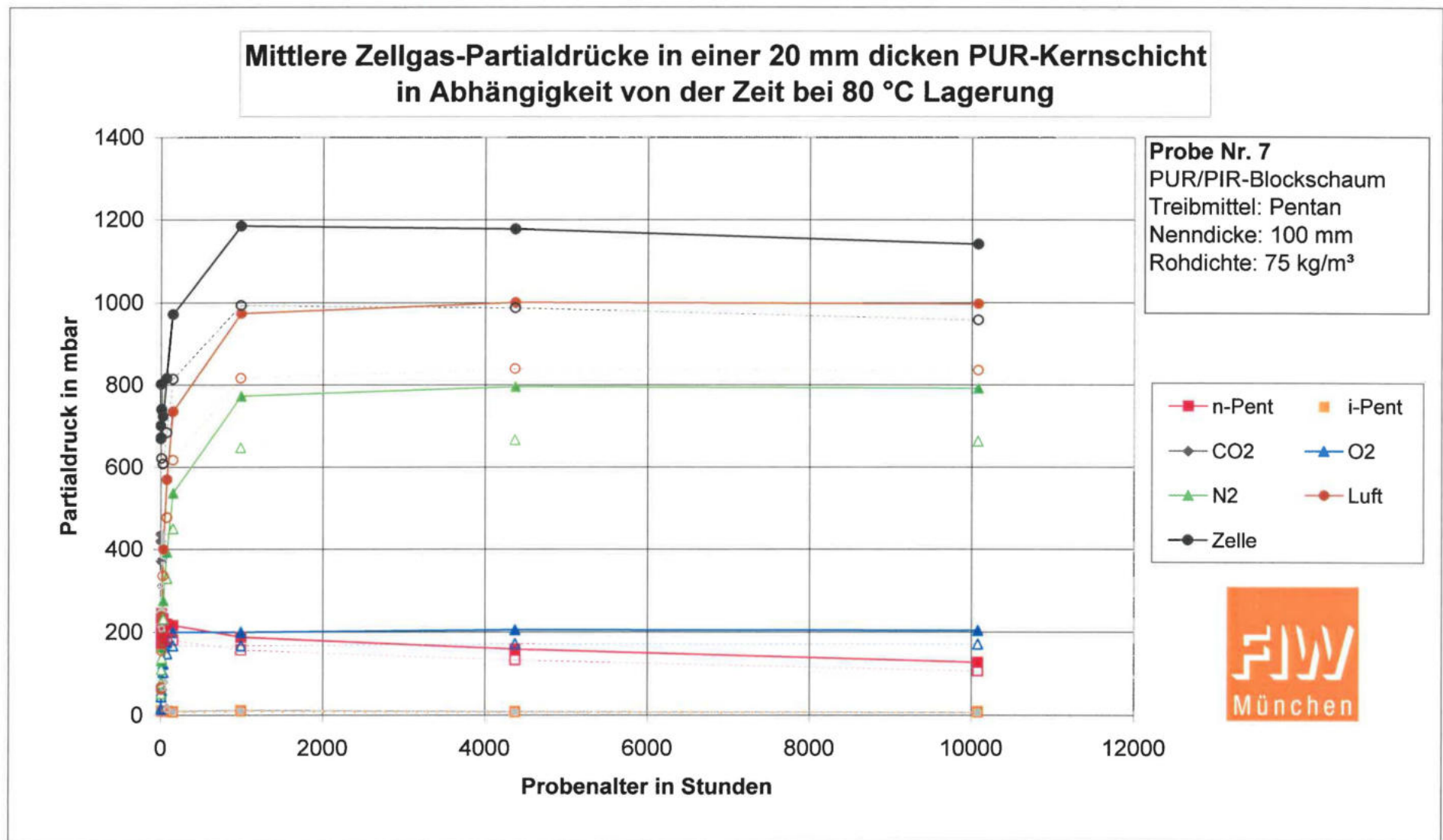


Abb. 44: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 bei 80°C Lagerung

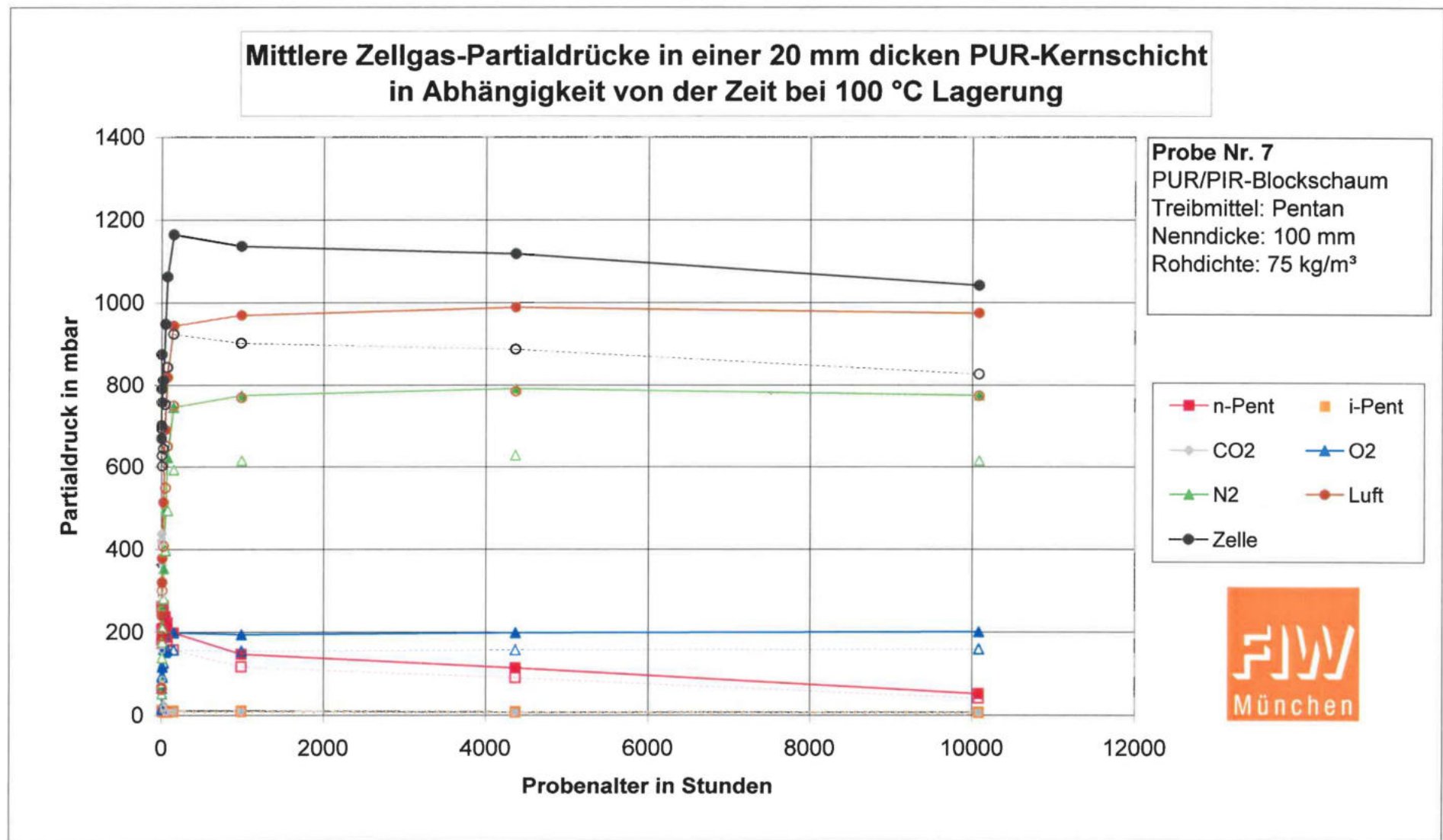


Abb. 45: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 bei 100°C Lagerung

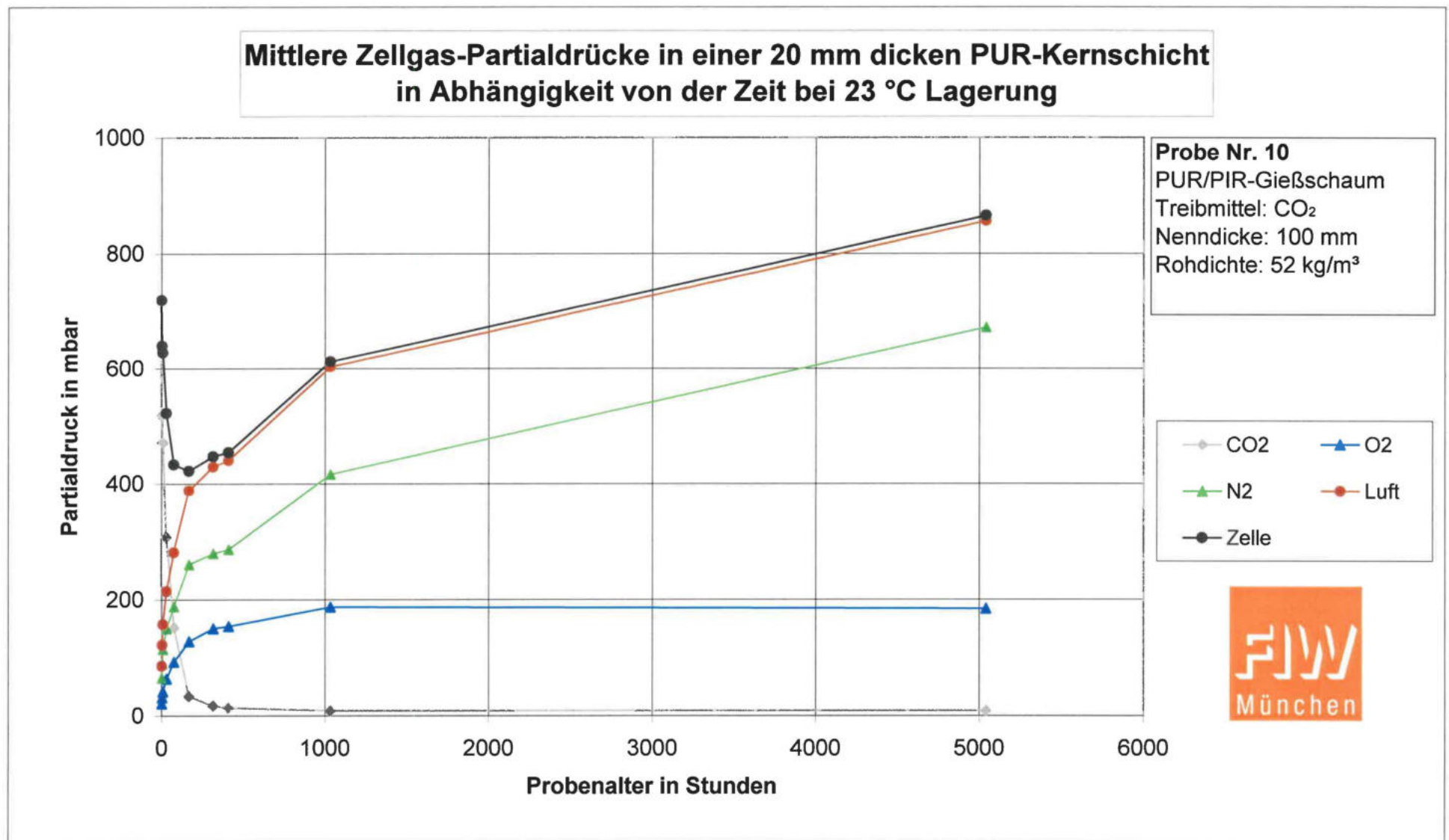


Abb. 46: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Gießschaum Nr. 10 bei 23°C Lagerung

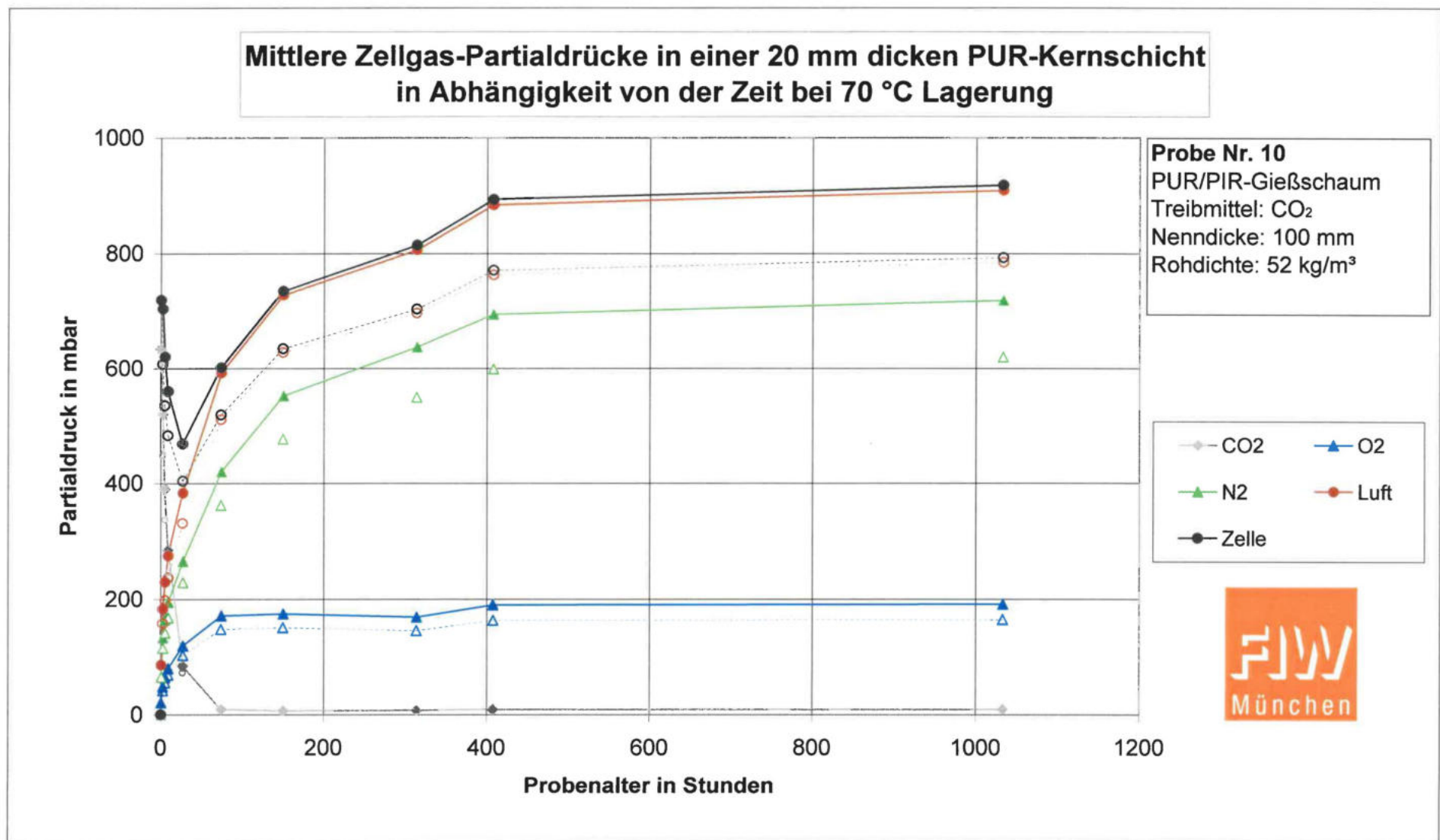


Abb. 47: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Gießschaum Nr. 10 bei 70°C Lagerung

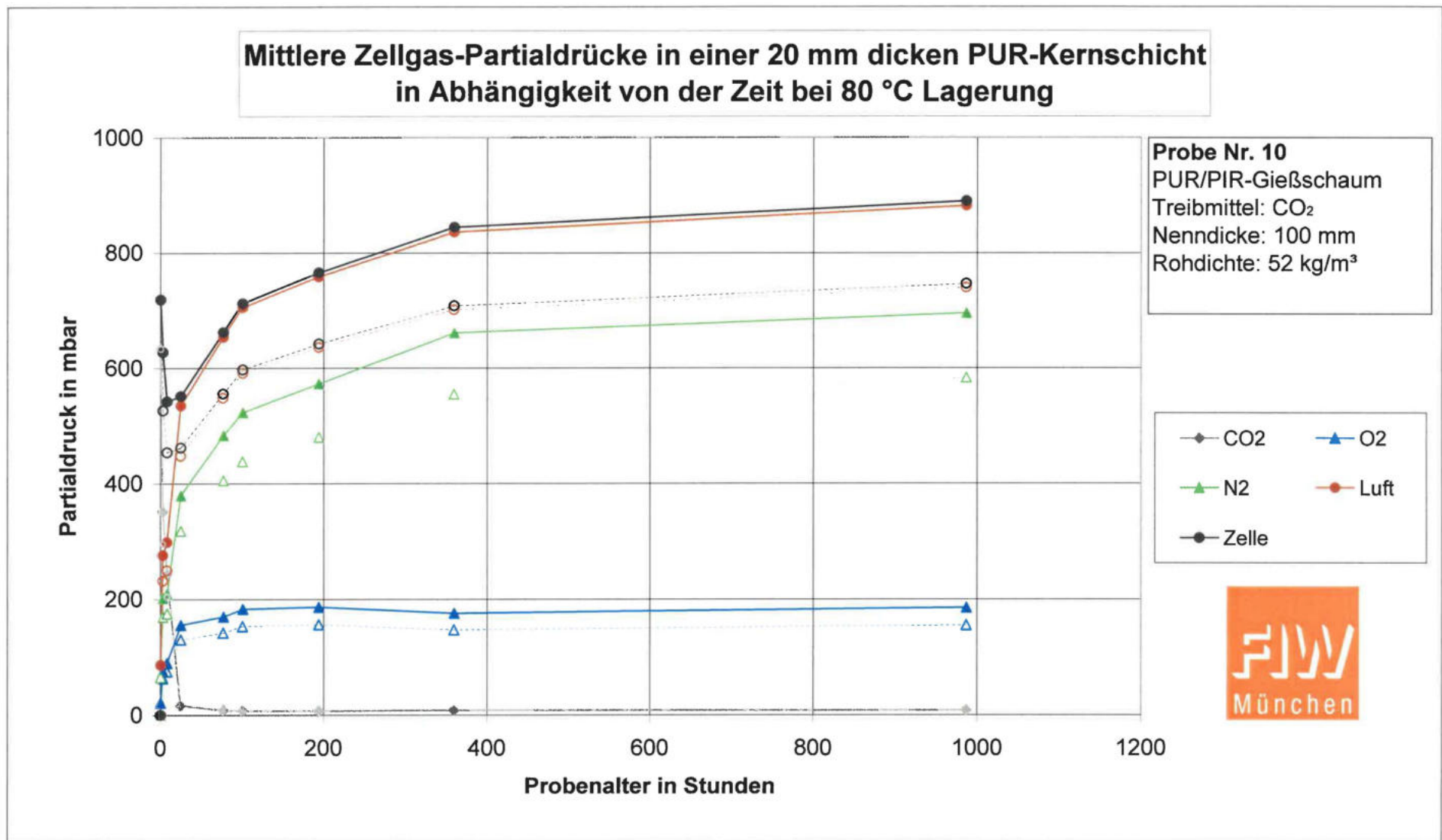


Abb. 48: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Gießschaum Nr. 10 bei 80°C Lagerung

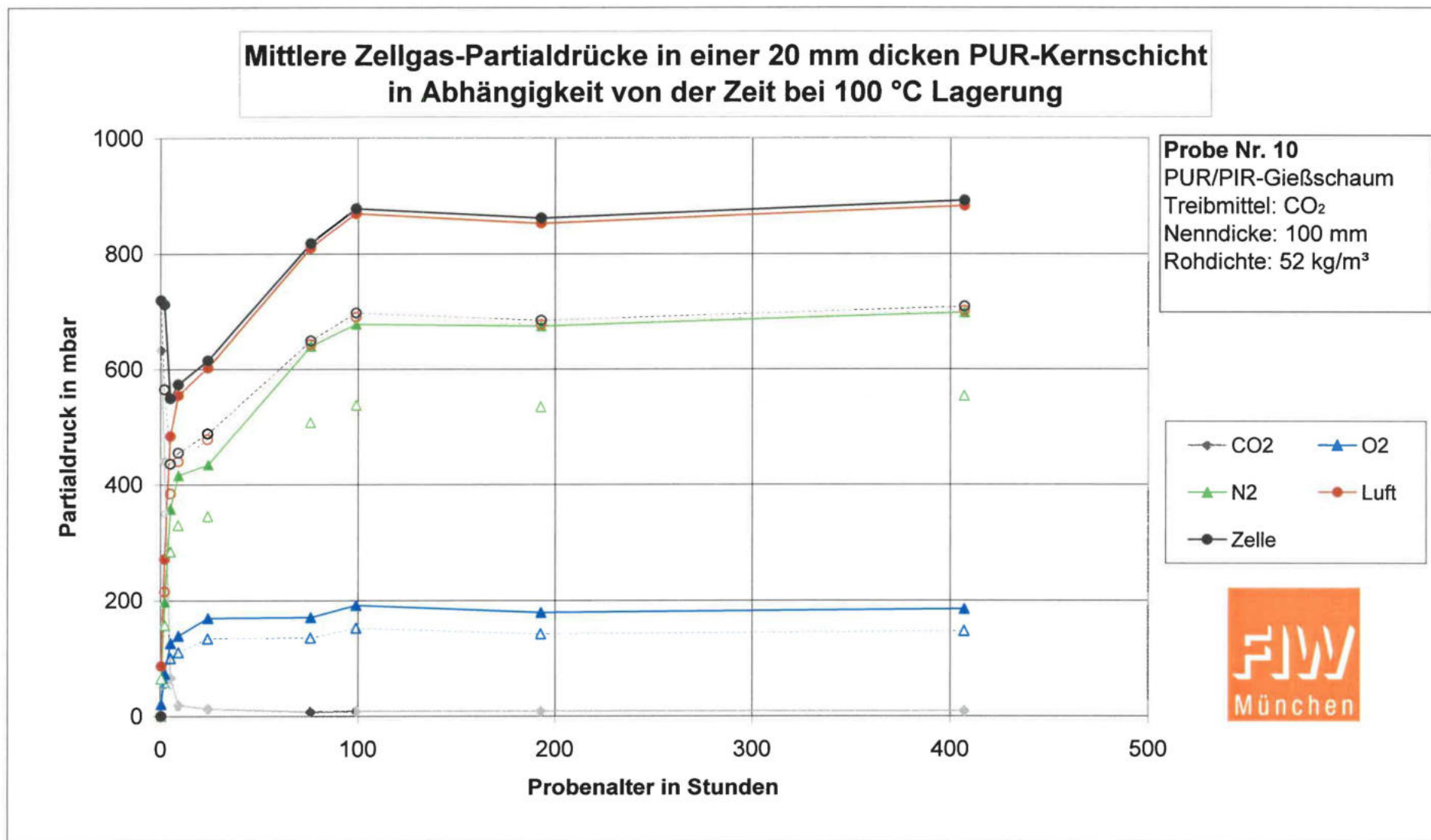


Abb. 49: Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Gießschaum Nr. 10 bei 100°C Lagerung

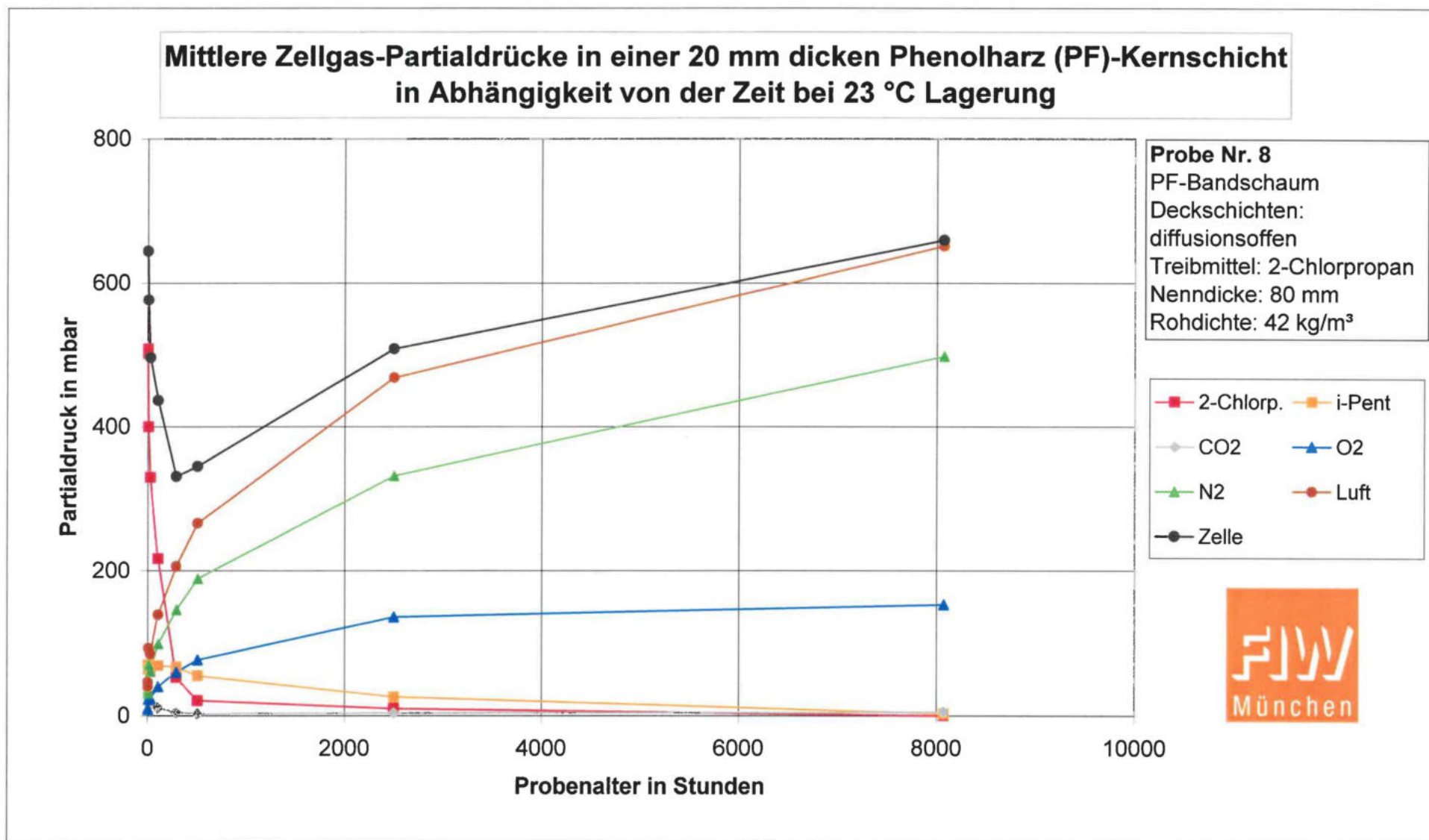


Abb. 50: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 8 bei 23°C Lagerung

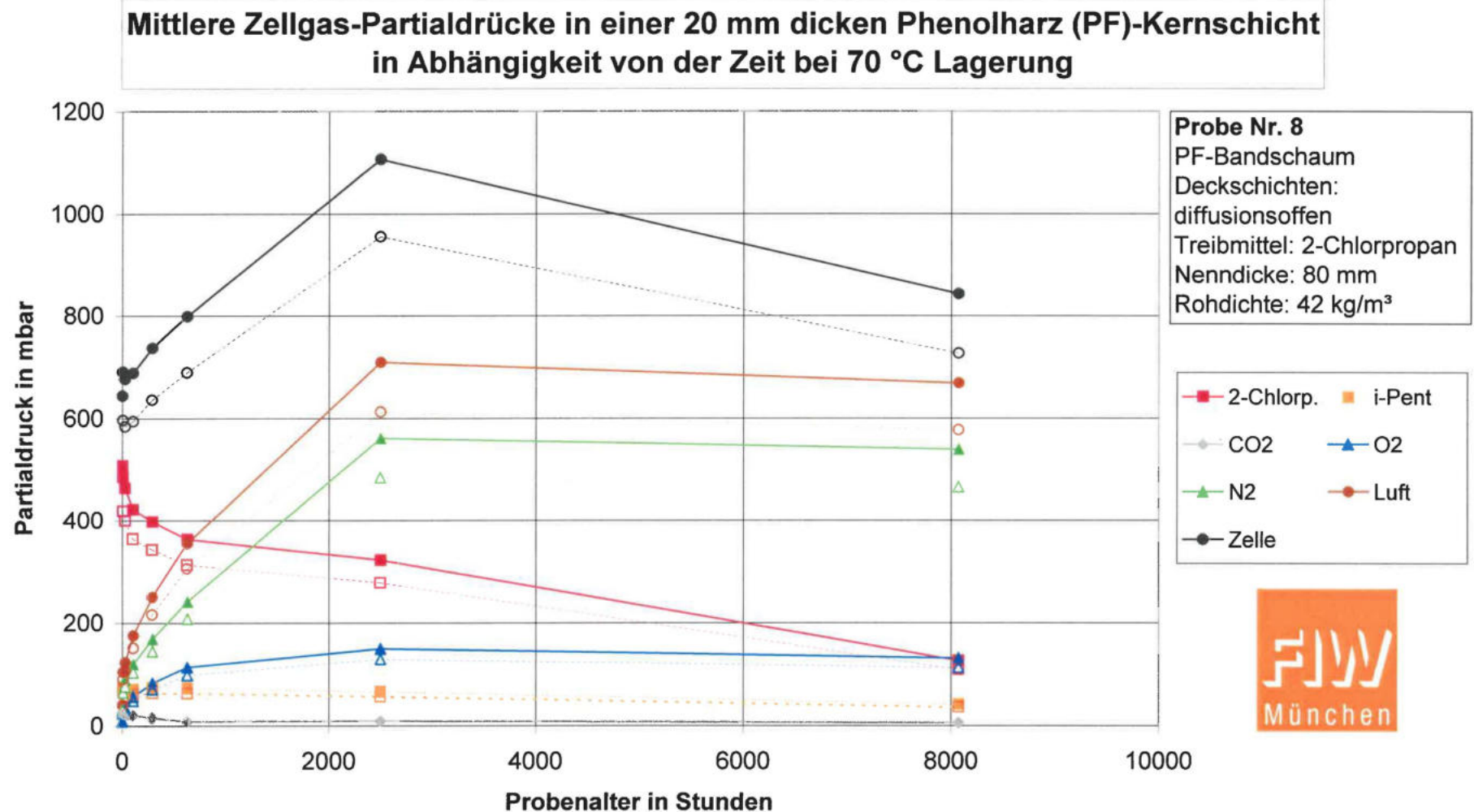


Abb. 51: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 8 bei 70°C Lagerung

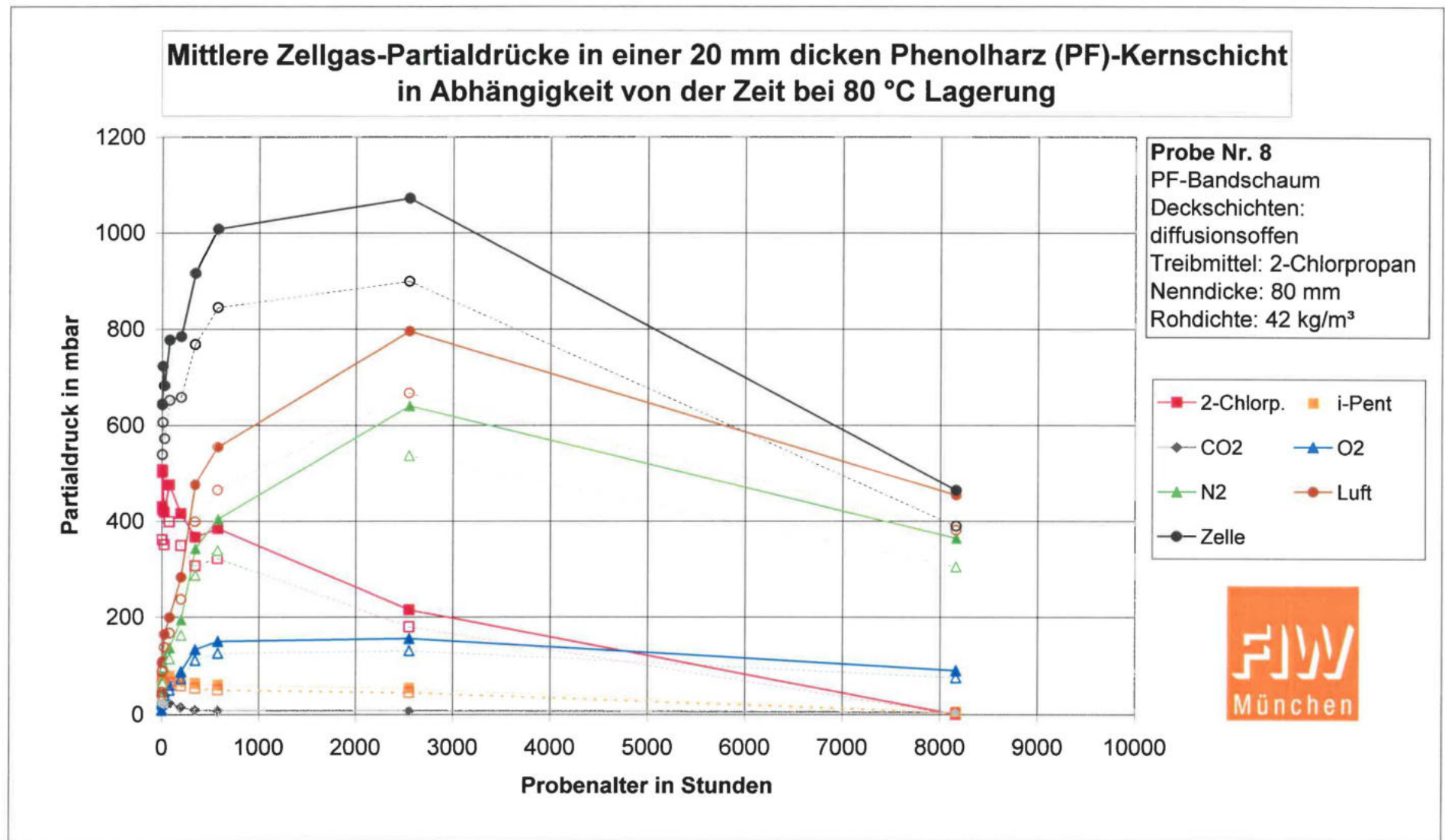


Abb. 52: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 8 bei 80°C Lagerung

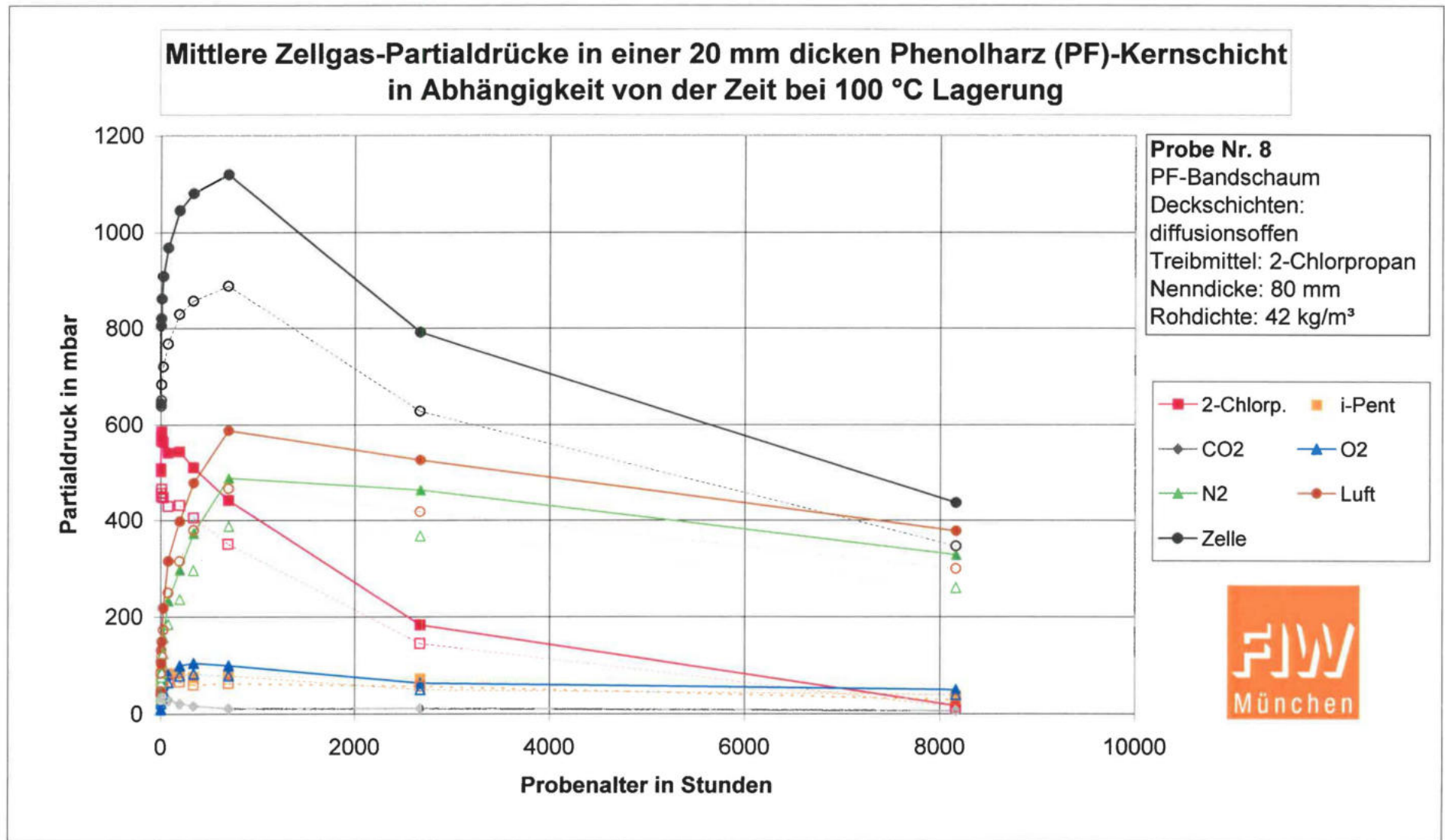


Abb. 53: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 8 bei 100°C Lagerung

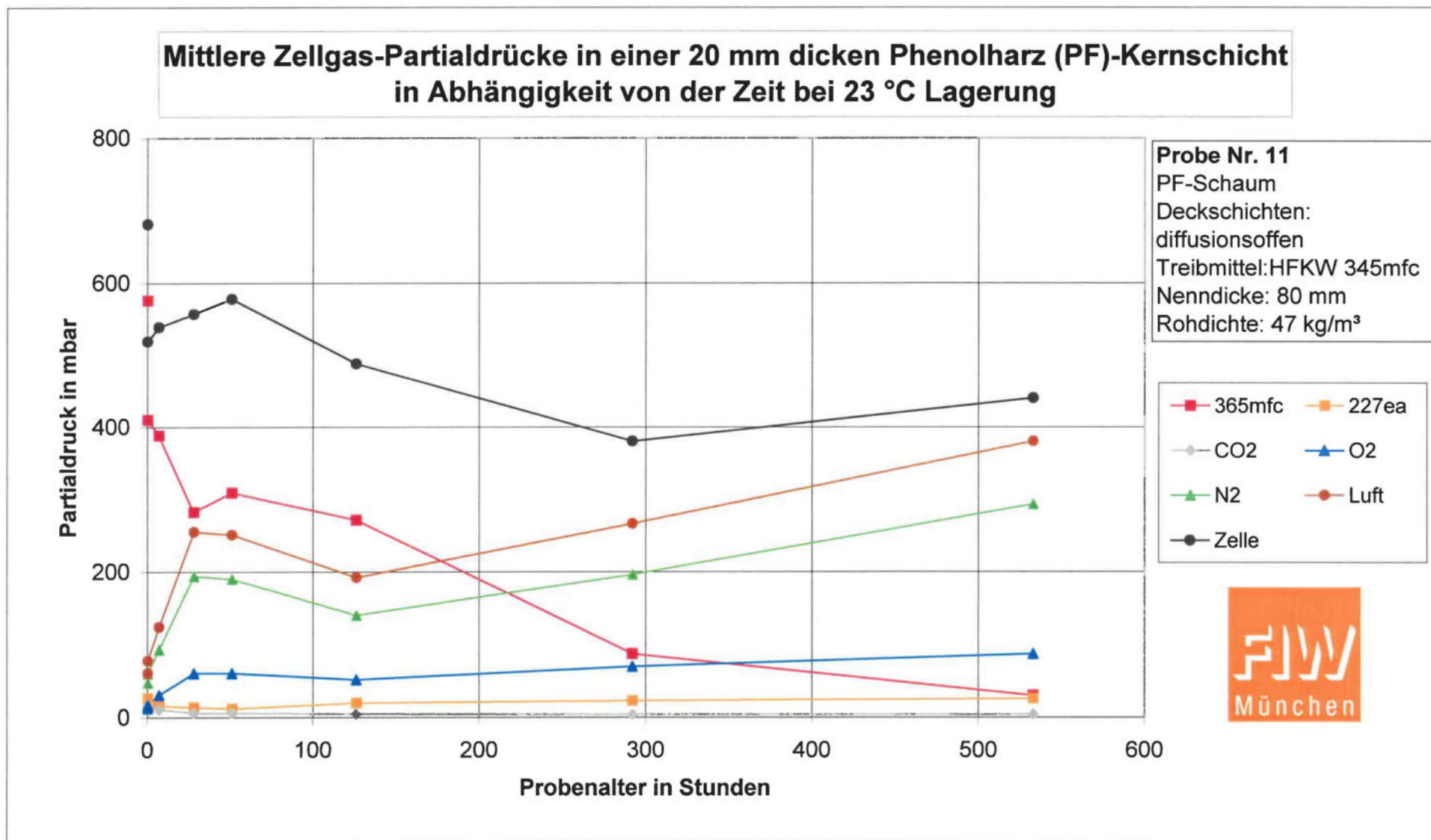


Abb. 54: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 11 bei 23°C Lagerung

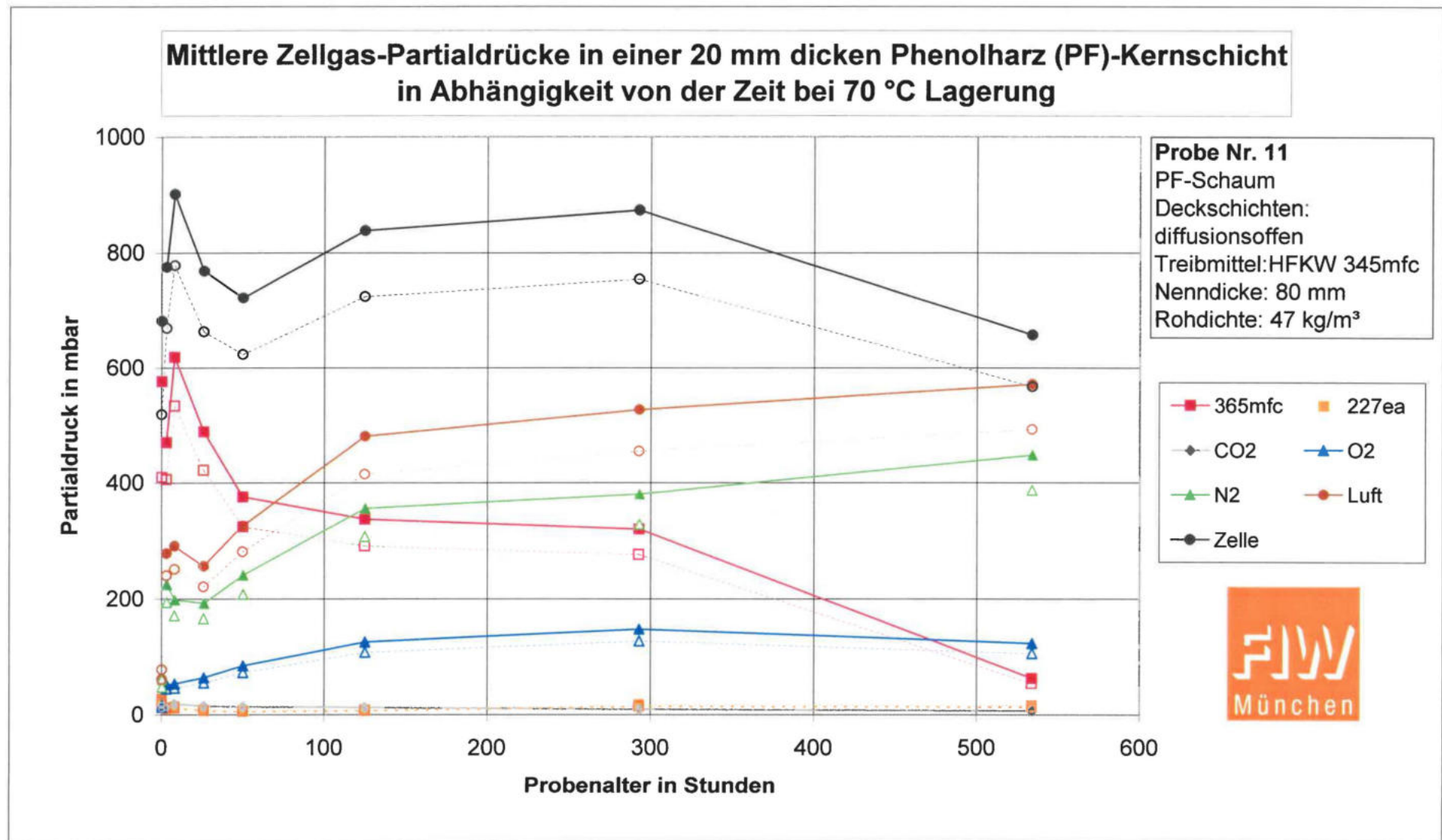


Abb. 55: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 11 bei 70°C Lagerung

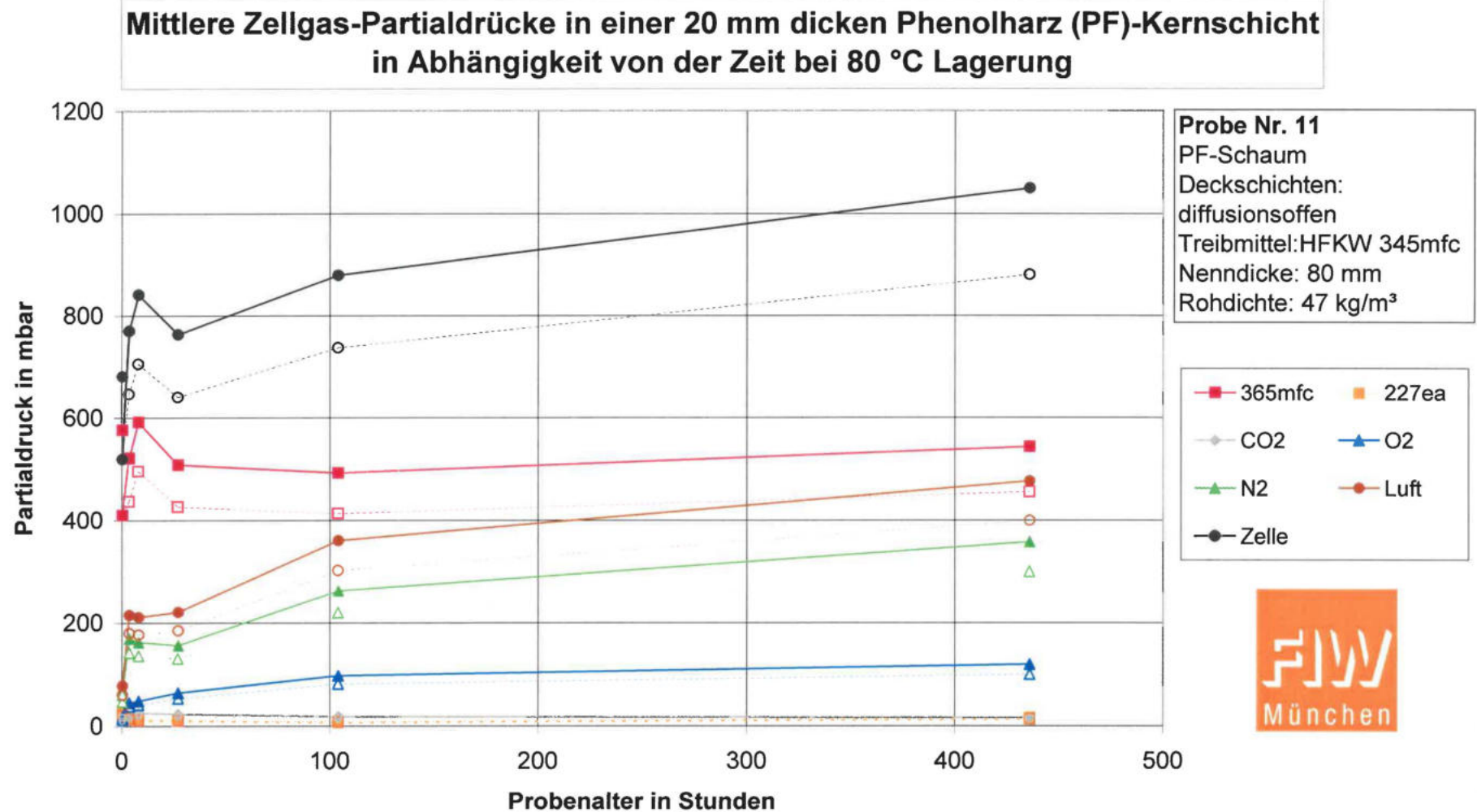


Abb. 56: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 11 bei 80°C Lagerung

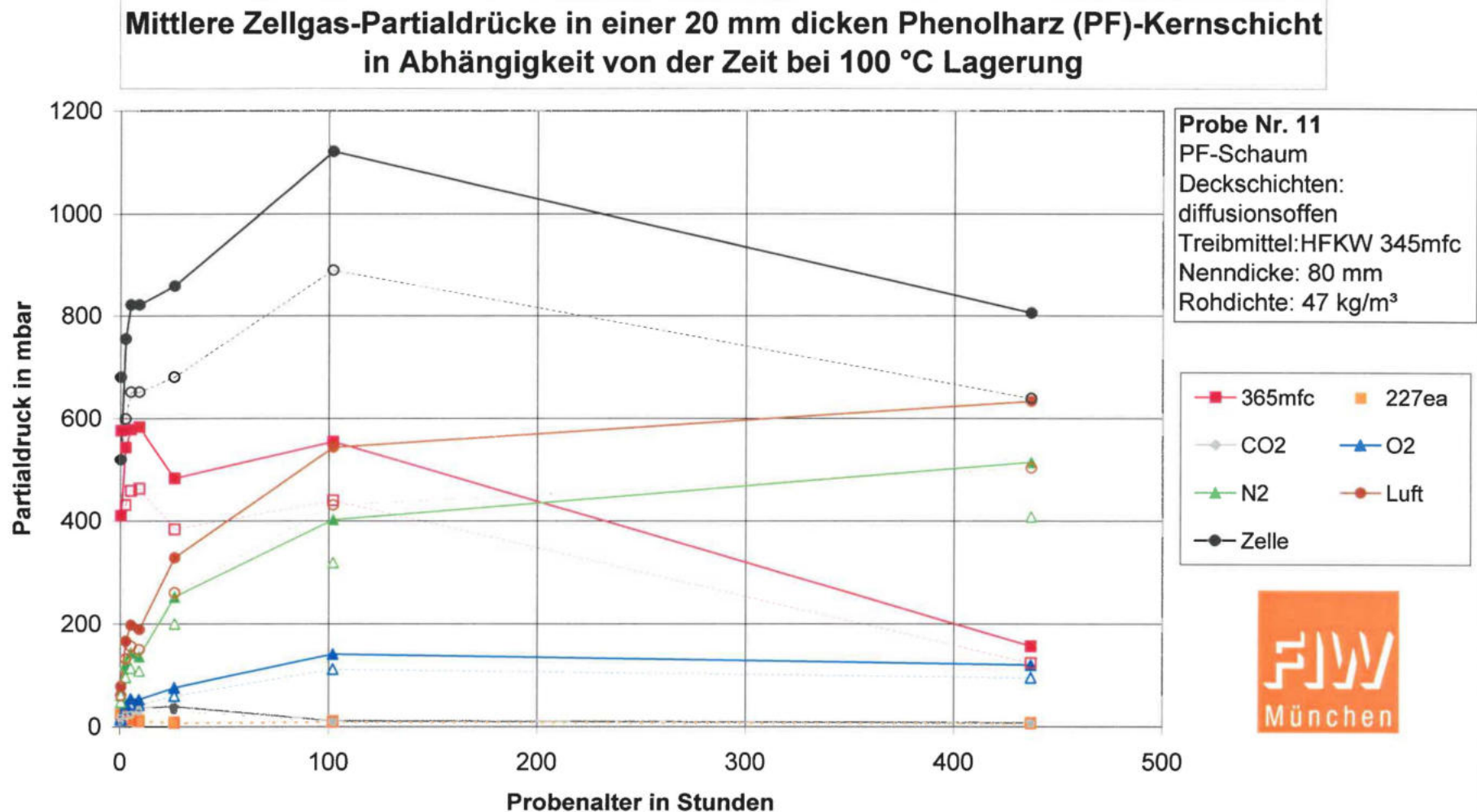


Abb. 57: Partialdruckverlauf der Zellgase im Phenolharz (PF)-Schaum Nr. 11 bei 100°C Lagerung

Der Partialdruckverlauf der Zellgase im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 und im Blockschaum Nr. 7 unterscheidet sich in der Form nur gering gegenüber dem Verlauf der Probe Nr. 1. Auf Grund der sehr hohen Rohdichte und damit höherem Feststoffanteil des PUR/PIR-Blockschaums Nr. 7 sind die Diffusionswiderstände der Zellwände größer und Diffusionsvorgänge werden verzögert. (Abb. 42 bis 45).

Im PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 wurde neben dem üblichsten Treibmittel n-Pentan auch ca. 100 mbar i-(iso-)Pentan verwendet. Bei allen Temperaturen zeigt sich i-Pentan diffusionsstabiler gegenüber n-Pentan (Abb. 38 bis 41).

Beim Partialdruckverlauf der Zellgase des ausschließlich mit CO₂ als Treibmittel hergestellten PUR-Gießschaums Nr. 10 (Abb. 46 bis 49) ist ein ausgeprägtes Gesamtdruckminimum vor allem bei 23 °C Lagertemperatur nach etwa 200 Stunden zu erkennen. Dies wird verursacht durch den hohen Anteil CO₂ von etwa 650 mbar im Ausgangszustand, der erheblich schneller aus dem PUR-Ortschaum ausdiffundiert als die Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft, Sauerstoff (blau) und vor allem Stickstoff (grün) eindiffundieren (Abb. 46).

Bei höheren Lagertemperaturen (Abb. 47 bis 49) sind diese Vorgänge ebenfalls zu beobachten, das Druckminimum ist jedoch nicht mehr so ausgeprägt.

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde für jeden untersuchten PUR/PIR-Hartschaum bei jeder Lagertemperatur und für jedes Zellgas der gemessene Partialdruckverlauf der Abb. 30 bis 49 mit unter Annahme von Diffusionskoeffizienten errechneten Partialdruckverläufen verglichen. Der Diffusionskoeffizient, unter dessen Verwendung praktisch vollkommene Übereinstimmung zwischen der gemessenen und berechneten Kurve vorhanden war, wurde als effektiver Diffusionskoeffizient festgelegt. Die Tabellen 8 bis 11 zeigen eine Zusammenstellung aller ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} für PUR/PIR-Hartschaum.

Probe Nr.	Art	Deckschicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 23 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauerstoff O ₂	Kohlendioxid CO ₂	n-Pentan	i-Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
1	Block-	keine	2,6·10 ⁻¹²	2,6·10 ⁻¹¹	1,3·10 ⁻¹⁰	0,8·10 ⁻¹³			
2	Band-	Alu	1,9·10 ⁻¹²	1,6·10 ⁻¹¹	0,5·10 ⁻¹⁰			0,1·10 ⁻¹³	
3	Band-	Alu	2,5·10 ⁻¹²	1,6·10 ⁻¹¹	0,9·10 ⁻¹⁰				0,2·10 ⁻¹³
4	Band-	Vlies	7·10 ⁻¹²	6·10 ⁻¹¹	1,8·10 ⁻¹⁰	1,5·10 ⁻¹³	0,7·10 ⁻¹³		
7	Block-	keine	3,5·10 ⁻¹²	2,5·10 ⁻¹¹	0,7·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹³			
10	Gieß-	keine	5·10 ⁻¹²	4·10 ⁻¹¹	1,8·10 ⁻¹⁰				

Tabelle 8: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in PUR/PIR-Hartschaumstoffen bei 23 °C Lagerung

Pro be Nr.	Art	Deck- schicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 70 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauer- stoff O ₂	Kohlen- dioxid CO ₂	n- Pentan	i- Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
1	Block-	keine	70·10 ⁻¹²	30·10 ⁻¹¹	10·10 ⁻¹⁰	7·10 ⁻¹³			
2	Band-	Alu	20·10 ⁻¹²	18·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹⁰			0,4·10 ⁻¹³	
3	Band-	Alu	40·10 ⁻¹²	25·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹⁰				1·10 ⁻¹³
4	Band-	Vlies	100·10 ⁻¹²	60·10 ⁻¹¹	14·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹³	1,3·10 ⁻¹³		
7	Block-	keine	40·10 ⁻¹²	20·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹⁰	0,8·10 ⁻¹³			
10	Gieß-	keine	60·10 ⁻¹²	25·10 ⁻¹¹	7·10 ⁻¹⁰				

Tabelle 9: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in PUR/PIR-Hartschaumstoffen bei 70 °C Lagerung

Pro be Nr.	Art	Deck- schicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 80 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauer- stoff O ₂	Kohlen- dioxid CO ₂	n- Pentan	i- Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
1	Block-	keine	110·10 ⁻¹²	50·10 ⁻¹¹	15·10 ⁻¹⁰	13·10 ⁻¹³			
4	Band-	Vlies	150·10 ⁻¹²	80·10 ⁻¹¹	17·10 ⁻¹⁰	8·10 ⁻¹³	1,5·10 ⁻¹³		
7	Block-	keine	60·10 ⁻¹²	30·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻¹³			
10	Gieß-	keine	100·10 ⁻¹²	50·10 ⁻¹¹	12·10 ⁻¹⁰				

Tabelle 10: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in PUR/PIR-Hartschaumstoffen bei 80 °C Lagerung

Pro be Nr.	Art	Deck- schicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 100 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauer- stoff O ₂	Kohlen- dioxid CO ₂	n- Pentan	i- Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
1	Block-	keine	250·10 ⁻¹²	100·10 ⁻¹¹	25·10 ⁻¹⁰	120·10 ⁻¹³			
4	Band-	Vlies	400·10 ⁻¹²	150·10 ⁻¹¹	30·10 ⁻¹⁰	20·10 ⁻¹³	2·10 ⁻¹³		
7	Block-	keine	180·10 ⁻¹²	70·10 ⁻¹¹	15·10 ⁻¹⁰	12·10 ⁻¹³			
10	Gieß-	keine	250·10 ⁻¹²	120·10 ⁻¹¹	30·10 ⁻¹⁰				

Tabelle 11: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in PUR/PIR-Hartschaumstoffen bei 100 °C Lagerung

Die für PUR/PIR-Hartschaum entwickelte Methode wurde auf Phenolharzschaum (PF) übertragen. Dabei waren einige Anpassungen bezüglich der Körnung des Schleifkörpers und dem Abtransport der zerriebenen Schaumpartikeln erforderlich. Anschließend konnte wie in den vorangegangenen Absätzen der Verlauf des mittleren Partialdrucks der Zellgase in 20 mm dicken Probekörpern über der Zeit bestimmt werden.

Abb. 50 zeigt diese Diffusionskurve für einen PF-Hartschaum, der mit dem derzeit üblichen Treibmittel 2-Chlorpropan/Pentan geschäumt wurde (Probe Nr. 8). Während das Eindiffundieren von Sauerstoff und Stickstoff im üblichen Zeitrahmen erfolgte, fällt der Partialdruckabfall des Treibmittels außergewöhnlich rasch ab.

Dies hat einen sehr hohen effektiven Diffusionskoeffizienten zur Folge, was im Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen mit PF-Schaum steht. Überraschenderweise verlangsamten sich diese Diffusionsvorgänge mit erhöhter Temperatur, vor allem bei 70 °C (Abb. 51), aber auch bei 80 °C und 100 °C (Abb. 52 und 53).

Weiterhin fällt der scheinbare Gesamt-Zelldruck bei hohen Temperaturen auf etwa 500 mbar und 8.000 Stunden ab. Es ist anzunehmen, dass PF-Schaum bei längeren Lagerzeiten unter hohen Temperaturen seine geschlossenzellige Struktur verliert, und beim Evakuieren des Prüfbehälters bereits Zellgas aus dem Probekörper ausströmt, was zu scheinbar niedrigen Ergebnissen des Zellgesamtdrucks führt.

Da der mit dem Alternativ-Treibmittel HFKW 365 mf hergestellte PF-Schaum Nr. 11 nur eine Geschlossenzelligkeit von ca. 82 % aufweist, erscheinen die Ergebnisse der Partialdruckbestimmungen stets zu niedrig. Der sprunghafte Verlauf der Partialdrücke in den Abbildungen 54 bis 57 ist auf die inhomogene Beschaffenheit dieser Versuchs-Einzelproduktion zurück zu führen.

Aber auch bei diesem mangelhaften PF-Schaum ist bei höheren Temperaturen, vor allem bei 80 °C, keine Beschleunigung beim ausdiffundieren des hochmolekularen Treibmittels gegenüber Raumtemperatur zu erkennen. Abgeschätzte Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten sind in den Tabellen 12 bis 15 vermerkt.

Probe Nr.	Art	Deckschicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 23 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauerstoff O ₂	Kohlendioxid CO ₂	2-Chlorpropan	i-Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
8	Band-	Vlies	1,2·10 ⁻¹²	4·10 ⁻¹²	6·10 ⁻¹¹	80·10 ⁻¹²	4·10 ⁻¹²		
11	Block-	Vlies	7·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹²				50·10 ⁻¹²	

Tabelle 12: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in Phenolharzschaum bei 23 °C Lagerung

Pro- be Nr.	Art	Deck- schicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 70 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauer- stoff O ₂	Kohlen- dioxid CO ₂	2-Chlor- Propan	i- Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
8	Band-	Vlies	4·10 ⁻¹²	8·10 ⁻¹²	2·10 ⁻¹¹	0,8·10 ⁻¹²	0,3·10 ⁻¹²		
11	Block-	Vlies	40·10 ⁻¹²	12·10 ⁻¹²				10·10 ⁻¹²	

Tabelle 13: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in Phenolharz-schaum bei 70 °C Lagerung

Pro- be Nr.	Art	Deck- schicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 80 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauer- stoff O ₂	Kohlen- dioxid CO ₂	2-Chlor- Propan	i- Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
8	Band-	Vlies	8·10 ⁻¹²	20·10 ⁻¹²	1,8·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻¹²	0,5·10 ⁻¹²		
11	Block-	Vlies	20·10 ⁻¹²	10·10 ⁻¹²				2·10 ⁻¹²	

Tabelle 14: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in Phenolharz-schaum bei 80 °C Lagerung

Pro- be Nr.	Art	Deck- schicht	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 100 °C						
			Stickstoff N ₂	Sauer- stoff O ₂	Kohlen- dioxid CO ₂	2-Chlor- Propan	i- Pentan	HFKW 365 mfc	HFKW 245 fa
8	Band-	Vlies	12·10 ⁻¹²	30·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻¹²	0,1·10 ⁻¹²		
11	Block-	Vlies	60·10 ⁻¹²	30·10 ⁻¹²				5·10 ⁻¹²	

Tabelle 15: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in Phenolharz-schaum bei 100 °C Lagerung

Eine Erklärung für die hohen Diffusionskoeffizienten der Treibmittel in Phenolharz-Hartschaum dürfte die untersuchte 20 mm dicke Kernschicht sein. Bei Phenolharz-Hartschaum ist bekannt, dass die Kernschicht geringe Rohdichten, höhere Wasserdampfdurchlässigkeit und höhere Offenzelligkeit als die diffusionsdichteren Randzonen aufweisen. Bei Dämmplatten in ganzer Dicke schützen die Randzonen die „schwächeren“ Kernschichten.

3.3.3.2 Schmelzen von XPS-Probekörpern

Auf Grund der hohen Zähigkeit des Polystyrol-Hartschaums war es nicht möglich, die in Abschnitt 3.3.3.1 beschriebene Methode zum Zerreißen von Probekörpern zur Bestimmung der Zellgas-Partialdrücke in XPS-Hartschaum anzuwenden.

Bei dem ebenfalls im FIW München entwickelten Verfahren werden Probekörper aus zähem, thermoplastischem Hartschaum erhitzt. Beim Schmelzen der Proben wird die geschlossenzellige Schaumstruktur zerstört und die Zellgase freigesetzt.

Abbildung 58 zeigt die dafür konstruierte gasdichte Prüfeinrichtung mit einem temperaturbeständigen Probenbehälter und Anschlüssen zur Druckmessung, zur Gasprobenentnahme und zum Evakuieren.



Abb. 58: Apparatur zur Bestimmung der mittleren Partialdrücke der Zellgase in XPS-Hartschaumproben

Als Probenbehälter dient eine Waschflasche aus temperaturbeständigem Glas, in der das Schmelzen bei Erwärmung beobachtet werden kann. An den gasdichten Verschluss wurde ein Kreuzstück gelötet, in das ein Septum zur Gasprobenentnahme mit einer gasdichten Spritze integriert wurde. Die beiden weiteren Rohranschlüsse werden zum Evakuieren des Probenbehälters über ein Absperrventil und zum Anschluss eines kapazitiven Drucksensors zur Überwachung des Behälterdrucks während des Versuches verwendet.

Zur Untersuchung des Zellgasaustausches von XPS-Hartschaum wurden möglichst bald nach der Produktion aus dem Kernbereich der XPS-Wärmedämmplatten Probekörper von exakt 20 mm Dicke und ca. 115 mm x 100 mm Kantenlänge gesägt und bei 23 °C, 70 °C und 80 °C gelagert. Nach der Herstellung sowie zu definierten Lagerzeiten wurden die mittleren Partialdrücke der Zellgase in den Probekörpern bestimmt.

Dazu wurde der Randbereich der Proben entfernt und drei Quader mit den Abmessungen 20 mm x 20 mm x 75 mm gesägt, in denen praktisch nur eindimensionale Diffusionsvorgänge stattgefunden haben. Diese Quader wurden exakt vermessen, in dem Probenbehälter eingebaut und gasdicht verschlossen. Die Prüfapparatur wurde mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe verbunden und das Absperrventil für 10 Sekunden geöffnet, wodurch ein Gesamtdruck von < 2 mbar im Probenbehälter erzeugt wurde.

Der Probenbehälter wurde dann in ein 180 °C bis 200 °C heißes Ölbad getaucht und der Druckanstieg in der Apparatur durch das Freisetzen der Zellgase während des Schmelzens des Hartschaums mit einem Kompensationschreiber aufgezeichnet: Abb. 59. Nach dem vollständigen Schmelzen der Schaumstruktur nach 5 bis 10 Minuten wurde der Probenbehälter für 3 Minuten bei Raumtemperatur abgekühlt und 30 Minuten in einem Wasserbad von (23 ± 1) °C gelagert, bis ein konstanter Enddruck im Probenbehälter herrschte.



Abb. 59: Schmelzen der XPS-Probekörper in einem Ölbad

Anschließend wurde der Probenbehälter mit Helium auf etwa ca. 1050 mbar aufgefüllt. Mit einer gasdichten Spritze wurde durch das Septum eine Gasprobe von 50 µl entnommen und in einem Gaschromatographen mit Helium als Trägergas analysiert. Die Zellgaszusammensetzung in Volumen-% wurde mit einem PC mit einer speziellen Software bestimmt.

Aus dem Enddruck und dem Druck vor dem Schmelzen im Probenbehälter sowie aus dem Volumen der XPS-Hartschaum-Quader und dem Volumen des Probenbehälters kann der mittlere Gesamtzelldruck in den 20 mm dicken Probekörpern zum Zeitpunkt der Prüfung berechnet werden.

Mit bekannter Zellgaszusammensetzung in Vol.-% wurde der mittlere Partialdruck der ausdiffundierenden Zellgase und der eindiffundierenden Gase Sauerstoff und Stickstoff bestimmt.

Etwa 8 bis 10 Messpunkte zeigen den zeitlichen Verlauf der mittleren Partialdrücke aller Zellgase für einen XPS-Hartschaum bei einer Lagertemperatur, aus dem analog zu Absatz 3.3.3.1 die effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} für die beteiligten Zellgase ermittelt wurden.

Die zeitlichen Partialdruckverläufe für die untersuchten XPS-Hartschäume Nr. 5, 6, und 9 mit verschiedenen Treibmitteln sind in den Abb. 60 bis 88 für die Alterungstemperaturen 23 °C, 70 °C und 80 °C dargestellt.

In den Tabellen 16 bis 18 sind die daraus resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} der beteiligten Zellgase dargelegt.

Der Verlauf der mittleren Partialdrücke der Zellgase in Abb. 60 bei 23 °C Lagerung des XPS-Hartschaums Nr. 5 ist vergleichbar mit den Kurven des Absatzes 3.3.3.1 von PUR/PIR-Hartschaum. Das Eindiffundieren der Hauptbestandteile der umgebenden Luft, des Sauerstoffs und des Stickstoffs erfolgte jedoch beträchtlich schneller.

Die Hilfstreibmittel CO₂, Ethanol und Dimethylether waren nach wenigen Messpunkten nicht mehr vorhanden. Der Partialdruck des hauptsächlich verwendeten Treibmittels HFKW 134 a reduzierte sich bei den 20 mm dicken Probekörpern langsam, jedoch stetig von anfänglich gut 300 mbar auf knapp 100 mbar nach etwa 7.000 Stunden.

Dieser Kurvenverlauf ist auch in den Abb. 61 und 62 bei den Lagerungstemperaturen 70 °C und 80 °C wieder zu finden. Der Partialdruck von HFKW 134 a war jedoch nach 2.500 Stunden bereits gering.

Der beschriebene Partialdruckverlauf der Zellgase der Probe Nr. 5 ist nahezu identisch mit dem des XPS-Hartschaums Nr. 6 (Abb. 63). Das Treibmittel HFKW 152 a diffundiert jedoch von anfänglich 600 mbar Partialdruck innerhalb von 2.500 Stunden, und damit erheblich schneller, aus.

Bei Lagertemperaturen von 70 °C bzw. 80 °C (Abb. 64 und 65) ist bereits nach 500 bzw. ca. 300 Stunden kein HFKW 152 a in den 20 mm breiten Proben zu finden.

Der extrudierte Polystyrol-Hartschaum Nr. 9 wurde hauptsächlich mit dem Treibmittel CO₂ hergestellt, wobei als Hilfsmittel noch Ethanol und iso-Butan verwendet wurden. Erwartungsgemäß diffundiert CO₂ bei 23 °C innerhalb von 20 Stunden (Abb. 66) und bei 70 °C und 80 °C (Abb. 67 und 68) innerhalb weniger Stunden aus den 20 mm Proben aus.

Der Hilfsstoff Ethanol verweilt für etwa 300 Stunden bei 23 °C und maximal 100 Stunden in der geschlossenzelligen Struktur. Lediglich iso-Butan bleibt über die

Beobachtungszeit nahezu unverändert, jedoch mit kleinerem Partialdruck, erhalten.

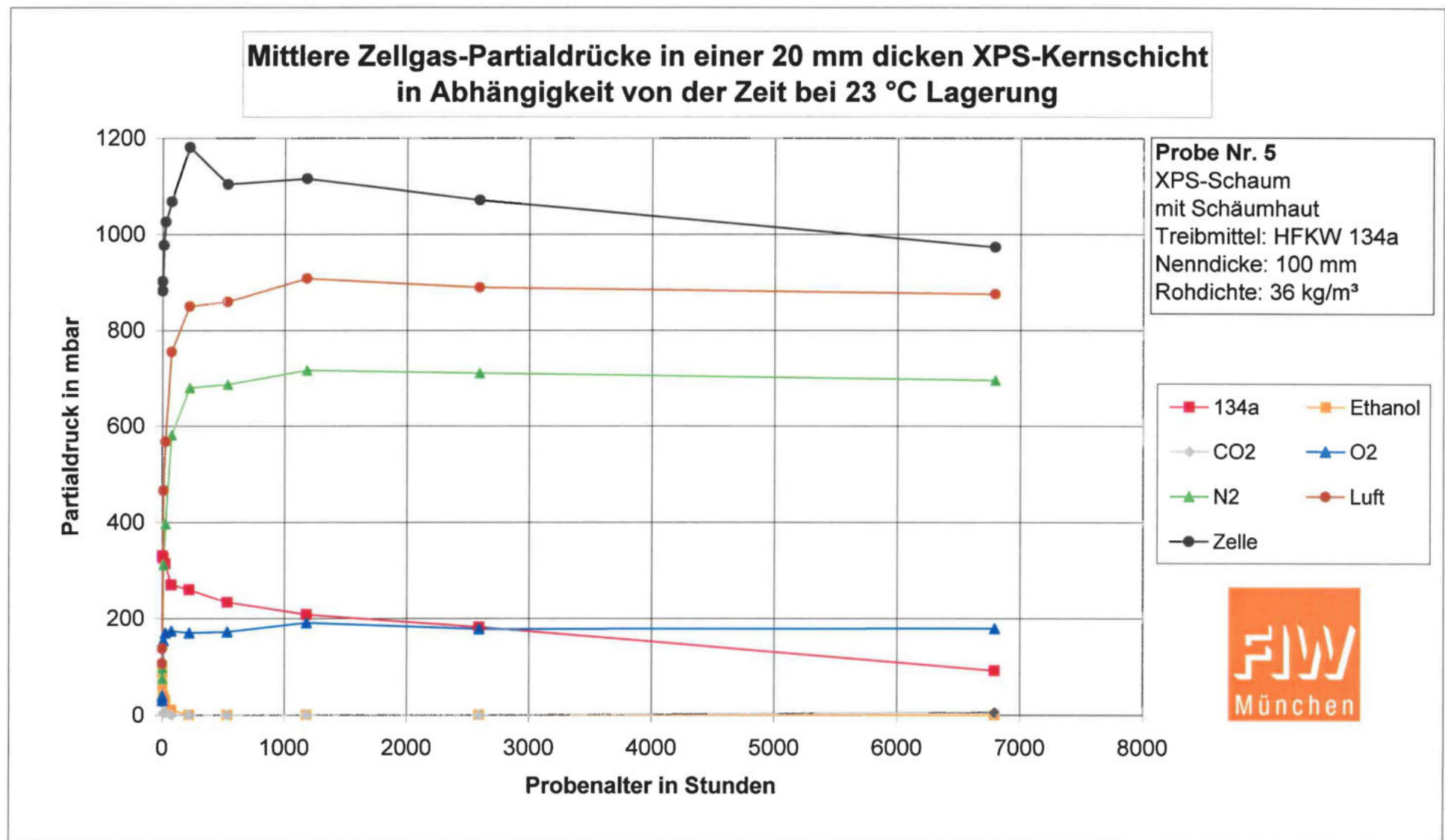


Abb. 60: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 5 bei 23°C Lagerung

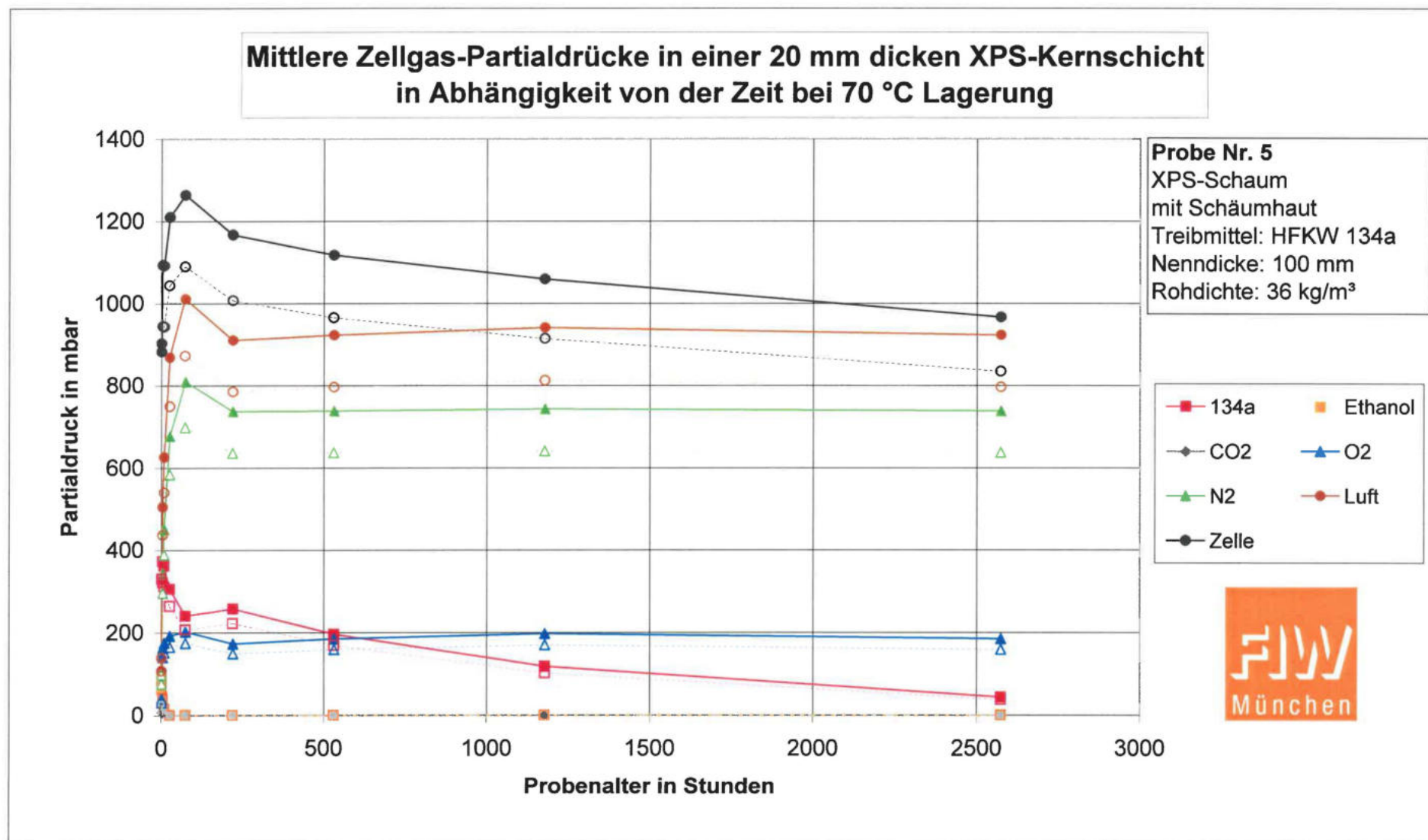


Abb. 61: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 5 bei 70°C Lagerung

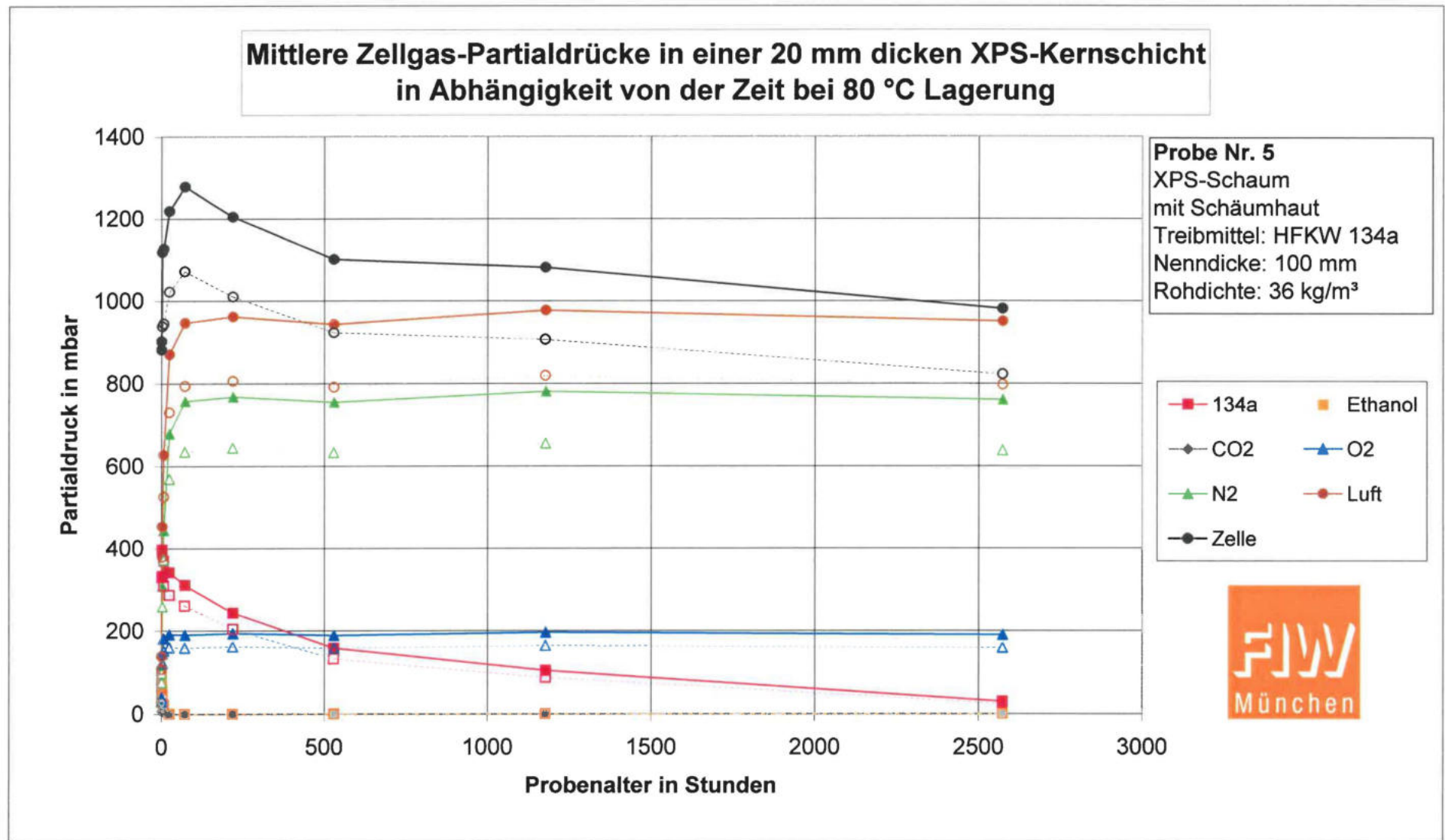


Abb. 62: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 5 bei 80°C Lagerung

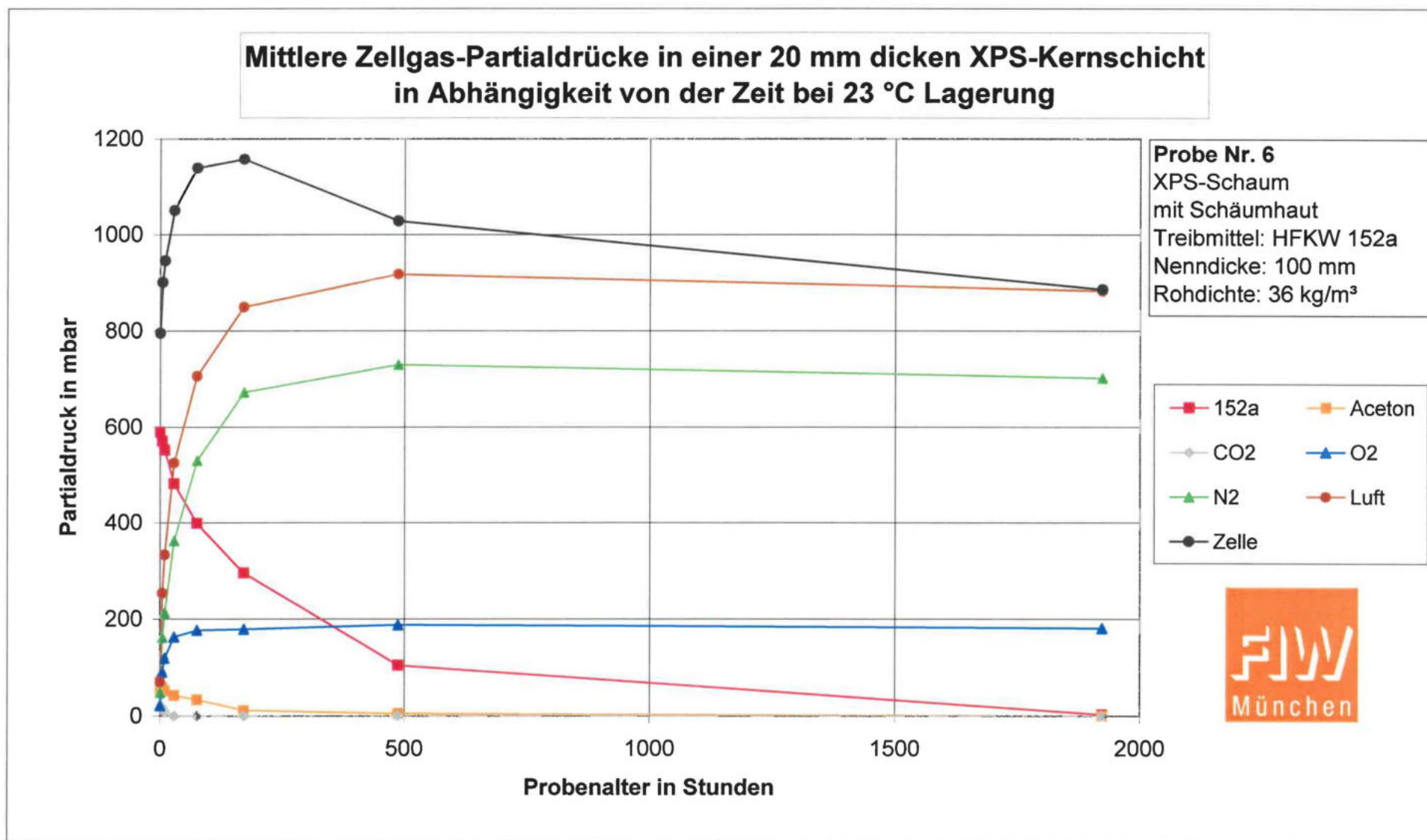


Abb. 63: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 6 bei 23°C Lagerung

Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken XPS-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 70 °C Lagerung

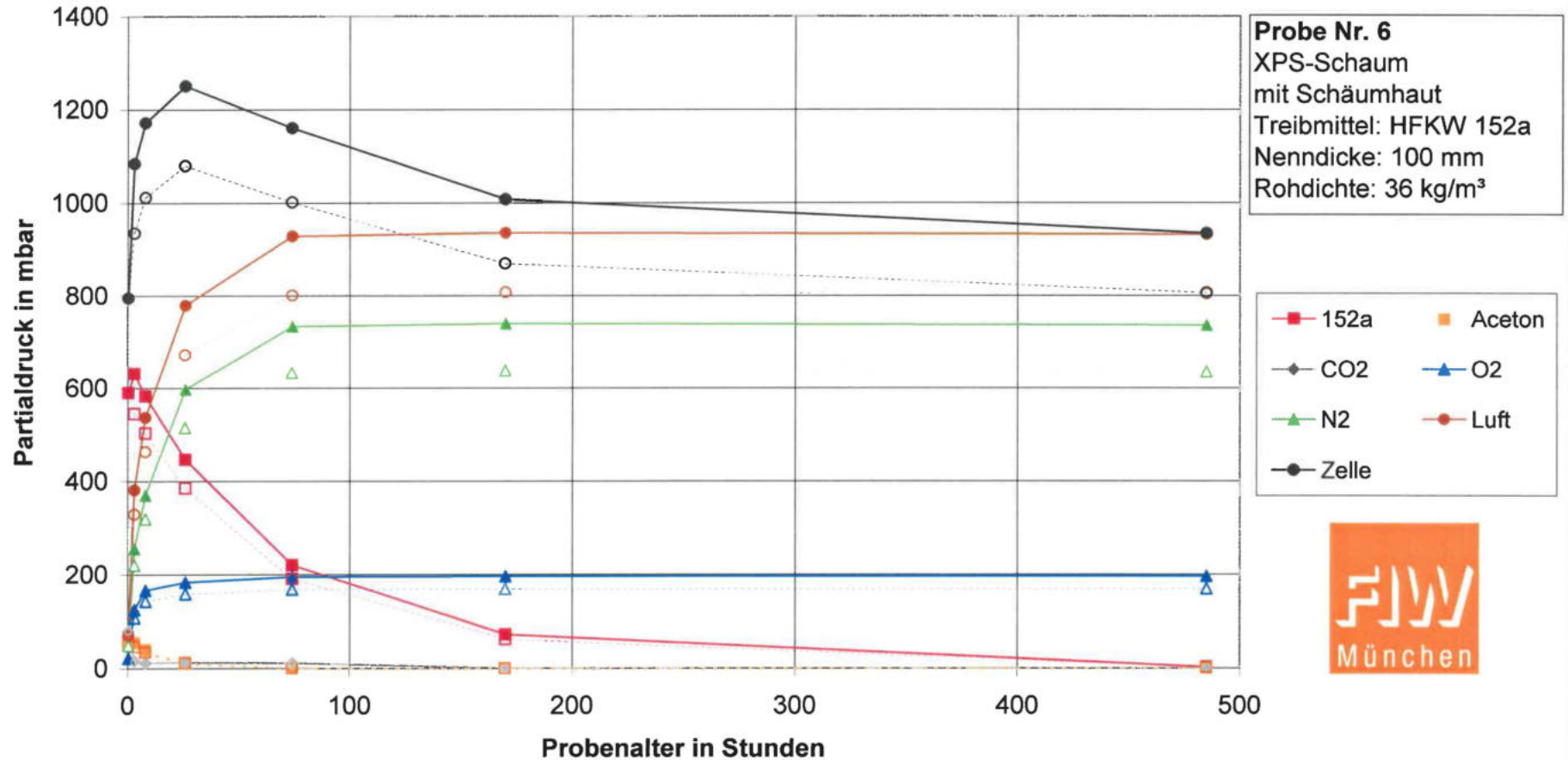


Abb. 64: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 6 bei 70°C Lagerung

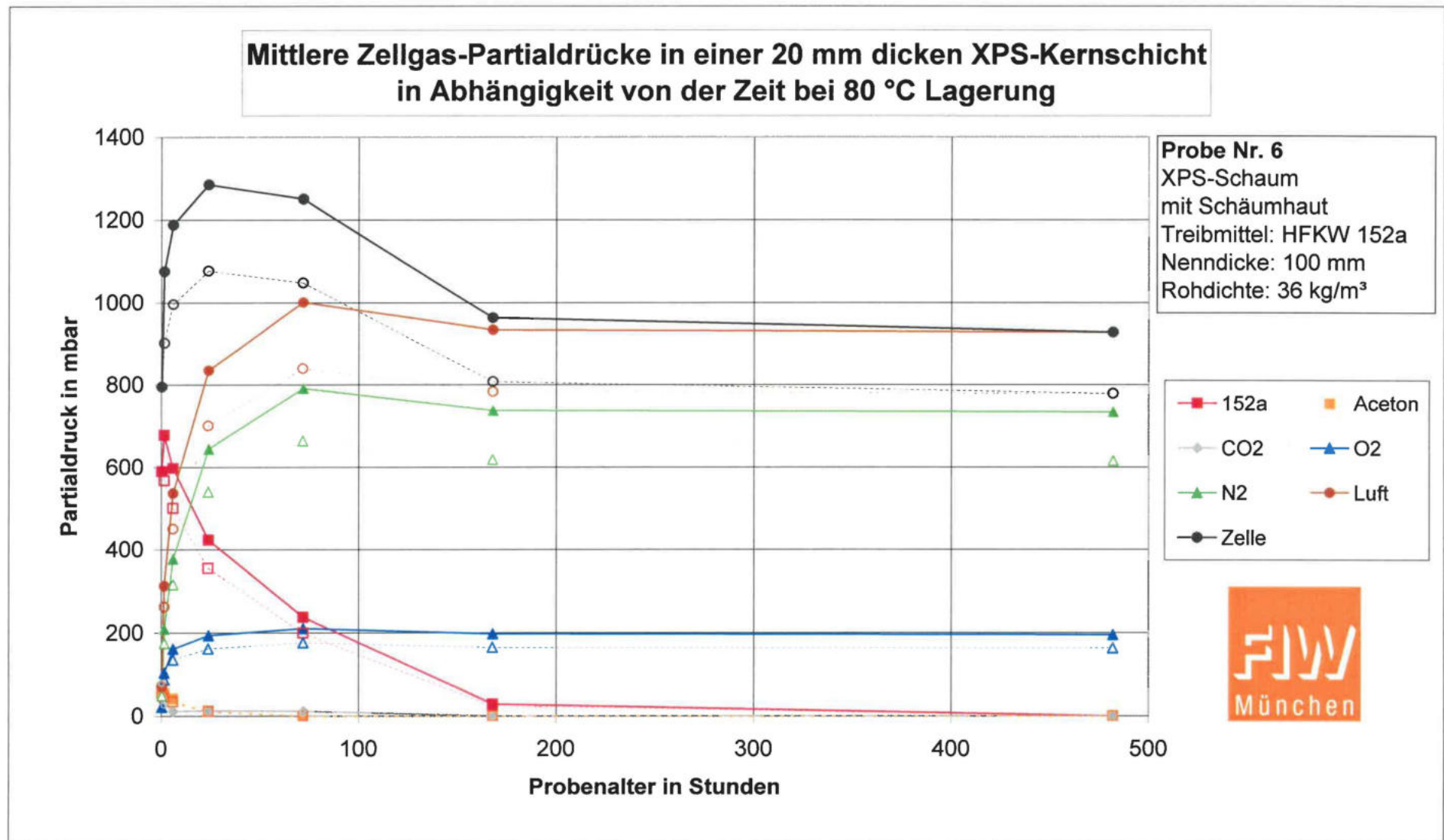


Abb. 65: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 6 bei 80°C Lagerung

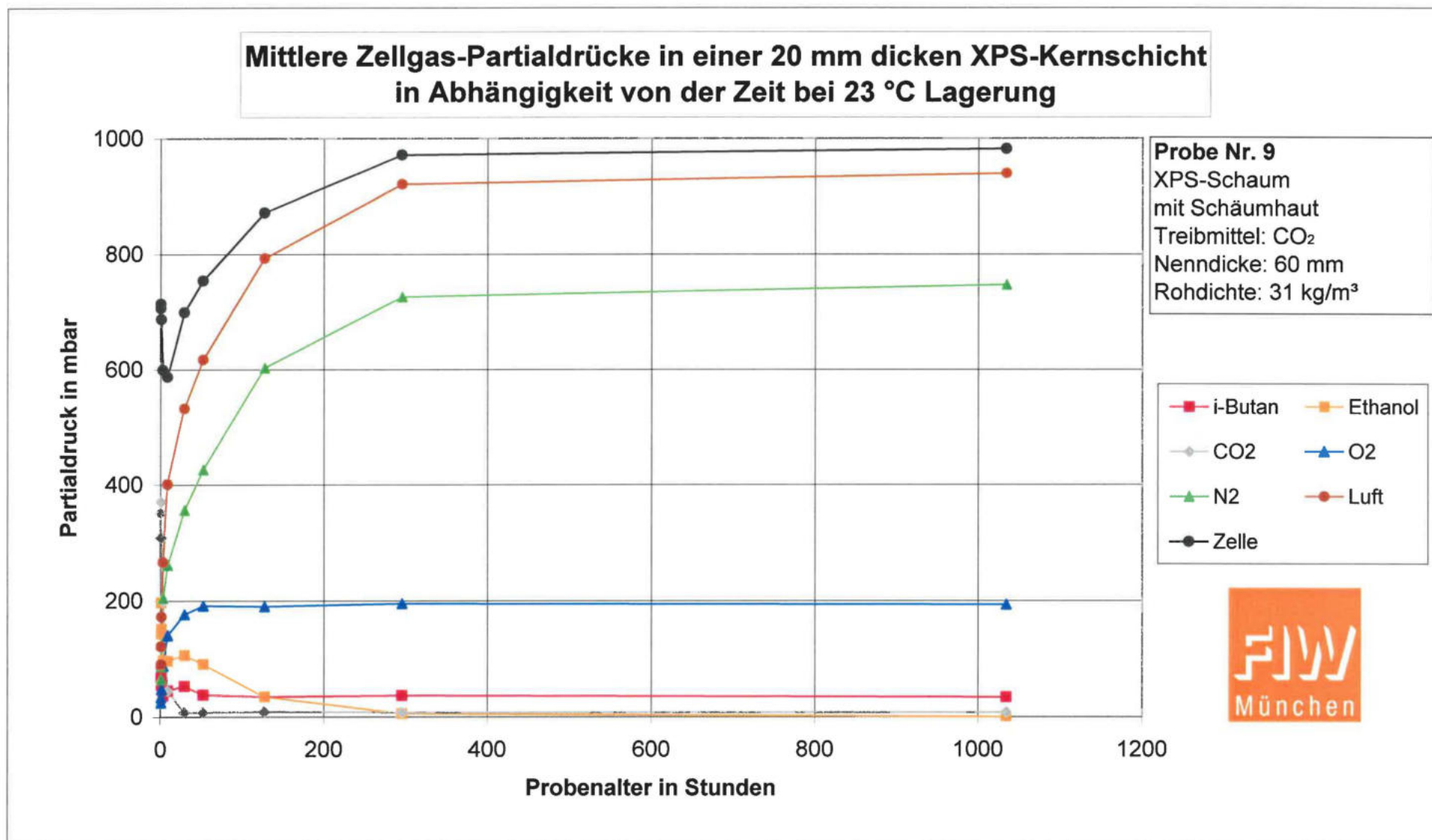


Abb. 66: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 9 bei 23°C Lagerung

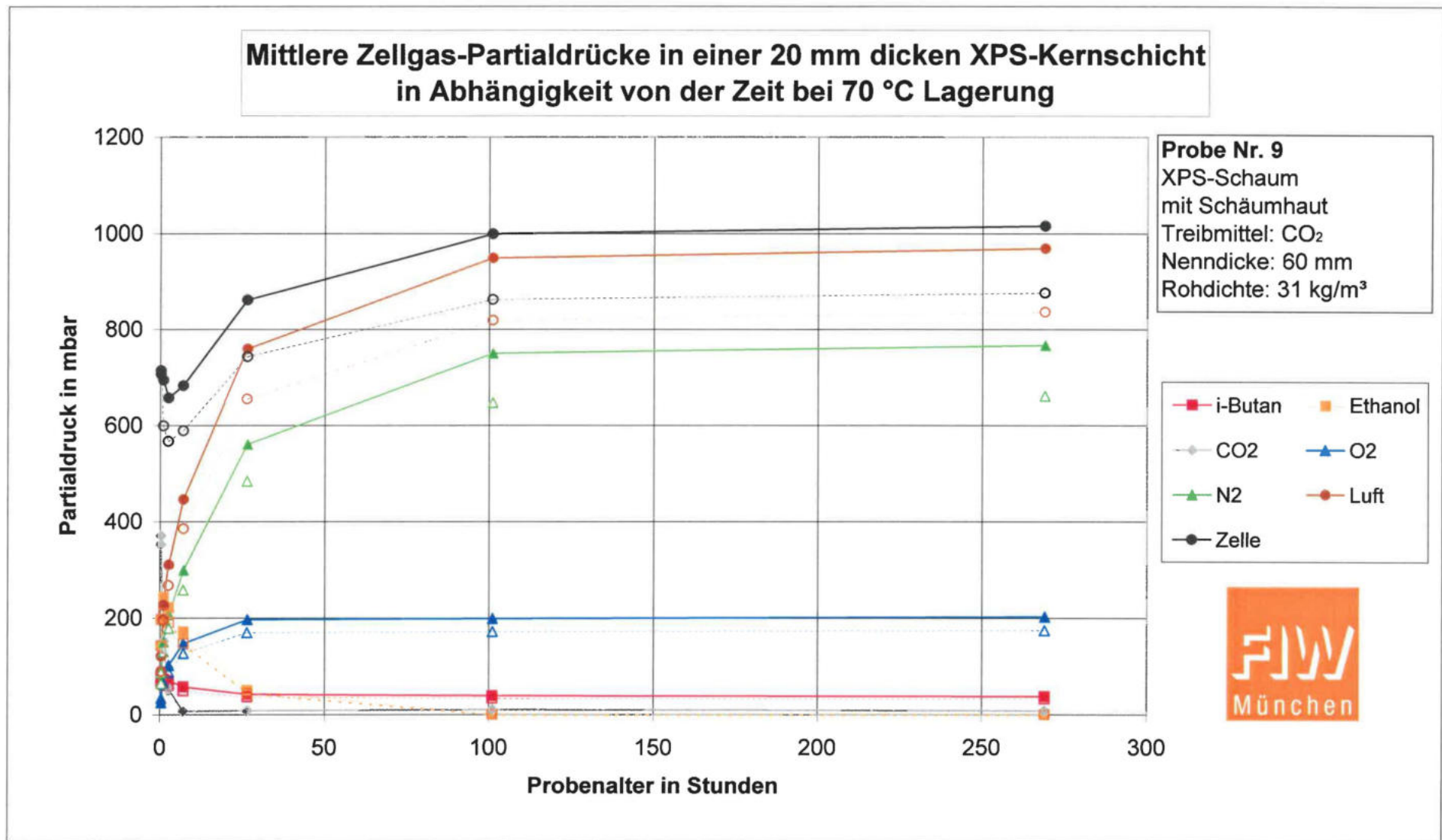


Abb. 67: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 9 bei 70°C Lagerung

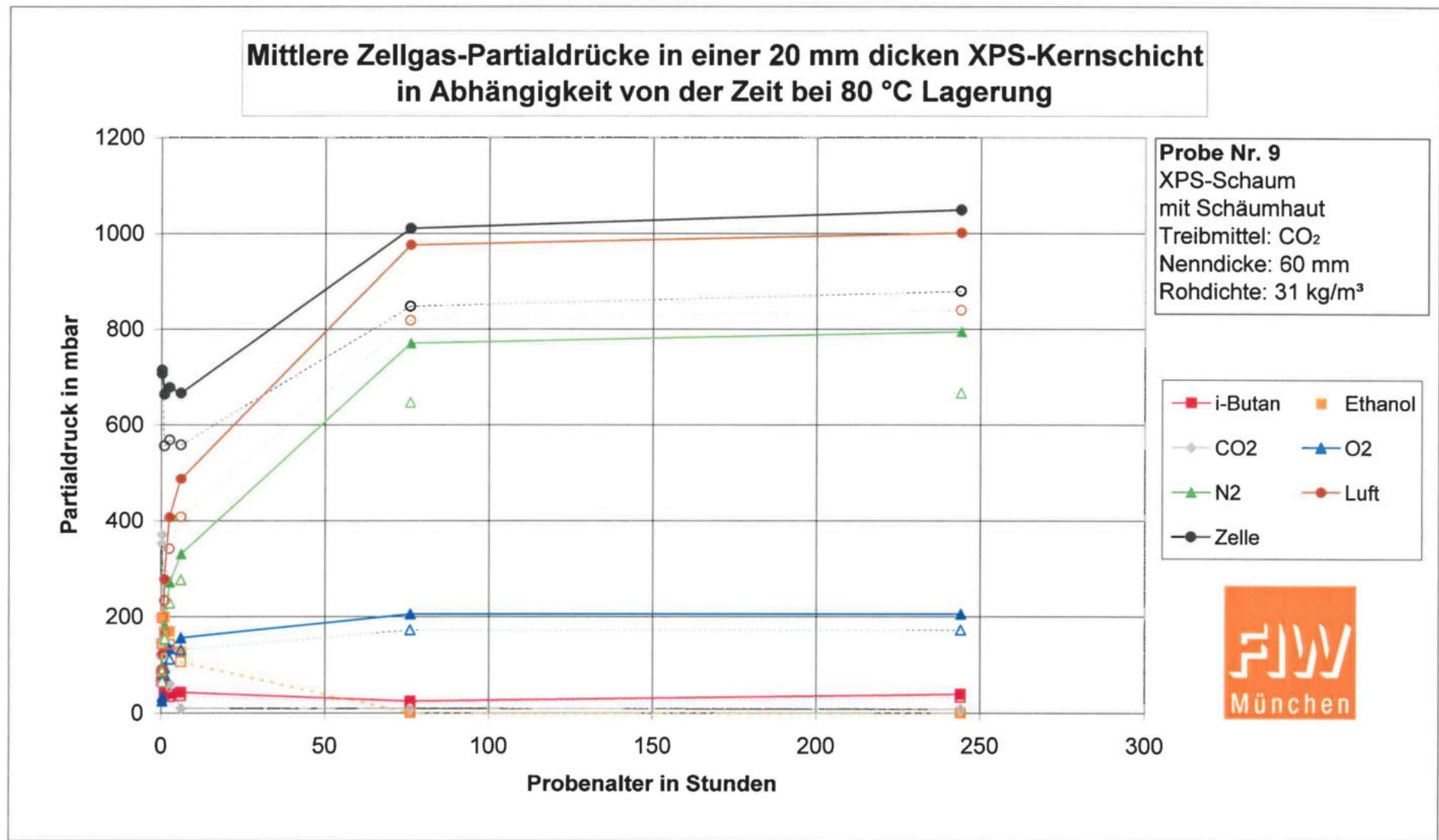


Abb. 68: Partialdruckverlauf der Zellgase im XPS-Hartschaum Nr. 9 bei 80°C Lagerung

Nach etwa 300 Stunden bei 23 °C und 100 bzw. 75 Stunden bei 70 °C bzw. 80 °C sind somit nur mehr die eindiffundierten Luft-Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff zuzüglich geringer iso-Butan-Anteile in den Zellen des Schaumkunststoffs zu finden. Man spricht deshalb von einem CO₂-getriebenen XPS-Hartschaum mit Zellgas Luft.

Die für die drei XPS-Hartschaumstoffe an 20 mm Kernschichten ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} sind für die Lagertemperaturen 23 °C, 70 °C und 80 °C in den Tabellen 16, 17 und 18 zusammengefasst.

Probe Nr.	Treibmittel	Oberfläche	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 23 °C				
			Stickstoff N ₂	Sauerstoff O ₂	Kohlendi-oxyd CO ₂	HFKW 134a	HFKW 152 a
5	134 a	Schäumhaut	2·10 ⁻¹⁰	1,5·10 ⁻⁹		2·10 ⁻¹²	
6	152 a	Schäumhaut	1,4·10 ⁻¹⁰	0,9·10 ⁻⁹			3·10 ⁻¹¹
9	CO ₂	Schäumhaut	1,2·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻⁹	2·10 ⁻⁹		

Tabelle 16: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in extrudiertem Polystyrol-Hartschaum bei 23 °C Lagerung

Probe Nr.	Treibmittel	Oberfläche	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 70 °C				
			Stickstoff N ₂	Sauerstoff O ₂	Kohlendi-oxyd CO ₂	HFKW 134a	HFKW 152 a
5	134 a	Schäumhaut	7·10 ⁻¹⁰	3,5·10 ⁻⁹		7·10 ⁻¹²	
6	152 a	Schäumhaut	5·10 ⁻¹⁰	2,2·10 ⁻⁹			11·10 ⁻¹¹
9	CO ₂	Schäumhaut	4·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁹	8·10 ⁻⁹		

Tabelle 17: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in extrudiertem Polystyrol-Hartschaum bei 70 °C Lagerung

Probe Nr.	Treibmittel	Oberfläche	effektive Diffusionskoeffizienten in m ² /s bei 80 °C				
			Stickstoff N ₂	Sauerstoff O ₂	Kohlendi-oxyd CO ₂	HFKW 134a	HFKW 152 a
5	134 a	Schäumhaut	10·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻⁹		10·10 ⁻¹²	
6	152 a	Schäumhaut	7·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁹			15·10 ⁻¹¹
9	CO ₂	Schäumhaut	6·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁹	10·10 ⁻⁹		

Tabelle 18: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in extrudiertem Polystyrol-Hartschaum bei 80 °C Lagerung

3.3.3.3 Temperaturabhängigkeit der Diffusionsvorgänge

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionsabläufe abhängig von der Temperatur wurde von Arrhenius [23] auf den Grundlagen von van't Hoff erforscht. Die Übertragbarkeit des Arrhenius-Ansatzes auf die Diffusions- und Lösungsvorgänge in Polymeren wurde bereits mehrfach nachgewiesen [24].

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich berechnen:

$$D = D_{\infty} \cdot \exp \left[\frac{-E_D}{R \cdot T} \right]$$

mit: D = temperaturbezogenem Diffusionskoeffizient [m^2/s]
 D_{∞} = Diffusionskonstante bei $T \rightarrow \infty$ [m^2/s]
 E_D = Aktivierungsenergie [J/mol]
 R = allgemeine Gaskonstante 8,314 [J/mol]
 T = absolute Temperatur [K]

Ziel des Forschungsvorhabens war auch die Untersuchung der Anwendbarkeit dieses Ansatzes für effektive Diffusionskoeffizienten einer Schaumstoffmatrix, vor allem im noch kaum erforschten Temperaturbereich größer 70 °C.

Auf Grundlage der in den Abschnitten 3.3.31 und 3.3.3.2 bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten bei 23 °C und 70 °C wurden die Diffusionskonstante D_{∞} und die Aktivierungsenergie E_D für alle untersuchten Hartschaumstoffe und alle beteiligten Zellgase ermittelt, und in Tabelle 19 zusammengestellt.

Schaum	Probe Nr.	Treibmittel	Aktivierungsenergie E_D in kJ/mol/ D_{∞} in m^2/s			
			CO_2	O_2	N_2	Treibmittel
PUR/PIR-Hartschaum	1	Pentan	36,6/0,00038	43,9/0,00147	59,1/0,07110	39,0/0,60·10 ⁻⁶
	2	365 mfc	37,3/0,00019	43,5/0,00075	42,3/0,00005	24,9/2,5·10 ⁻¹⁰
	3	245 fa	34,1/0,00009	49,4/0,00825	49,8/0,00153	28,9/0,25·10 ⁻⁹
	4	Pentan	36,8/0,00057	41,4/0,00119	47,8/0,00188	24,9/3,7·10 ⁻⁹
	7	Pentan	31,3/0,00002	37,3/0,00010	43,8/0,00018	-/-
Gießschaum	10	CO_2	24,4/3,6·10 ⁻⁶	32,9/0,00003	44,6/0,00038	-
Phenolharzschaum	8	LBL2	-/-	12,4/0,63·10 ⁻⁹	21,6/7,8·10 ⁻⁹	-/-
	11	365 mfc	-/-	15,7/3,0·10 ⁻⁹	31,3/2,3·10 ⁻⁶	-
XPS-schaum	5	134 a	-	15,2/0,73·10 ⁻⁶	22,5/1,87·10 ⁻⁶	22,5/0,19·10 ⁻⁹
	6	152 a	-	16,1/0,61·10 ⁻⁶	22,9/1,51·10 ⁻⁶	23,3/394·10 ⁻⁹
	9	CO_2	24,9/49,5·10 ⁻⁶	12,4/0,16·10 ⁻⁶	21,6/0,79·10 ⁻⁶	-

Tabelle 19: Temperaturabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten

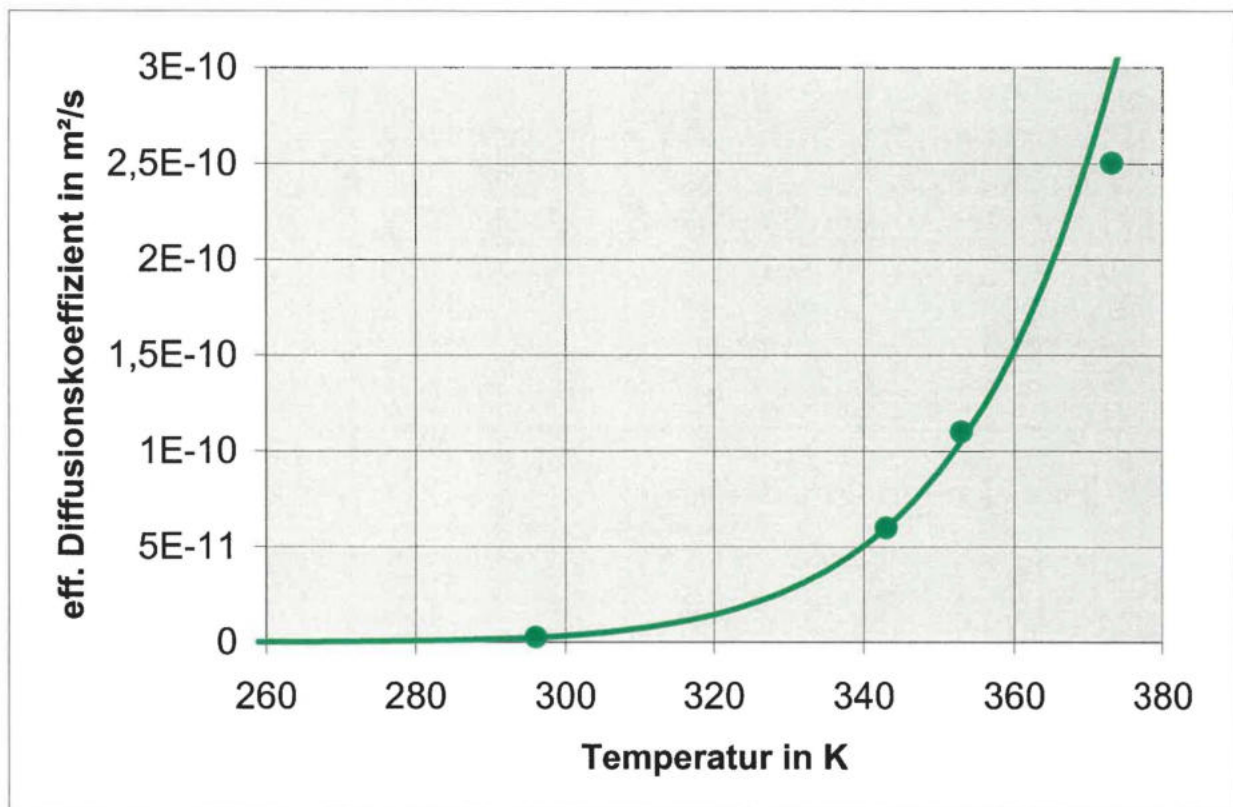


Abbildung 69: Effektive Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur des PUR/PIR-Blockschaumes Nr. 1

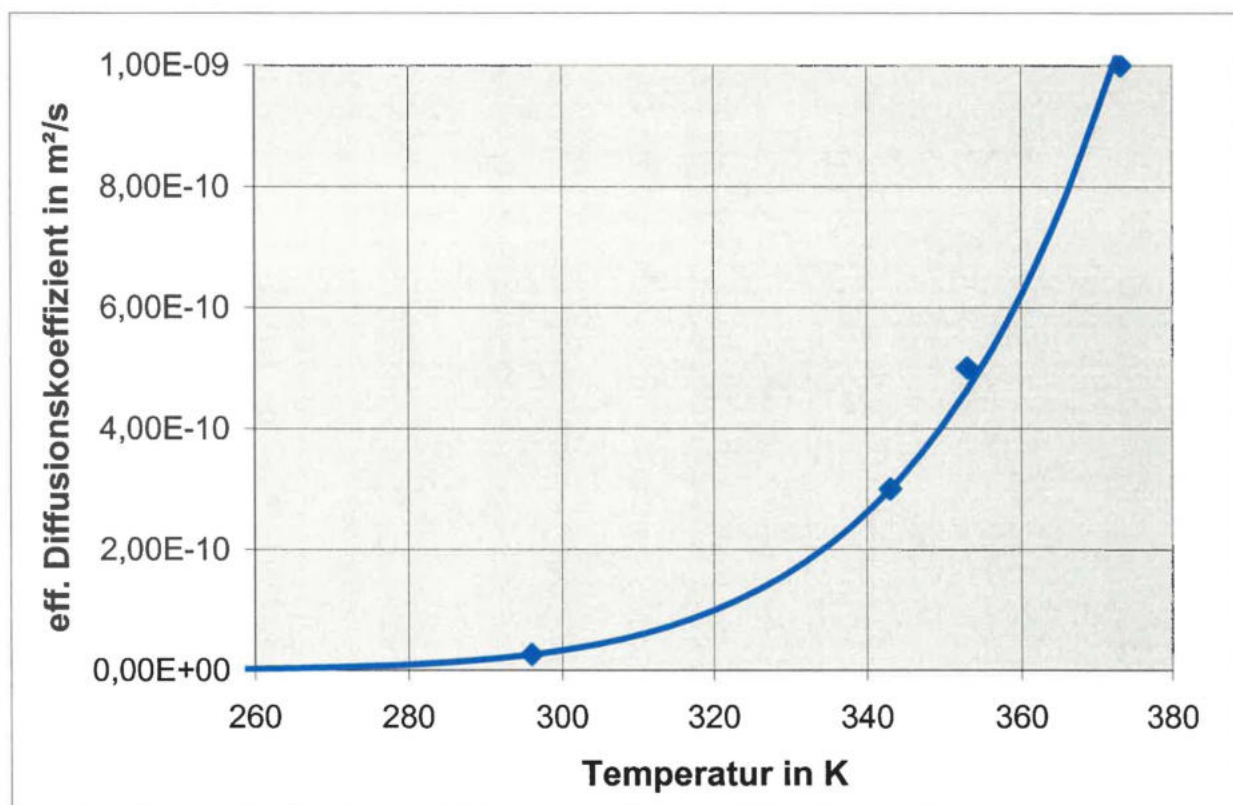


Abbildung 70: Effektive Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur des PUR/PIR-Blockschaumes Nr. 1

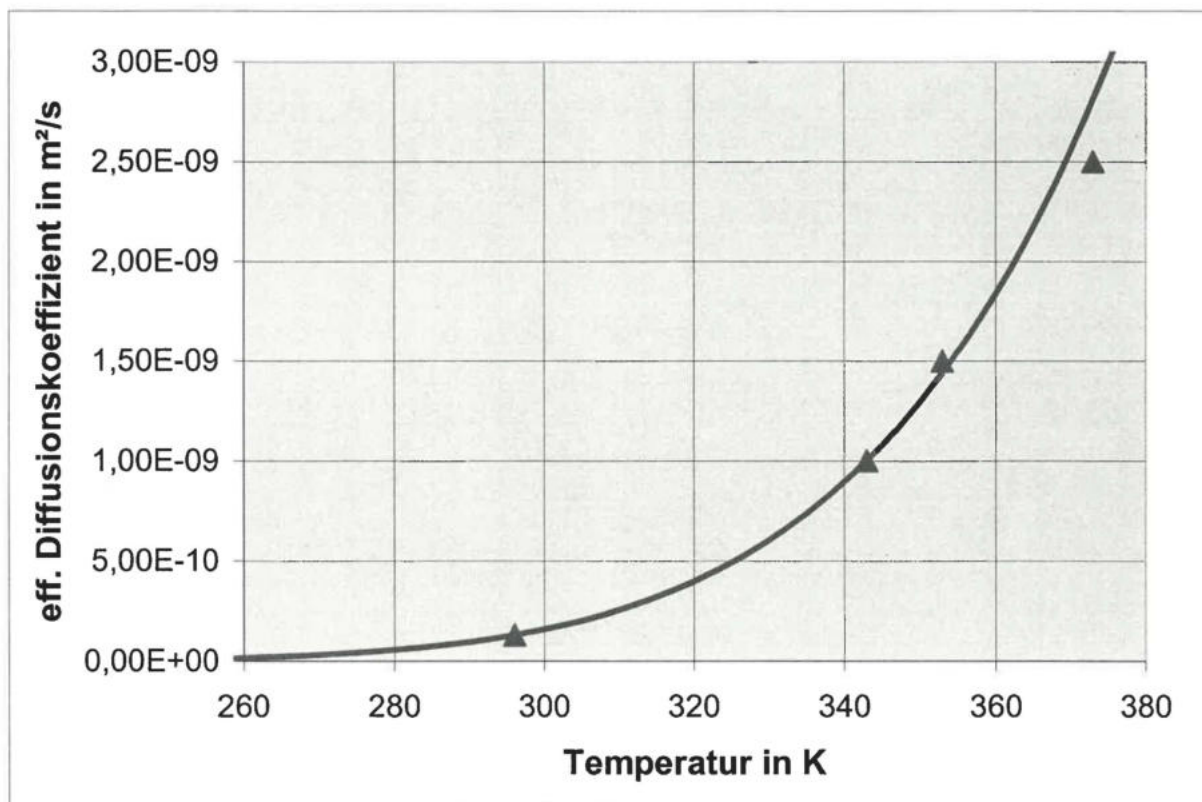


Abbildung 71: Effektive Diffusionskoeffizienten von CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur des PUR/PIR-Blockschaumes Nr. 1

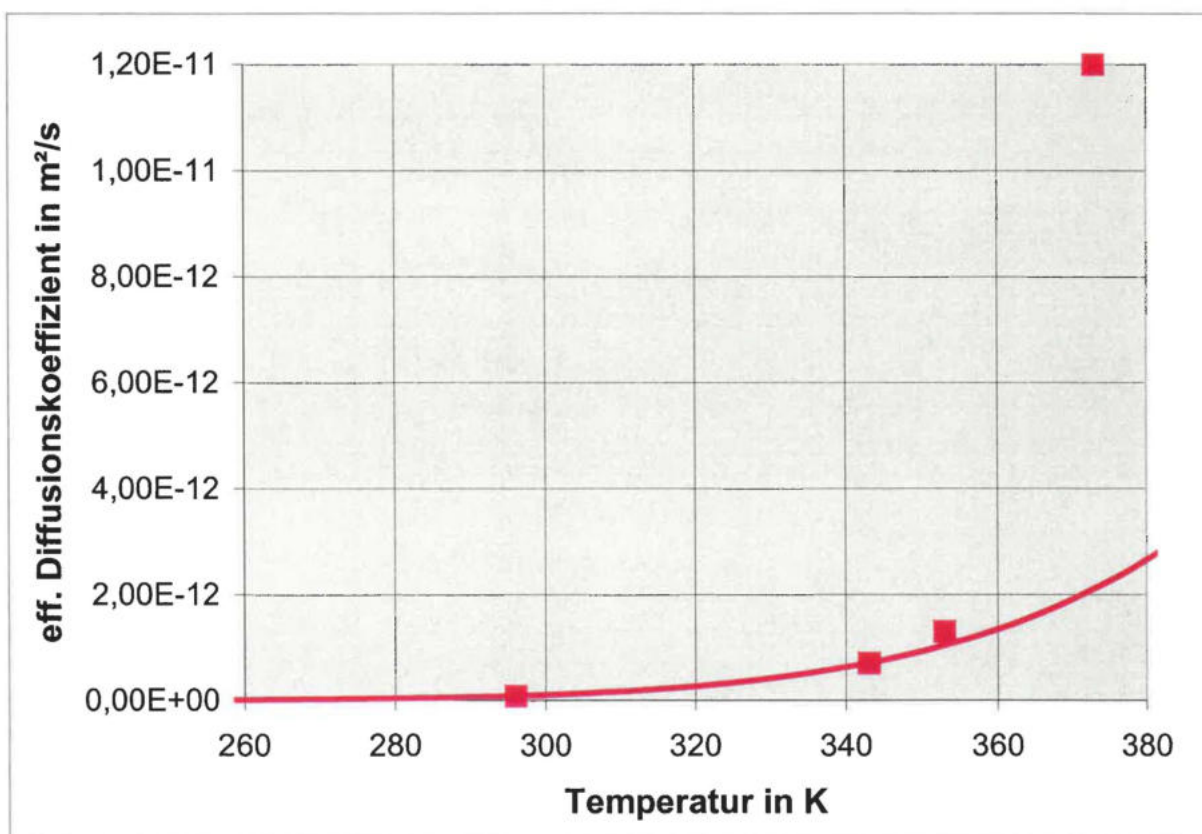


Abbildung 72: Effektive Diffusionskoeffizienten von n-Pentan in Abhängigkeit von der Temperatur des PUR/PIR-Blockschaumes Nr. 1

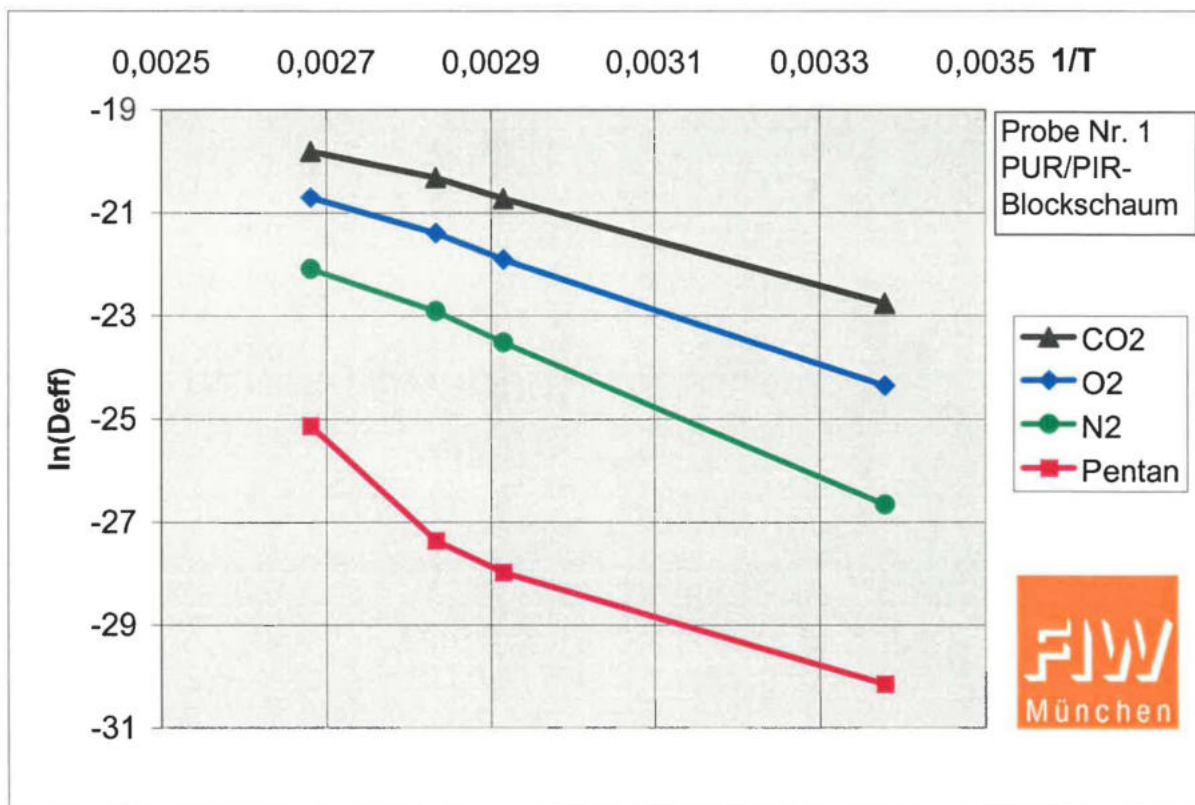


Abbildung 73: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des PUR/PIR-Blockschaumes Nr. 1

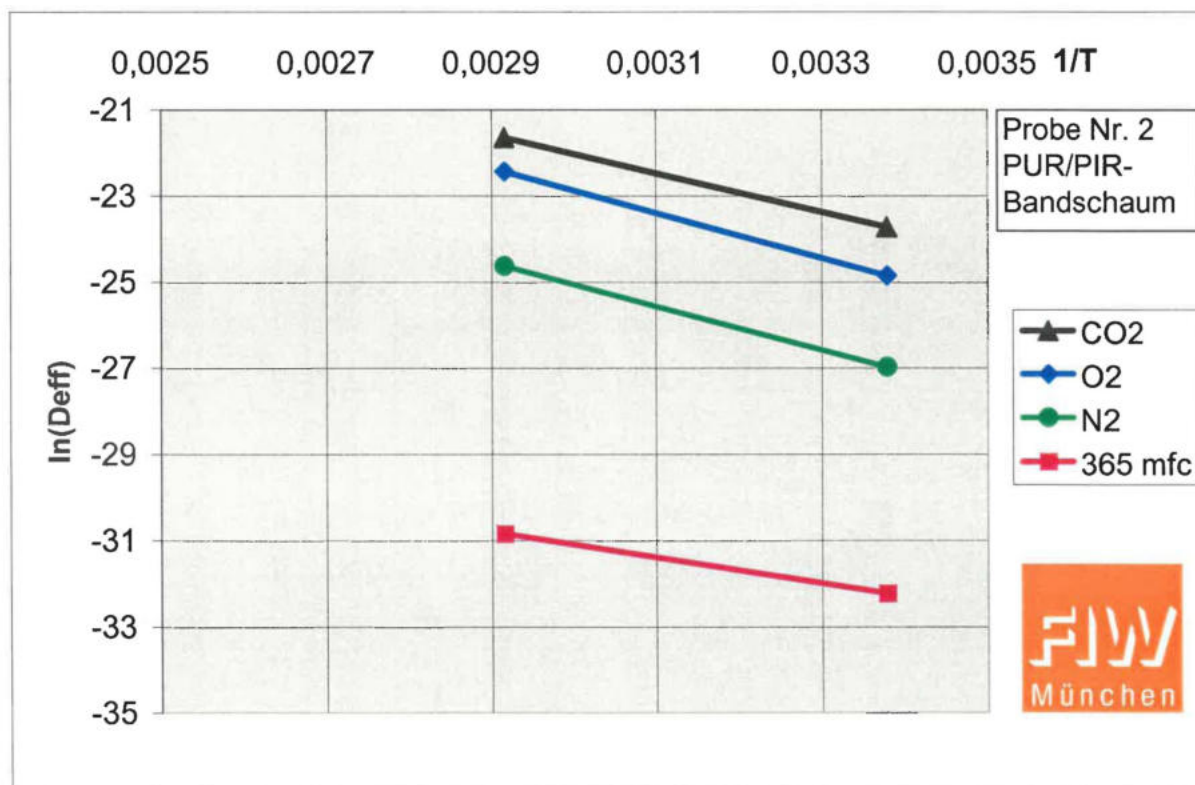


Abbildung 74: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des PUR/PIR-Bandschaumes Nr. 2 mit diffusionsdichten Deckschichten

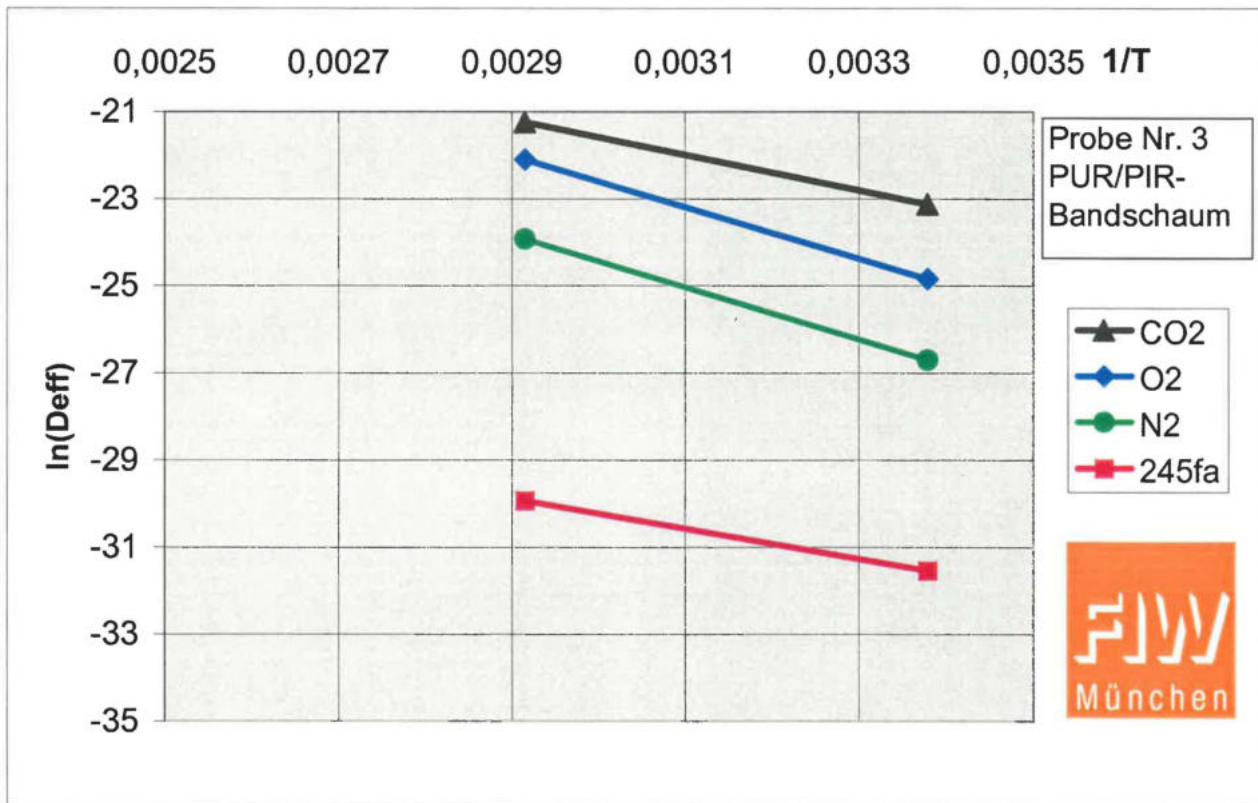


Abbildung 75: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des PUR/PIR-Bandschaumes Nr. 3 mit diffusionsdichten Deckschichten

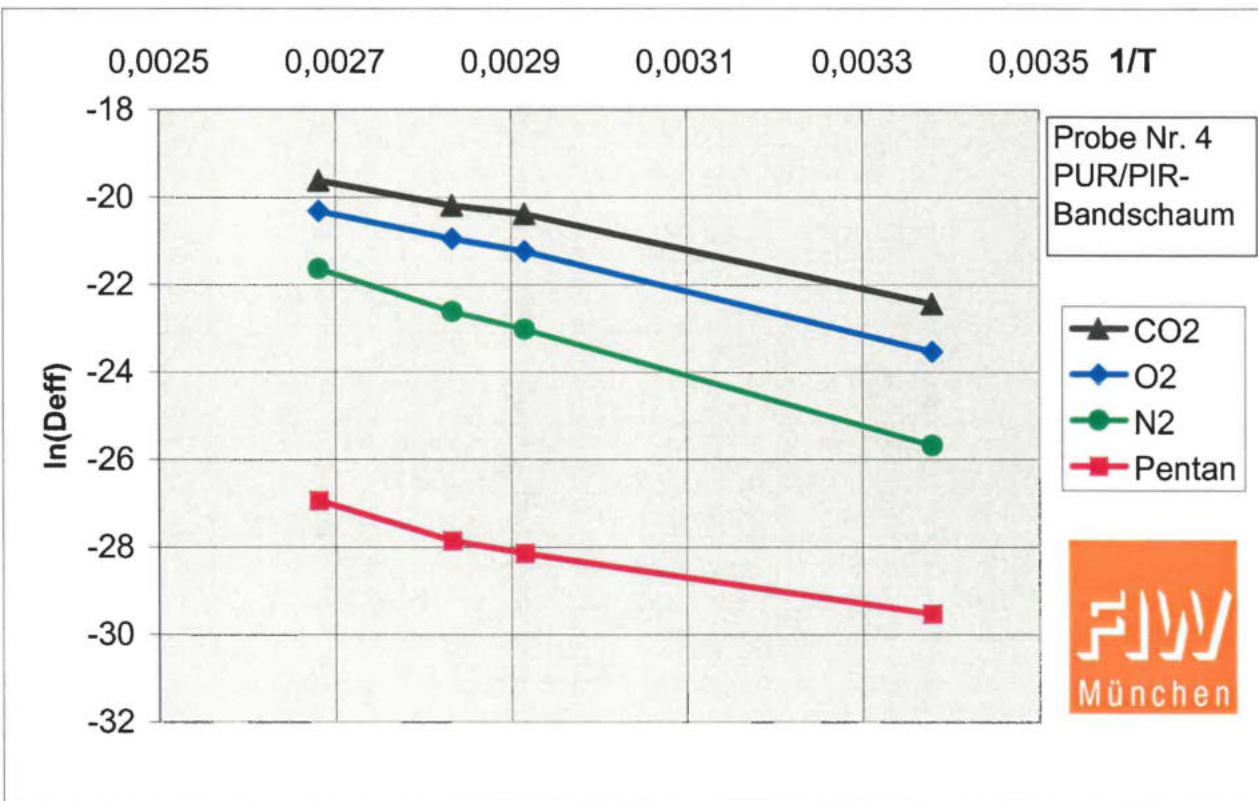


Abbildung 76: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des PUR/PIR-Bandschaumes Nr. 4

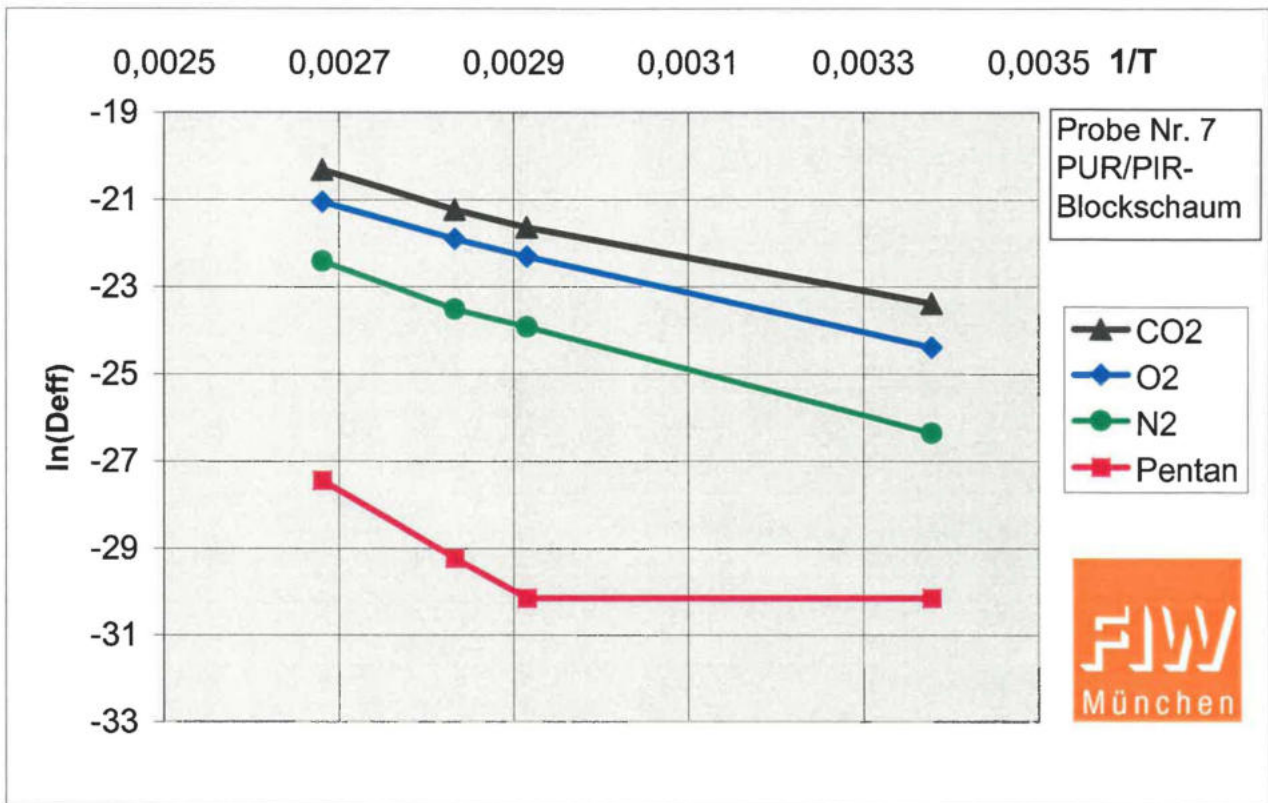


Abbildung 77: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des PUR/PIR-Blockschaumes Nr. 7

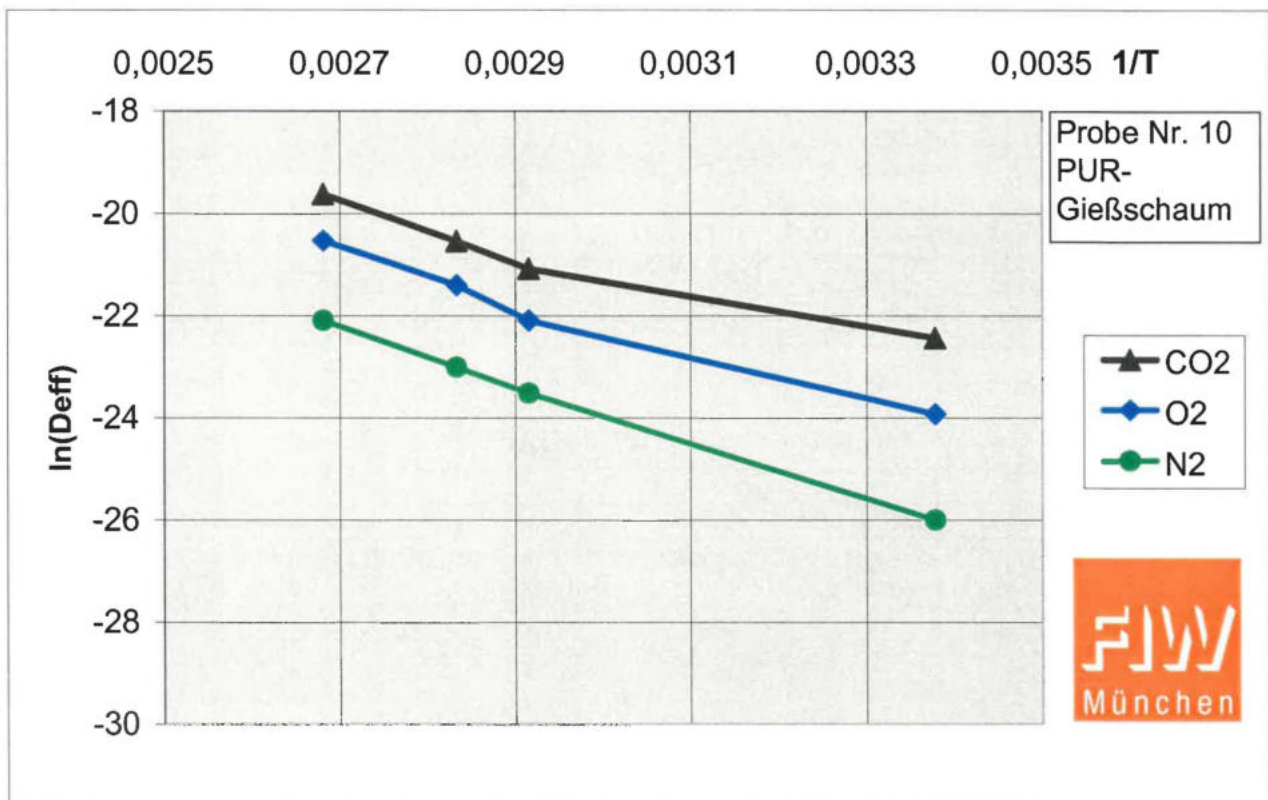


Abbildung 78: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des PUR-Gießschaumes Nr. 10

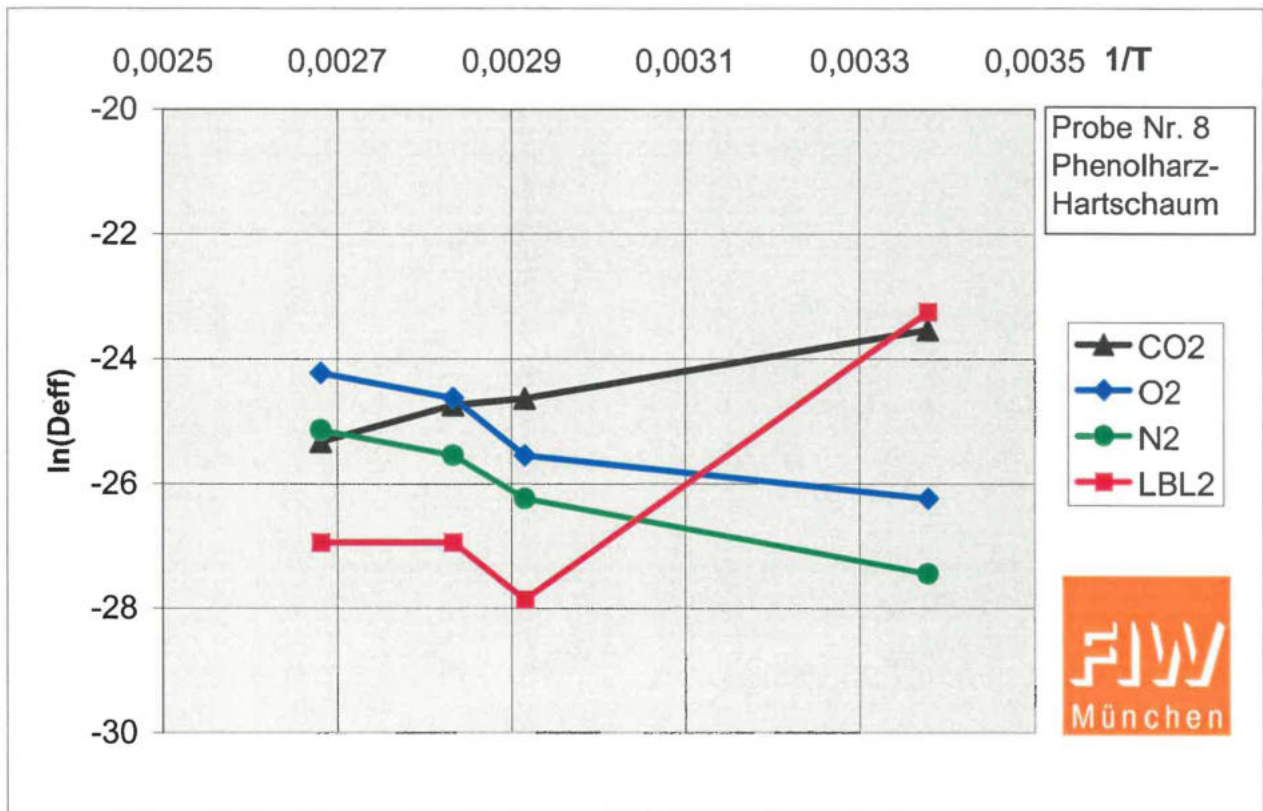


Abbildung 79: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des Phenolharzschaumes Nr. 8

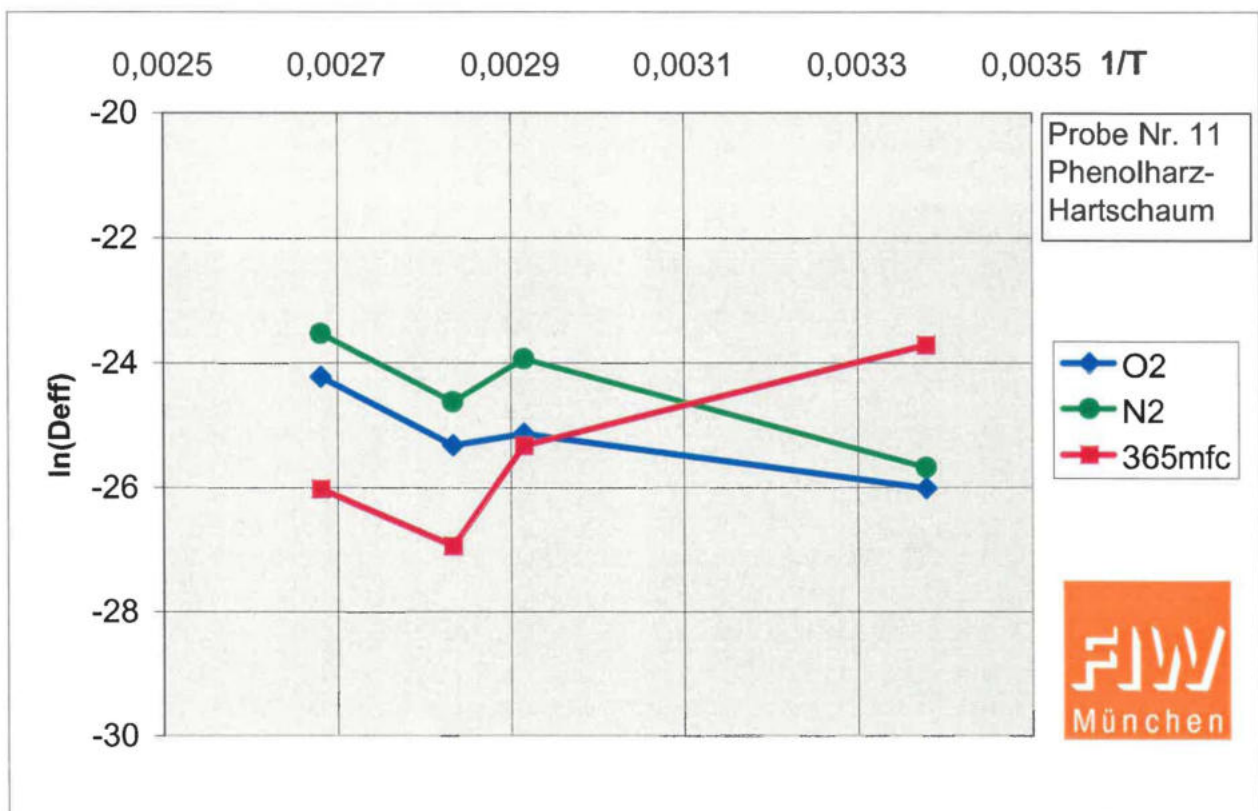


Abbildung 80: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des Phenolharzschaumes Nr. 11

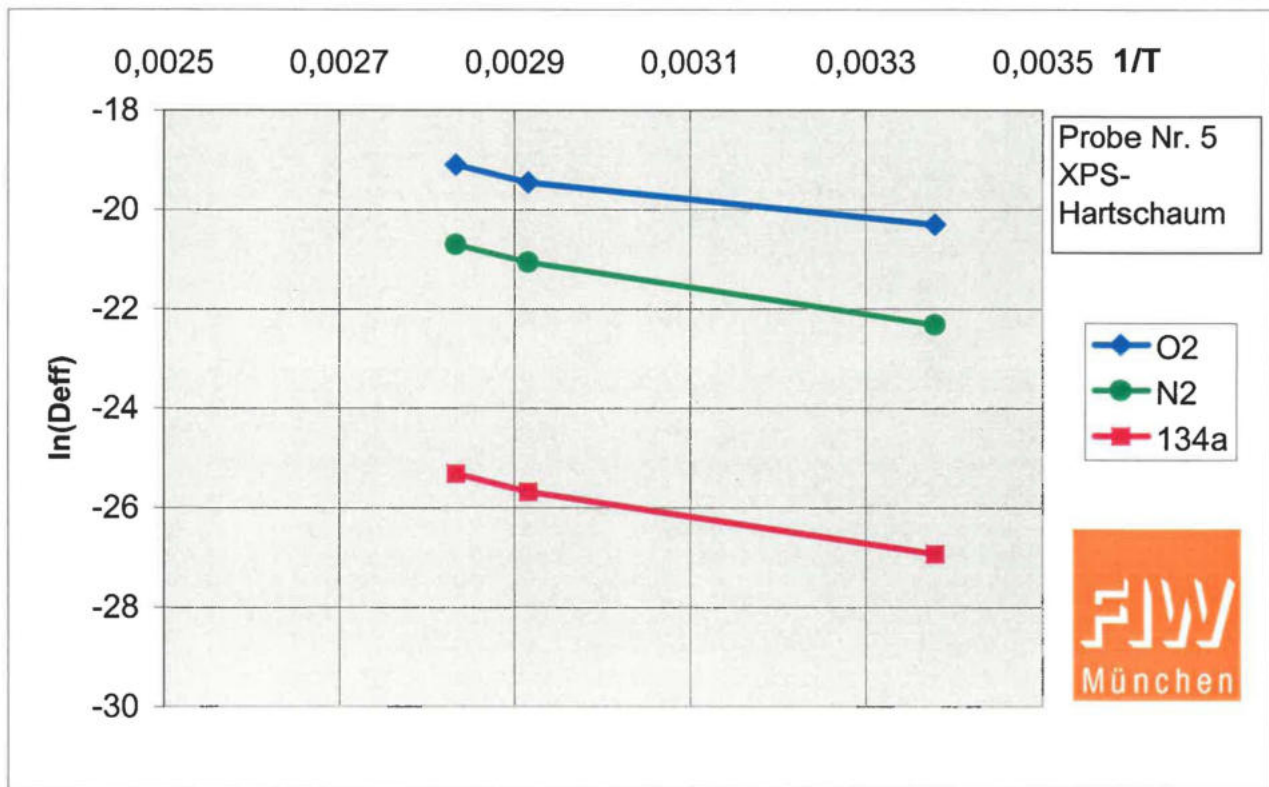


Abbildung 81: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des XPS-Hartschaumes Nr. 5

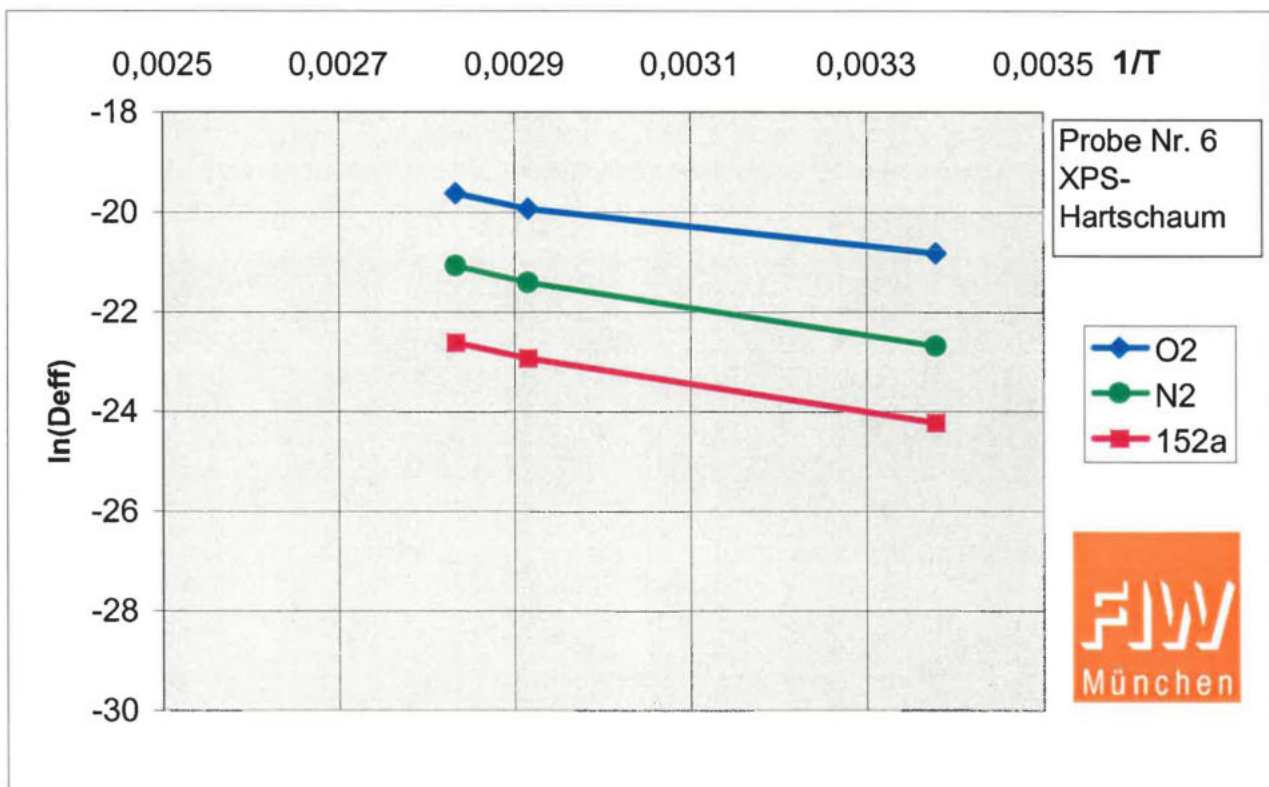


Abbildung 82: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des XPS-Hartschaumes Nr. 6

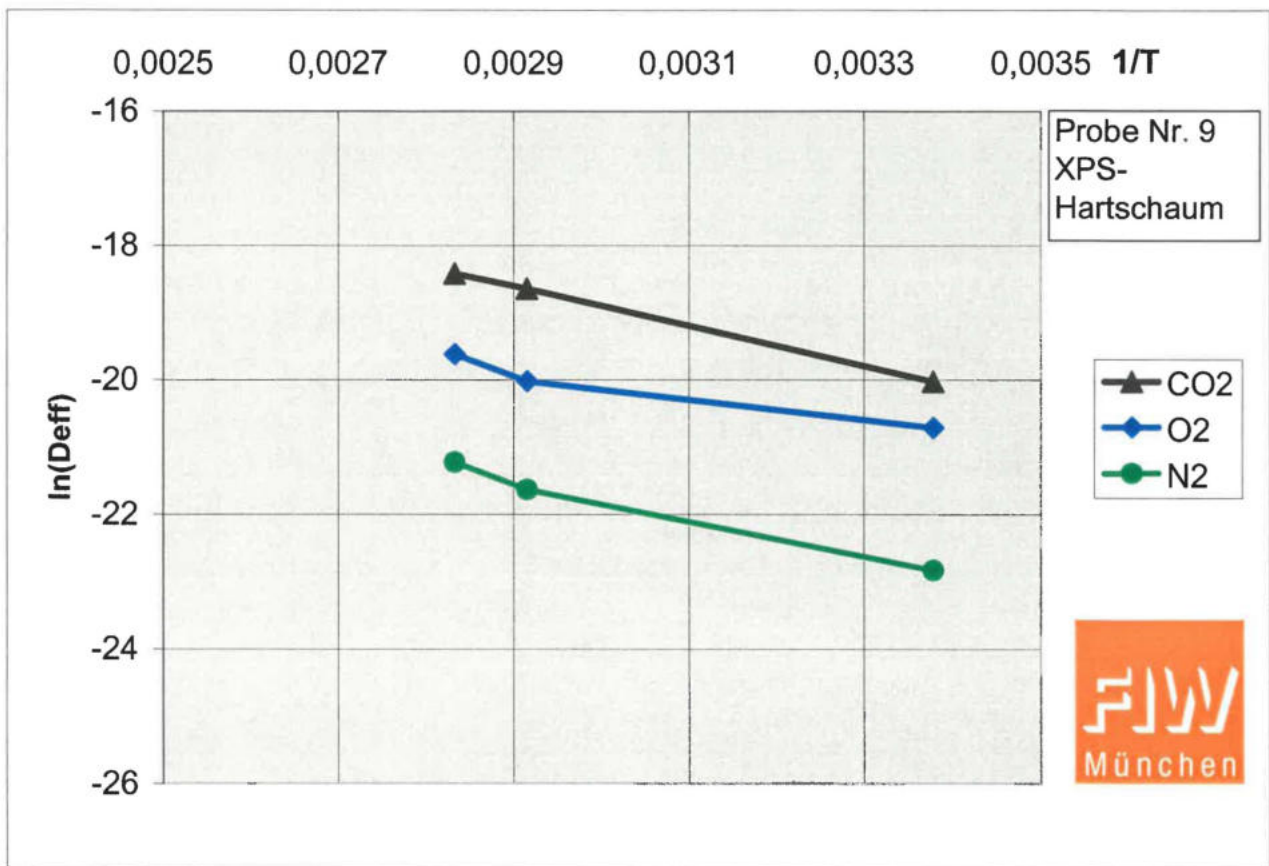


Abbildung 83: Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur des XPS-Hartschaumes Nr. 9

Exemplarisch wurde für den PUR/PIR-Blockschaum, Probe Nr. 1, der logarithmische Verlauf der temperaturbezogenen effektiven Diffusionskoeffizienten über der Temperatur für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und n-Pentan in den Abbildungen 69 bis 72 aufgetragen. Die Messpunkte bei den Temperaturen 23 °C, 70 °C, 80 °C und 100 °C wurden ebenfalls eingezeichnet.

Die Kurve schneidet in allen Fällen die Messpunkte bei 23 °C und 70 °C als deren Berechnungsgrundlage. Eine gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs mit den Messpunkten bei 80 °C und 100 °C ist bei Sauerstoff (Abb. 70) zu beobachten. Bei Stickstoff und CO₂ weicht der Messpunkt bei 100 °C etwas von der errechneten Linie ab (Abb. 69 und 71).

Ist eine Übereinstimmung bei Pentan (Abb. 72) bei 80 °C noch begrenzt vorhanden, so weicht der Messpunkt bei 100 °C erheblich von dem, auf der Basis der 23 °C- und 70 °C-Messwerte berechneten Kurvenverlauf ab.

Trägt man in einer logarithmischen Darstellung die Messwerte der effektiven Diffusionskoeffizienten über dem Kehrwert der absoluten Temperatur auf, müsste nach dem Arrhenius-Ansatz eine Gerade zu erkennen sein. Dies wird in der Abb. 73 für den PUR/PIR-Blockschaum Nr. 1 für CO₂, O₂ und N₂ weitgehend erfüllt. Bei n-Pentan ist deutlich, wie auf Grund der Abb. 72 zu erwarten, eine Abweichung bei 100 °C vorhanden.

In den folgenden Abbildungen 74 bis 83 sind die logarithmischen Darstellungen für die untersuchten PUR/PIR-, PF- und XPS-Hartschäume aufgezeichnet.

Beim PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 (Abb. 77) ist bei n-Pentan eine horizontale Verbindung des 23 °C mit dem 70 °C Messwert zu sehen. Dies ist auf die äußerst hohe Rohdichte, verbunden mit einer sehr hohen Löslichkeit des Treibmittels im Schaum zurück zu führen.

Bei den Phenolharzschaumen Nr. 8 und 11 (Abb. 79 und 80) ist bei allen Treibmitteln (2-Chlorpropan – Herstellbezeichnung LBL2, CO₂ und HFKW 365 mfc) ein überwiegend ansteigender Verlauf zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich ebenfalls mit einem erheblichen, temperaturabhängigen Einfluss der Löslichkeit zu begründen.

Die Kurvenverläufe der XPS-Hartschäume (Abb. 81 bis 83) sind für alle Zellgase weitgehend erwartungsgemäß linear.

3.3.4 Zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit und Bestimmung der Zellgaszusammensetzung

Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach dem in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Verfahren und Geräten an quadratischen Probekörpern von 500 mm Kantenlänge in Lieferdicke von 50 – 140 mm bestimmt. Die Messfläche betrug stets 500 mm x 500 mm, sowohl bei der Verwendung des Zweiplattengeräts nach DIN 52612, wie auch des Wärmestrom-Messplattengeräts nach DIN 52616.

Die Bezugstemperatur für die Wärmeleitfähigkeit im Bauwesen ist 10 °C Mitteltemperatur. Bei industriellen und betriebstechnischen Anlagen wird die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Mitteltemperatur angegeben.

In Tabelle 4, 5 und 6 sind die Anfangswerte der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C, die Treibmittel und die wesentlichen Eigenschaftswerte zusammengestellt.

Ein wesentliches Forschungsziel war die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Platten bei 23 °C-Lagerung und der zeitraffenden 70 °C, 80 °C und 100 °C Lagerung über mindestens ein Jahr zu ermitteln.

Zur Charakterisierung der Relation der Wärmeleitfähigkeit zur jeweiligen Zellgaszusammensetzung wurde an den Wärmeleitfähigkeits-Probekörpern auch mehrmals die Zellgaszusammensetzung nach Abschnitt 2.2.3 bestimmt.

3.3.4.1 Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum

Die im Forschungsvorhaben untersuchten Proben aus PUR-Hartschaum Nr. 1, 4, 7 und 10 sind mit den bereits seit längerem verwendeten Treibmitteln Pentan und CO₂ hergestellt worden.

Die PUR-Hartschaumproben Nr. 2 und 3 sind mit den erst seit Kurzem auf dem Markt erhältlichen Treibmitteln HFKW 365 mfc/227 ea und HFKW 245 fa getrieben worden.

Nach der Schaumherstellung ist beim PUR-Hartschaum neben dem Gasanteil des Treibmittels ein sehr hoher Anteil von CO₂ mit einer Wärmeleitfähigkeit von etwa 0,016 W/(m·K) im Zellgas vorzufinden.

Der Anteil des CO₂ beträgt üblicherweise zwischen 30 und 90 Vol.-%. Nachdem CO₂ relativ schnell ausdiffundiert und Sauerstoff und Stickstoff langsamer eindiffundieren, ergeben sich fortlaufend sich ändernde Zellgaszusammensetzungen, die den Kurvenverlauf der Wärmeleitfähigkeit maßgebend beeinflussen.

Die Änderungen der Partialdrücke der einzelnen Zellgase sind in den Abb. 30 bis 49 für die PUR-Hartschäume dargestellt.

In den Abbildungen 84 bis 90 sind die daraus resultierenden zeitlichen Verläufe der Wärmeleitfähigkeit über 365 Tage Lagerung bei 23 °C, 70 °C, 80 °C und 100 °C dargestellt.

Aus den Kurvenverläufen sieht man sehr klar die Abhängigkeit der Änderung der Wärmeleitfähigkeit von der Lagertemperatur.

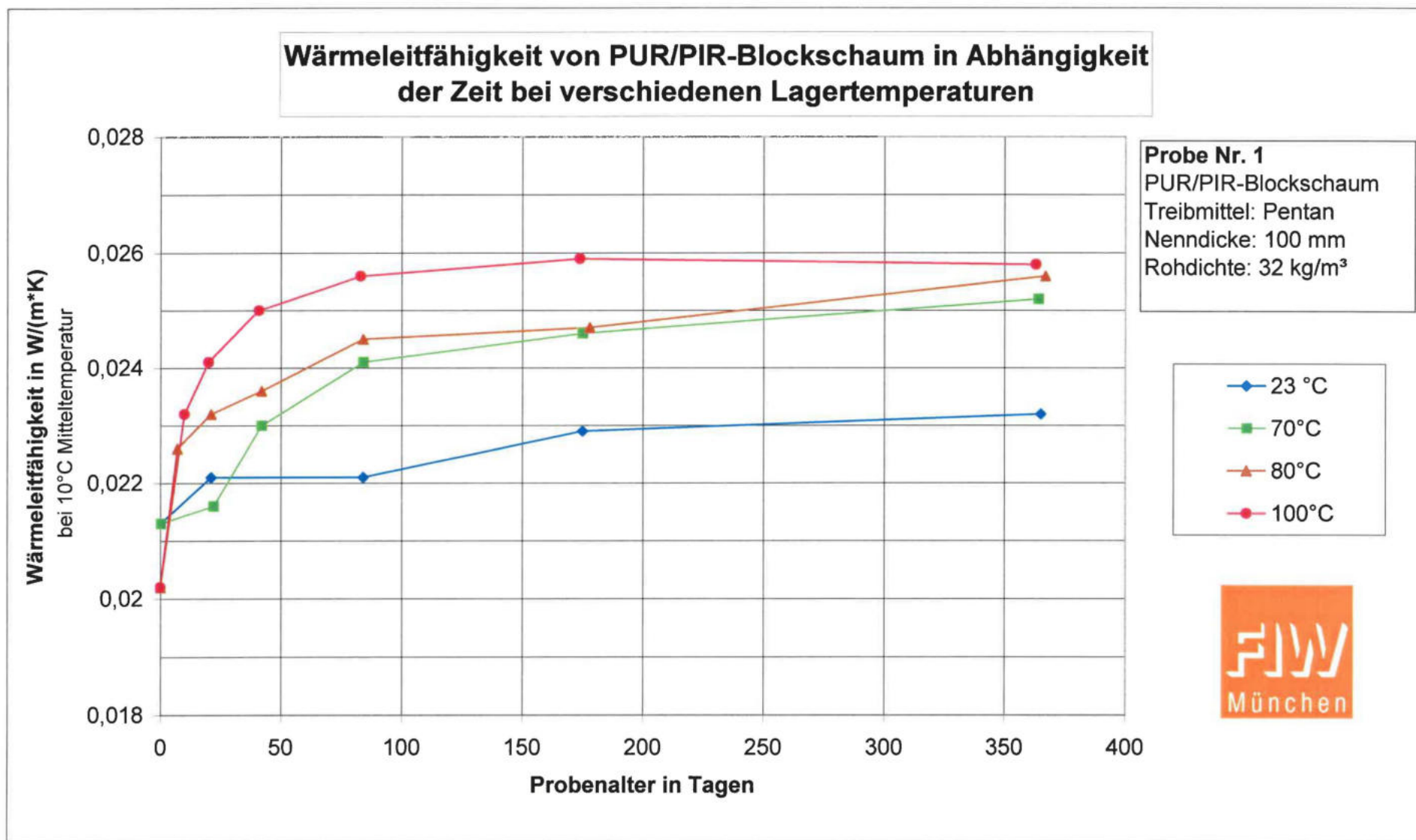


Abb. 84: Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Blockschaum Nr. 1 bei verschiedenen Lagertemperaturen

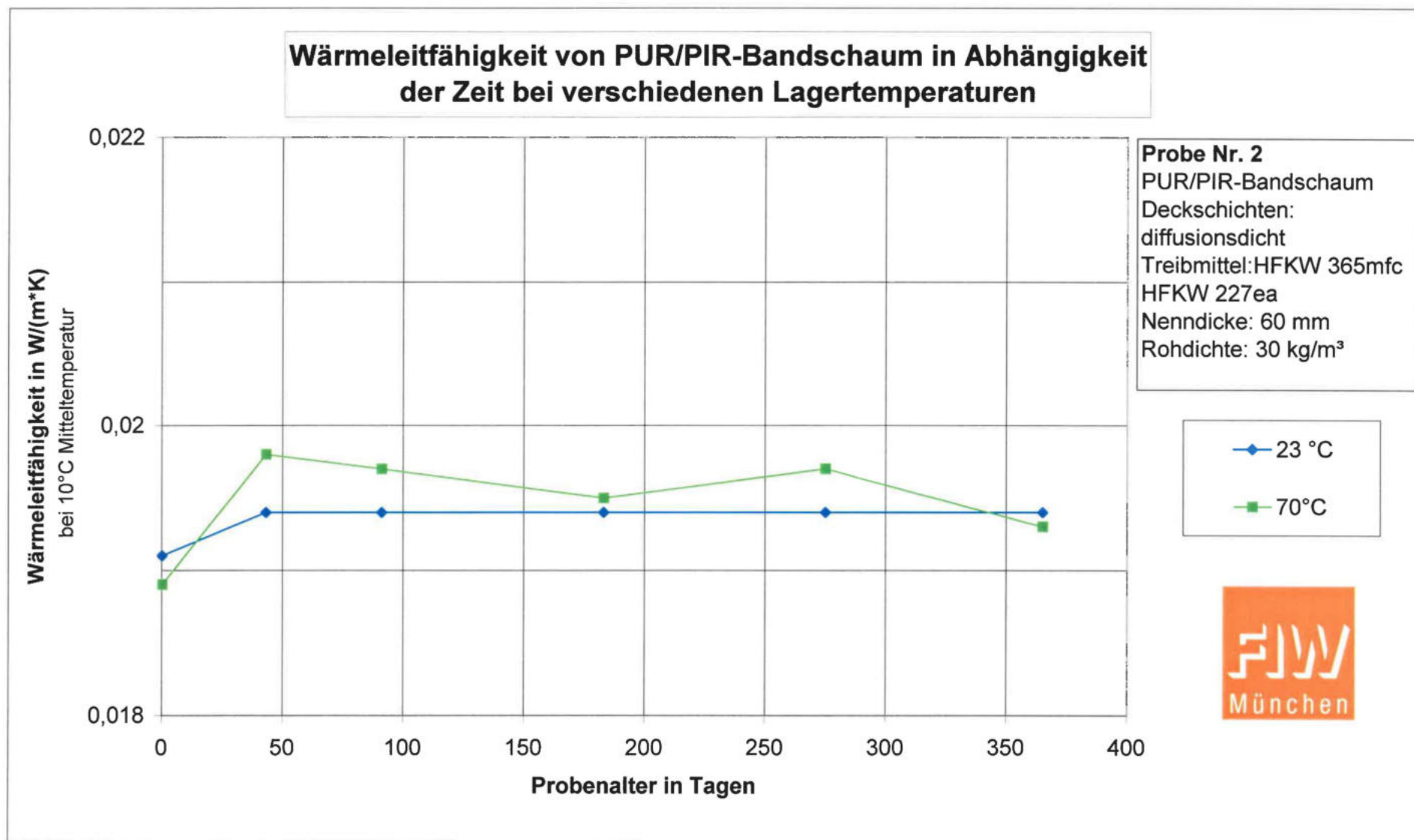


Abb. 85: Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Bandschaum Nr. 2 bei verschiedenen Lagertemperaturen

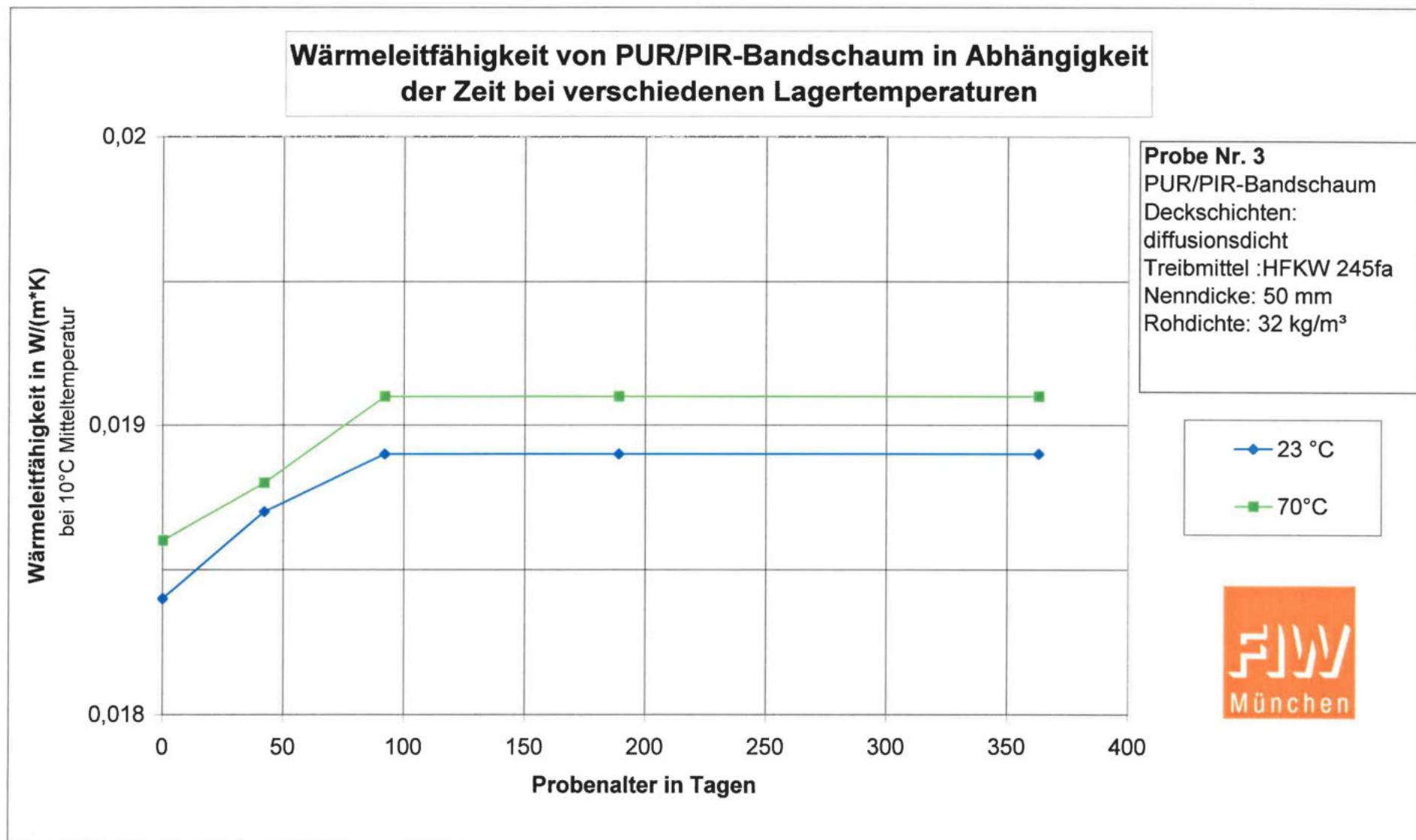


Abb. 86: Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Bandschaum Nr. 3 bei verschiedenen Lagertemperaturen

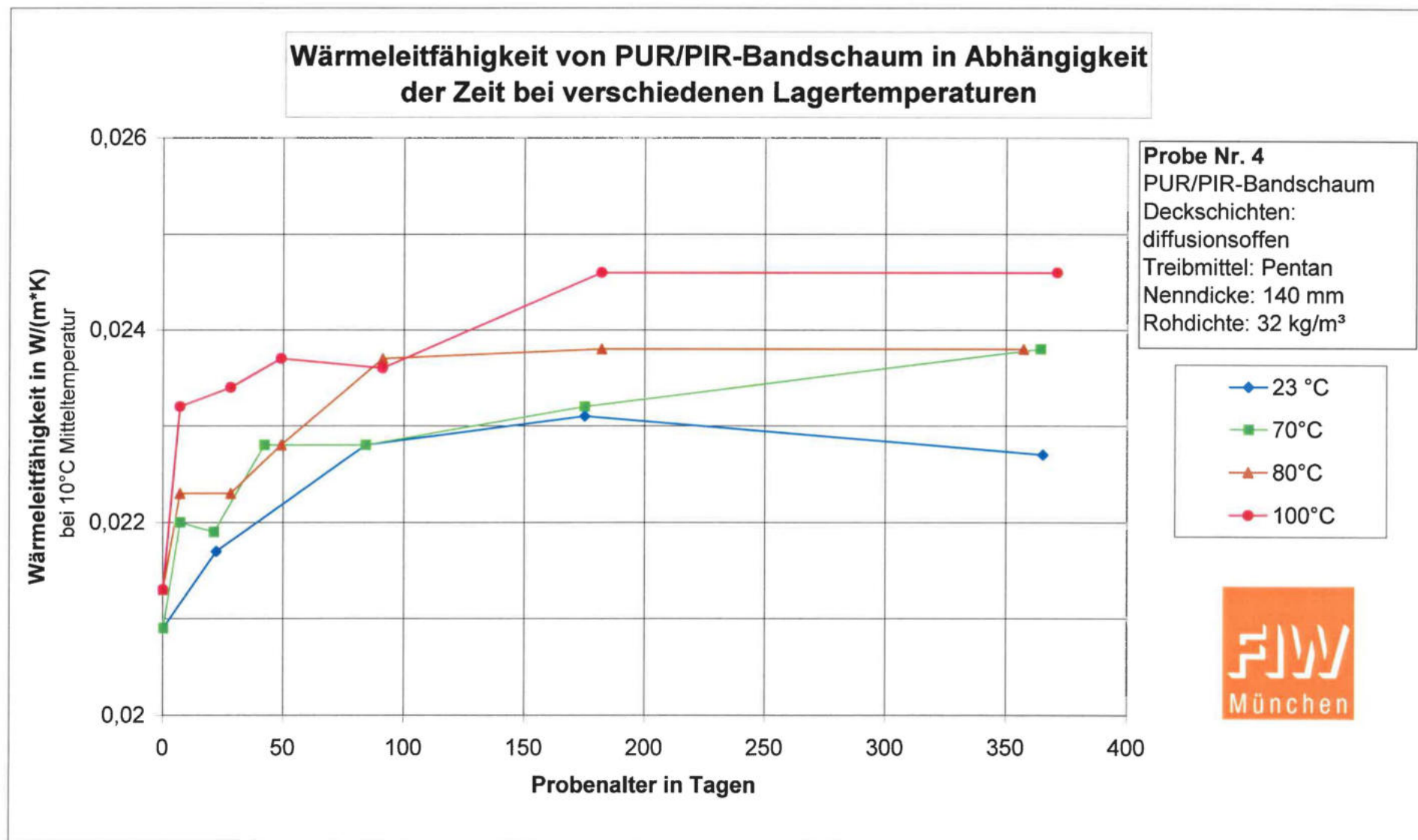


Abb. 87: Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Bandschaum Nr. 4 bei verschiedenen Lagertemperaturen

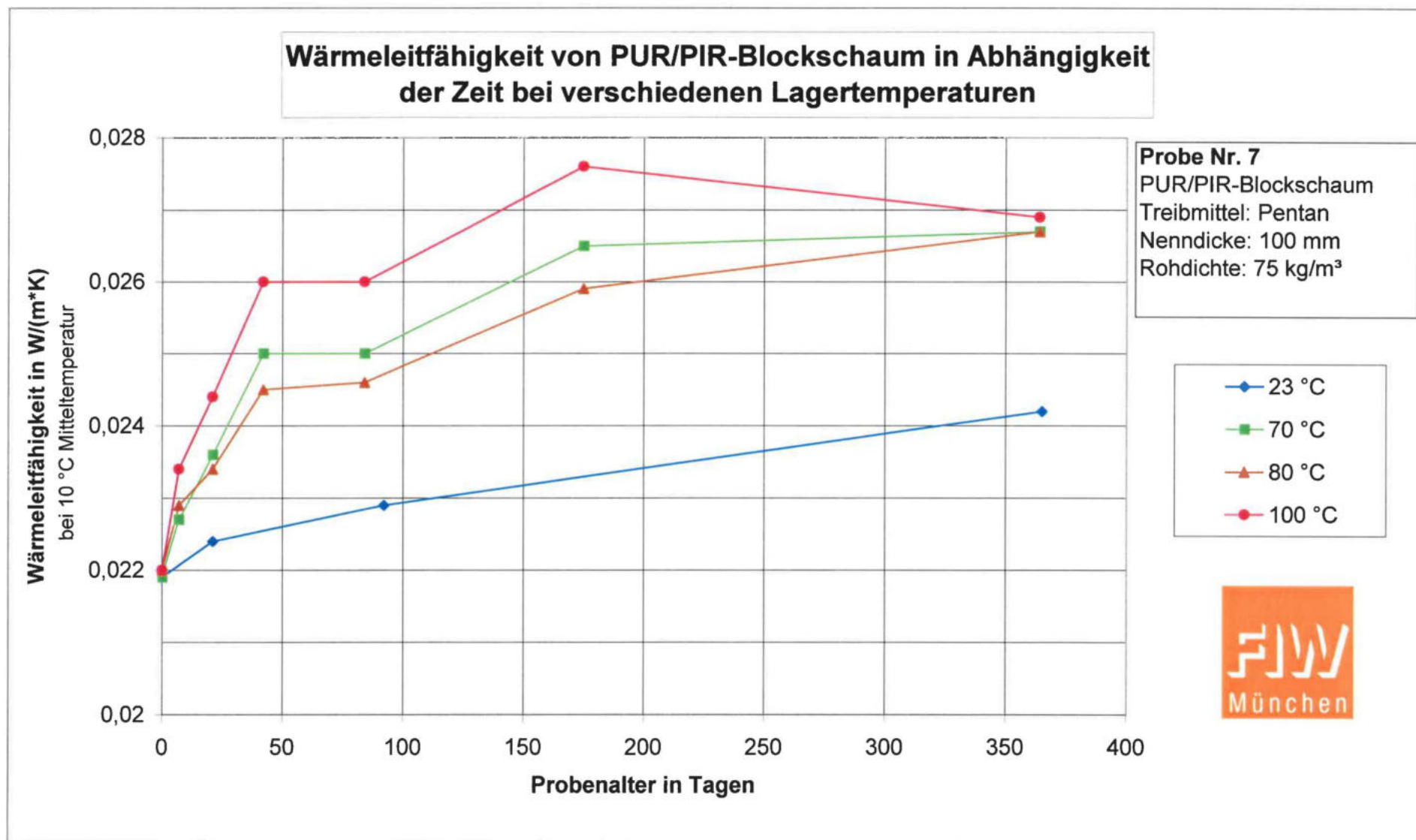


Abb. 88: Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 bei verschiedenen Lagertemperaturen

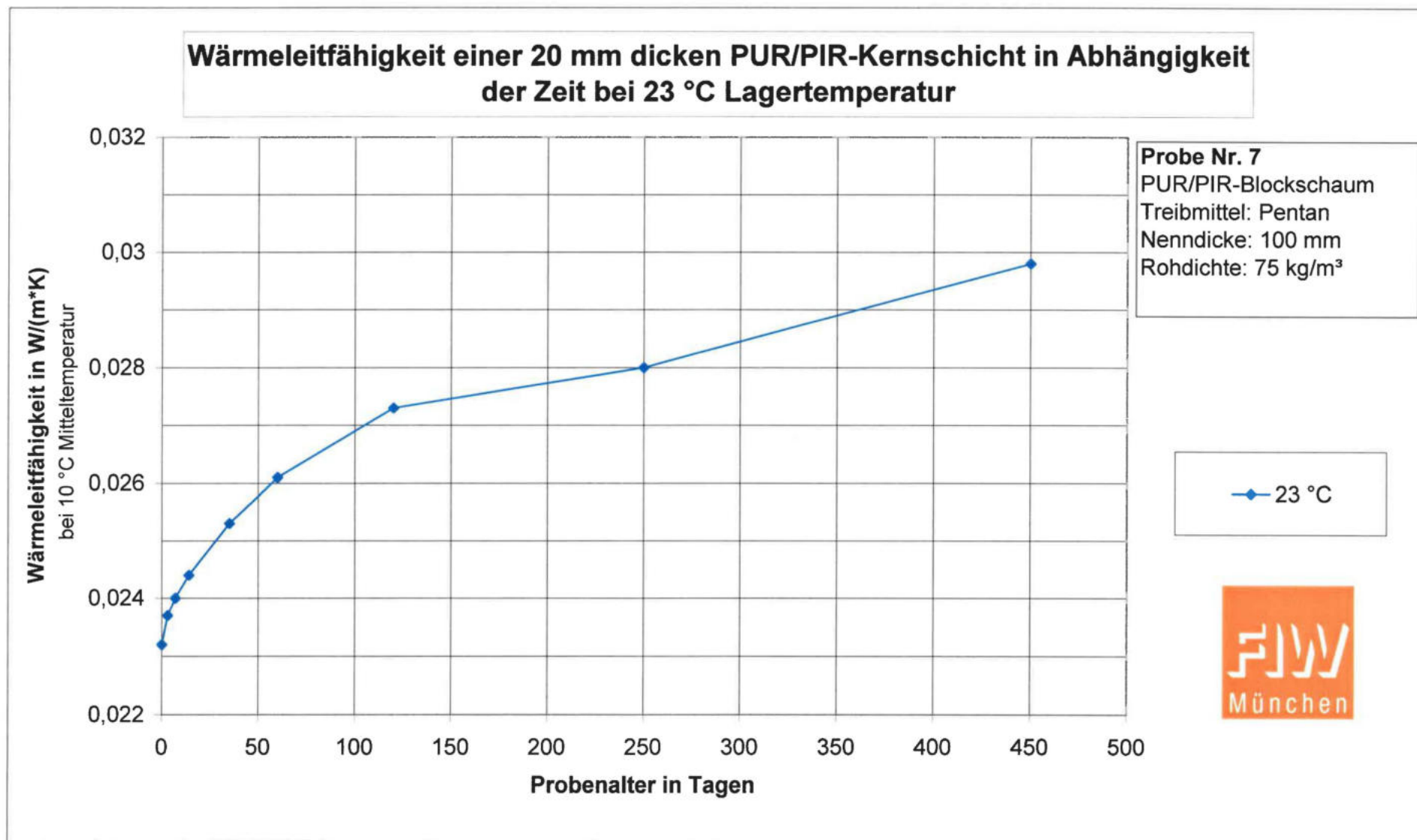


Abb. 89: Wärmeleitfähigkeit einer 20 mm - Kernschicht von PUR/PIR-Blockschaum Nr. 7 bei 23 °C Lagertemperatur

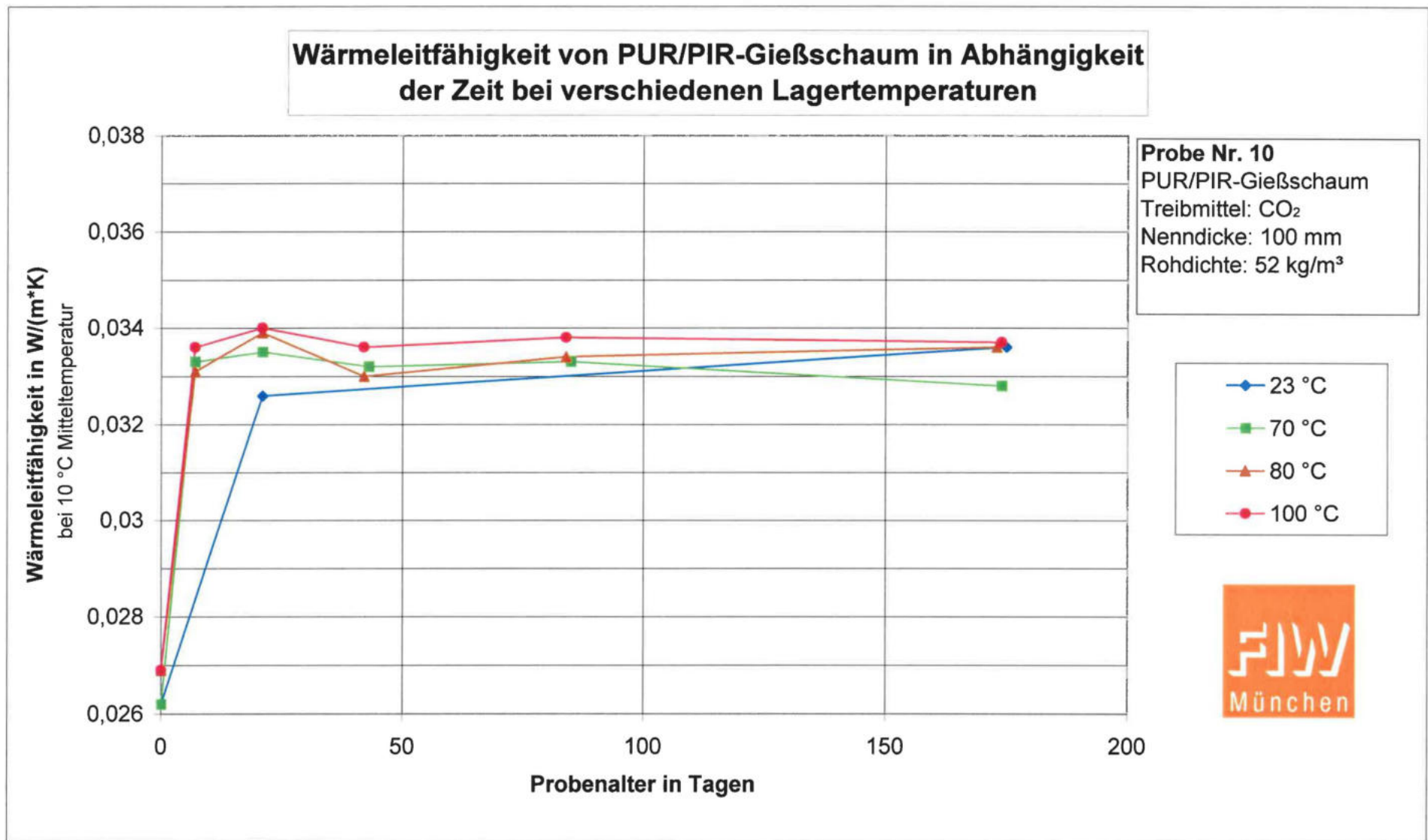


Abb. 90: Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Gießschaum Nr. 10 bei verschiedenen Lagertemperaturen

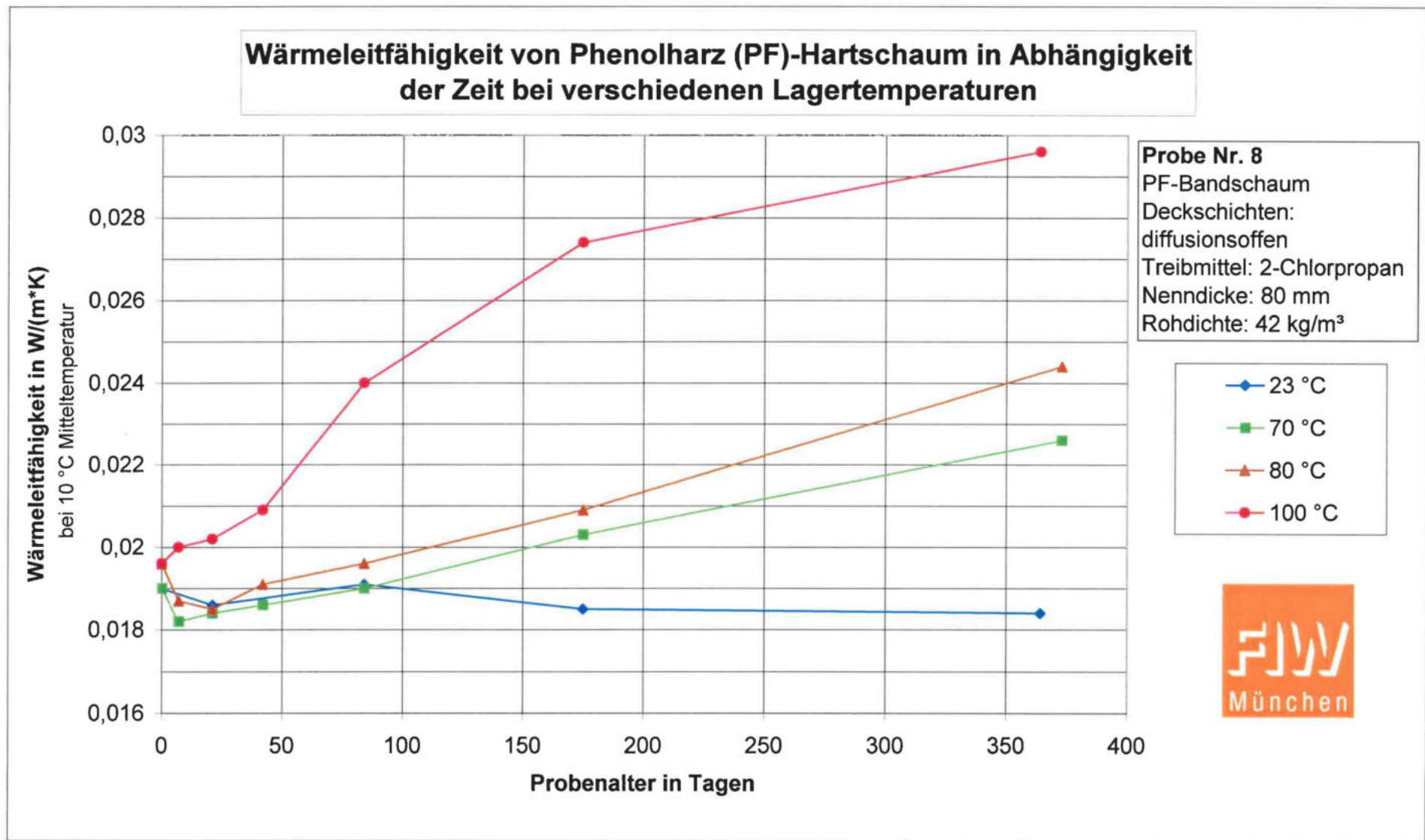


Abb. 91: Wärmeleitfähigkeit von Phenolharz (PF)-Hartschaum Nr. 8 bei verschiedenen Lagertemperaturen

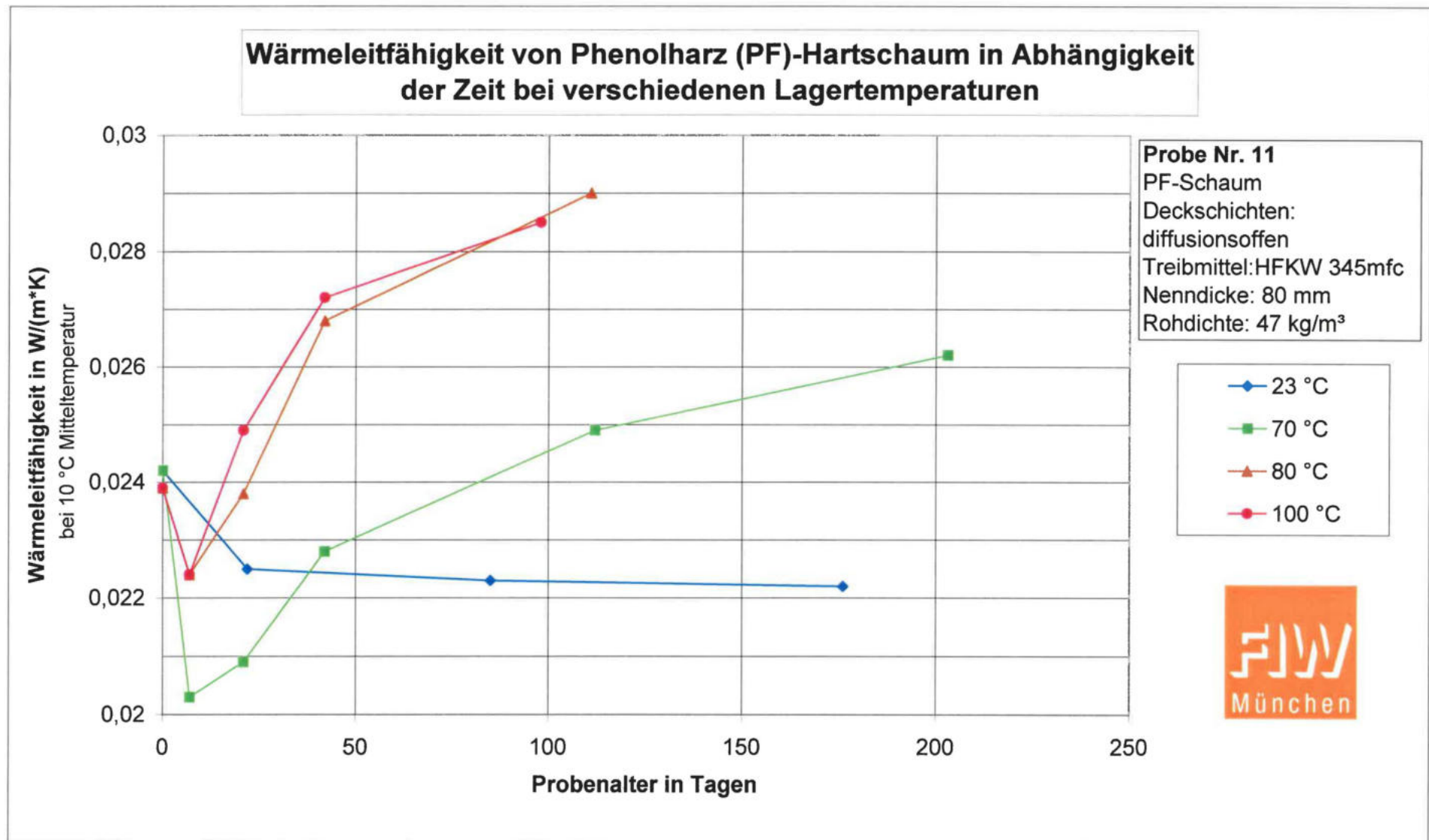


Abb. 92: Wärmeleitfähigkeit von Phenolharz (PF)-Hartschaum Nr. 11 bei verschiedenen Lagertemperaturen

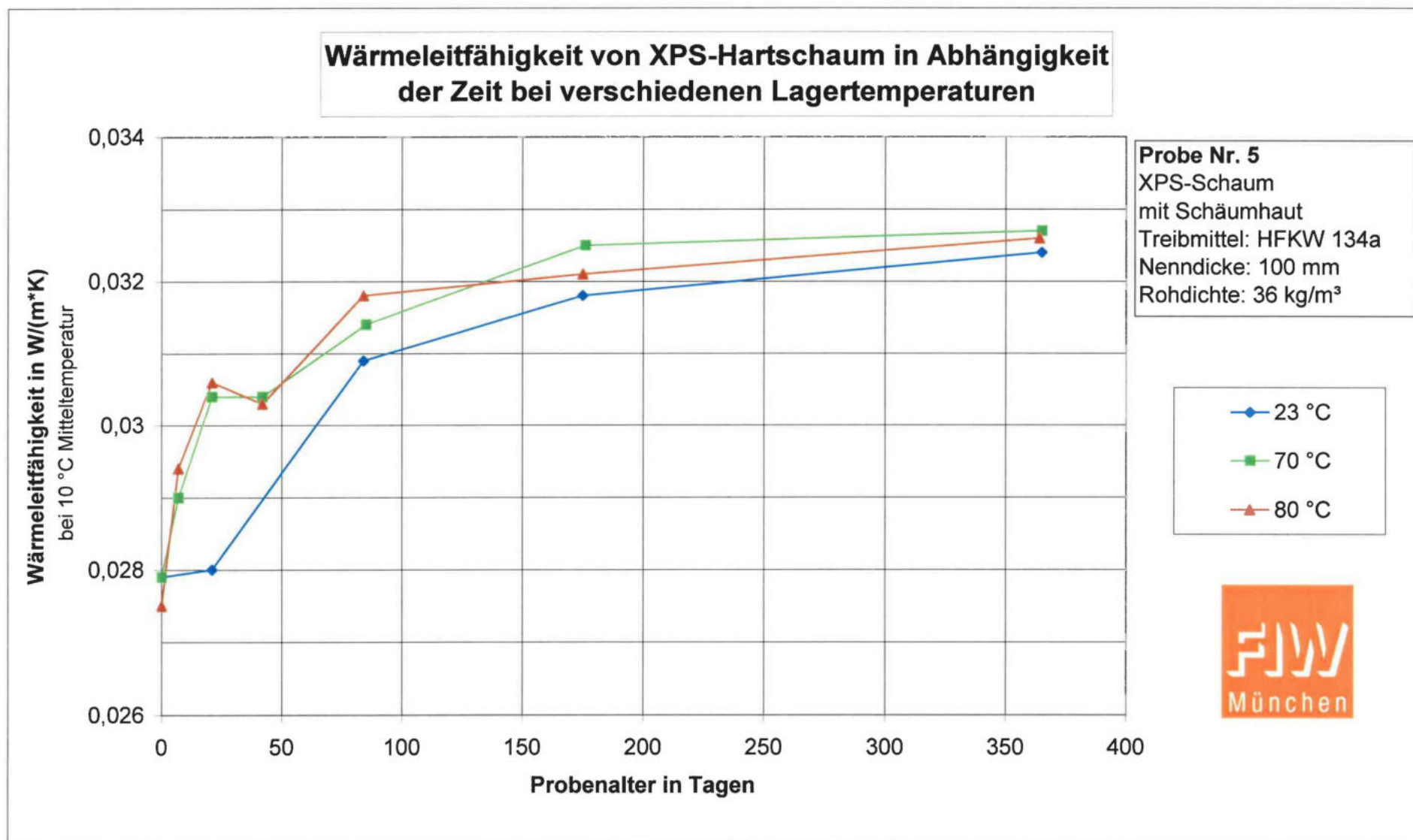


Abb. 93: Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum Nr. 5 bei verschiedenen Lagertemperaturen

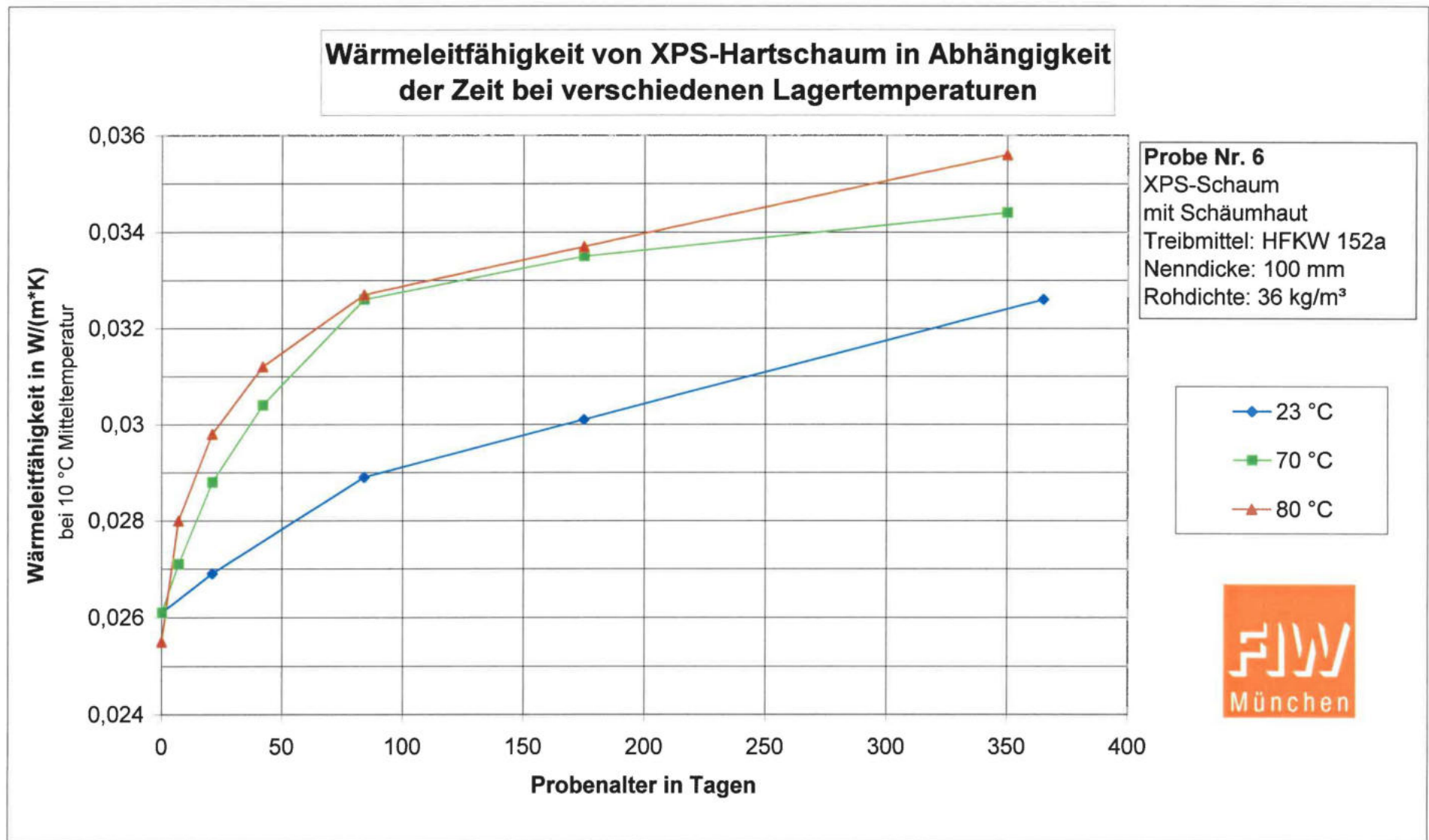


Abb. 94: Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum Nr. 6 bei verschiedenen Lagertemperaturen

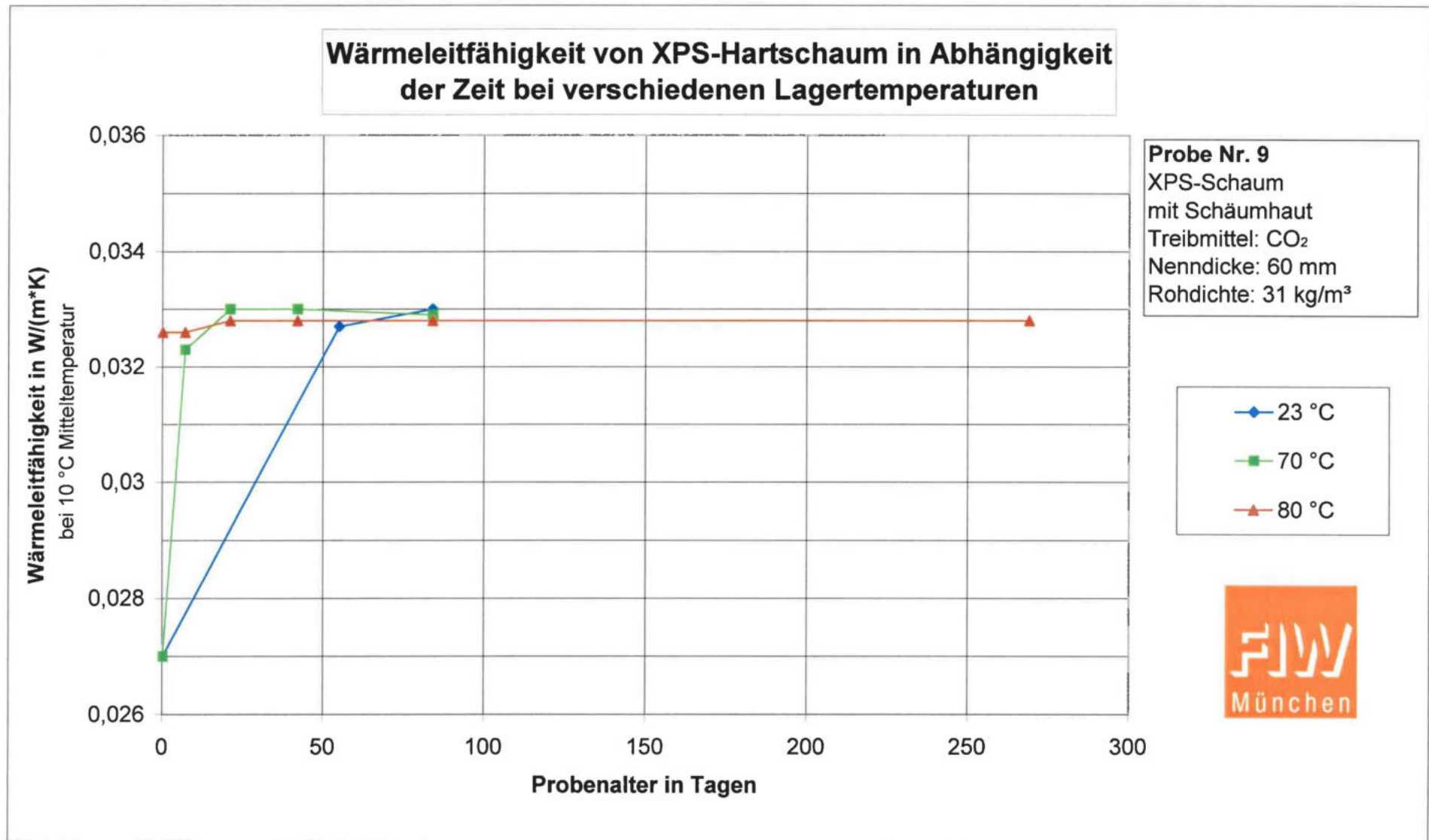


Abb. 95: Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum Nr. 9 bei verschiedenen Lagertemperaturen

Für das Treibmittel Pentan ist nach 365 Tagen Lagerung bei 23 °C und 70 °C noch kein Endwert erreicht. Bei der 80 °C- und 100 °C-Lagerung ist aber der asymptotische Endwert nach 6 – 12 Monaten Lagerung erreicht. Damit erlauben diese Kurven eine Abschätzung des „Langzeitwertes der Wärmeleitfähigkeit“ und welche Sicherheitszuschläge auf den sogenannten „25 Wochen-Wert nach Temperaturalterung“ der EN 13165 Anhang C addiert werden müssen.

Bei den PUR-Hartschäumen mit den Treibmitteln HFKW 365 mfc/227 ea und HFKW 245 fa (Abb. 85 und 86) wird die Änderung der Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch die gasdiffusionsdichten Aluminium-Deckschichten bestimmt. Die Kurven zeigen aber, dass es sich bei den beiden Treibmitteln um sogenannte „permanente“ Treibmittel handelt, die sehr lange in den Zellen verbleiben. Das deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der Messung der Diffusionskoeffizienten, die ebenfalls sehr niedrige Werte ergaben.

Eine Ausnahme bildet der PUR-Gießschaum mit dem Treibmittel CO₂, der bereits nach 25 – 50 Tagen den Endwert der Wärmeleitfähigkeit erreicht hat. Die Unterschiede der Kurven sind nur durch Schwankungen in den Proben und durch zufällige Messfehler begründet.

3.3.4.2 Wärmeleitfähigkeit von Phenolharz(PF)-Hartschaum

Aus der Gruppe der Phenolharz-Hartschaumstoffe wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens zwei Hartschaumstoffe untersucht. Schaum Nr. 8 ist mit 2-Chlorpropan und i-Pentan getrieben (Abb. 91). Auch hier ist eine deutliche Abhängigkeit von der Lagertemperatur zu erkennen.

Der leichte Abfall der Wärmeleitfähigkeit in den ersten Tagen ist durch das Austrocknen der Feuchte zu erklären. Bei 23 °C Lagerungstemperatur ist über ein Jahr kein Anstieg zu erkennen. Bei 70 °C und 80 °C ist dagegen ein unterschiedlich starker Anstieg zu erkennen, der nach einem Jahr noch keinen Endwert erreicht hat. Die Lagertemperatur von 100 °C erzeugt einen noch deutlicheren Alterungseffekt. Wegen des starken Anstiegs bis in die Nähe der Wärmeleitfähigkeit eines mit Luft gefüllten PF-Hartschaums liegt die Vermutung nahe, dass bei 100 °C das geschlossenzellige Zellgefüge zerstört wird.

Schaum Nr. 11 ist mit HFKW 365 mfc getrieben und die Wärmeleitfähigkeit zeigt ebenfalls eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Von diesem Schaum standen nur kleine Versuchsmuster zur Verfügung. Nach dem Trocknen wurde bei 23 °C-Lagerung praktisch kein Anstieg, nach 70 °C-Lagerung ein moderater und nach 80 °C- bzw. 100 °C-Lagerung ein übermäßig hoher Anstieg gemessen. Diese beiden Anstiege deuten ebenfalls auf eine Zerstörung der Zellen für diesen noch nicht fertig entwickelten PF-Schaum hin. Der relativ hohe Ausgangswert der Wärmeleitfähigkeit deutet ebenfalls auf ein noch nicht optimiertes Produkt hin.

3.3.4.3 Wärmeleitfähigkeit vom PS-Extruderschäum

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden drei Polystyrol-Extruderschäume (XPS) mit drei Treibmitteln der neuen Generation geprüft.

XPS-Schaum Nr. 5 mit dem Treibmittel HFKW 134 a (Abb. 93) zeigt einen relativ hohen Anfangswert der Wärmeleitfähigkeit. Die erhöhten Lagertemperaturen von 70 °C und 80 °C ergeben nur eine geringfügige Beschleunigung der Alterung. Der „asymptotische Endwert“ der Wärmeleitfähigkeit von 0,0325 W/(m·K) ist relativ niedrig für einen 100 mm dicken XPS-Schaum und zeigt, dass über lange Zeiträume ein Gemisch HFKW 134 a und Luft in den Zellen enthalten bleibt.

XPS-Schaum Nr. 6 (Treibmittel 152 a) und Nr. 9 (Treibmittel CO₂/Isobutan) zeigen den typischen Kurvenverlauf von schnell ausdiffundierenden Treibmittel. Beim XPS-Schaum Nr. 6 strebt die Wärmeleitfähigkeit einem Endwert der Wärmeleitfähigkeit mit dem Zellgas Luft entgegen, der bei etwa 0,036 – 0,038 W/(m·K) liegen dürfte. Den starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit beschleunigt die relativ niedrige Geschlossenzelligkeit von 93 Vol.-%.

In den Schaumstoffzellen des XPS-Schaums Nr. 9 stellt sich nach dem schnellen und vollständigen Ausdiffundieren des Treibmittels CO₂ ein stabiles Gleichgewicht Isobutan/Luft ein, ähnlich dem Gleichgewicht HFKW 134 a/Luft.

3.3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Seit etwa 15 Jahren wurden teilweise bereits mehrmals nach dem FCKW-Verbot neue oder alternative Treibmittel bei der Herstellung von geschlossenzelligen Hartschaumstoffen eingesetzt.

Basierend auf den früheren Erfahrungswerten der Rohdichte, Druckfestigkeit, Geschlossenzelligkeit und Dimensionsstabilität der PUR-, PF- und XPS-Hartschäume mit den FCKW-Zellgasen stellte sich die Frage nach der Wärmeleitfähigkeit und deren Langzeitverhalten über 10, 25 oder 50 Jahre Verwendung als Folge der geänderten Zellgaszusammensetzung und resultierenden Zellgasdrücke. Bei betriebstechnischen und haustechnischen Anlagen ist auch der Effekt der Einsatztemperatur zu berücksichtigen.

Die Untersuchungen im Forschungsvorhaben haben gezeigt, dass die verwendeten Treibmittel bei PUR-Hartschaum stoffspezifisch und herstellungsbedingt unterschiedlich zu bewerten und zu behandeln sind.

In den Tabellen 20, 21 und 22 sind die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen nach Temperaturalterung für die verschiedenen Mitteltemperaturen zusammengefasst:

Probe Nr.:	1	2	3	4	7	10
Produktionsverfahren	Block-Schaum	Band-Schaum	Band-Schaum	Band-Schaum	Block-Schaum	Gieß-schaum
Deckschichten	keine	diffusions-dicht	diffusions-dicht	diffusions-offen	keine	keine
Treibmittel	Pentan	HFKW 365mfc HFKW 227ea	HFKW 245fa	Pentan	Pentan	CO ₂
Nennstärke in mm	100	60	50	140	100	100
Rohdichte in kg/m ³	32,3	29,6	32,2	31,2	74,7	52,3
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ Anfangswert in W/(m·K)	0,0213	0,0191	0,0184	0,0209	0,0219	0,0262
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 1 Jahr 23°C Lagerung W/(m·K)	0,0232	0,0194	0,0189	0,0227	0,0242	0,0336
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0246	0,0195	0,0191	0,0232	0,0265	0,0328
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0252	0,0193	0,0191	0,0238	0,0267	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 80°C Lagerung W/(m·K)	0,0247	-	-	0,0238	0,0259	0,0336
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 80°C Lagerung W/(m·K)	0,0256	-	-	0,0238	0,0267	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0259	-	-	0,0246	0,0276	0,0337
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0258	-	-	0,0246	0,0269	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{40^\circ\text{C}}$ Startwert W/(m·K)	0,0267	0,0211	0,0215	0,0263	0,0266	0,0315
nach 25 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0287	0,0215	0,0219	0,0266	0,0294	0,0369
nach 52 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0298	0,0216	0,0219	0,0273	0,0302	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{50^\circ\text{C}}$ Startwert W/(m·K)	0,0284	-	-	0,0285	0,0284	0,0332
nach 25 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0297	-	-	0,0266	0,0308	0,0390
nach 52 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0308	-	-	0,0266	0,0311	-

Tabelle 20: Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum in Abhängigkeit der Mitteltemperatur, der Zeit und der Lagerungstemperatur

Die zusammenfassende Tabelle 20 zeigt den Beschleunigungseffekt der erhöhten Temperaturlagerung auf die im Bauwesen übliche Mitteltemperatur von 10 °C.

Da die Wärmeleitfähigkeit auch in Abhängigkeit der Mitteltemperatur gemessen wurde, kann auch die Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Einsatztemperaturen aus der Tabelle abgelesen werden. 40 °C Mitteltemperatur ist die für Wärmedämmungen

mungen in Heizungsanlagen übliche Mitteltemperatur (z. B. 60 °C Vorlauftemperatur der Heizung und 20 °C Umgebungstemperatur) und 50 °C Mitteltemperatur zum Beispiel die Mitteltemperatur einer Dampfleitung mit 100 °C gegen 0 °C Umgebungstemperatur. Selbstverständlich kann aus den Tabellenwerten auf andere Mitteltemperaturen interpoliert und in einem gewissen Umfang auch extrapoliert werden.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse für Phenolharz (PF)-Hartschaum zusammengestellt.

Probe Nr.:	8	11
Produktionsverfahren	Band-Schaum	Einzelfertigung
Deckschichten	diffusionsoffen	diffusionsoffen
Treibmittel	2-Chlorpropan i-Pentan	HFKW 365mfc
Nennstärke in mm	80	80
Rohdichte in kg/m ³	41,6	46,5
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ Anfangswert in W/(m·K)	0,0190	0,0242
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 1 Jahr 23°C Lagerung W/(m·K)	0,0184	0,0222
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0203	0,0262
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0226	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 80°C Lagerung W/(m·K)	0,0209	0,0290
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 80°C Lagerung W/(m·K)	0,0224	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0274	0,0285
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0296	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{40^\circ\text{C}}$ Startwert W/(m·K)	0,0216	0,0255
nach 25 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0230	0,0266
nach 52 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0254	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{50^\circ\text{C}}$ Startwert W/(m·K)	0,0231	0,0260
nach 25 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0309	0,0300
nach 52 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	0,0337	-

Tabelle 21: Wärmeleitfähigkeit von PF-Hartschaum in Abhängigkeit der Mitteltemperatur, der Zeit und der Lagerungstemperatur

Die Ergebnisse für XPS-Hartschaumplatten sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Probe Nr.:	5	6	9
Oberflächen	mit Schäumhaut	mit Schäumhaut	mit Schäumhaut
Treibmittel	HFKW 134 a	HFKW 152 a	CO ₂ / Isobutan
Nennstärke in mm	100	100	60
Rohdichte in kg/m ³	36,3	35,7	31,2
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ Anfangswert in W/(m·K)	0,0279	0,0261	0,0270
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 1 Jahr 23°C Lagerung W/(m·K)	0,0324	0,0326	0,0330
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0325	0,0335	0,0329
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0327	0,0344	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 80°C Lagerung W/(m·K)	0,0321	0,0337	0,0328
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 80°C Lagerung W/(m·K)	0,0326	0,0356	0,0328
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 25 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	-	-	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10^\circ\text{C}}$ nach 52 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	-	-	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{40^\circ\text{C}}$ Startwert W/(m·K)	0,0341	0,0322	0,0320
nach 25 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0372	0,0378	0,0368
nach 52 Wochen 70°C Lagerung W/(m·K)	0,0379	0,0386	-
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{50^\circ\text{C}}$ Startwert W/(m·K)	-	-	-
nach 25 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	-	-	-
nach 52 Wochen 100°C Lagerung W/(m·K)	-	-	-

Tabelle 22: Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum in Abhängigkeit der Mitteltemperatur, der Zeit und der Lagerungstemperatur

4. Langzeit-Wärmeleitfähigkeit von geschlossenzelligen Schaumstoffen

Zur Ermittlung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit von mit verschiedenen Treibmitteln hergestellten, geschlossenzelligen Schaumkunststoffen wurden früher Messungen nach Abschnitt 2.2.1 über mehrere Jahre durchgeführt, bis ein asymptotischer Kurvenverlauf „Wärmeleitfähigkeit gegen die Zeit“ eine Extrapolation der Bemessungswerte überschlägig erlaubte [1, 19, 2].

Nach 10 oder 15 Jahren Langzeitmessungen wurden ggf. die Zuschlagswerte Z nach DIN 52612 für die Festsetzung der Rechenwerte der Wärmeleitfähigkeit überprüft und dem Stand der Wissenschaft angepasst.

Seit dem FCKW-Ausstieg und dem Einsatz alternativer Treibmittel im Jahre 1988 konnte dieses Vorgehen mangels Zeit nicht mehr praktiziert werden und es mussten zeitraffende Alterungsmethoden angewendet werden, wie in ISO 11561 [22], EN 13164, EN 13165 und EN 13166 zwischenzeitlich genormt.

Für die neue HFKW-Treibmittelgeneration und für höhere Lager- und Anwendungstemperaturen lagen aber bisher keine Erfahrungen vor.

4.1 PUR-Hartschaum

Mit Hilfe der Messung der Diffusionskoeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit und Lagertemperatur können die neuen Treibmittel HFKW 365 mfc/227 ea und HFKW 245 fa für PUR-Hartschaum als „permanente Treibmittel“ eingestuft werden. Die Kurvenverläufe bei 80 °C- und 100 °C-Lagerung streben einem asymptotischen Endwert zu und zeigen, dass auch nach langen Einbauzeiten im Bauwesen (20 – 50 Jahre) und bei hohen Einsatztemperaturen ein deutlicher Anteil von Treibmitteln im Schaum verbleiben wird und somit eine Wärmeleitfähigkeit unter 0,030 W/(m·K) sichergestellt ist.

Auch die mit Pentan getriebenen PUR-Hartschaumplatten zeigen einen niedrigen Langzeitwert der Wärmeleitfähigkeit und eine langfristige Einsetzbarkeit bei höheren Temperaturen.

PUR-Hartschaum mit CO₂ getrieben ist ein typischer Vertreter eines schnell ausdiffundierenden Treibmittels, der sehr schnell den Endwerte der Wärmeleitfähigkeit erreicht.

4.2 PF-Hartschaum

Die Alterungskurven der beiden PF-Schäume zeigen beim 2-Chlorpropan/Pentan getriebenen Schaum sehr geringe Anstiege der Wärmeleitfähigkeit gegen die Zeit. Allerdings scheinen Temperaturen über 80 °C die Zellstruktur offenzellig werden zu lassen, so dass mit einem erhöhten Wert der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen ist.

Beim HFKW 365 mfc getriebenen PF-Schaum handelt es sich um eine nicht optimierte Versuchscharge, die nur bei 23 °C-Lagerung ein günstiges Alterungsverhalten zeigt. Bei höheren Temperaturen wird der PF-Schaum offenzellig. Die Messwerte zeigen allerdings, dass mit dem Treibmittel nach Optimierung günstige Startwerte der Wärmeleitfähigkeit und ein günstiges Alterungsverhalten erreichbar sind.

4.3 XPS-Hartschaum

Für die XPS-Hartschäume wurden je ein Schaum mit einem langsam diffundierenden Treibmittel (HFKW 134 a, praktisch permanent), ein Schaum mit einem sehr rasch diffundierenden Treibmittel (HFKW 152 a) und einem Zweikomponenten-Treibmittel (CO₂ diffundiert sehr schnell aus, Isobutan verbleibt sehr lange in den Zellen) untersucht. Die Temperaturalterung bringt nur einen geringen Beschleunigungseffekt.

Der HFKW 152 a getriebene XPS-Schaum erreicht einen Endwert für Luft als Zellgas von $\lambda_{10\text{ °C}}$ ca. 0,038 W/(m·K). Die beiden mit permanenten Treibmitteln geschäumten XPS-Schäume erreichen dagegen Langzeit- $\lambda_{10\text{ °C}}$ -Werte von ca. 0,032 W/(m·K), was auf das verbleibende Treibmittel in den Zellen und auf eine feinere Zellstruktur zurück zu führen ist. Mit Blick auf die maximale Einsatztemperatur ist XPS als Thermoplast bis ca. 80 °C einsetzbar. Bei höheren Temperaturen wird das Zellgefüge weich und es kommt zu Dimensionsänderungen.

4.4 Simulation durch Berechnung

Die Wärmeübertragung in Schaumkunststoffen setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

- Wärmeübertragung durch Konvektion
- Wärmeübertragung durch Strahlung
- Wärmeübertragung durch Wärmeleitung durch den Feststoffanteil des Dämmstoffs
- Wärmeübertragung durch Wärmeleitung durch die Gasphase in den Schaumstoffzellen

Die erste Komponente der Konvektion ist auf Grund der geringen Zellgröße bei üblichen Schaum-Dämmstoffen vernachlässigbar gering.

Die Wärmeübertragung durch Strahlung und Wärmeleitung durch den Feststoff ist über die Nutzungszeit eines Dämmstoffs weitgehend konstant. Für die Wärmeleitfähigkeit der Zellgase gilt dies ebenfalls für offenzellige Schaumkunststoffe, bei denen in den Schaumzellen stets die Zusammensetzung und der atmosphärische Druck der umgebenden Luft herrscht.

Bei geschlossenzelligen Schaumkunststoffen ist diese Komponente jedoch auf Grund der beschriebenen Diffusionsvorgänge zeitlich veränderlich.

Mit der in Abschnitt 3.3.3 genannten Diffusionsgleichungen und den bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten kann der Partialdruckverlauf der Zellgase und damit die Wärmeleitfähigkeit von geschlossenzelligen Dämmstoffplatten für beliebige Geometrien und Zeitpunkte berechnet werden.

Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der PUR/PIR-Hartschaumstoffe mit verschiedenen Treibmitteln zu erreichen, wurde in der Abbildung 96 deren berechneter Verlauf der mittleren Wärmeleitfähigkeit stets für eine Nenndicke von 100 mm, ohne diffusionsdichte Deckschichten und bei 23 °C Lagertemperatur aufgezeichnet.

Dem Wärmeleitfähigkeitsverlauf eines mit HFCKW 141 b getriebenen PUR-Hartschaums wurden Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit bei Verwendung von Pentan, HFKW 245 fa und 365 mfc gegenüber gestellt. Als wichtigstes Bewertungskriterium wurde die mittlere Wärmeleitfähigkeit über einen Betrachtungszeitraum von 25 Jahren ermittelt und am rechten Bildrand angegeben

Für alle Kurven zeigt sich ein niedrigerer Startwert der Wärmeleitfähigkeit zwischen 0,018 W/(m·K) und 0,019 W/(m·K) bzw. 0,021 W/(m·K) für Pentan. Dies wird auch durch die Messungen der Wärmeleitfähigkeit im Abschnitt 3.3.4.1 bestätigt.

Ein deutlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit ist ebenfalls für alle PUR/PIR-Hartschäume während der ersten Jahre zu erwarten, bis der Kurvenverlauf in einen Bereich mit sehr geringem Anstieg mündet.

Die über einen angenommenen Nutzungszeitraum von 25 Jahren gemittelte Wärmeleitfähigkeit der PUR/PIR-Hartschäume ist bei Verwendung von HFKW 365 mfc nur 0,5 mW/(m·K) bzw. bei HFKW 245 fa nur 1 mW/(m·K) höher gegenüber den früher mit HFCKW 141 b getriebenen Produkten mit 0,0260 W/(m·K).

Die berechnete mittlere Wärmeleitfähigkeit über 25 Jahre eines mit Pentan als Treibmittel hergestellten PUR/PIR-Schaums liegt mit 0,0284 W/(m·K) etwas höher.

In Abbildung 97 wurde in gleicher Vorgehensweise der Wärmeleitfähigkeitsverlauf von extrudierten Polystyrol-Hartschäumen mit den untersuchten, alternativen Treibmitteln und dem bereits Ende 2001 europaweit verbotenen Treibmittel HFCKW 142 b verglichen.

Entsprechend der niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Treibmittels HFCKW 142 b zeigt sich beim entsprechenden XPS-Hartschaum ein niedriger Anfangswert, ein rascher Anstieg bis etwa 0,028 W/(m·K) und ein weiterer Kurvenverlauf mit geringer Steigerung.

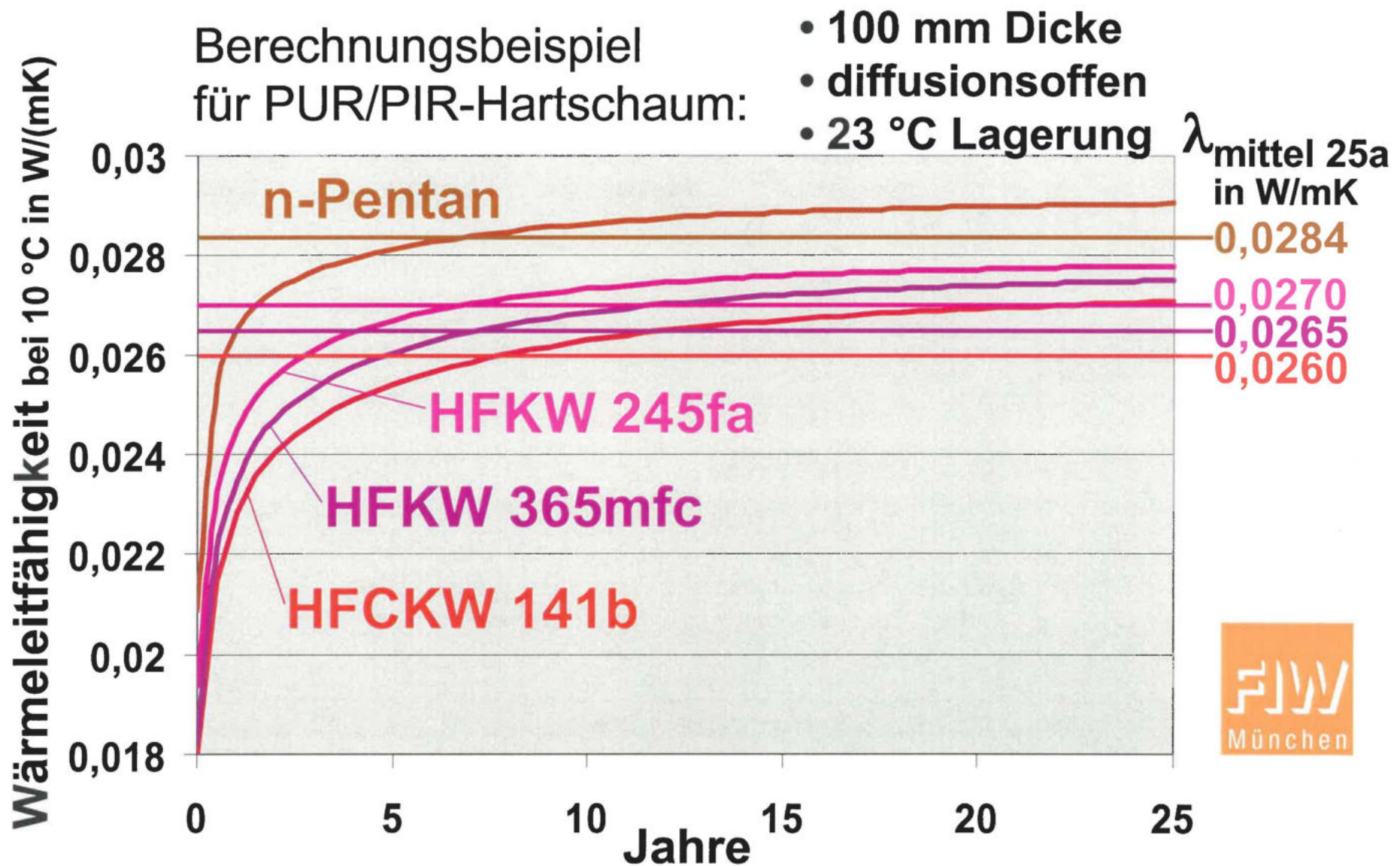


Abbildung 96: Berechneter Verlauf der mittleren Wärmeleitfähigkeit von PUR/PIR-Hartschaum in 100 mm Dicke, ohne Deckschichten, bei 23 °C Lagerung auf Grund der bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten

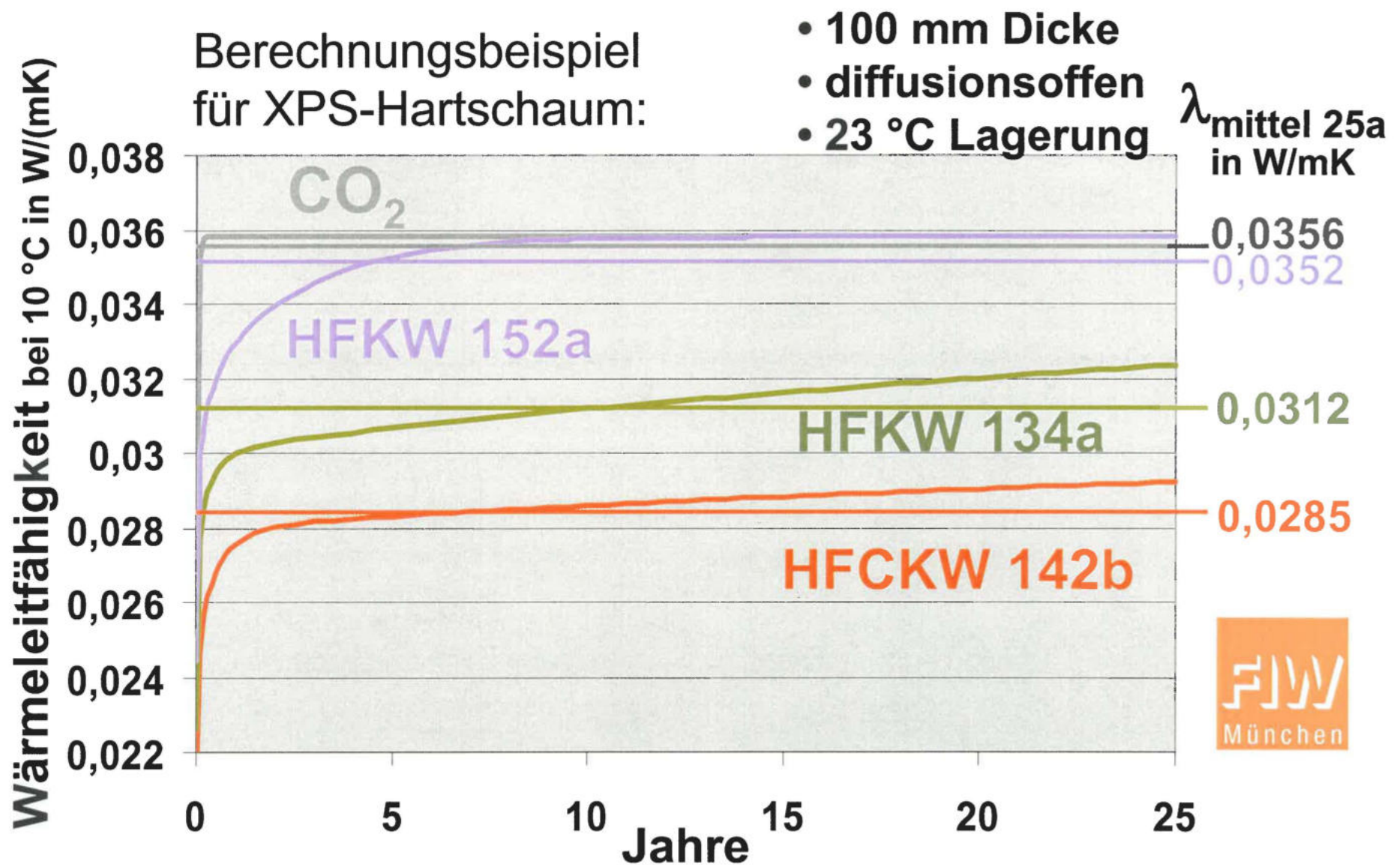


Abbildung 97: Berechneter Verlauf der mittleren Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum in 100 mm Dicke, ohne Deckschichten, bei 23 °C Lagerung auf Grund der bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten

Trotz ähnlich niedriger Wärmeleitfähigkeit des Treibmittels HFKW 134 a (Schaum Nr. 5) ist bei XPS-Hartschaum auf Grund des etwas höheren Diffusionskoeffizienten, vor allem aber wegen des geringen Partialdrucks des Treibmittels im produktionsfrischen Schaum, mit einem rascheren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen. Auf der Basis des im Rahmen des Forschungsvorhabens untersuchten XPS-Hartschaums Nr. 5 ist mit einer mittleren Wärmeleitfähigkeit von $0,0312 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, betrachtet auf 25 Jahre, zu rechnen, gegenüber $0,0285 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ für HFCKW 142 b.

Der überwiegend mit CO_2 getriebene XPS-Hartschaum zeigt einen sehr starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit. Innerhalb weniger Monate wird der Endwert der Wärmeleitfähigkeit von $0,0356 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ erreicht, der bezogen auf 25 Jahre Nutzungszeit auch der mittleren Wärmeleitfähigkeit entspricht.

Trotz des hohen Partialdrucks des Treibmittels HFKW 152 a steigt die Wärmeleitfähigkeit des betreffenden XPS-Hartschaums innerhalb von maximal 10 Jahren auf den Endwert von ebenfalls $0,0356 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ an, bedingt durch den relativ hohen effektiven Diffusionskoeffizienten des Treibmittels. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit, betrachtet über einen Anwendungszeitraum von 25 Jahren, liegt dadurch mit $0,0352 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ nur wenig unter dem Wert von CO_2 getriebenem XPS-Hartschaum.

Allen vorangegangenen Berechnungen liegt die im Abschnitt 3.3.3 angeführte Diffusionstheorie zu Grunde. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigen dabei das Lösungsverhalten der Polymere gegenüber dem Zellgas. Vor allem bei hochmolekularen Treibmitteln kann es dadurch zu nicht „diffusionsidealen“ Partialdruckverläufen kommen, was auch die Berechnungen der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit beeinflusst.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten wurden weiterhin an den ungestörten Kernzonen der Hartschaumplatten bestimmt, da diese noch den produktionsfrischen Ausgangszustand auch nach ein bis drei Tagen Anlieferungszeit wieder spiegeln. Bei PUR/PIR-Hartschaumplatten mit höherer Rohdichte hin zu den Oberflächen und Randzonenverdichtungen (Bandschaum), sowie bei XPS-Hartschaum mit Schäumhäuten und einem Rohdichtegefälle zur Kernschicht, sind zunehmende Diffusionswiderstände an den Oberflächen zu erwarten. Dies würde die Diffusionsvorgänge sowie die Anstiege der Wärmeleitfähigkeit verlangsamen.

4.5 Zusammenfassung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit

Die Untersuchungen erlauben die Langzeit-Wärmeleitfähigkeit über sehr lange Zeiträume im Bauwesen für die neuen Treibmittel voraus zu sagen. Ebenso ist die Festlegung von Bemessungswerten der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für das Bauwesen und betriebstechnische Anlagen möglich. Auch Sicherheitszuschläge für Alterungsmessungen nach den neuen europäischen Dämmstoffnormen können von den Forschungsarbeiten abgeleitet werden. Die Messwerte der Diffusionskoeffizienten und das modifizierte Re-

chenprogramm erlauben eine Umrechnung auf verschiedene Deckschichten, Dicken, Temperaturen und Zeiträume.

Damit sind alle Voraussetzungen gegeben, um für die neuen Ersatztreibmittel normative Regelungen zu schaffen, damit die neuen Treibmittel nach dem Verbot des HFCKW zum 31.12.2003 [25] ab Beginn 2004 eingesetzt werden können.

Für PF-Schaum mit dem Treibmittel 365 mfc müssten vor Festlegung der Bemessungswerte und Sicherheitszuschläge noch einige Untersuchungen durchgeführt werden. Deshalb wurde auf Grund der stark widersprüchlichen Forschungsergebnisse bei der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und dem Verlauf der Messwerte der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Lagertemperaturen auf eine Simulationsberechnung bei PF-Schaum noch verzichtet.

Die Messwerte der Wärmeleitfähigkeit von mit Pentan hergestelltem PUR/PIR-Hartschaum (vor allem Nr. 1 und 4) bleiben unterhalb den in Abbildung 96 errechneten Verläufen. Die Einjahreswerte der Wärmeleitfähigkeit bei 70 °C, 80 °C und 100 °C-Lagerung sind dabei weit niedriger als der simulierte Endwert.

Die Unterschiede zwischen Simulation und Messung dürften neben den in Abschnitt 4.4 genannten Unsicherheiten der Berechnungen auf folgende Ursachen zurück zu führen sein:

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C Mitteltemperatur von Dämmstoffen, die über längere Zeit bei 100 °C gelagert wurden, müssen die Probekörper um 90 K abgekühlt werden, wodurch sich die Zellgaszusammensetzung in geschlossenzelligen Hartschaumstoffen ändert.

Ferner ist die Löslichkeit von Gasen in Polymeren bei zunehmenden Temperaturen geringer, wodurch bei der Lagerung bei hohen Temperaturen vermehrt Treibmittelanteile, die in der Feststoffmatrix gelöst waren, im Zellgas vorhanden sind.

Dadurch ist der scheinbare Endwert der Wärmeleitfähigkeit von Pentan getriebenen PUR/PIR-Hartschäumen bei hohen Lagertemperaturen (Abb. 84 und 87) teilweise deutlich niedriger als die berechneten Werte bei 23 °C Lagerung.

Da die Wärmeleitfähigkeitsproben Nr. 2 und Nr. 3 mit diffusionsdichten Deckschichten versehen waren, sind die Verläufe nicht mit den Berechnungen vergleichbar. Die minimalen Anstiege der Wärmeleitfähigkeit deuten jedoch, wie auch die Diffusionsmessungen, auf sehr niedrige Diffusionskennwerte der Treibmittel HFKW 245 fa und HFKW 365 mfc hin.

Obwohl die oben genannte Problematik beim Vergleich von Mess- und Rechenwerten grundsätzlich auch auf XPS-Hartschaum zutrifft, die Löslichkeit der Treibmittel aber deutlich geringer ist und die Diffusionskoeffizienten höher sind, ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen.

Der Unterschied beim sehr schnell erreichten Endwert der Wärmeleitfähigkeit beim überwiegend mit CO₂ hergestellten Schaum mit 0,0356 W/(m·K) als errechneten Wert, gegenüber einem Messwert von etwa 0,033 W/(m·K), ist auf den Anteil von Isobutan mit niedrigerer Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen, der beim Rechenverfahren nicht berücksichtigt wurde.

5. Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Für die Hersteller und Anwender der Produkte mit „neuen“ Treibmitteln ist es enorm wichtig, geeignete und zuverlässige Verfahren zur Ermittlung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit und der Dimensionsstabilität von geschlossenzelligen Hartschäumen zu haben.

Die Einflüsse der Zellgaszusammensetzung bei den einzelnen Treibmitteln und deren zeitliche Änderungen durch die Gasaustauschvorgänge der verschiedenen Zellgase mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten auf die Eigenschaftswerte waren bisher nicht bekannt.

Deshalb wurden für die Wärmedämmstoffe mit den neuen Ersatztreibmitteln die wärmetechnischen Eigenschaftswerte wie Dimensionsstabilität, Druckfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Brandverhalten bis 80 °C bzw. 100 °C gemessen und damit deren grundsätzliche Anwendbarkeit bis zu diesen Temperaturen nachgewiesen.

Dies ist für Hersteller und Anwender mit Sicht auf die Produkthaftung und für die Verbraucher und Bauaufsichtsbehörden hinsichtlich Vertrauensbildung sehr wichtig.

Weiterhin wurden die effektiven Diffusionskoeffizienten der HFCKW-Ersatzstoffe sowie der weiteren Zellgaskomponenten in Abhängigkeit der Temperatur bei 23 °C, 70 °C, 80 °C und 100 °C bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten und die Startwerte der Wärmeleitfähigkeit dienen als Ausgangswerte für Berechnungen der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit.

Durch die Messung der Wärmeleitfähigkeit nach Lagerung bei 23 °C, 70 °C, 80 °C und 100 °C wurden die Berechnungen überprüft und weitere Eigenschaften von realen Dämmplatten wie verdichtete Randzonen und unterschiedliche Deckschichten in die Bewertung mit einbezogen.

Mit den Messwerten der Wärmeleitfähigkeit und den Berechnungen in Abhängigkeit der Mitteltemperatur kann auch die Langzeit-Wärmeleitfähigkeit über einen größeren Temperaturbereich für haustechnische und betriebstechnische Anlagen z. B. von 0 °C bis 100 °C Einsatztemperatur abgeschätzt werden.

Aus den Berechnungen und Messungen wurden Alterungszuschläge und Sicherheitszuschläge für die neuen Anhängen C der folgenden EN-Normen festgelegt:

- EN 13164 für PS-Extruderschaum

- EN 13165 für PUR-Hartschaum
- EN 13166 für Phenolharz-(PF)-Hartschaum

Die Forschungsergebnisse wurden in den Anhängen bereits berücksichtigt. Diese Anhänge wurden im Laufe dieses Jahres in entsprechenden Normungsgremien beraten und sollen am 1. Januar 2004 in Kraft treten, da ab 1. Januar 2004 laut EU-Verbotsordnung [25] die Herstellung von Dämmstoffen mit HFCKW-Treibmitteln vollständig verboten ist.

Damit können ab 1.1.2004 Bemessungswerte der Wärmeleitfähigkeit für die Dämmstoffe mit neuen Treibmitteln angegeben werden und diese von den KMU's kommerziell vertrieben und eingebaut werden.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens sind auch wichtige Erkenntnisse für die Treibmittelhersteller, bei deren Kundenbetreuung und Planung des voraussichtlichen Bedarfs und der Anwendungsmöglichkeiten.

Weiterhin werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens auch in die Normungsarbeiten für die Dämmstoffnormen für betriebstechnische Anlagen und Insitu-Dämmstoffe einfließen, die im nächsten Jahr zur Abstimmung anstehen.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden beim Wärmeschutztag des FIW München am 15. Mai 2003 den Herstellern, Anwendern und Bauaufsichtsbehörden in einem Vortrag von Dipl.-Ing. (FH) C. Karrer vorgestellt.

Weiterhin flossen Teile des Forschungsvorhabens in die Veröffentlichung „Wärmeleitfähigkeit von 10 Jahre alten PUR-Hartschaumplatten“ in der Zeitschrift „Bauphysik“ 5/2003 ein [26].

Weiterer Ergebnistransfer erfolgte bereits in deutschen Normungsgremien und Sachverständigenausschüssen des DIBt Berlin bei der Erteilung allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassungen, was wirtschaftlich bedeutend ist für etwa 30 Hersteller von PUR- und XPS-Hartschaum-Produkten.

Die Ergebnisse sind aber auch wichtig für die vielen kleinen und mittleren Isolierunternehmen, die für die Anwendung der neuen Dämmstoffe abgesicherte Eigenschaftswerte und Bemessungswerte benötigen und über ihre Verbände und Vorträge des FIW München informiert werden.

6. Literatur

- [1] Zehendner H.: Results of 15 years of Rigid Polyurethane Foam Quality Supervision; Cellular Polymers, 1982, S. 211 ff.
- [2] Zehendner, H.: Wärmeleitfähigkeit von Schaumkunststoffen mit hochmolekularen Zellgasen, Bauphysik 5, 1983, S. 169 ff.
- [3] Wiedermann, R., Heilig, G.: Alternative Blähmittel für PUR-Hartschaumstoffe; Kunststoffe, 808. 1990, S. 909 f.
- [4] FCKW-Ausstieg wohin? 8. Dechema - Fachgespräch Umweltschutz, 2.-3. Mai 1990; ISBN 3-926959-24-X
- [5] Verordnung zum Verbot von bestimmten die Ozonschicht abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen (FCKW-Halogen-Verbots-Verordnung); 6. Mai 1991, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1991, Teil 1, S. 1090 ff.
- [6] Forschungsinstitut für Wärmeschutz e.V. München, IVPU Joint Project-Interim Report: Testing of PUR Rigid Foam Products Using New Cell Gases Within the Framework of CFC Substitution: Cellular Polymers, 1.1991, S. 25 ff.
- [7] Heilig, G.: Pentan-getriebene Polyurethan (PUR)-Hartschaumstoffe, Bauphysikalische Eigenschaften; Bauphysik 14. 1992, S. 76 ff.
- [8] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 2. Auflage, 1975
- [9] Mersmann, A.: Stoffübertragung, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1986
- [10] Vieth, W. R.: Diffusion In and Through Polymers, Carl Hauser Verlag München, 1991
- [11] Norton, F. J.: Diffusion of Chlorofluorocarbon Gases in Polymer Films and Foams; Journal of Cellular Plastics, 1982, S. 300 ff.
- [12] Kohonen, R., Kokko E., Sievänen M.: The Aging of Polyurethane Insulation Containing CO₂, N₂ and O₂ with Gasdiffusion Tight Facings. Report of Technical Research Centre of Finland for BING, Nov. 1990
- [13] Walter, R., Wendel. S: Rechenmodell zur Vorhersage der Gasdiffusion und Alterung von FCKW-freien PUR-Hartschaumstoffen, Bauphysik 14., 1992
- [14] Lohmeyer, S., Müller, G.: Bestimmung der Porengasmenge und –zusammensetzung in Polyurethanschäumen; Z. Kältetechnik-Klimatisierung, 22. Jahrgang, Heft 9, 1970

- [15] Isberg, J.: The thermal conductivity of polyurethane foam, Chalmers University of Technology, Göteborg/Schweden, 1988
- [16] Brodt, K.: Thermal insulations: cfc-alternatives and vacuum insulation, Promotion an der Universität von Delft/Niederlande, 1995
- [17] de Nazelle, G. M. R.: Relationship and measurements of foam effective diffusion coefficients and bulk polymer permeability values. TU-Delft Seminar: Thermal conductivity Ageing of Rigid Polyurethane Foams, Oktober 1990
- [18] Techniques to Assess the Various Factors Affecting the Long Term Dimensional Stability of Rigid Polyurethane Foam. Annual Polyurethane Conference, 26.09 - 29.09.1995
- [19] Albrecht, W., Zehendner, H: Thermal conductivity of Polyurethane (PUR) Rigid Foam Boards after Storage at 23 °C and 70 °C; Cellular Polymers Volume 16, 1997
- [20] Ball, G.W.: The Thermal conductivity of Isocyanat-Based Rigid Cellular Plastics: A Technique for predicting the 25 years Values; Cellular Polymers Volume 16, No. 2, 1997
- [21] Zehendner, H.: A Review of 30 years Quality Surveillance of Rigid Polyurethane Foam in Germany; PUR-World Congress 1997, Amsterdam: ISBN No. 1-55676-600-1
- [22] ISO 11561: Thermal Insulation – Ageing of thermal insulation materials - Determination of the long-term change in thermal resistance of rigid closed cellular plastics
- [23] Baerens, M.; Hofmann, H. Renken, A: Chemische Reaktionstechnik. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1987
- [24] Ascough, M. R.; Bomberg, M.T.; Kumaran, M. K.: The Influence of Environmental Factors on Thermal Resistance of Rigid Polyurethane Foams. Polyurethanes World Congress 91 Proc., S. 399 – 407, 1991
- [25] Verordnung (EG) Nr. 2037/2000 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. Juni 2000 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen
- [26] Albrecht, W.: Änderung der Wärmeleitfähigkeit von zehn Jahre alten PUR-Hartschaumplatten mit gasdiffusionsoffenen Deckschichten; Bauphysik 25. Jahrgang, No. 5, 2003