

Schlußbericht für den Zeitraum : 01.10.97 bis 30.09.99

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema :

„Untersuchung der zeitlichen Änderung von Zellgasdruck und Zellgaszusammensetzung von mit alternativen Treibmitteln hergestellten Schaumkunststoffen und deren Einfluß auf Wärmeleitfähigkeit und Dimensionsstabilität“

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhalt

1.	<i>Forschungsthema</i>	... 2
2.	<i>Wissenschaftliche Problemstellung und Ausgangssituation</i>	... 2
2.1	Allgemeines	... 2
2.2	Wärmeschutztechnische Eigenschaften und deren Prüfung	... 5
2.2.1	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an ebenen Produkten	... 5
2.2.2	Bestimmung der Geschlossenzelligkeit	... 6
2.2.3	Bestimmung der Zellgaszusammensetzung von geschlossenzelligen Hartschaum-Dämmstoffen	... 6
2.2.4	Bestimmung der Druckfestigkeit/Druckspannung bei 10 % Stauchung	... 7
2.2.5	Bestimmung der Dimensionsstabilität von Hartschaum-Proben	... 7
2.2.6	Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 52615	... 7
3.	<i>Forschungsziel, Lösungsweg und Forschungsergebnisse</i>	... 8
3.1	Forschungsziel und Lösungsweg	... 8
3.2	Untersuchte Schaumkunststoffe und Treibmittel	... 9
3.3	Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse	...10
3.3.1	Bestimmung der Dimensionsstabilität	...10
3.3.2	Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Zellgasen	...12
3.3.2.1	Zerreiben von PUR-Probekörpern mit einem horizontal oszillierenden Schlitten	...14
3.3.2.2	Schmelzen von XPS-Probekörpern	...16
3.3.3	Zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit und Bestimmung der Zellgaszusammensetzung	...17
3.3.3.1	Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum	...17
3.3.3.2	Wärmeleitfähigkeit von PS-Extruderschaum	...18
3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	...19
4.	<i>Langzeit-Wärmeleitfähigkeit von geschlossenzelligen Schaumstoffen</i>	...21
5.	<i>Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung</i>	...22
6.	<i>Literatur</i>	

1. *Forschungsthema*

“Untersuchung der zeitlichen Änderung von Zellgasdruck und Zellgaszusammensetzung von mit alternativen Treibmitteln hergestellten Schaumkunststoffen und deren Einfluß auf Wärmeleitfähigkeit und Dimensionsstabilität“

2. *Wissenschaftliche Problemstellung und Ausgangssituation*

2.1 *Allgemeines*

Seit mehr als 30 Jahren werden Dämmstoffe aus Polystyrol-Extruderschaum (XPS) und Polyurethan (PUR)-Hartschaum zur Wärmedämmung eingesetzt. Wegen der niedrigen Wärmeleitfähigkeit und der daraus resultierenden relativ geringen Dämmschichtdicke haben diese beiden Dämmstoffe im Wärme- und Kälteschutz eine bevorzugte Verwendung gefunden.

Die niedrige Wärmeleitfähigkeit dieser Dämmstoffe beruhte bis zum FCKW-Ausstieg in den Jahren 1988 bis etwa 1992 auf der niedrigen Wärmeleitfähigkeit der Fluorchlorkohlenwasserstoffe FCKW 11 ($\lambda_{\text{gas}} = 0,008 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$), 12 ($\lambda_{\text{gas}} = 0,012 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$) und 113 ($\lambda_{\text{gas}} = 0,008 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$), die bis dahin als Treibmittel verwendet wurden und langfristig in den Schaumstoffzellen erhalten blieben [1, 2]. Nachdem die ozonschädigende Wirkung dieser Treibmittel bekannt wurde, mußten diese durch weniger schädliche Treibmittel mit wesentlich geringerem Ozonschädigungspotential (sog. HFCKW's), oder Stoffe ganz ohne Ozonschädigungspotential wie Alkane, HFKW's usw. ersetzt werden [3].

Bei der Umweltkonferenz in Montreal und der Folgekonferenz in Kopenhagen [4] wurden entsprechende Zeitpläne und Ausstiegsvorgaben verabschiedet, wobei die deutsche Industrie nicht zuletzt auch wegen der FCKW - Halon - Verbotsverordnung der Bundesregierung [5] eine Vorreiterrolle in Europa übernahm.

Der Umstieg auf umweltfreundlichere Treibmittel mußte wegen des Drucks der Umweltverbände und der Öffentlichkeit zum Teil sehr schnell vollzogen werden und brachte einige technologische Schwierigkeiten mit sich. In den wenigsten Fällen gab es sog. “drop in“ - Ersatztreibmittel bei denen nur das Treibmittel ausgewechselt werden mußte, das sonstige Rohstoffsystem einschließlich von Flammenschutzmittel, Stabilisator, Aktivator usw. aber nicht geändert werden mußte [3].

In den meisten Fällen schloß man Kompromisse, bei denen, wie zum Beispiel beim Polystyrol-Extruderschaum FCKW 12 in der ersten Stufe durch HFCKW 142 b ersetzt wurde. In der nächsten Stufe wurde wegen der besseren technologischen und brandschutztechnischen Eigenschaften im Hinblick auf die unterschiedlichen europäischen Prüfmethode, das Treibmittelgemisch HFCKW 22 / 142 b und jetzt, da auch die HFCKW's unter Beschuß der Umweltverbände und einiger Bauaufsichtsbehörden stehen, in einer weiteren Stufe CO₂ oder HFKW 134 a eingesetzt.

Auch beim Polyurethan-Hartschaum vollzog sich der FCKW-Ausstieg teilweise in Stufen, wobei die FCKW-Treibmittel zuerst durch Pentan in Deutschland, oder durch HFCKW 141b, oder die Mischung HFCKW 22 / 142b ersetzt wurden. Je nach Herstellungsart wird als Treibmittel CO_2 angetrieben, wie z.B. beim Polyurethan (PUR)-Gießschaum oder auch bei Stahlsandwichenelementen. Beim Polyurethan-Hartschaum kam zusätzlich erschwerend hinzu, daß Alternativtreibmittel brennbar waren, was den Zusatz großer Mengen von Flammenschutzmitteln in der Rezeptur notwendig macht. Ferner ist die Löslichkeit der Treibmittel in der Polykomponente so niedrig, daß mindestens die Hälfte des früher eingesetzten, langsam ausdiffundierenden Treibmittels durch CO_2 aus der Wasser-Isocyanat-Reaktion ersetzt werden muß [6, 7].

Diese beiden Änderungen in den Polyurethan-Rezepturen (Flammenschutzmittel und CO_2) brachten beim Polyurethan-Hartschaum zwei wesentliche Probleme mit sich:

- HFCKW's und Flammenschutzmittel wirken teilweise als Weichmacher auf die Festigkeit der Schaumstoffmatrix, zum Ausgleich gibt man etwas mehr Wasser in die Rezeptur, was in der Schaumstoffstruktur schlechter lösliches und daher versprödetes CO_2 freisetzt.
- Hohe Anteile von CO_2 , das einen um den Faktor 1.000 größeren Diffusionskoeffizienten wie FCKW, HFCKW und Pentan hat, führen durch das schnellere Ausdiffundieren und dadurch, daß N_2 und O_2 aus der Umgebungsluft viel langsamer eindiffundieren, zu zeitweise sehr großen Unterdrücken in den Schaumstoffzellen gegenüber der Umgebungsluft. Dieser Unterdruck führt bei unzureichender Festigkeit der Schaumstoffmatrix zu Schrumpferscheinungen, sog. "Einfallen" der Kanten und deutlich sichtbaren Verringerungen der Dämmschichtdicke, etwa 10 - 20 cm vom Plattenrand entfernt, bis zur gesamten Plattenbreite.

Frühere FCKW 11 getriebene PUR-Hartschaumstoffe enthielten nach der Herstellung im Zellgas 50 - 70 Vol.-% langfristig in den Zellen bleibendes Treibmittel FCKW 11 und ca. 30 - 40 Vol.-% CO_2 bei geringen Luftanteilen. Heutige PUR-Hartschaumstoffe enthalten ca. 15 - 40 Vol.-% Treibmittel, ca. 55 - 85 Vol.-% CO_2 , sowie geringe Luftanteile.

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 CO_2 mit $\lambda_{\text{gas}} = 0,016 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ relativ schnell ausdiffundiert und N_2 und O_2 mit λ_{gas} ca. $0,024 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ langsamer eindiffundiert, während die Treibmittel HFCKW 22, 142b, 141b und Pentan im Vergleich dazu nur sehr langsam ausdiffundieren, sowie
- DIMENSIONSSTABILITÄT: da sich durch die unterschiedliche Diffusion 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 Treibmittelmengen, 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 beschäftigen 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 Langzeitwärmeleitfähigkeit, die die Wärmeleitfähigkeit nach 25 - 30 Jahren Einsatz darstellen soll, bisher mit der sog. 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. Diese Methode wurde für XPS - Hartschaum auch im neuen CEN - Normentwurf prEN/13164 für werksgefertigte Dämmplatten übernommen.

Für Polyurethan-Hartschaum-Dämmstoffe wurde diese Methode von den Herstellern immer skeptisch betrachtet, da die „Slicingmethode“ den Einfluß von verdichteten Randzonen, Schäumhäuten und mehr oder weniger gasdiffusionsdichten Deckschichten nicht berücksichtigt. Im neuesten CEN - Normentwurf prEN/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 1991 [6] veröffentlicht. Weiterhin wurden Ergebnisse in den letzten Jahren über Untersuchungen an mit alternativen Treibmitteln hergestelltem PUR-Hartschaum 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-Temperatur gegenüber der Raumtemperatur-Lagerung.

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-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 ist auch die Dauerhaftigkeit und die Lebensdauer entsprechend zu berücksichtigen.

Bei den Schaumstoffarten PS-Extruderschaum und PUR-Hartschaum mit den „neuen“ alternativen Treibmitteln sind für niedrigere Bemessungswerte der Wärmeleitfähigkeit gegenüber Schaumkunststoffen mit Luft als Zellgas Mindestwerte der Rohdichte und der Geschlossenzelligkeit der Zellstruktur Voraussetzung in Verbindung ausreichender Festigkeitseigenschaften im Druckversuch, was meistens auch eine Grundlage für die Dimensionsstabilität darstellt. Hinsichtlich des Brandverhaltens der Bauprodukte gilt in Deutschland, daß die Baustoffklasse DIN 4102-B2 normalentflammbar mindestens erfüllt wird.

Nachfolgend sind die wesentlichen wärmeschutztechnischen Eigenschaften und deren Prüfungen im FIW nach 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 in Deutschland nach DIN 52612 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 eingestellt mit einer Temperaturdifferenz am Probekörper von etwa 10 K.

Die Wärmeleitfähigkeit in $W/(m \cdot K)$ wird bestimmt durch Ermittlung des Wärmestroms und der Temperaturdifferenz im stationären Zustand sowie der Maße der Probekörper, wobei der Meßwert bei 10 °C als Bezugswert üblich ist und als Nennwert bezeichnet wird.

Der stoffspezifische Feuchteeinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit ist durch Messungen experimentell nach DIN 52612 oder aber auch DIN 52616 zu ermitteln und kann in der Praxis dann durch Zuschlagswerte Z entsprechend praxisbezogen auf die Ausgleichsfeuchte berücksichtigt werden. Auf dieser Grundlage werden dann Rechenwerte nach DIN 4108 festgesetzt.

Für Reihenuntersuchungen im Rahmen von Forschungsarbeiten wird auch das Wärmestrom-Meßplattenverfahren nach DIN 52616 verwendet, wobei die im FIW im Eigenbau erstellten Meßgeräte durchaus mit einer Meßunsicherheit $< 3 \%$ auskommen und damit nahe an die Genauigkeit der Zweiplattengeräte nach DIN 52612 mit $\leq 2 \%$ reichen.

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 Bilder 1 und 2 zeigen die im Eigenbau erstellten FIW-Meßgeräte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

2.2.2 Bestimmung der Geschlossenzelligkeit

Als stoffkennzeichnende Größe von Hartschaum-Dämmstoffen für den Zellgasaustausch, aber auch des Feuchteverhaltens wird heute stets 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. Bild 3 zeigt die im Einbau erstellte Prüfapparatur nach DIN/ISO 4590 nach dem Verfahren 2 Abschnitt 9, wobei die sogenannte Geschlossenzelligkeit bei harten Schaumstoffen über 90 % mit einer Genauigkeit von 1 % ermittelt werden kann.

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: Bild 4.

2.2.3 Bestimmung der Zellgaszusammensetzung von geschlossenzelligen Hartschaum-Dämmstoffen

Schaumkunststoffe aus PUR-Hartschaum wurden früher mit FCKW 11, aus PS-Extruderschaum mit FCKW 12 als Treibmittel hergestellt und waren wärme- und brandschutztechnisch 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 neuer alternativer Treibmittel wie z. B. HFCK 141b, dem Gemisch HFCKW 22/142b, Pentan oder CO₂ als Folge der Wasser-Isocyanat-Reaktion stellt sich die Frage neu nach der Zellgaszusammensetzung nach der Schaumherstellung sowie nach der Änderung der Zellgaszusammensetzung durch Gasaustauschvorgänge mit der Umgebungsluft.

Dazu ist es notwendig, an den mit unterschiedlichen Treibmitteln hergestellten Proben die Zellgaszusammensetzung gaschromatographisch zu untersuchen. Bild 5 zeigt den Prüfraum im FIW 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: Bild 6.



Bild 1: Einplattengerät mit 2 Kältethermostaten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit



Bild 2: Einbringen von zwei Hartschaumplatten in das Prüfgerät Nach DIN 52612



Bild 3: Prüfeinrichtung nach ISO 4590 zur Bestimmung des Volumenanteils geschlossener Zellen



Bild 4: Vollautomatischer Gas-Pycnometer der Firma „micromeritics“ zur Ermittlung der Geschlossenzelligkeit

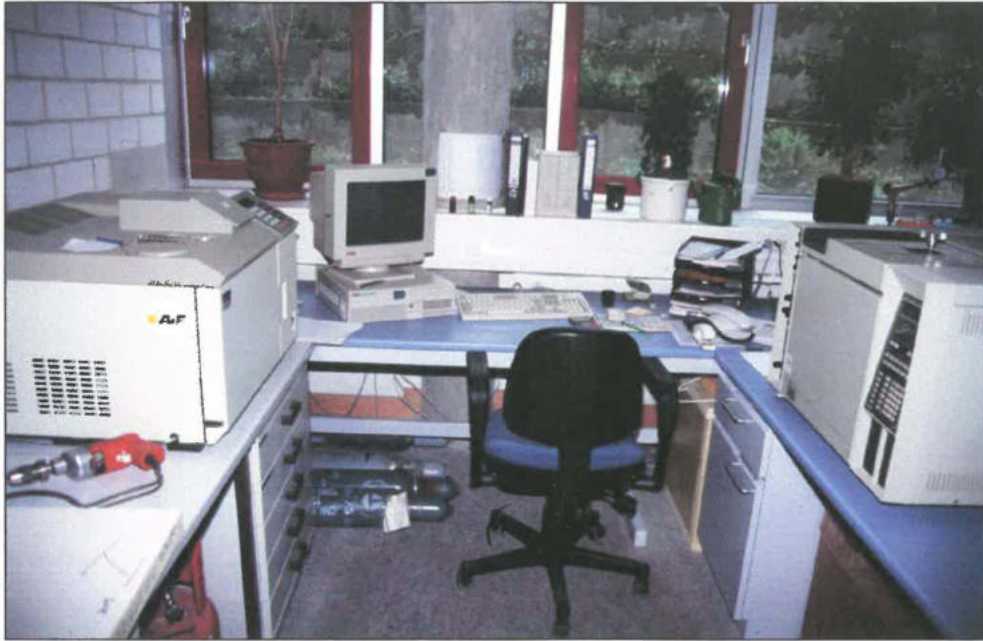


Bild 5: Arbeitsplatz im Prüfraum zur Ermittlung der Zellgaszusammensetzung



Bild 6: Entnahme einer Gasprobe unter Heliumspülung zur Ermittlung der Zellgaszusammensetzung

Mit einem Gaschromatographen wird der Zellgasaufbau der entnommenen Gasproben durch Retentionszeitenvergleich qualitativ bestimmt [14] und auch näherungsweise über Peakflächenauswertung und Wichtung der einzelnen Gase die Zellgaszusammensetzung quantitativ ermittelt und in Vol.-% angegeben. Bild 7 zeigt das Einbringen der Gasprobe zur Bestimmung der Gaszusammensetzung.

2.2.4 Bestimmung der Druckfestigkeit / Druckspannung bei 10 % Stauchung

Als kennzeichnende Größe für die Belastbarkeit der Hartschaum-Platten wird der Druckversuch nach DIN 53421 entsprechend DIN EN 826 durchgeführt mit einer Druckrichtung senkrecht zur Platten/Element-Oberfläche.

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

2.2.5 Bestimmung der Dimensionsstabilität von Hartschaum-Proben

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

Diese Prüfnorm beinhaltet eine Reihe von Prüfbedingungen, aus denen die entsprechenden Parameter ausgewählt werden, wie z. B. im Forschungsvorhaben (-30 ± 3) °C, (5 ± 2) °C, (23 ± 2) °C und (70 ± 2) °C.

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 Tiefkühltruhen bei -30 °C (Bild 9) oder in Klimaräumen bei 23 °C/50 % relativer Luftfeuchte (Bild 10) oder in Klimaschränken bei 70 °C erreicht werden kann.

2.2.6 Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 52615

Eine der wichtigen Kenngrößen zur Charakterisierung geschlossenzelliger Schaumkunststoffe ist die Wasserdampf-Diffusionswiderstandzahl μ , die insbesondere bei feuchteschutztechnischen Beurteilungen von Baukonstruktionen benötigt wird.

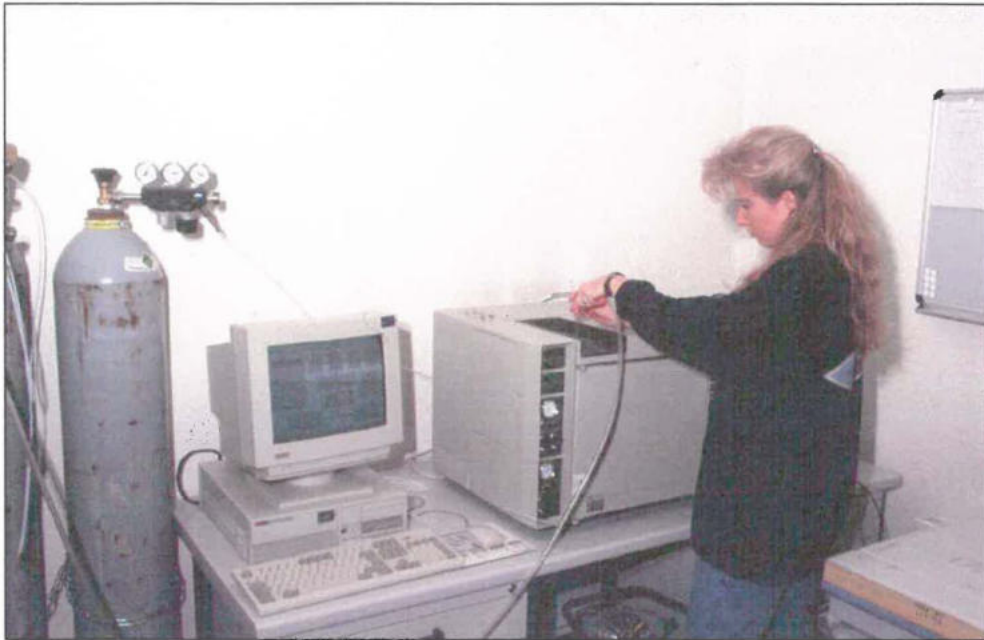


Bild 7: Einbringen der Gasprobe in den Gaschromographen zur Bestimmung der Zellgaszusammensetzung

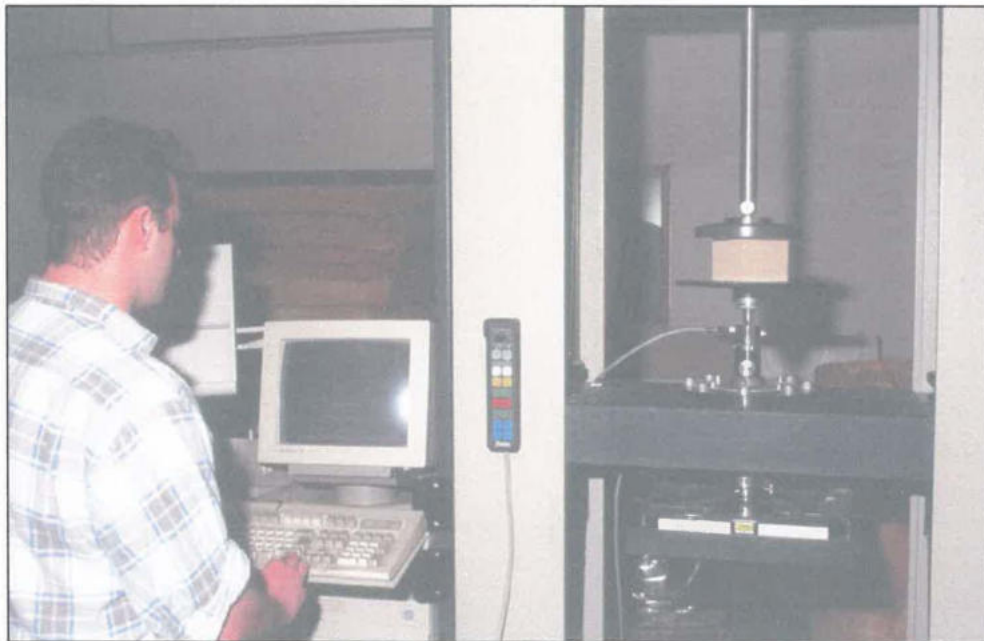


Bild 8: Druckversuch nach DIN 53421 an einem PUR-Probekörper



Bild 9: Lagerung der Hartschaum-Probekörper bei -30°C in der Tiefkühltruhe



Bild 10: Lagerung der Hartschaum-Probekörper bei $(23 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ / $(50 \pm 3)\%$ relativer Luftfeuchte zur Bestimmung der Dimensionsstabilität

Bei Änderung der Treibmittel stellt sich besonders die Frage, ob die bisherigen Richtwerte in Normen oder Arbeitsblättern neu festgesetzt werden müssen.

Die Prüfung an zylindrischen Probekörpern erfolgt nach DIN 52615 entsprechend auch der DIN EN 12086 in klimatisierten Prüfräumen, wobei vorzugsweise das „Trockenbereichsverfahren“ bei $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ mit dem Partialdruckgefälle $(50 \pm 3) \%$ relative Luftfeuchte gegen 0% (entsprechend CaCl_2 als Trockenmittel) ausgewählt wird.

Die Bilder 11 und 12 zeigen die verwendeten Prüfgefäße sowie den klimatisierten Prüfraum mit den Wägeeinrichtungen im Prüfraum.

3. *Forschungsziel, Lösungsweg und Forschungsergebnisse*

3.1 *Forschungsziel und Lösungsweg*

Für mit alternativen Treibmitteln hergestellte Hartschaum-Produkte hoher Geschlossenenzelligkeit, deren Zellgase eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als Luft aufweisen, muß die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit infolge Zellgasaustausch und Druckausgleich untersucht werden.

Für die Festsetzung der Rechenwerte der Wärmeleitfähigkeit von früher mit FCKW getriebenem PS-Extruderschäum und PUR-Hartschaum für die Einsatzdauer von 25 oder 50 Jahren liegen Zuschlagswerte und Rechenverfahren vor, die aber nicht für die neuen Treibmittel und damit Zellgase übertragen werden können: Bild 13 und 14.

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 die größeren Dicken eventuell längere Prüfzeiten als 6 Wochen oder zeitraffende thermische Alterungen zusätzlich erforderlich sind.

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

- Bestimmung der Dimensionsstabilität bei unterschiedlichen Prüftemperaturen bis zu einer Prüfdauer von einem Jahr
- Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach DIN 52612 oder 52616 und deren zeitliche Änderung bei 23°C oder 70°C Lagerung bis zu mindestens einem Jahr



Bild 11: Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von PUR-Hartschaum-Probekörpern



Bild 12: Klimatisierter Prüfraum 23°C / 50% relativer Luftfeuchte mit Prüfgefäßen zur Bestimmung der Diffusionswiderstandzahl μ

Wärmeleitfähigkeit von Gasen für Schaumkunststoffe

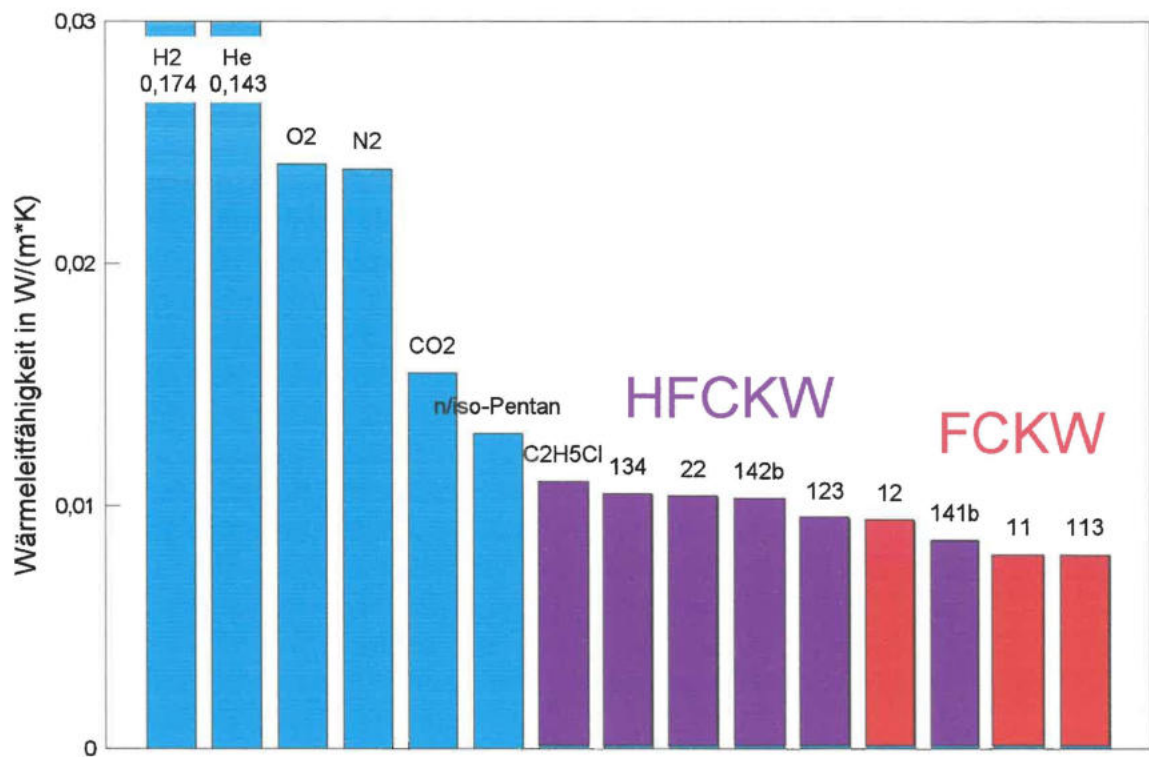


Bild 13: Wärmeleitfähigkeit von FCKW, HFCKW und alternativen Gasen (Treibmitteln) in Schaumkunststoffen bei Normzustand.

Blähmittel	ODP ¹⁾	GWP ²⁾	Smogpotential ³⁾
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 (GWP), FCKW 11 = 1 (AFEAS-Report, September 1989);

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

Bild 14: Tabellarische Auflistung der alternativen Treibmittel und deren Einstufung hinsichtlich Ozon-Abbau-Potential und Treibhauspotential

- Bestimmung der Zellgaszusammensetzung und deren zeitliche Änderung an den Wärmeleitfähigkeits-Probekörpern und weiteren Proben sowie Ermittlung der Zellgasdrücke vom Herstellungsbeginn bis zum praktischen Druckausgleich
- Bestimmung der einzelnen Diffusionskoeffizienten der Zellgase in verschiedenen Diffusionsrichtungen bei den verschiedenen Schaumkunststoff-Platten nach spezifischen Prüfmethoden und deren Temperaturabhängigkeit
- 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, Diffusionsdurchlässigkeit 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.

3.2 Untersuchte Schaumkunststoffe und Treibmittel

Entsprechend dem Arbeitsplan wurden für das Forschungsvorhaben folgende Schaumkunststoffe mit neueren Treibmitteln in Lieferdicken von 80 - 160 mm ausgewählt, die als Platten (Block- oder Bandware) hergestellt worden sind:

- POLYURETHAN (PUR)-HARTSCHAUM mit Pentan oder HFCKW 141b getrieben, Rohdichte etwa 31 - 39 kg/m³ mit einer Geschlossenzelligkeit von 95 - 96 Vol.-%. Die Blockschaum-Platten hatten allseitig geschnittene Oberflächen, die Bandschaum-Platten Deckschichten aus Glas- oder Mineralvlies und
- POLYSTYROL (PS)-EXTRUDERSCHAUM-PLATTEN mit Schäumhaut, mit HFCKW 142b, HFCKW 142b/22 und mit CO₂ getrieben, Rohdichte ca. 32 - 39 kg/m³ mit einer Geschlossenzelligkeit von 95 - 97 Vol.-%.

Die untersuchten Hartschaum-Dämmplatten gelten als belastbare Dämmstoffe im Sinne der DIN 18164 und der Bauregelliste A sowie von allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen.

Für die Untersuchungen wurden möglichst „frische“ Produkte ausgewählt, die aus der laufenden Produktion der Hersteller stammten.

Die wichtigsten Stoffkennwerte für die geprüften Schaumstoffe mit den jeweiligen Treibmitteln sind tabellarisch zusammengestellt, wie Nenndicke, Rohdichte, Druckfestigkeit, Geschlossenzelligkeit und Formbeständigkeit bei Wärmeeinwirkung unter Belastung für den Anwendungstyp WD entsprechend 20/80 °C und 0,02 N/mm² Belastung und für den Anwendungstyp WS entsprechend 20/70 °C und 0,04 N/mm² Belastung.

Ferner sind die Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C Mitteltemperatur der etwa 6 Wochen alten Dämmplatten angegeben mit den zugehörigen Anteilen der Zellgase in Vol.-%: Tabelle 1.

In der Tabelle 2 sind Meßwerte der Diffusionswiderstandszahl μ nach DIN 52615 nach dem Trockenbereichsverfahren von verschiedenen PUR- und XPS-Probekörpern aufgelistet.

Die μ -Werte der in Lieferdicke von 80 - 160 mm geprüften Proben liegen insbesondere beim PUR-Hartschaum meistens über dem Richtwerte-Bereich nach DIN 4108, was sicher auch auf den hohen Grad an Geschlossenzelligkeit von ≥ 95 Vol.-% beruht und beim Bandschaum auf den Einfluß der äußeren verdichteten Oberflächen.

3.3 Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse

3.3.1 Bestimmung der Dimensionsstabilität

Die Untersuchungen wurden nach Abschnitt 2.2.5 an quadratischen Probekörpern von 500 mm Kantenlänge in Lieferdicke durchgeführt und zwar nach der Prüfnorm DIN EN 1604 „Bestimmung der Dimensionsstabilität bei definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen“, Ausgabe Januar 1997.

Folgende Prüf- und Randbedingungen sind für die Prüfzeit von 1 Jahr ausgewählt worden:

- Prüftemperatur (-30 ± 3) °C
- Prüftemperatur (5 ± 2) °C
- Prüftemperatur (23 ± 2) °C, 50 % relative Luftfeuchte
- Prüftemperatur (70 ± 2) °C.

Die plattenförmigen Probekörper wurden unbelastet gelagert und die prozentualen Maßänderungen -bezogen auf die Ausgangsmaße- in Dicken-, Längen- und Breitenrichtung in Diagrammen für die Prüfzeiten 6 Wochen und 3, 6 und 12 Monate aufgezeichnet.

Die Untersuchungen sind an den PUR-HARTSCHAUM-PROBEN

- Nr. 2: PUR-Bandschaum mit Mineralvlies-Deckschichten
- Nr. 3: PUR-Blockschaum mit geschnittenen Oberflächen
- Nr. 5: PUR-Bandschaum mit Glasvlies-Deckschichten

durchgeführt worden.

Die aufgezeigten Meßpunkte sind das Mittel aus 3 gemessenen Einzelwerten bzw. 4 Einzelwerten in Dickenrichtung.

Für alle 3 Produkte gilt, daß die Maßänderungen nach 6 Wochen noch nicht beendet sind und die 70 °C-Lagerung zu den größten Änderungen führt: Abb. 1-3.

Forschungsthema:

"Untersuchung der zeitlichen Änderung von Zellgasdruck und Zellgaszusammensetzung von mit alternativen Treibmitteln hergestellten Schaumkunststoffen und deren Einfluß auf deren Wärmeleitfähigkeit und Dimensionsstabilität"

Tabelle 1: Stoffkennwerte der untersuchten Schaumkunststoffe im Forschungsvorhaben AIF-Nr. 11234 N

Nr	Schaumstoff	Treibmittel	Nenn- dicke mm	Roh- dicke kg/m³	$\lambda_{10^\circ\text{C}}$ 6 Wochen W/(m*K)	σ_d		Zellgaszusammensetzung			DIN ISO 4590 Vol.-%	Formbeständigkeit bei Wärmeeinwirkung	
						N/mm²	%	CO ₂ Vol.-%	Luft Vol.-%	Treibmittel Vol.-%		WD %	WS %
1	PUR-Band ^{*)}	Pentan	120	32	0,0213	0,23	4	20	45	25	96	0,7	1,9
2	PUR-Band	Pentan	120	36	0,0222	0,15	9	45	20	35	95	1,1	
3	PUR-Block	HFCKW 141b	120	32	0,0209	0,22	5	30	20	50	96	0,8	1,7
4	XPS ^{*)}	CO ₂	160	39	0,0361	0,40	2	0	100	-	95	0,6	0,3
5	PUR-Band	HFCKW 141b	80	31	0,0192	0,13	4	35	30	35	96	-0,7	
6	PUR-Block	Pentan	120	31	0,0237	0,23	4	45	25	30	96	-0,1	0,2
7	XPS	HFCKW 142b	160	38	0,0220	0,44	2	-	17	83	96	0,2	0,6
8	XPS	CO ₂	140	37	0,0370	0,31	5	97	3	-	96	5,5	1,7
9	XPS	HFCKW 22/142b	80	32	0,0221	0,39	10	-	6	45/49	97	1,7	1,3

^{*)} im Anlieferungszustand der Schaumstoffplatten waren die Diffusions- und Druckausgleichsvorgänge im Schaumstoff bereits weit fortgeschritten, so dass die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach der gewählten Prüfmethode nicht durchgeführt werden konnte.

Tabelle 2: Bestimmung der Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl μ nach DIN 52615
der untersuchten Schaumkunststoffe im Forschungsvorhaben AIF-Nr. 11234 N

Nr.	Schaumstoff	Deckschicht	Treibmittel	Nenn- dicke mm	Roh- dichte kg/m ³	Diffusionswiderstandszahl μ					
						in Lieferdicke geprüft	Prüfung in Schichten aufgetrennt				
							"oben"		"mitte"		"unten"
2	PUR-Band	Mineralvlies	Pentan	120	36	165 ¹⁾	282 ¹⁾ (15 mm)	177 (25 mm)	59 (35 mm)	81 (25 mm)	280 ¹⁾ (15 mm)
3	PUR-Block	-	HFCKW 141b	120	32	43					
5	PUR-Band	Glasvlies	HFCKW 141b	80	31	200 ¹⁾	1100 ¹⁾ (10 mm)	104 (15 mm)	57 (27 mm)	59 (15 mm)	195 ¹⁾ (10 mm)
6	PUR-Block	-	Pentan	120	31	94					
7	XPS	-	HFCKW 142b	160	38	160	240 (20 mm)	130 (50 mm)	140 (20 mm)	120 (50 mm)	220 (20 mm)
8	XPS	-	CO ₂	140	37	60	120 (20 mm)	56 (40 mm)	50 (20 mm)	52 (40 mm)	120 (20 mm)
9	XPS	-	HFCKW 22/142b	80	32	105	165 (11 mm)	88 (15 mm)	77 (20 mm)	89 (15 mm)	167 (11 mm)

¹⁾ Prüfung einschließlich der Deckschichten der Schaumstoffplatten

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 120 mm

Probe Nr.2: PUR-Bandschaum , Pentan getrieben

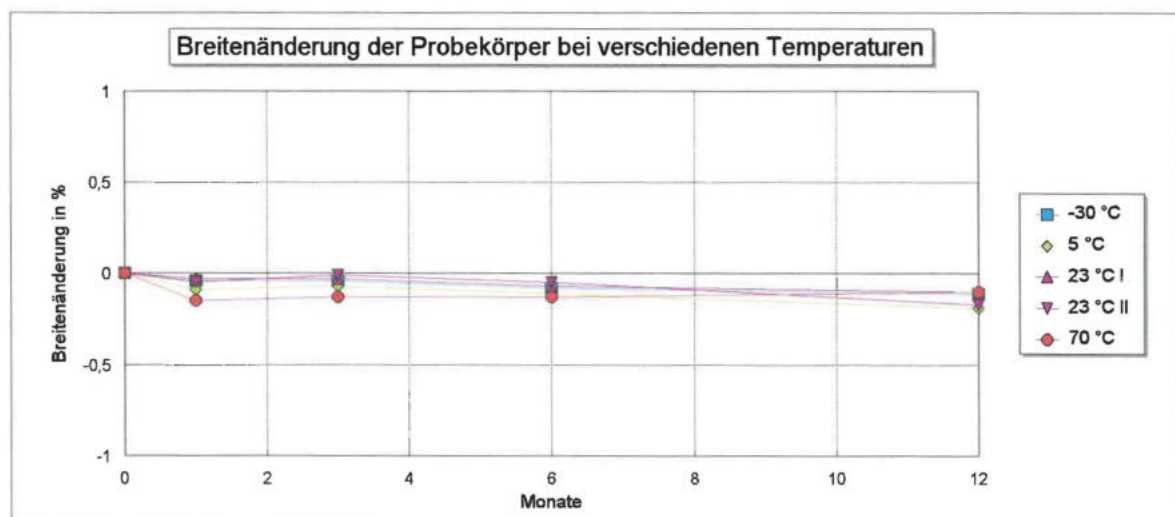
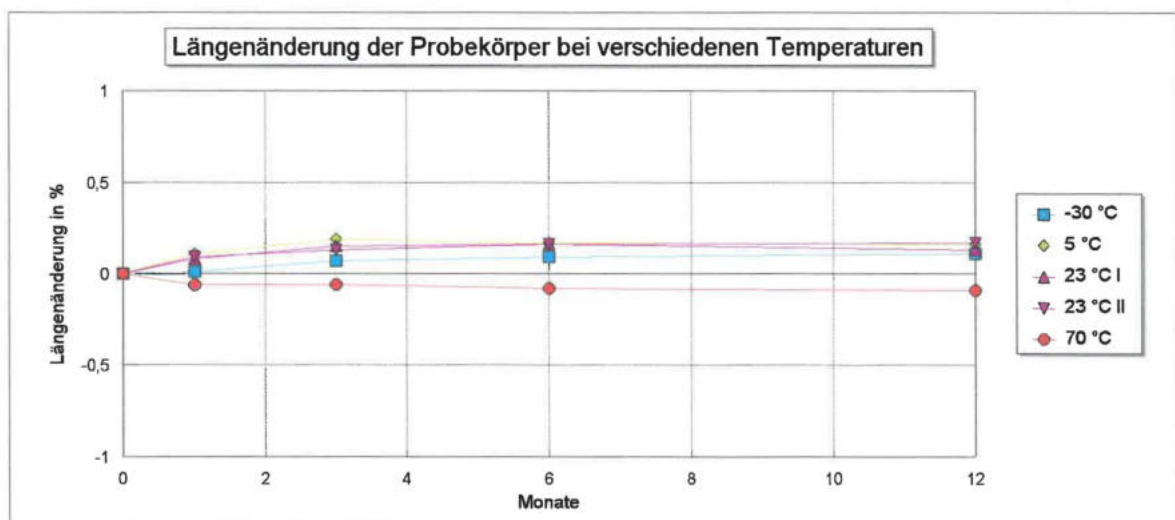
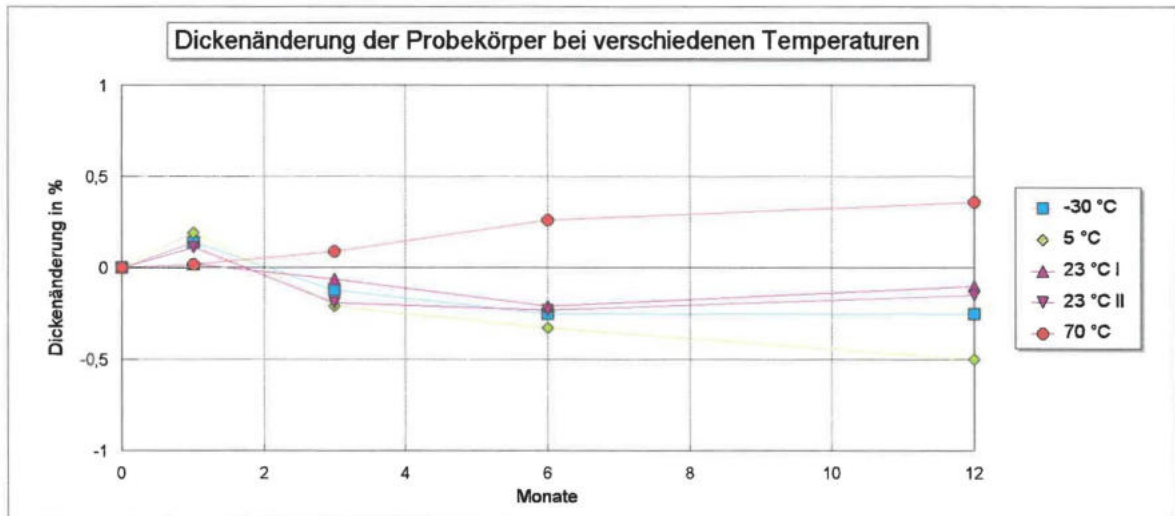


Abb. 1

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 120 mm

Probe Nr. 3: PUR-Blockschaum, HFCKW 141b getrieben

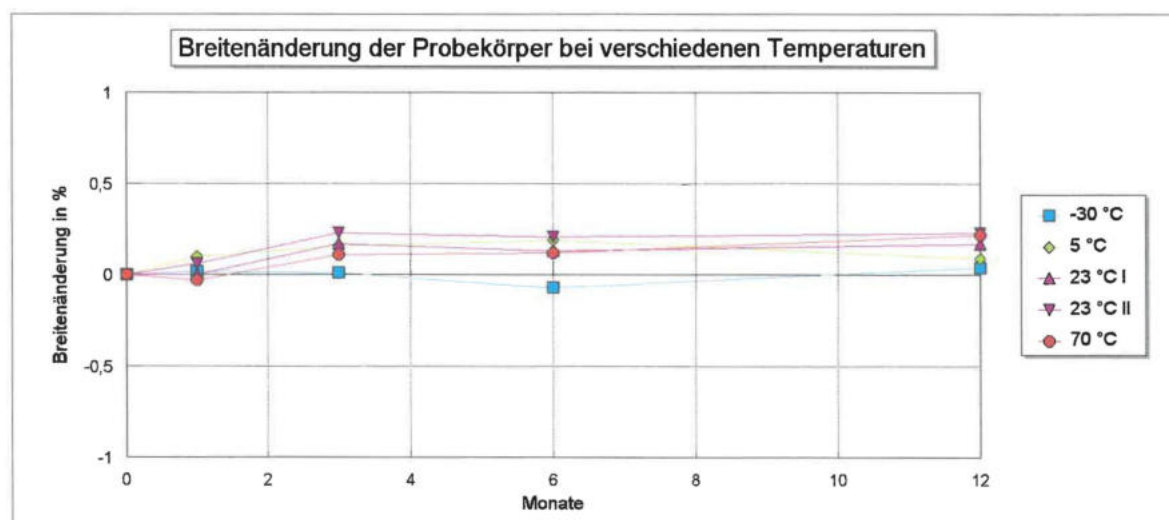
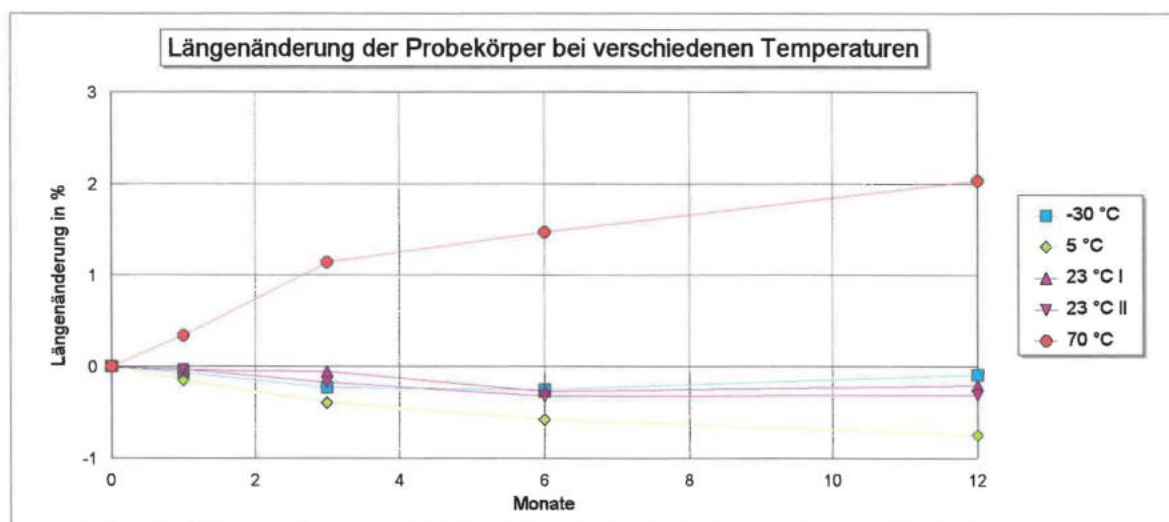
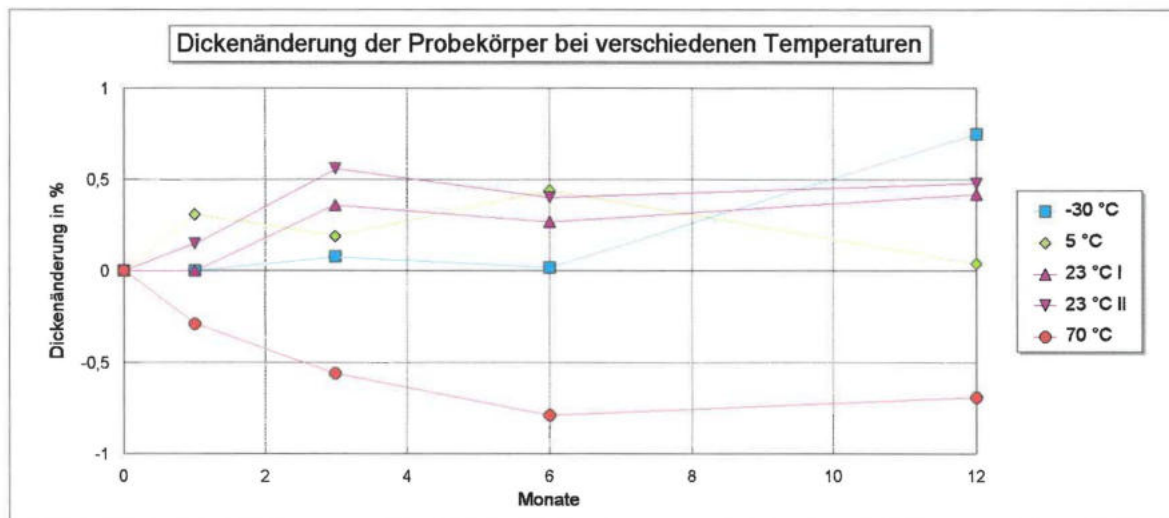


Abb. 2

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 80 mm

Probe Nr. 5: PUR-Bandschaum, HFCKW 141b getrieben

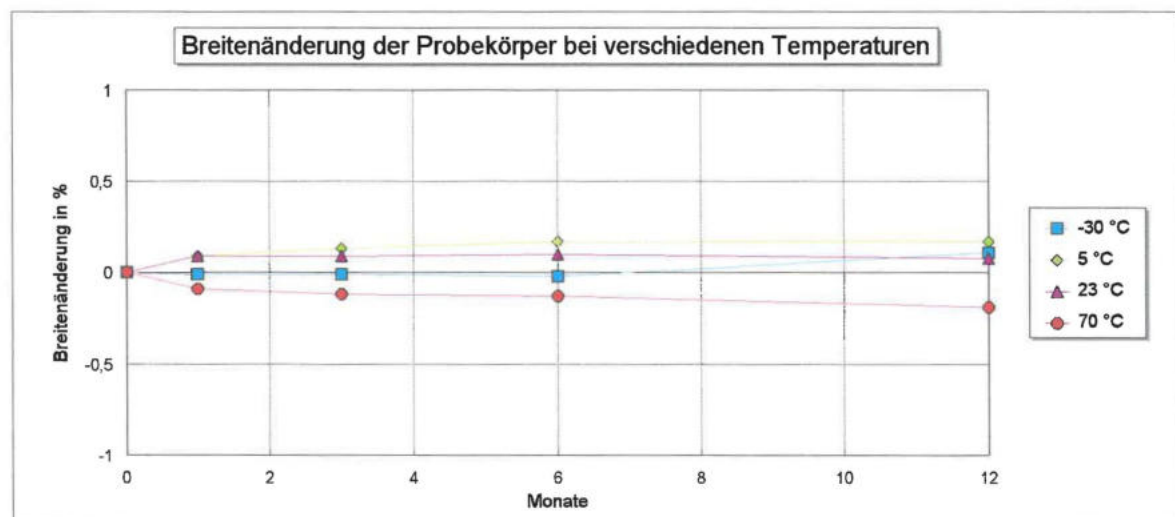
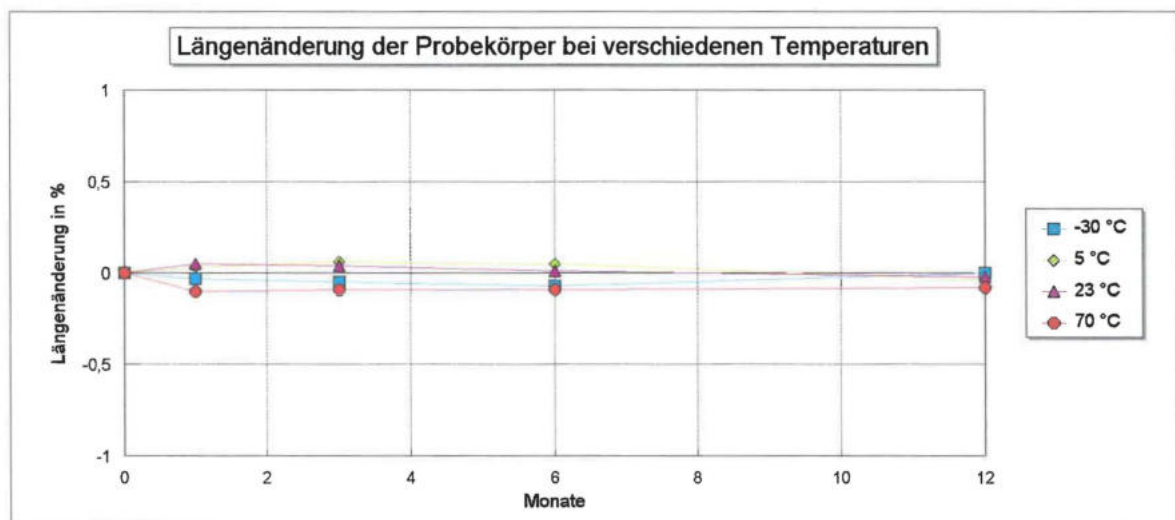
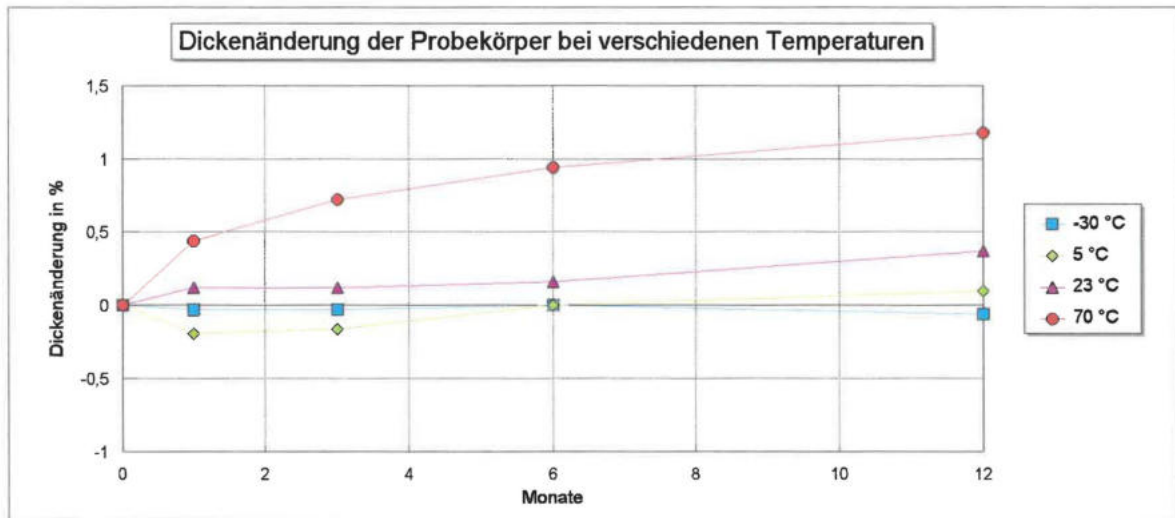
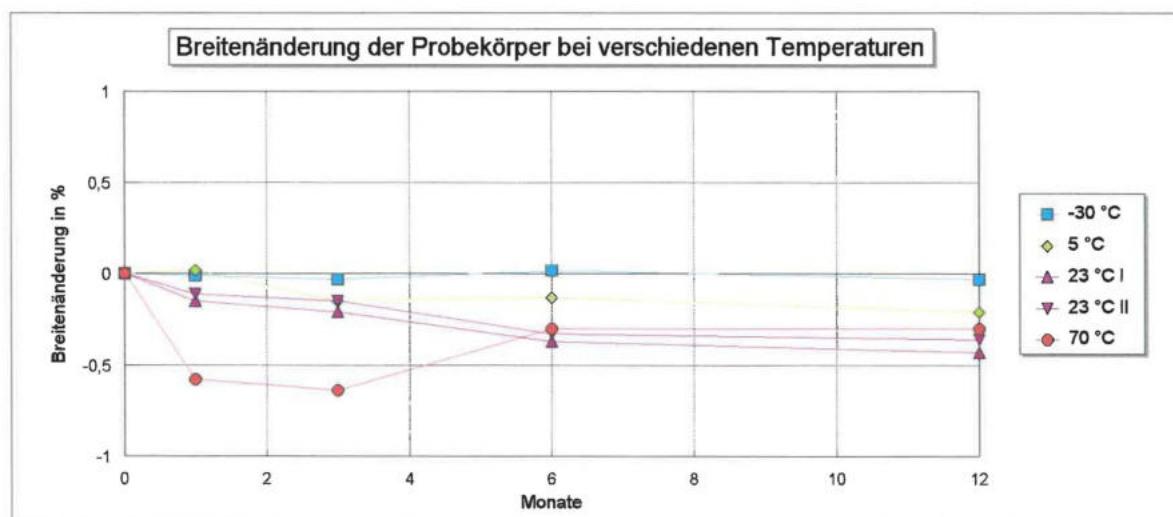
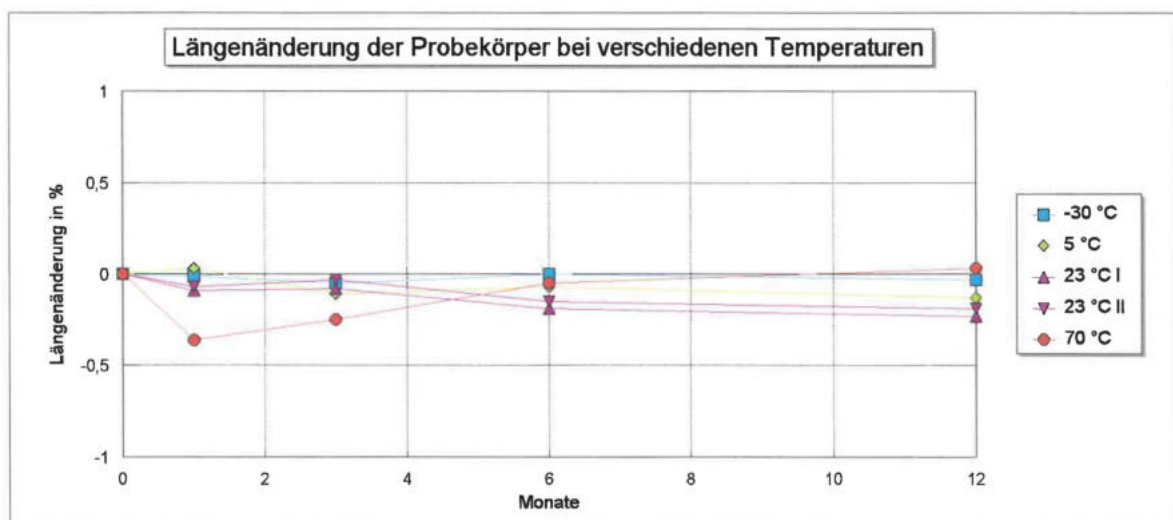
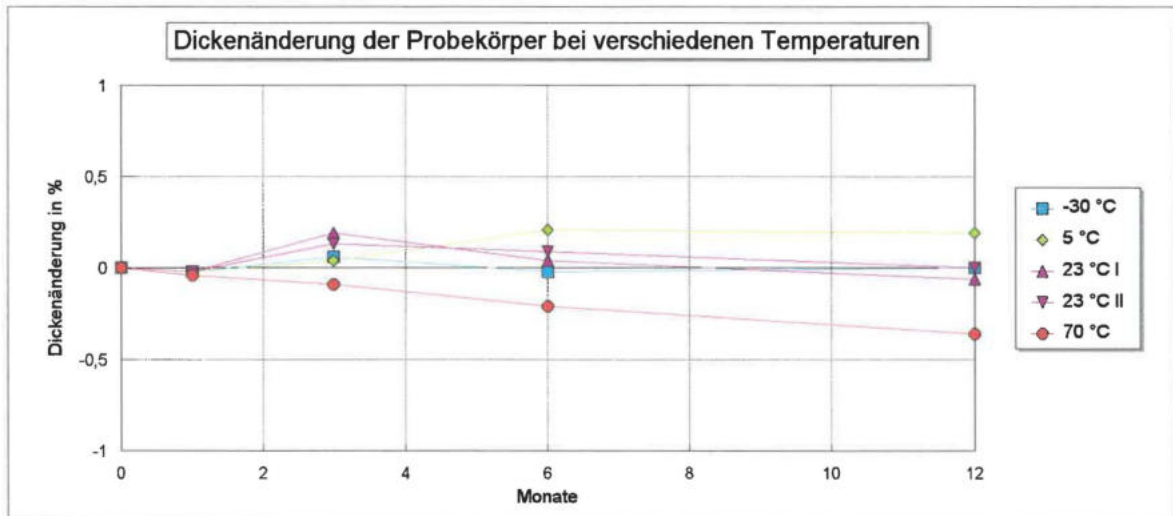


Abb. 3

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 120 mm

Probe Nr. 6: PUR-Blockschaum, Pentan getrieben



Beim PUR-Bandschaum Nr. 2 mit 120 mm Dicke und 36 kg/m³ Rohdichte sind alle Maßänderungen < 0,4 % bei der Dicke und < 0,2 % bei Länge und Breite.

Beim 141b-getriebenen Blockschaum mit 120 mm Dicke und 32 kg/m³ Rohdichte sind die größten Maßänderungen erfolgt bei 70 °C bis +2 % in der Länge und bei -30 °C bis +0,8 % in der Dicke.

Beim 141b-getriebenen Bandschaum mit 80 mm Dicke und 31 kg/m³ Rohdichte sind die Maßänderungen in Länge und Breite < 0,2 %, aber in Dickenrichtung bei 70 °C nach 12 Monaten etwa +1,2 %.

Beim PS-EXTRUDERSCHAUM (XPS-HARTSCHAUM) sind folgende Proben untersucht worden:

- Nr. 7: Treibmittel HFCKW 142b, Rohdichte 38 kg/m³
- Nr. 8: Treibmittel CO₂, Rohdichte 37 kg/m³ und
- Nr. 9: Treibmittelgemisch HFCKW 142b/22, Rohdichte 32 kg/m³.

Die 160 mm dicken XPS-Platten Nr. 7 zeigen bei 70 °C in allen 3 Richtungen die größten Maßänderungen zwischen 1 und 2 %: Abb. 4.

Die 140 mm dicken XPS-Platten Nr. 8 zeigen in allen Richtungen negative Maßänderungen, wobei nach 1 - 3 Monaten praktisch die Änderungen mit dem Erreichen des Zellgases Luft die maximalen Veränderungen erreicht sind. Bei 70 °C wurden die größten Änderungen ermittelt mit etwa -0,7 % in der Dicke, -12 bis 13 % in der Länge und -2,5 % in der Breite: Abb. 5.

Die 80 mm dicken XPS-Platten Nr. 9 konnten nur 6 Monate bei 23 und 70 °C untersucht werden, wobei die 70°C-Lagerung zu etwa +5 % (Länge), +3 % (Breite) und -7 % (Dicke) Änderung geführt hat: Abb. 6.

Beim XPS-Hartschaum sind die Dimensionsänderungen deutlich unterschiedlich zwischen den HFCKW-getriebenen Hartschaum-Platten und den CO₂-getriebenen Hartschaum-Platten mit extremen negativen Maßänderungen.

Die Langzeitmessungen über 1 Jahr haben gezeigt, daß die bisherigen Kriterien und Prüfungen nach 6 Wochen gerade im Hinblick auf größere Dicken nicht ausreichen zur Beurteilung und daß bei neuen Treibmitteln oft längere Lagerungen im Werk vor der abschließenden Konfektionierung der Platten erforderlich sind.

Seit einigen Jahren war man deshalb auf der Suche nach einer schnelleren und zeitraffenden Prüfung als Kurzzeit-Test, gerade bei geschlossenzelligem PUR-Hartschaum, dessen Zellgasdruck nach der Schäumung an „frischem“ Material um 500 - 670 mbar liegt und damit erheblicher Unterdruck gegenüber den Umgebungsbedingungen besteht. Durch das schnellere Ausdiffundieren von CO₂ gegenüber dem Eindiffundieren von Luft wird die Schaumstoffstruktur noch dabei zusätzlich belastet.

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 160 mm

Probe Nr. 7: XPS-Hartschaum, HFCKW 142b getrieben

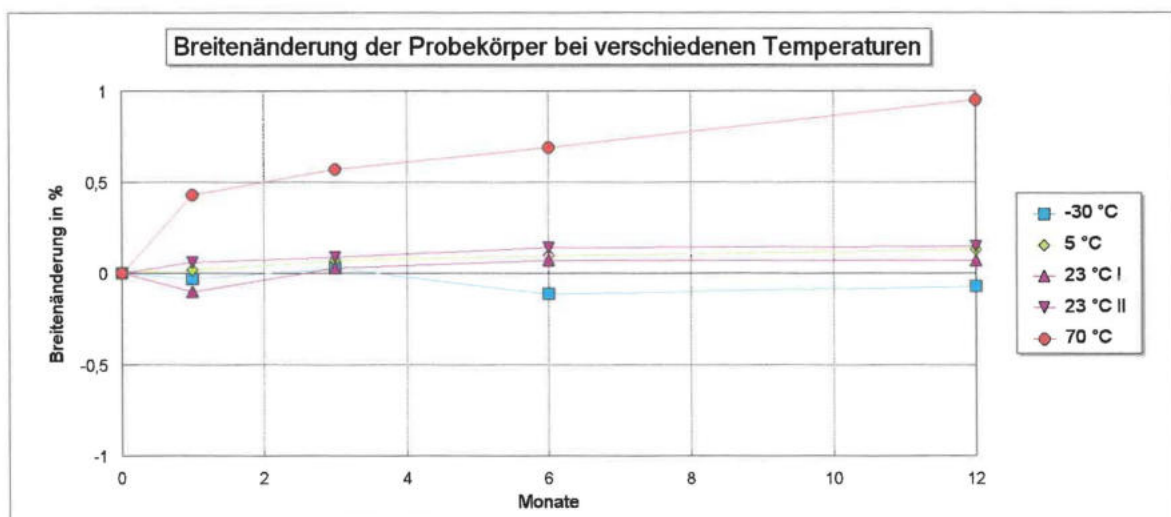
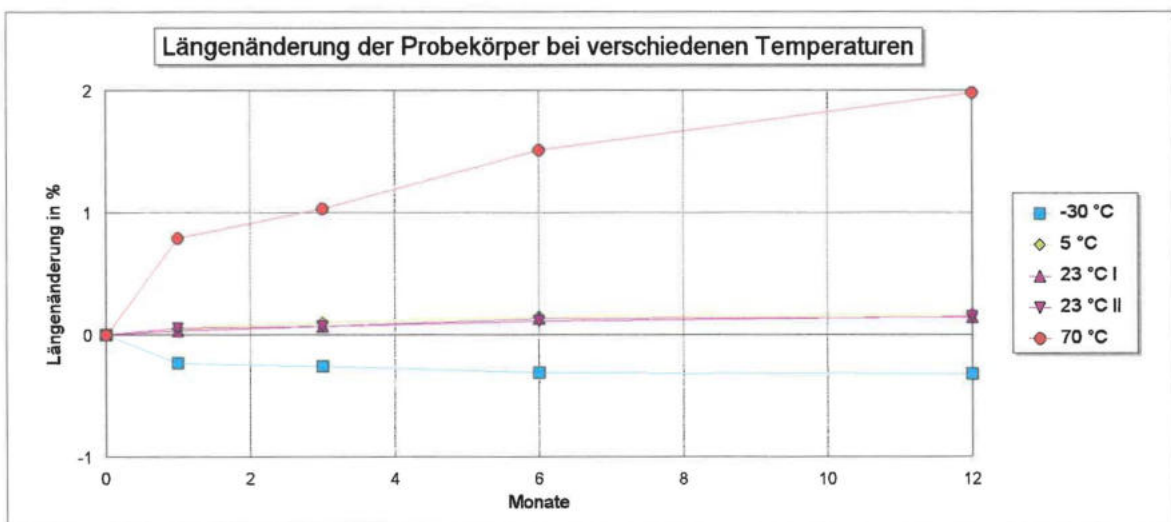
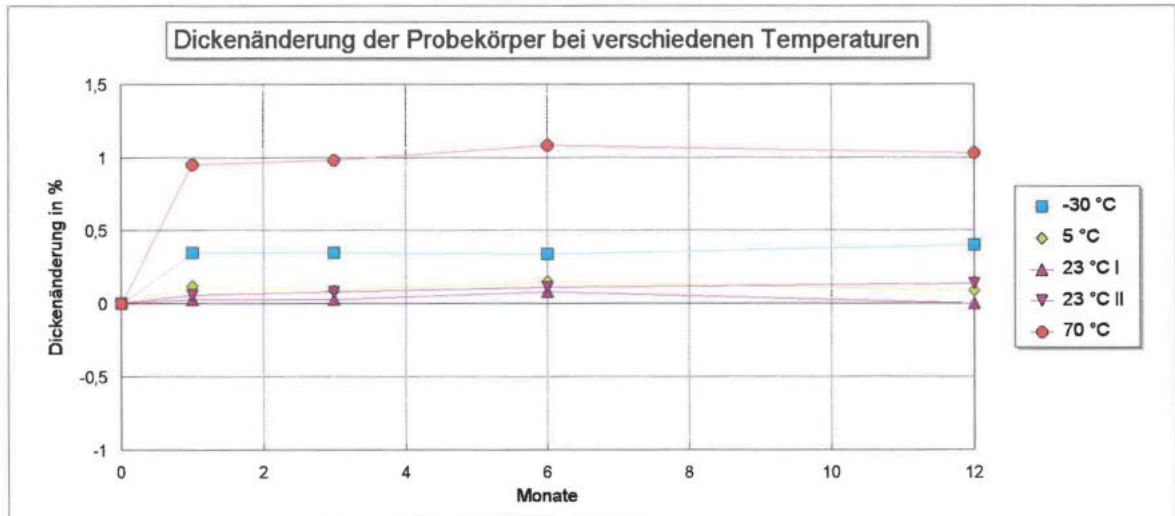


Abb. 4

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 140 mm

Probe Nr. 8: XPS-Hartschaum, CO2 getrieben

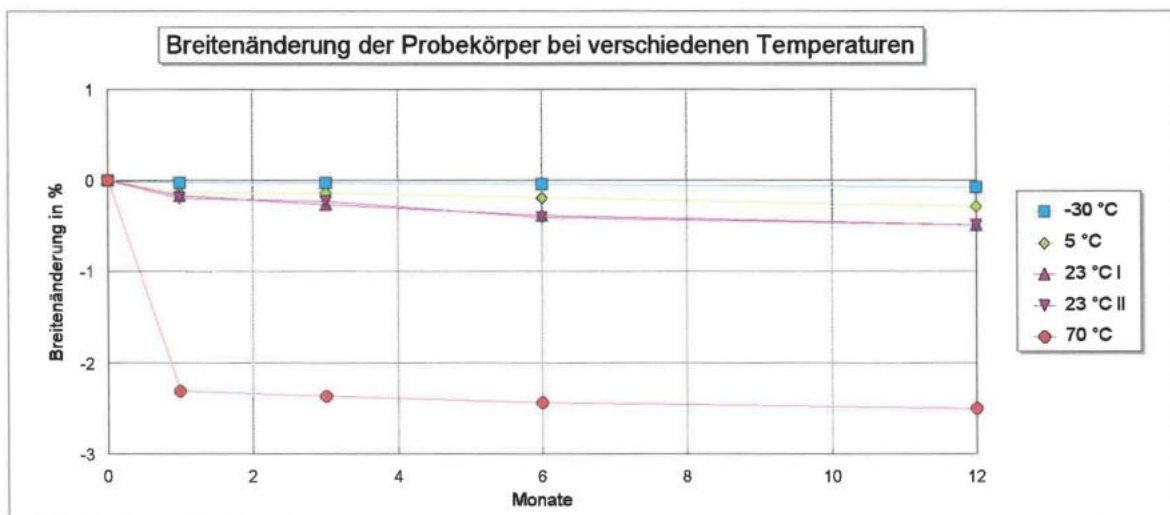
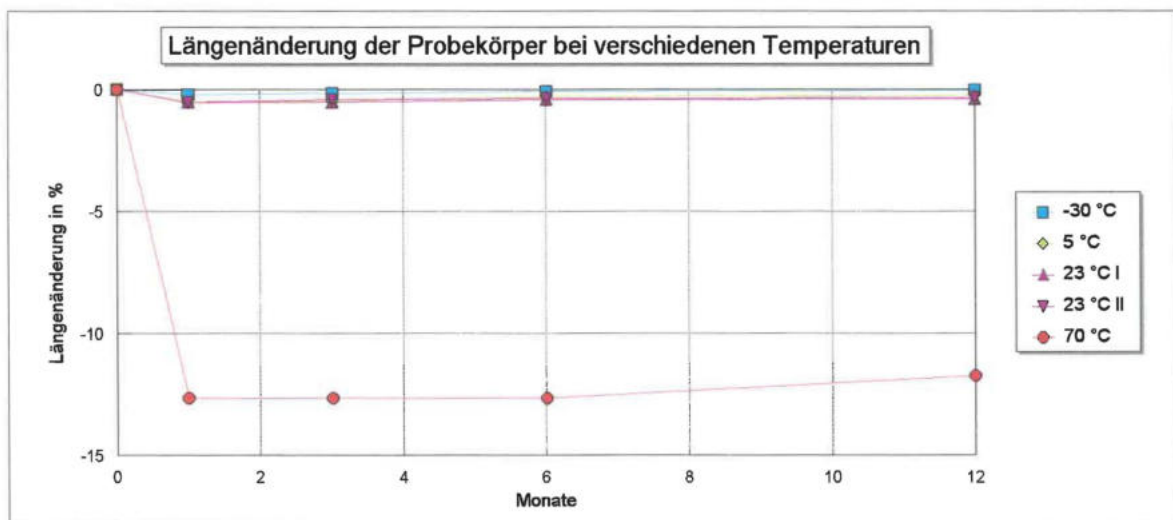
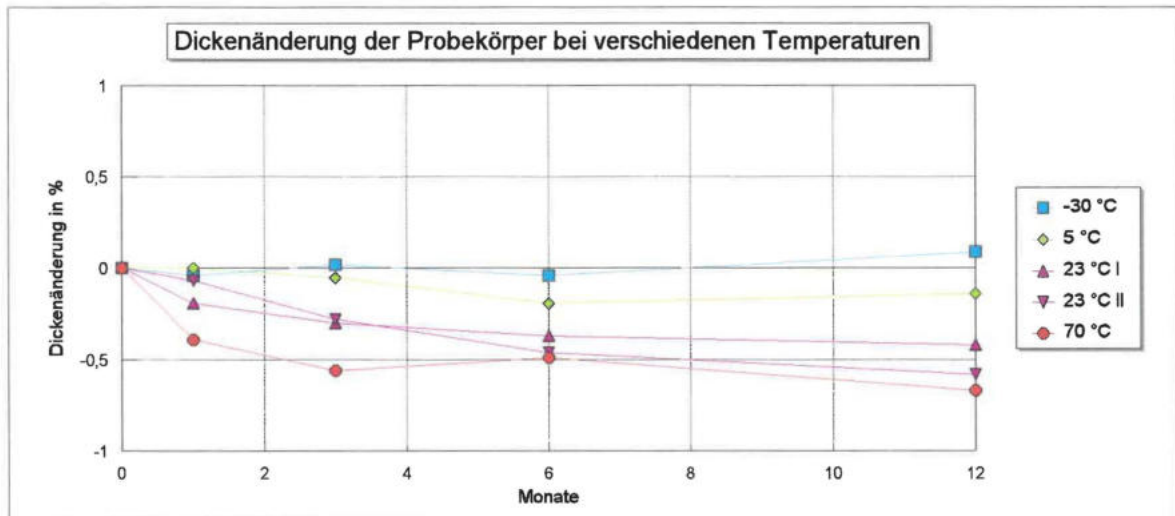


Abb. 5

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei verschiedenen Temperaturen Maße der Probekörper: 500 mm * 500 mm * 80 mm

Probe Nr. 9: XPS-Hartschaum, HFCKW 22/142b getrieben

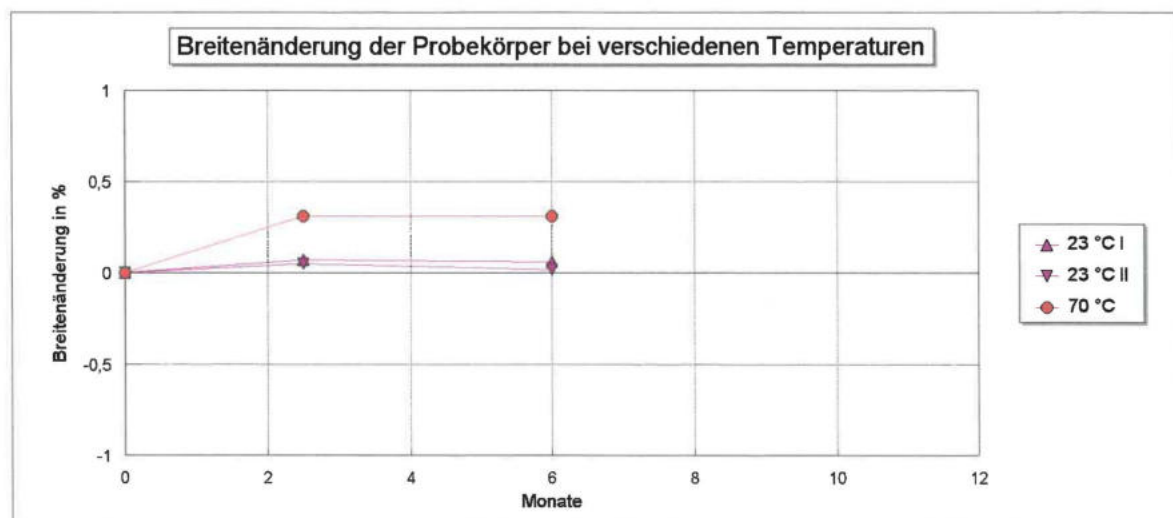
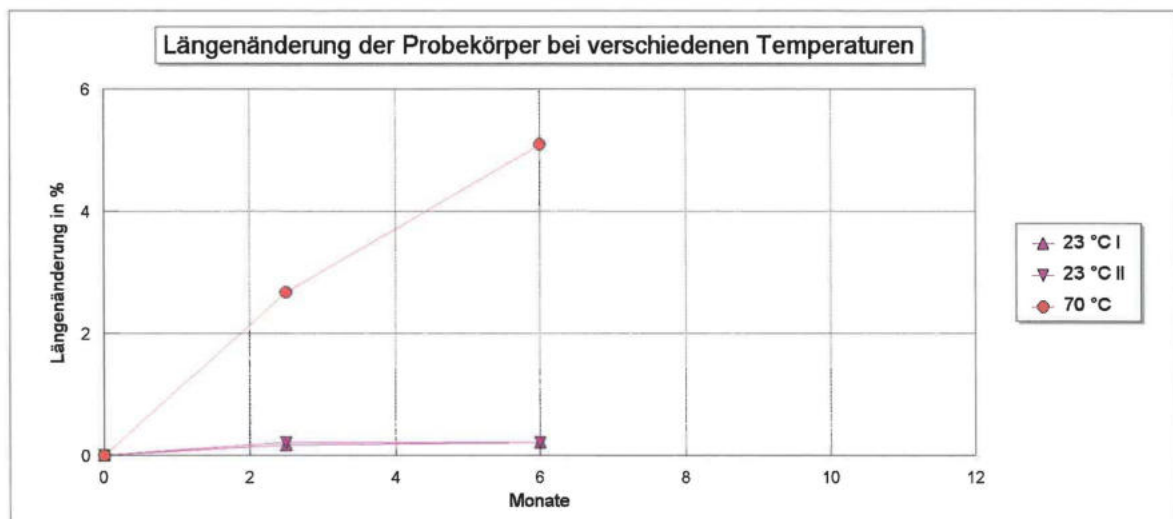
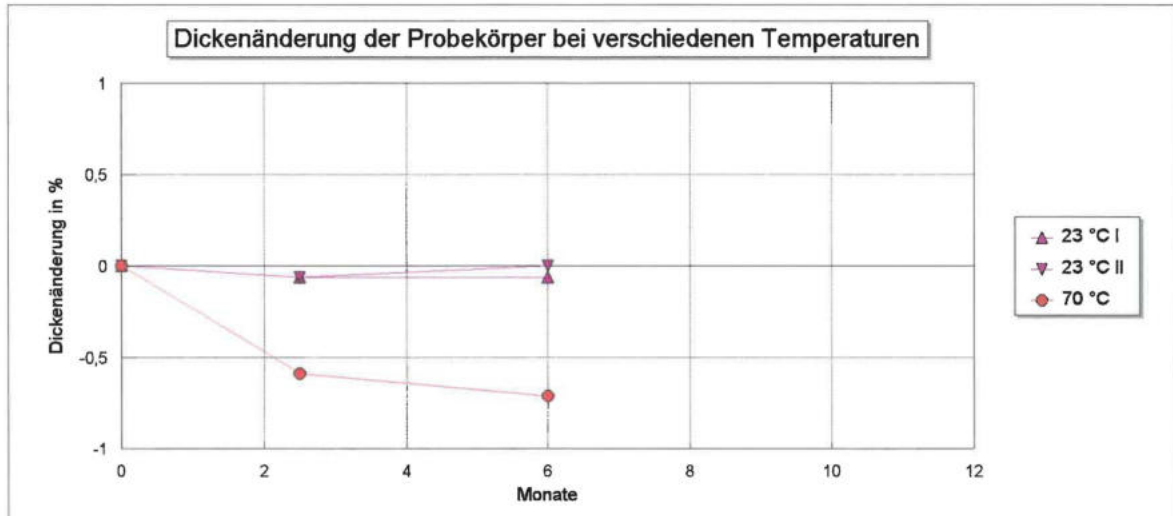


Abb. 6

Von der PUR-Industrie wurde im Rahmen anstehender Treibmitteländerung der sogenannte „DIMVAC-TEST“ als Prüfmethode und Beurteilungskriterium entwickelt, der im Forschungsvorhaben als zusätzliches Verfahren bei einigen Schaumstoffen zur Beurteilung der Dimensionsstabilität erprobt werden sollte.

Der DIMVAC-TEST sieht Prüfungen an ausgeschnittenen Hartschaum-Probekörpern mit den Maßen von 100 mm x 100 mm x 25 mm vor, ohne eventuelle Deckschichten oder verdichtete Randzonen mit folgendem Ablauf:

- Lagerung der ausgeschnittenen Probekörper im „Vakuum“ bei 3 bis 10 mbar Druck über 7 Tage bei 23 °C. Damit erreicht man das Druckminimum in den Zellen; anschließend
- Lagerung unter atmosphärischem Druck bei 40 °C / 95 % relativer Luftfeuchte über 24 und 48 Stunden und
- Abkühlen auf 23 °C Umgebungstemperatur mit Bestimmung der Maße.

Die dabei ermittelten Maßänderungen in 3 Richtungen werden auf die Ausgangsmaße nach DIN EN 1604 bezogen und in Prozent über die Zeit aufgetragen.

Die PUR-Produkte Nr. 2, 3, 5 und 6 wurden nach dem DIMVAC-TEST geprüft, ergänzt durch den mit CO₂ getriebenen XPS-Hartschaum Nr. 4; die ermittelten Dimensionsänderungen für Dicke, Länge und Breite sind über der Zeit in Diagrammen dargestellt: Abb. 7-10.

Die mit Pentan oder HFCKW 141b hergestellten PUR-Probekörper zeigen unterschiedliches Verhalten, wobei meistens eine Dickenvergrößerung zwischen 0,3 und 1 % ermittelt wurde bei gleichzeitiger Minderung von Länge oder Breite bis maximal 1,5 %.

Die „Dimensionsstabilität“ der Hartschaum-Probekörper und die nach DIN EN 1604 und den „DIMVAC-TEST“ ermittelten Ergebnisse werden abschließend unter Berücksichtigung der weiteren Eigenschaftswerte wie Zellgasdruck- und Zusammensetzung noch verglichen und bewertet.

Die XPS-Hartschaum-Probe Nr. 4 zeigte ein wesentlich anderes Verhalten im Vergleich zu PUR-Hartschaum, wobei nach der Schaumstoffproduktion etwa gleicher Druck in der Zellstruktur wie in der Umgebung herrscht; die geringen Maßänderungen bei maximal 0,2 % Änderung bestätigen diese Untersuchungsergebnisse: Abb. 11.

3.3.2 Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Zellgasen

Um die diffusionsbedingten Alterungsvorgänge in PUR- und XPS-Hartschaum in handelsüblichen Dicken abschätzen zu können, wurden die Gasaustauschvorgänge in 10 oder 20 mm dicken Schaumstoffschichten für die einzelnen Zellgase nach verschiedenen Verfahren untersucht.

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei 40 °C / 95 % r.F.

Maße der Probekörper mit geschnittenen Oberflächen: 100 mm * 100 mm * 25 mm

Probekörper-Vorbehandlung: 1 Woche Lagerung bei 3..10 mbar und 23 °C

Probe Nr. 2: PUR-Bandschaum mit Glasvlies, Pentan getrieben, Nenndicke 120 mm

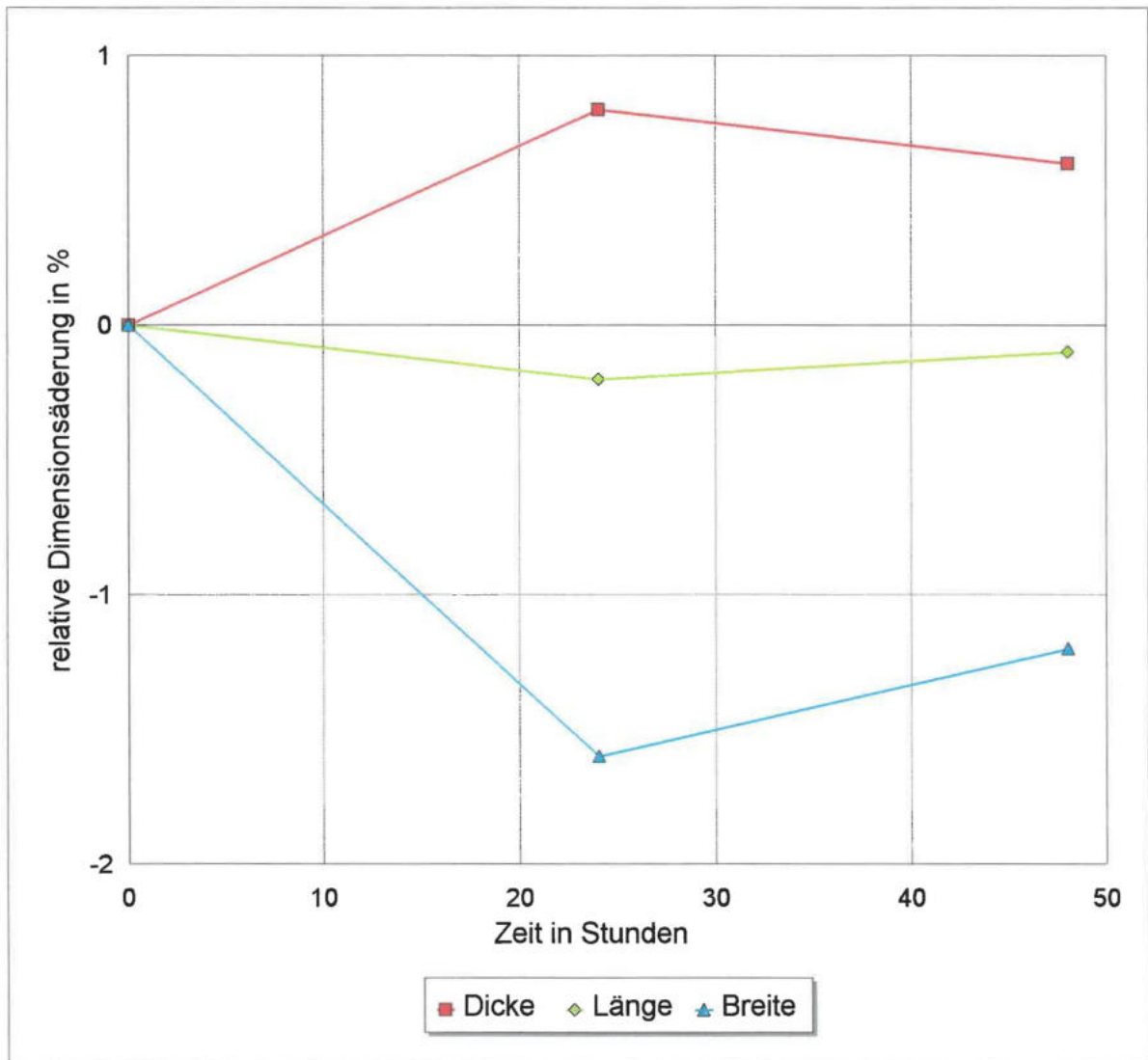


Abb. 7

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei 40 °C / 95 % r.F.

Maße der Probekörper mit geschnittenen Oberflächen: 100 mm * 100 mm * 25 mm

Probekörper-Vorbehandlung: 1 Woche Lagerung bei 3..10 mbar und 23 °C

Probe Nr. 3: PUR-Blockschaum, HFCKW 141b getrieben, Nenndicke 120 mm

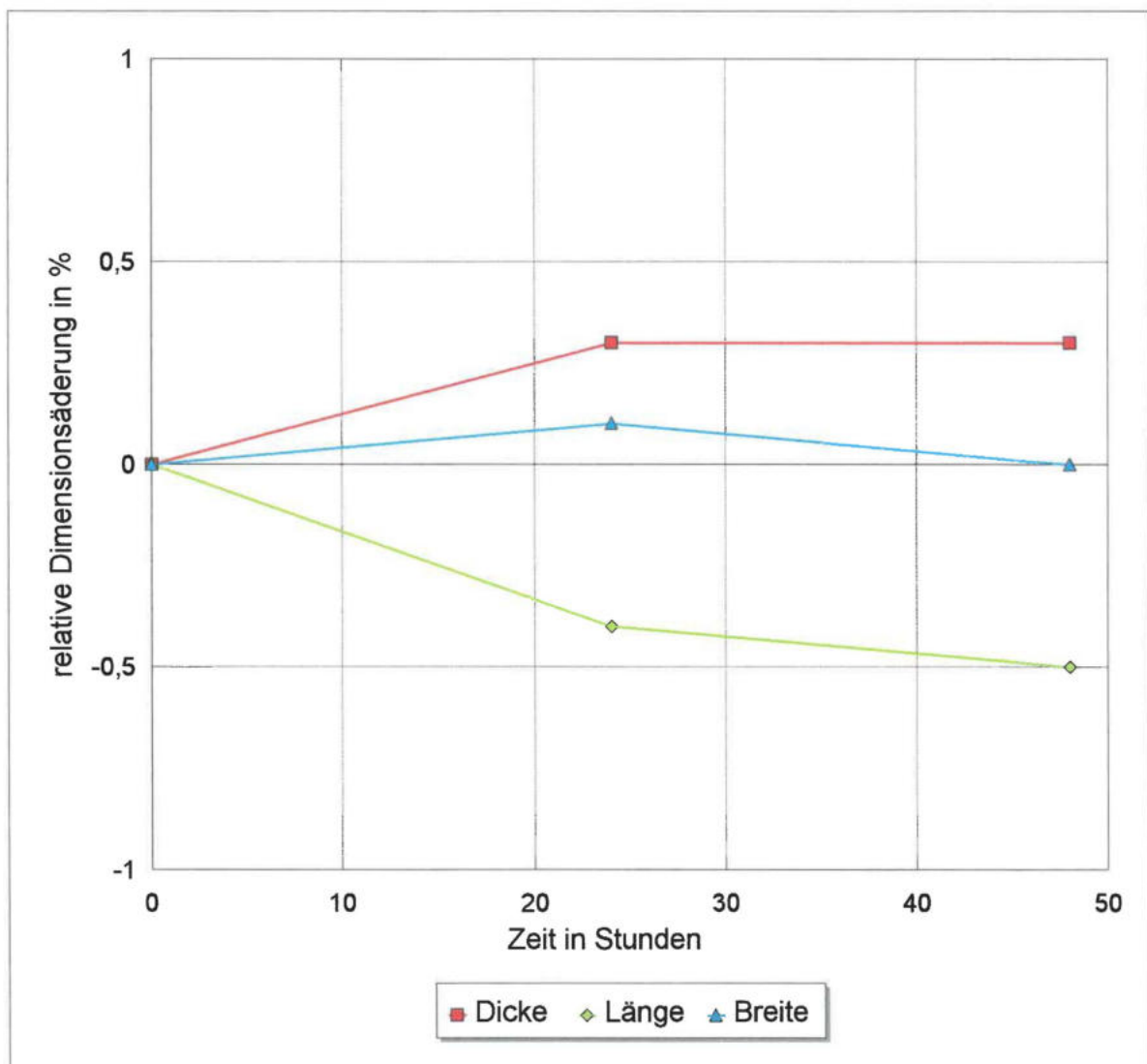


Abb. 8

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei 40 °C / 95 % r.F.

Maße der Probekörper mit geschnittenen Oberflächen: 100 mm * 100 mm * 25 mm

Probekörper-Vorbehandlung: 1 Woche Lagerung bei 3..10 mbar und 23 °C

Probe Nr. 5: PUR-Bandschaum, HFCKW 141b getrieben, Nenndicke 80 mm

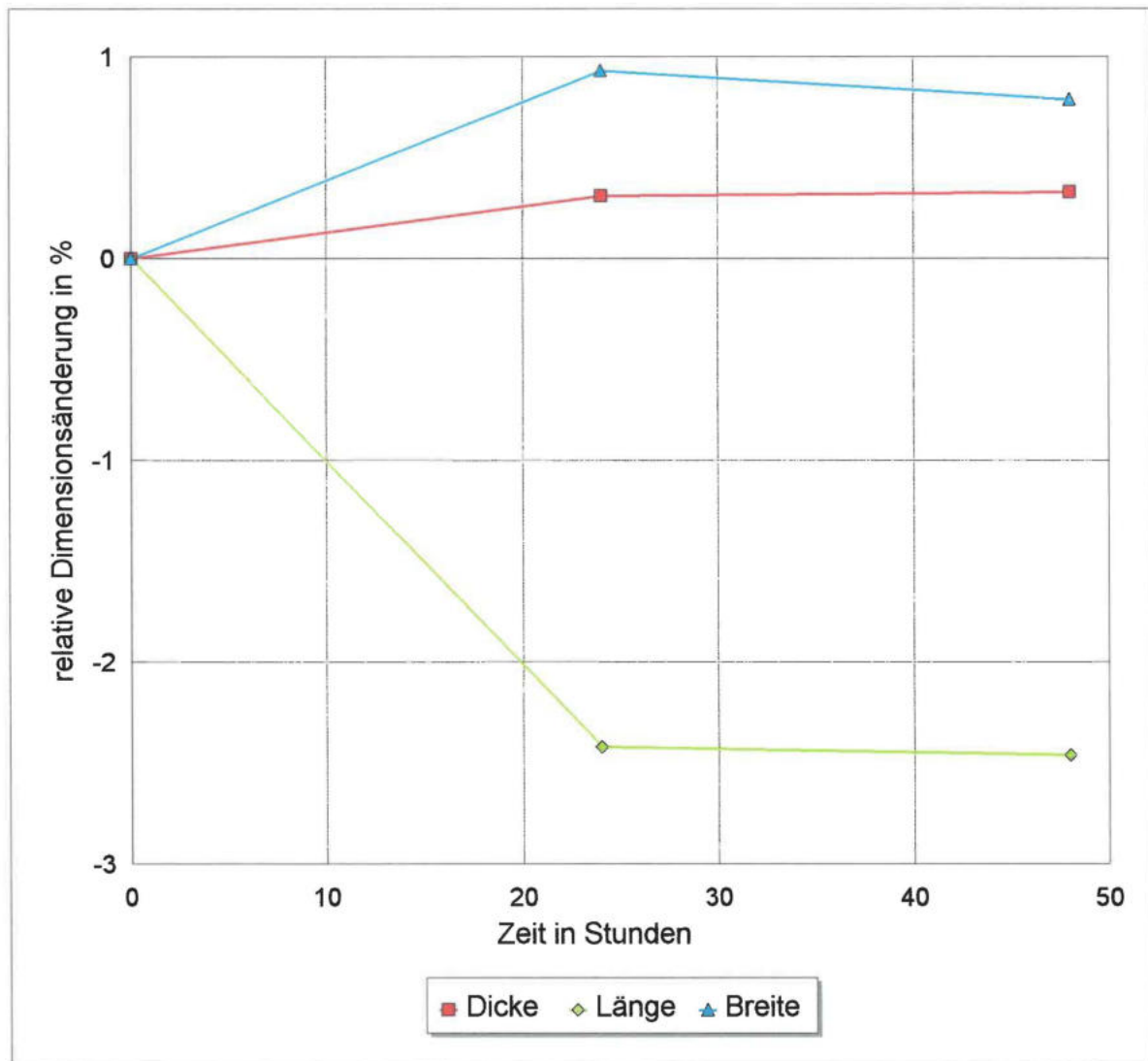


Abb. 9

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei 40 °C / 95 % r.F.

Maße der Probekörper mit geschnittenen Oberflächen: 100 mm * 100 mm * 25 mm

Probekörper-Vorbehandlung: 1 Woche Lagerung bei 3..10 mbar und 23 °C

Probe Nr. 6: PUR-Blockschaum, Pentan getrieben, Nenndicke 120 mm

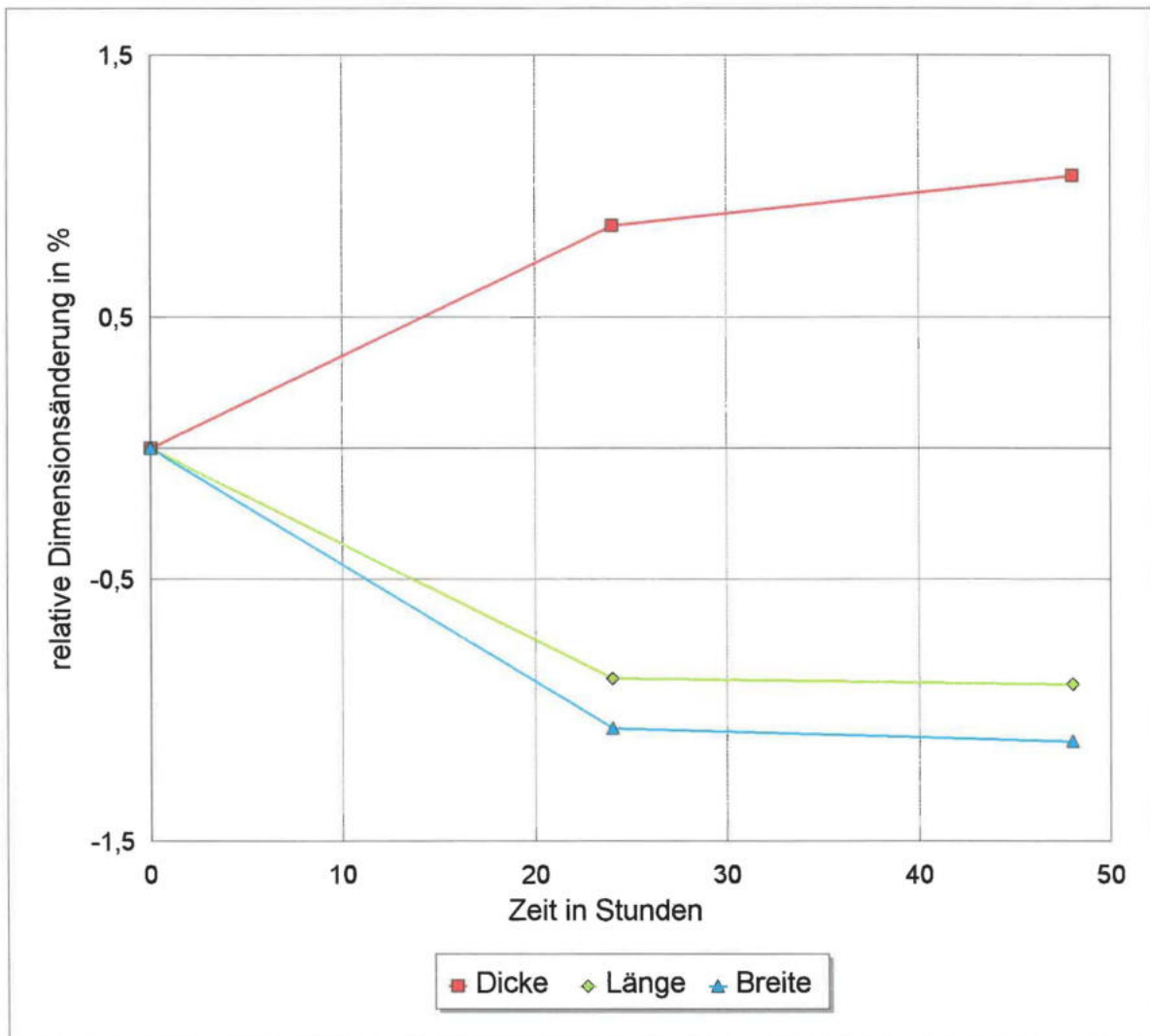


Abb. 10

Bestimmung der Dimensionsstabilität bei 40 °C / 95 % r.F.

Maße der Probekörper mit geschnittenen Oberflächen: 100 mm * 100 mm * 25 mm

Probekörper-Vorbehandlung: 1 Woche Lagerung bei 3..10 mbar und 23 °C

Probe Nr. 4: XPS-Hartschaum, CO2 getrieben, Nenndicke 160 mm

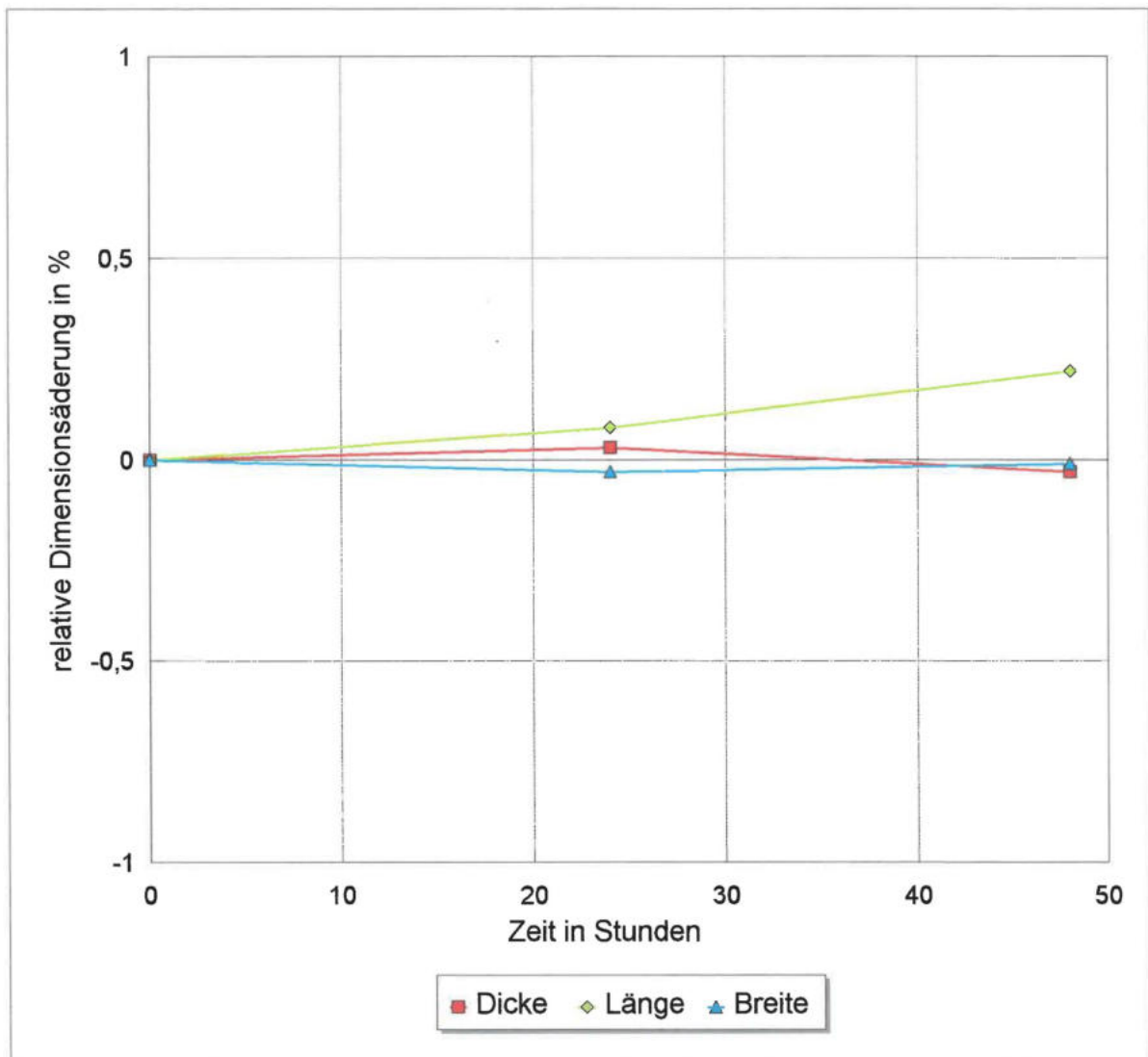


Abb. 11

Aus dem ungestörten Kernbereich der Wärmedämmplatten wurden innerhalb weniger Tage nach Produktion Streifen von exakt 20 mm bzw. 10 mm gesägt und bei 23 °C und 70 °C gelagert.

Die Matrix dieser einzelnen Probekörper wurde in Abhängigkeit von der Lagerzeit in einem gasdichten Behälter 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 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 Differenzialgleichung liefert den Partialdruck p_i in einem Streifen der Breite b , am Ort x , zum Zeitpunkt t :

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

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:

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

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 wurden die 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.

3.3.2.1 Zerreiben von PUR-Probekörpern mit einem horizontal oszillierenden Schlitten

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

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen die Funktion der Prüfapparatur aus einem dickwandigen V2A-Zylinder mit hoher Wärmekapazität und gasdichten GF-Flanschverbindungen an den Stirnseiten.

Bild 15 zeigt den Aufbau der 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 Exzenter mit Schubstange und einer Ausgleichskupplung auf den Schleifschlitten erreicht. Die Abdichtung erfolgte mit einem Federbalg.

Bild 16 zeigt die Prüfapparatur bestehend aus dem V2A-Prüfzylinder mit der Antriebsvorrichtung für die Bewegung des Schleifschlittens. Die Bilder 17 und 18 zeigen den Innenraum des Prüfzylinders mit dem axial geführten Schleifschlitten von 76 mm x 58 mm, auf dem die zu zerreibende PUR-Probe aufliegt, belastet und verklebt mit beidseitiger Klebefolie mit der Belastungsplatte.

Zur Messung und Registrierung der laufenden Temperatur im Prüfzylinder ist ein Meßfühler PT 100 eingebaut, wobei die hohe Wärmekapazität des Stahlzylinders temperaturausgleichend wirkt, während des Zerreibens der PUR-Feststoffmatrix.

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

Zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten der „schnell“ diffundierenden Gase CO₂, Sauerstoff und Stickstoff wurden aus dem Kernbereich der PURWärmedämmplatten 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.

Für die Untersuchung der langsamer diffundierenden Gase Pentan und HFCKW 141b wurden Streifen von 10 mm Dicke gewählt, die sofort nach Herstellung, sowie nach 1, 3, 6, und 12 Monaten zerrieben wurden.

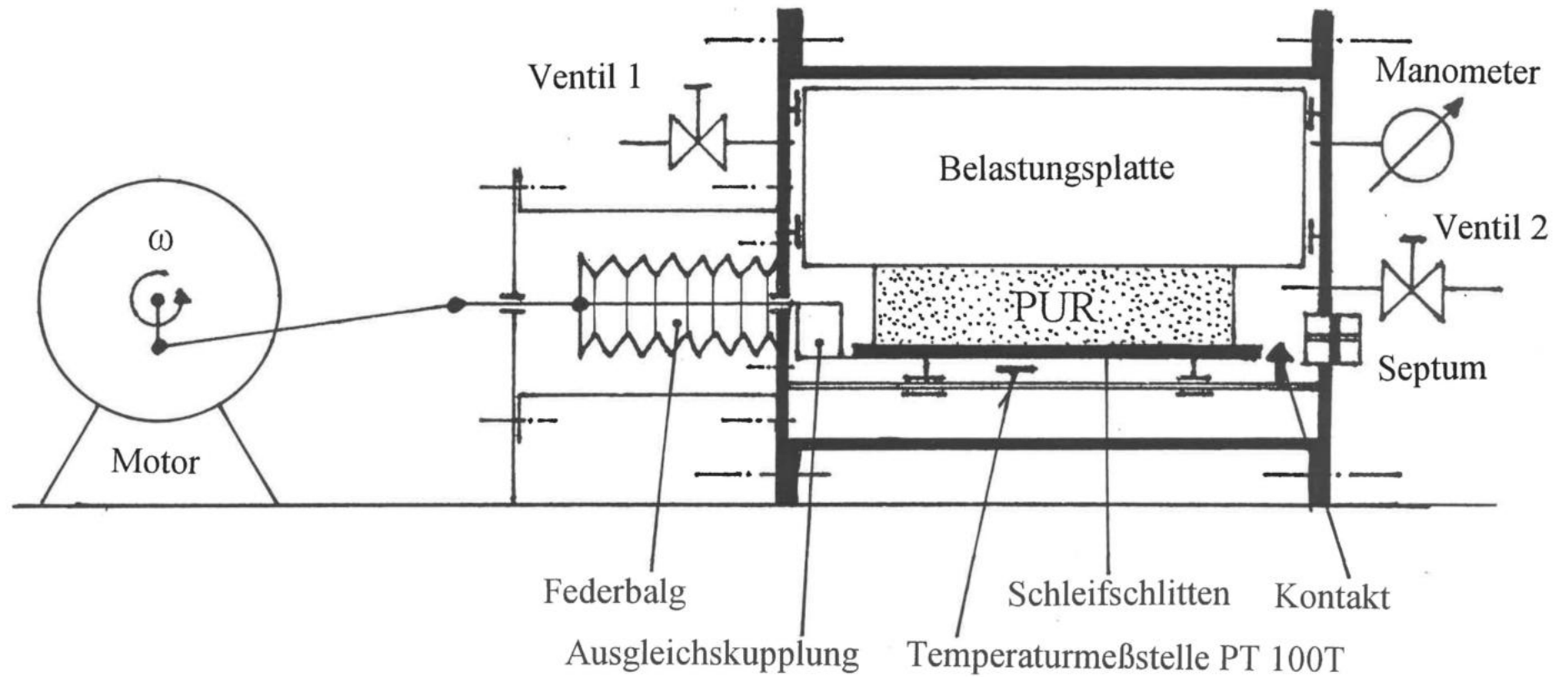


Bild 15: Schematische Darstellung der Prüfapparatur aus V2A-Stahl zum Zerreiben von PUR-Probekörpern von max. 70 mm * 50 mm * 20 mm in einem zylindrischen Prüfraum mit Meßeinrichtungen für den Zellgasdruck und die Zellgaszusammensetzung

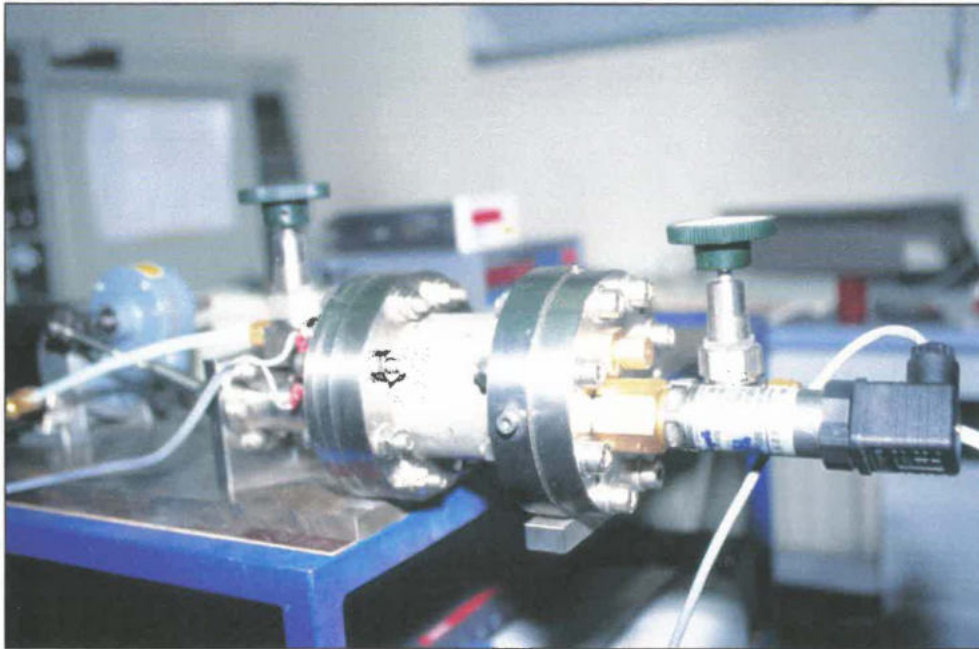


Bild 16: Prüfapparatur zur Bestimmung des mittleren Zellgasdrucks eines PUR-Probekörpers



Bild 17: Geöffnete Prüfapparatur mit oszillierendem Schleifschlitten, der einseitig mit Schleifpapier beklebt ist

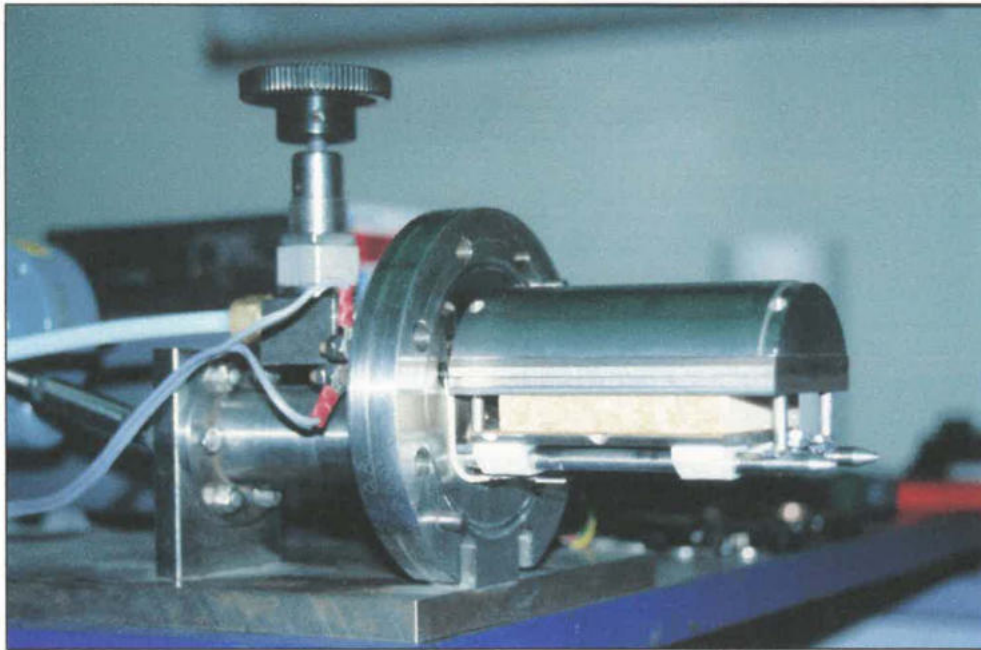


Bild 18: Mit Zusatzgewichten beschwerter, 10mm dicker PUR-Probekörper vor dem Zerreiben. Unter dem Schleifschlitten befindet sich der PZ 100 Temperaturfühler.

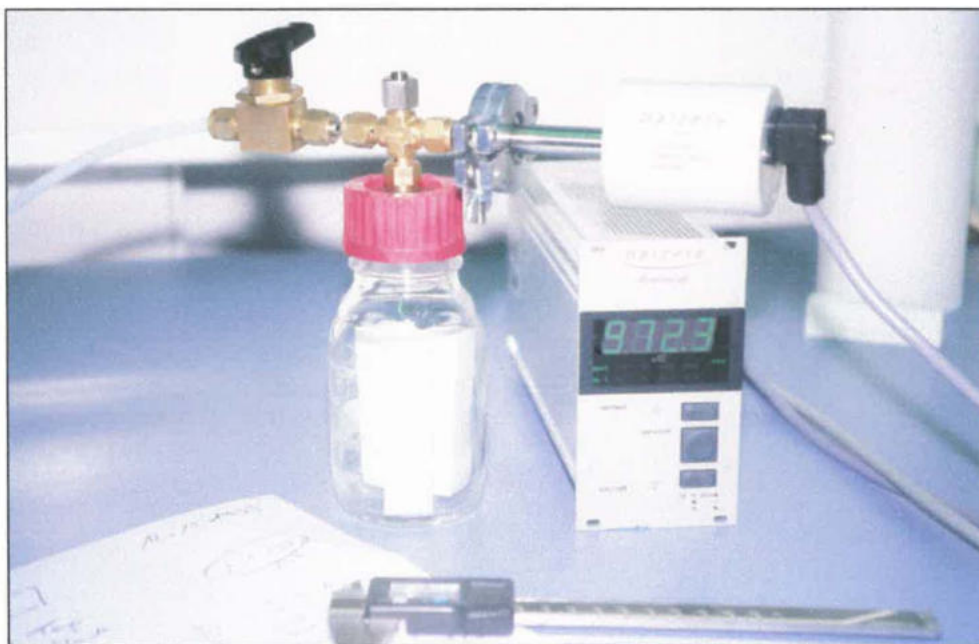


Bild 19: verschlossener Probenbehälter mit XPS-Probekörpern vor dem Evakuieren

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 PUR-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 μ l Gas entnommen und im Gaschromatographen analysiert.

Aufgrund 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 Abb. 12 bis 25 zeigen die Partialdruckverläufe der untersuchten PUR-Hartschäume Nr. 2, 3, 5 und 6 für die Alterung bei 23 °C und 70 °C, bei 20 mm sowie 10 mm Streifendicke für die jeweiligen Zellgase entsprechend den verwendeten Treibmitteln.

Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, wurden die effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} ermittelt und in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Für den Pentan-getriebenen PUR-Bandschaum Nr. 2 wurden die Diffusionskoeffizienten D_{eff} nicht nur für die Dickenrichtung im Kern der Dämmplatte, sondern auch in Längs- und Breitenrichtung der Platte und in Dickenrichtung an der Oberfläche nahe der Deckschicht bestimmt.

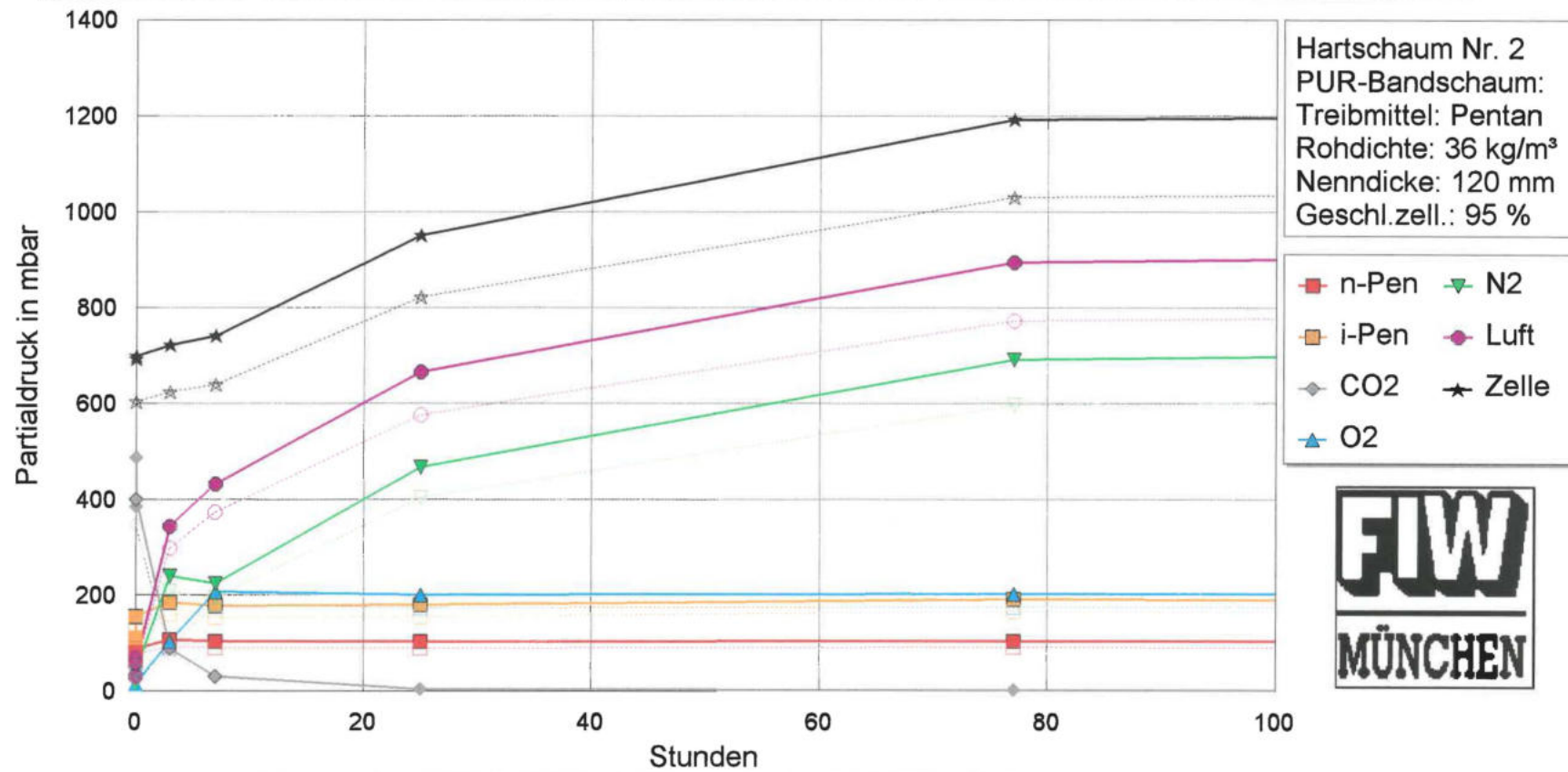
Dazu wurden die 20 mm dicken Probenstreifen nicht nur aus dem Kern der Dämmplatte ausgesägt und entnommen, sondern auch parallel zur Längs- bzw. Breitenkante, sowie unmittelbar unter der Deckschicht herausgeschnitten und bei 23 °C gelagert.

Im Verlauf des Partialdruckes von CO_2 über der Zeit in Bild 15 ist das langsamere Ausdiffundieren in Längs- und Breitenrichtung und in Dickenrichtung nahe der Oberfläche gegenüber dem Kernbereich zu erkennen.

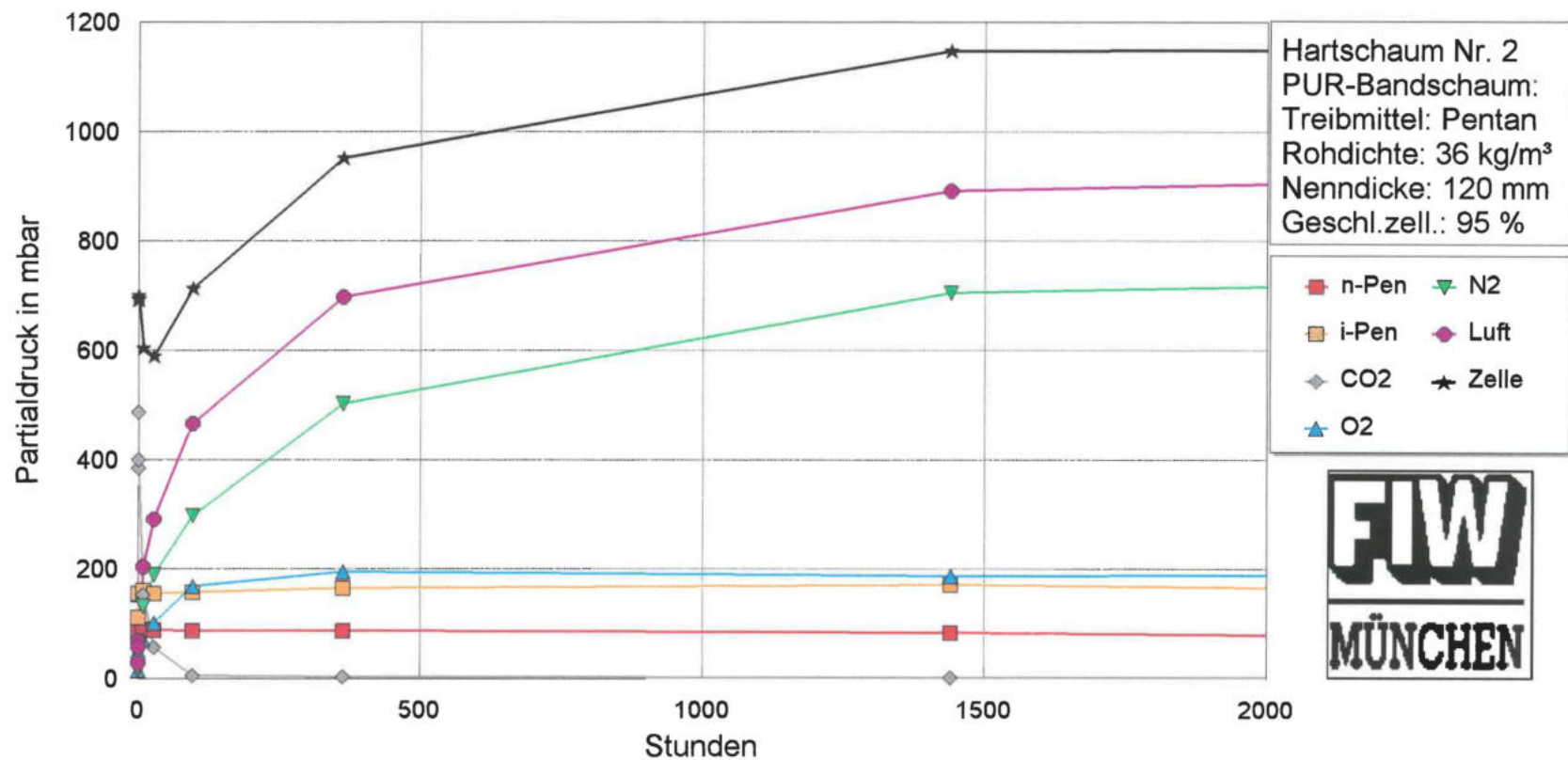
Ein ähnliches Diffusionsverhalten ist beim Eindiffundieren von Sauerstoff und Stickstoff in Abb. 15 und 16 zu beobachten.

Die damit niedrigeren effektiven Diffusionskoeffizienten gegenüber dem Kernbereich sind in Tabelle 4 für den PUR-Bandschaum Nr. 2 zusammengefaßt.

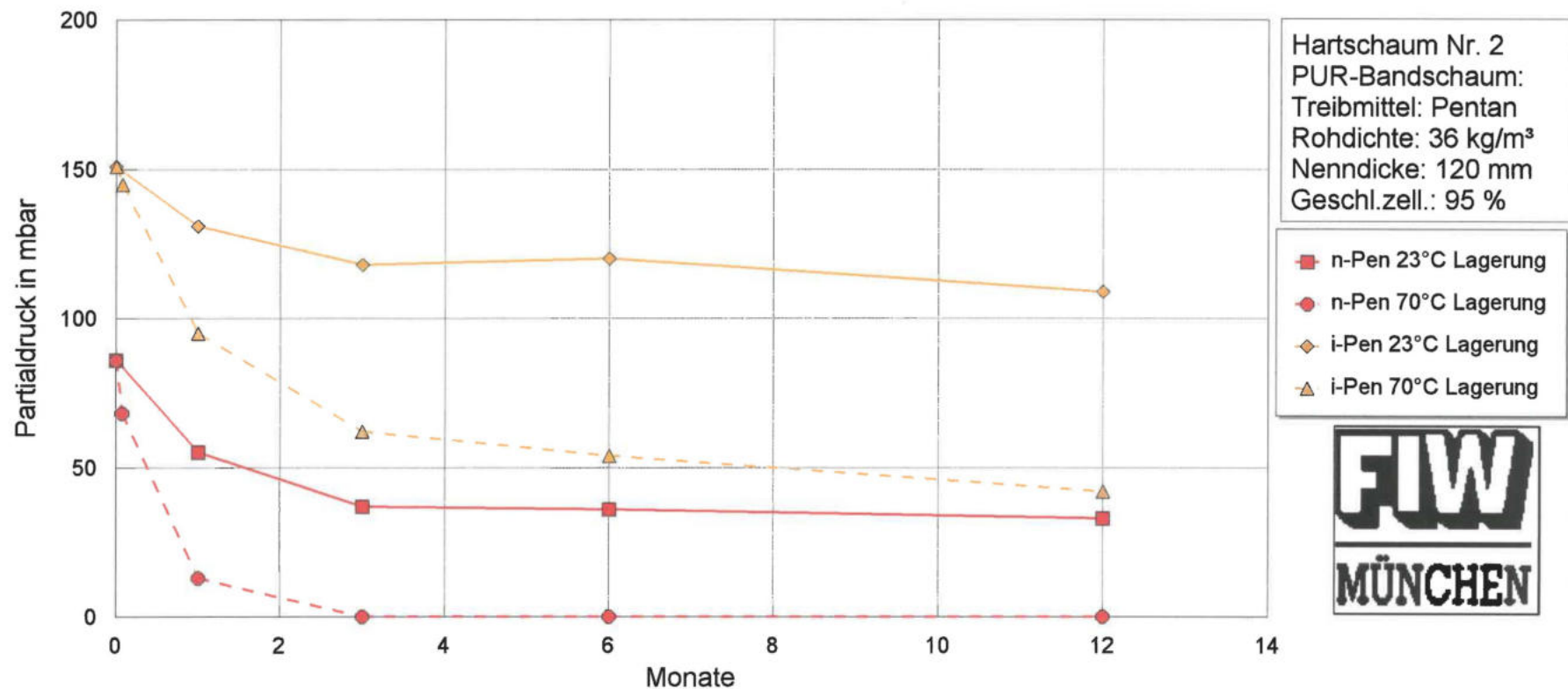
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 70 °C Lagerung



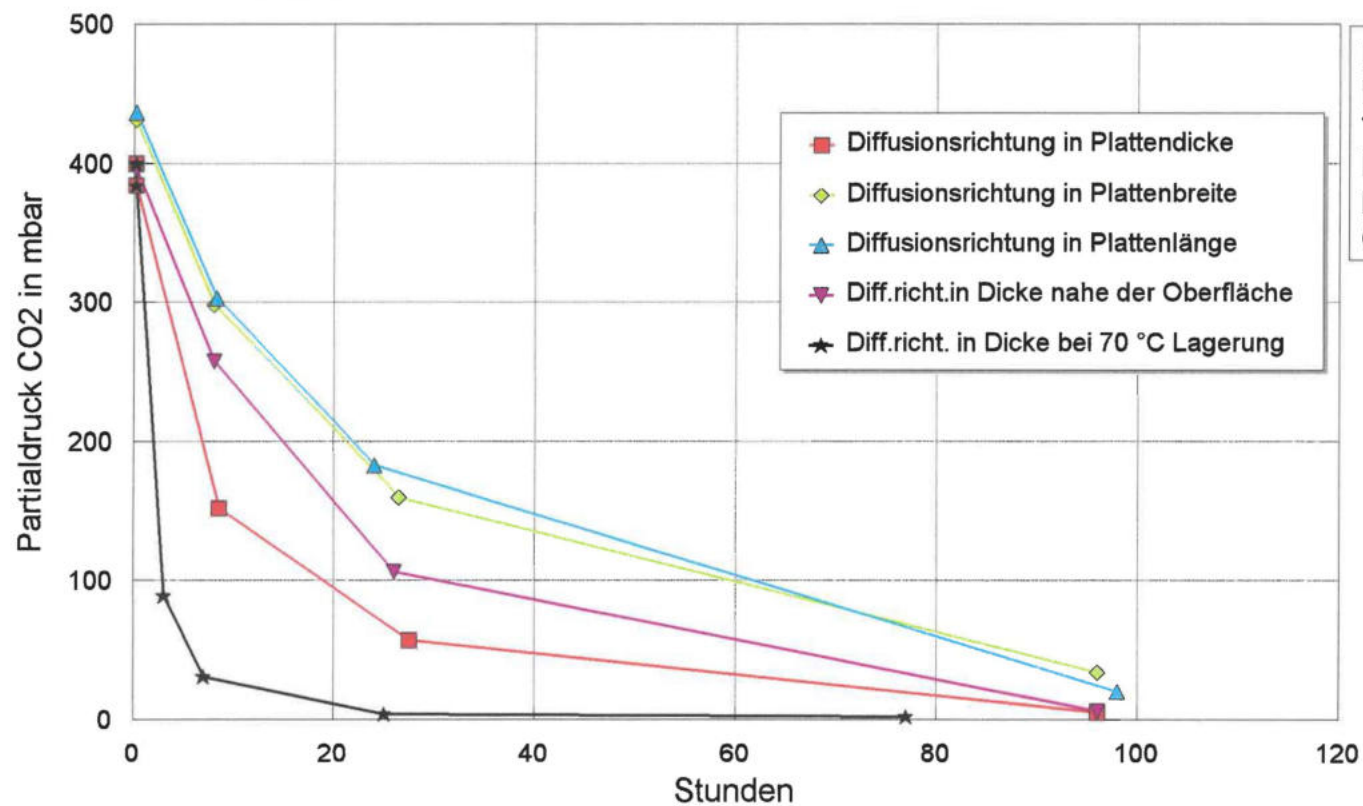
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung



Mittlere Partialdrücke von Pentan in einer 10 mm dicken PUR-Kernschicht
in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C und 70 °C Lagerung



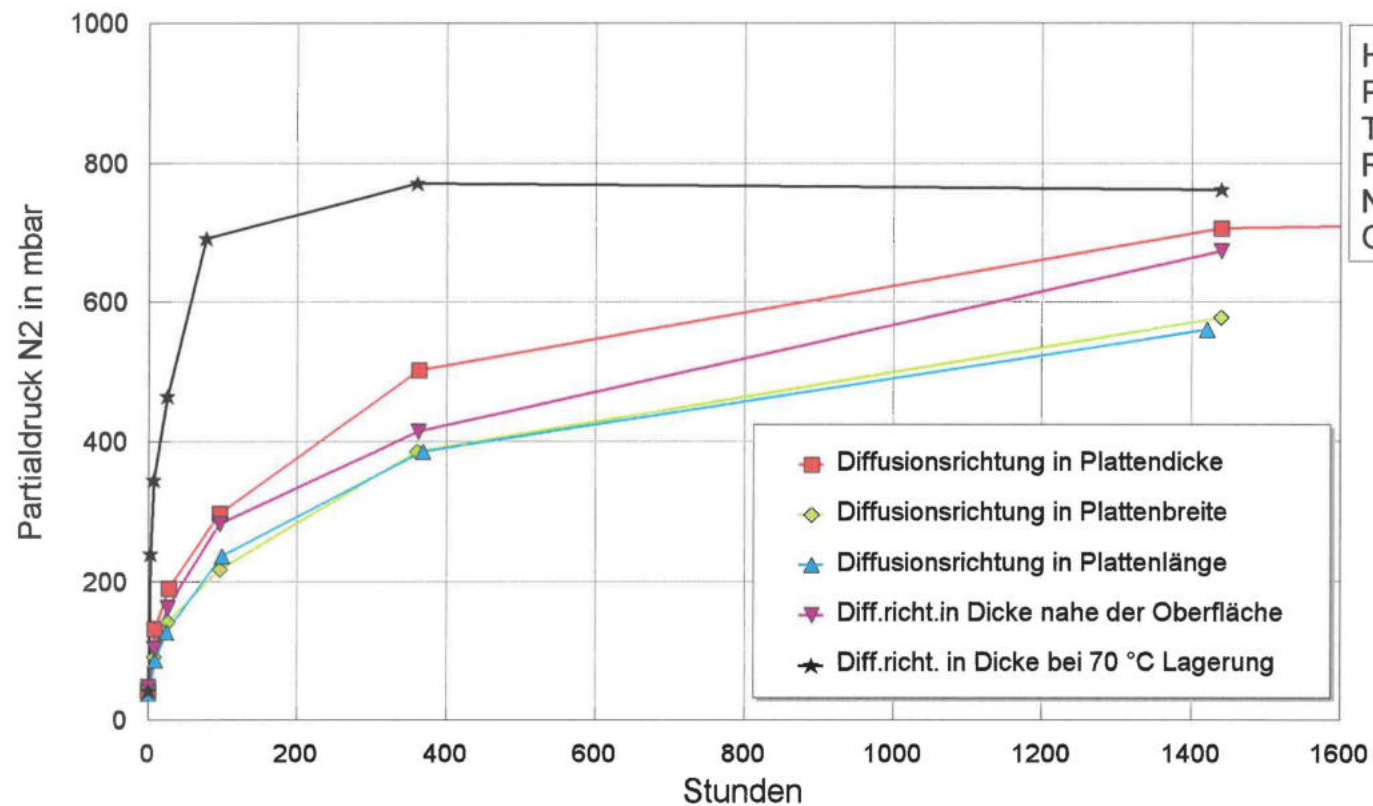
Zeitlicher Verlauf des mittleren CO₂-Partialdruckes in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht
bei 23 °C Lagerung bei verschiedenen Diffusionsrichtungen



Hartschaum Nr. 2
PUR-Bandschaum:
Treibmittel: Pentan
Rohdichte: 36 kg/m³
Nennstärke: 120 mm
Geschl.zell.: 95 %



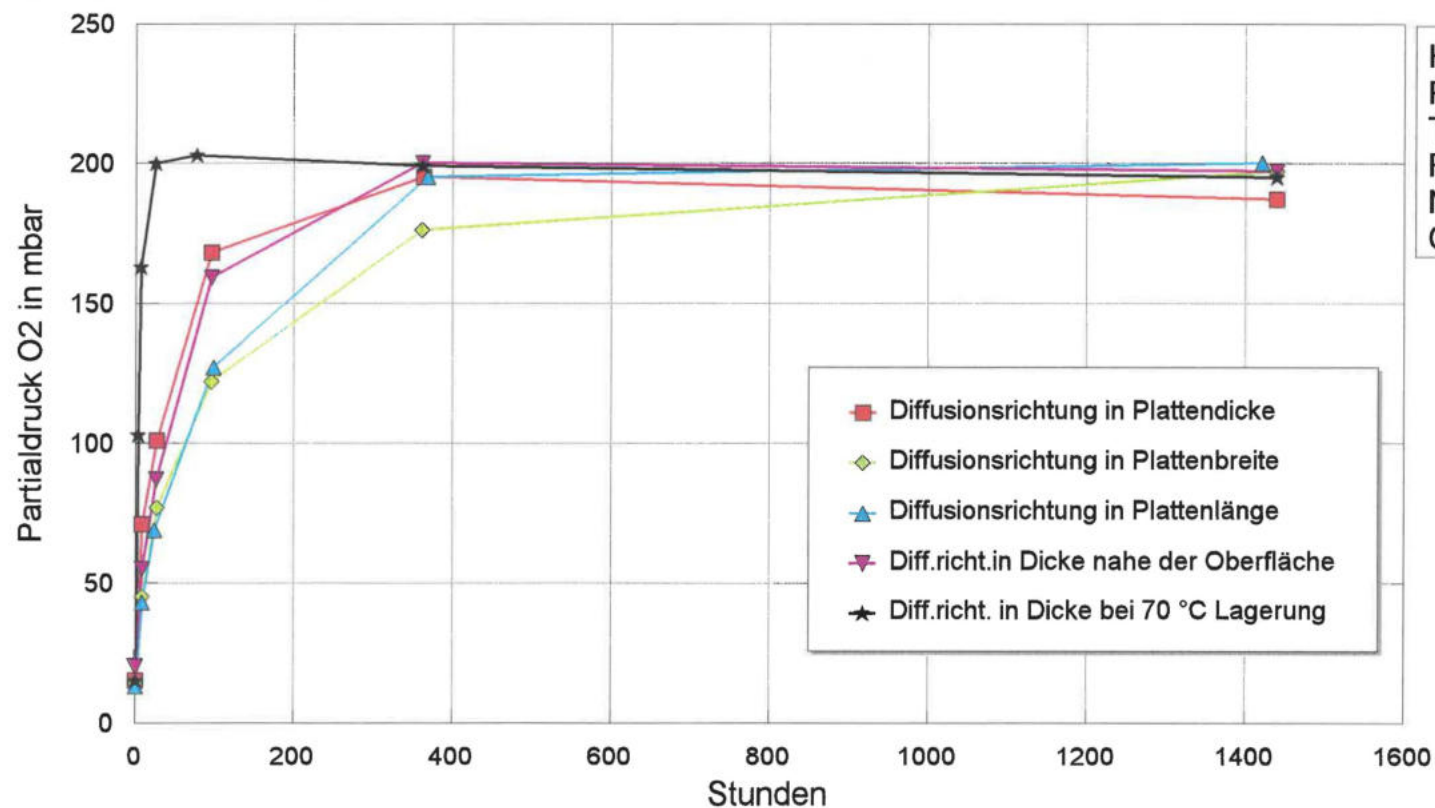
Zeitlicher Verlauf des mittleren Stickstoff-Partialdruckes in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht bei 23 °C Lagerung bei verschiedenen Diffusionsrichtungen



Hartschaum Nr. 2
 PUR-Bandschaum:
 Treibmittel: Pentan
 Rohdichte: 36 kg/m³
 Nenndicke: 120 mm
 Geschl.zell.: 95 %



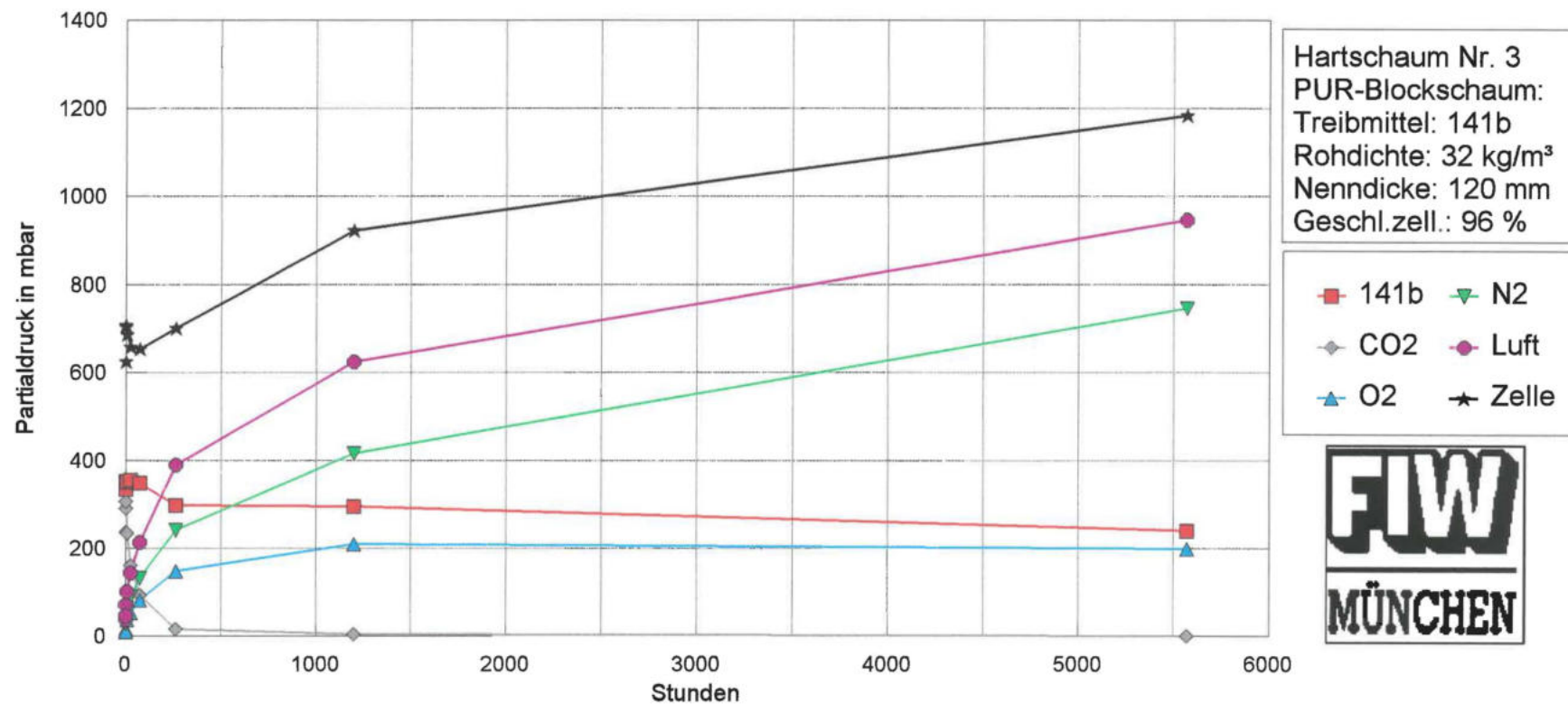
Zeitlicher Verlauf des mittleren Sauerstoff-Partialdruckes in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht bei 23 °C Lagerung bei verschiedenen Diffusionsrichtungen



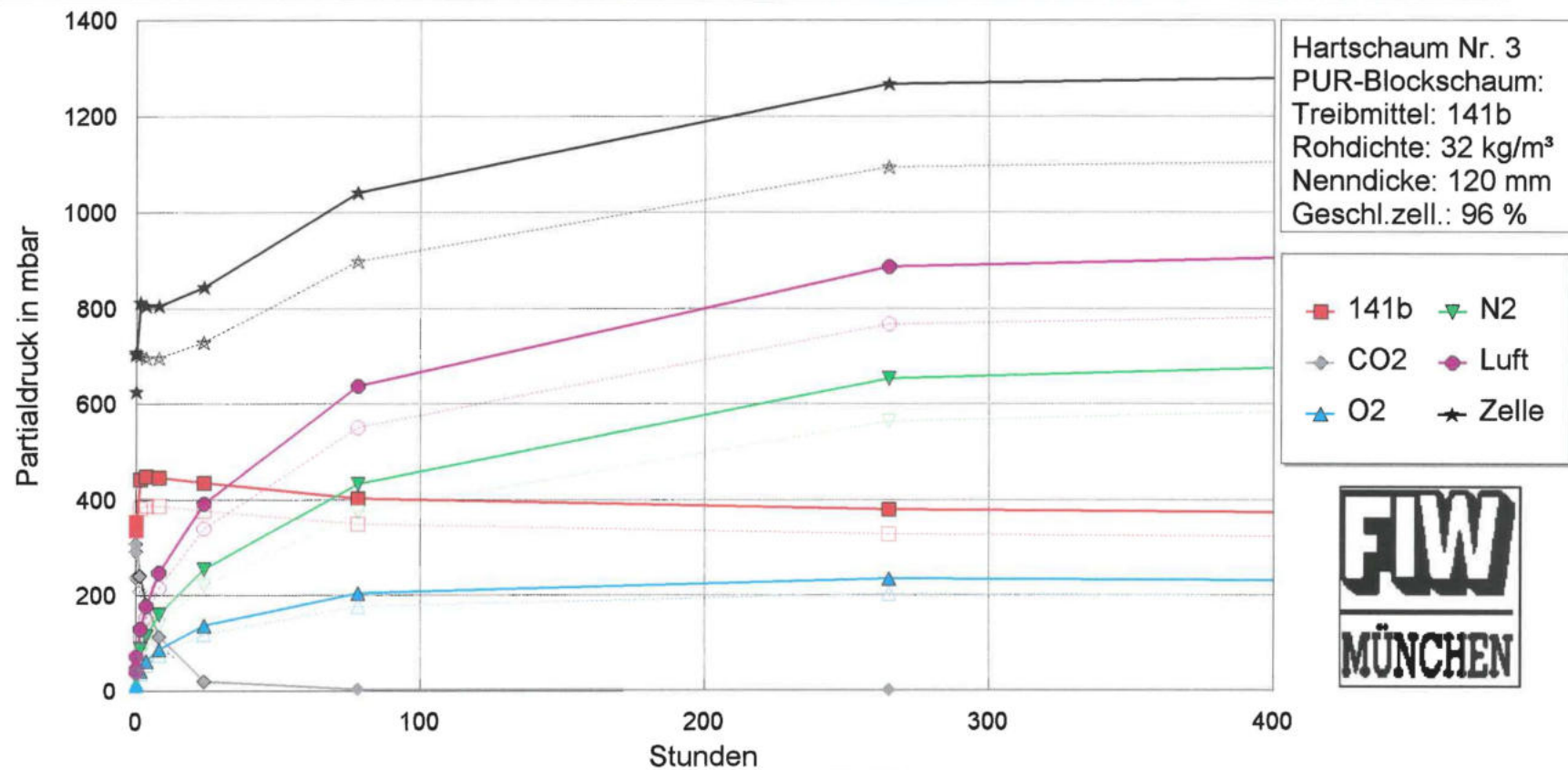
Hartschaum Nr. 2
 PUR-Bandschaum:
 Treibmittel: Pentan
 Rohdichte: 36 kg/m³
 Nenndicke: 120 mm
 Geschl.zell.: 95 %



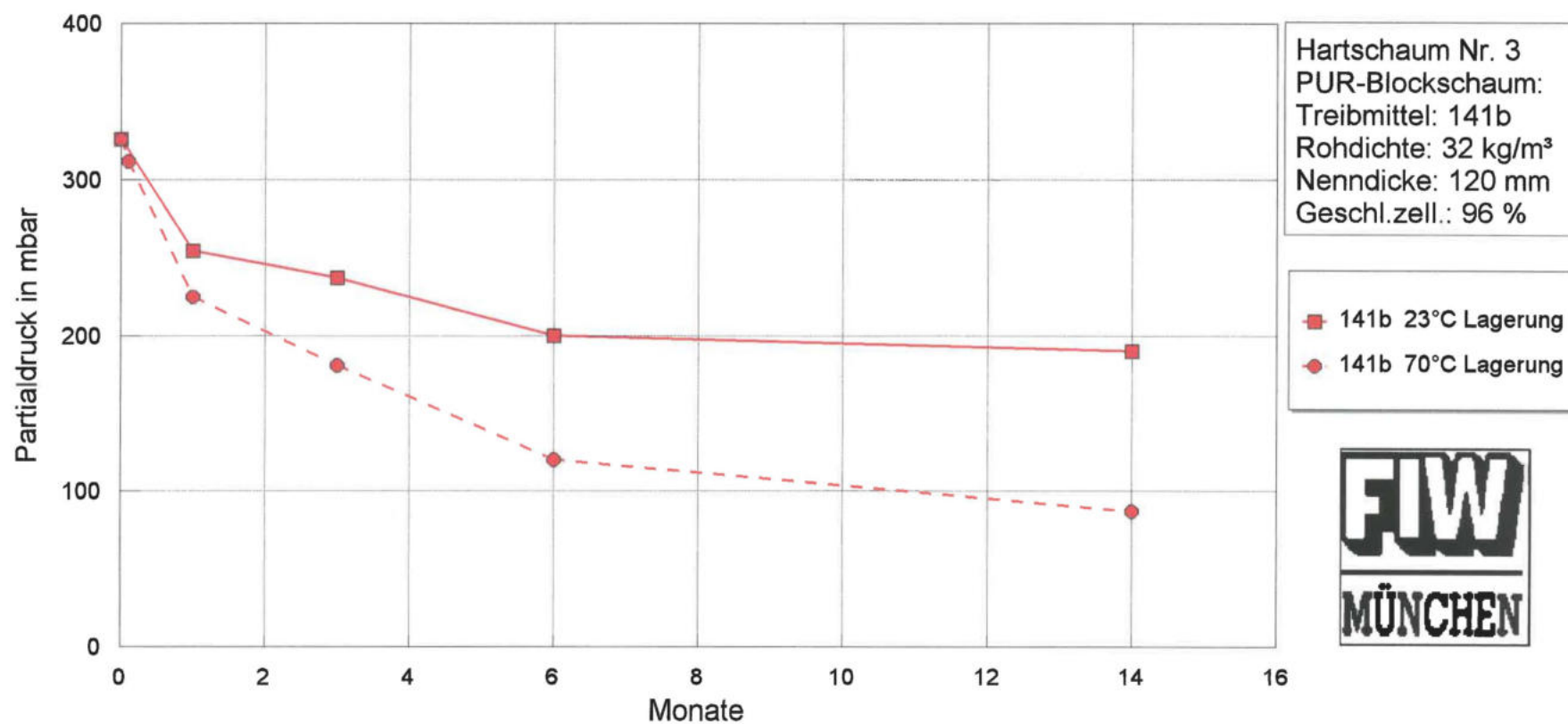
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung



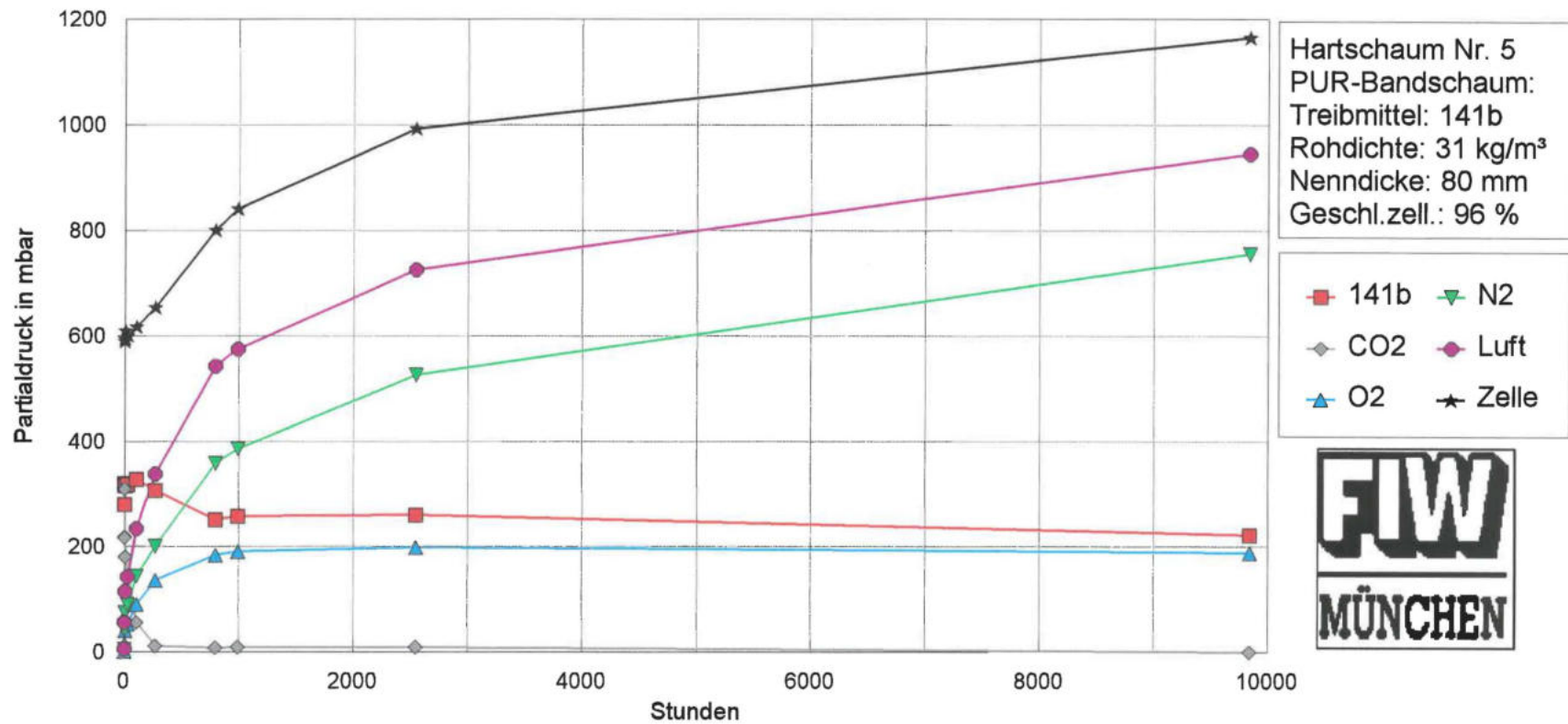
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 70 °C Lagerung



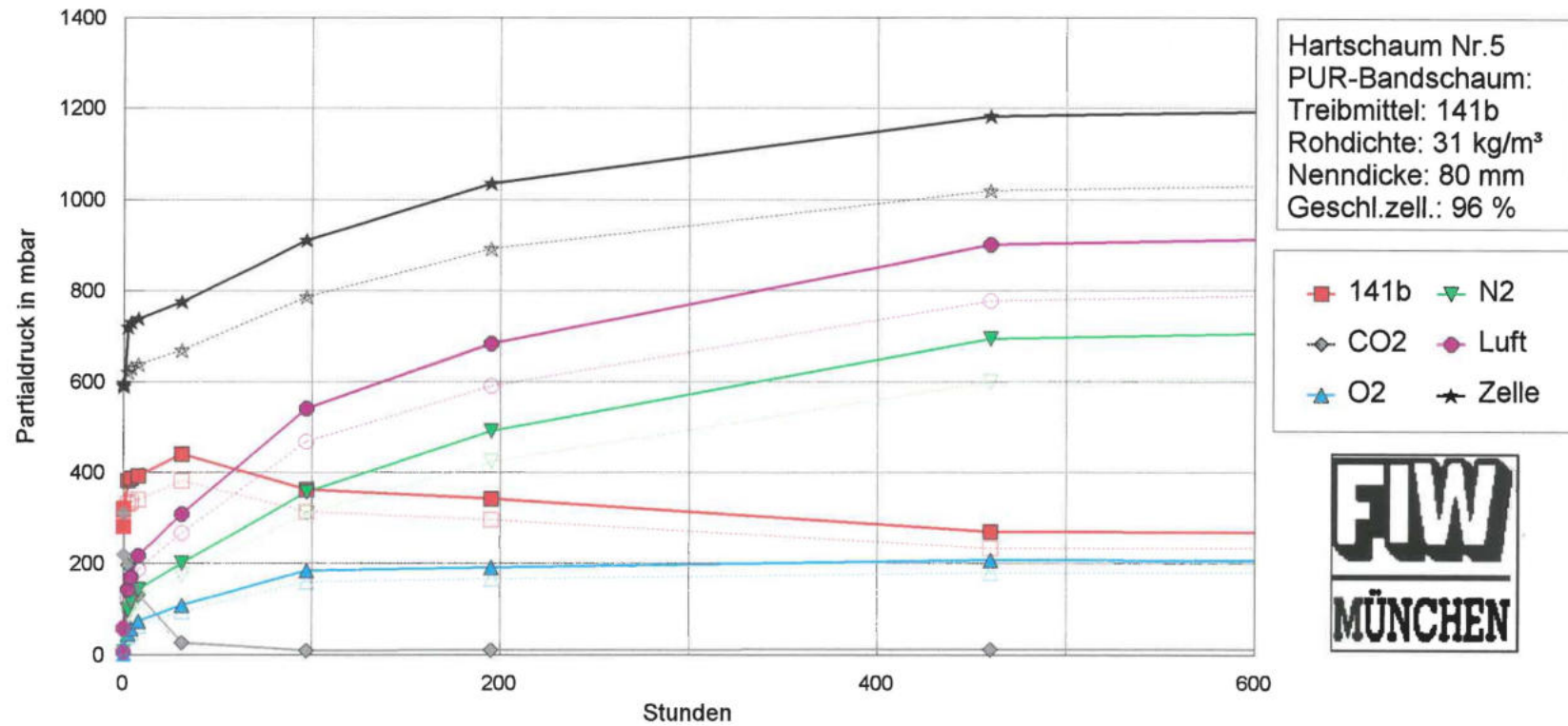
Mittlerer Partialdruck von HFCKW 141b in einer 10 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C und 70 °C Lagerung



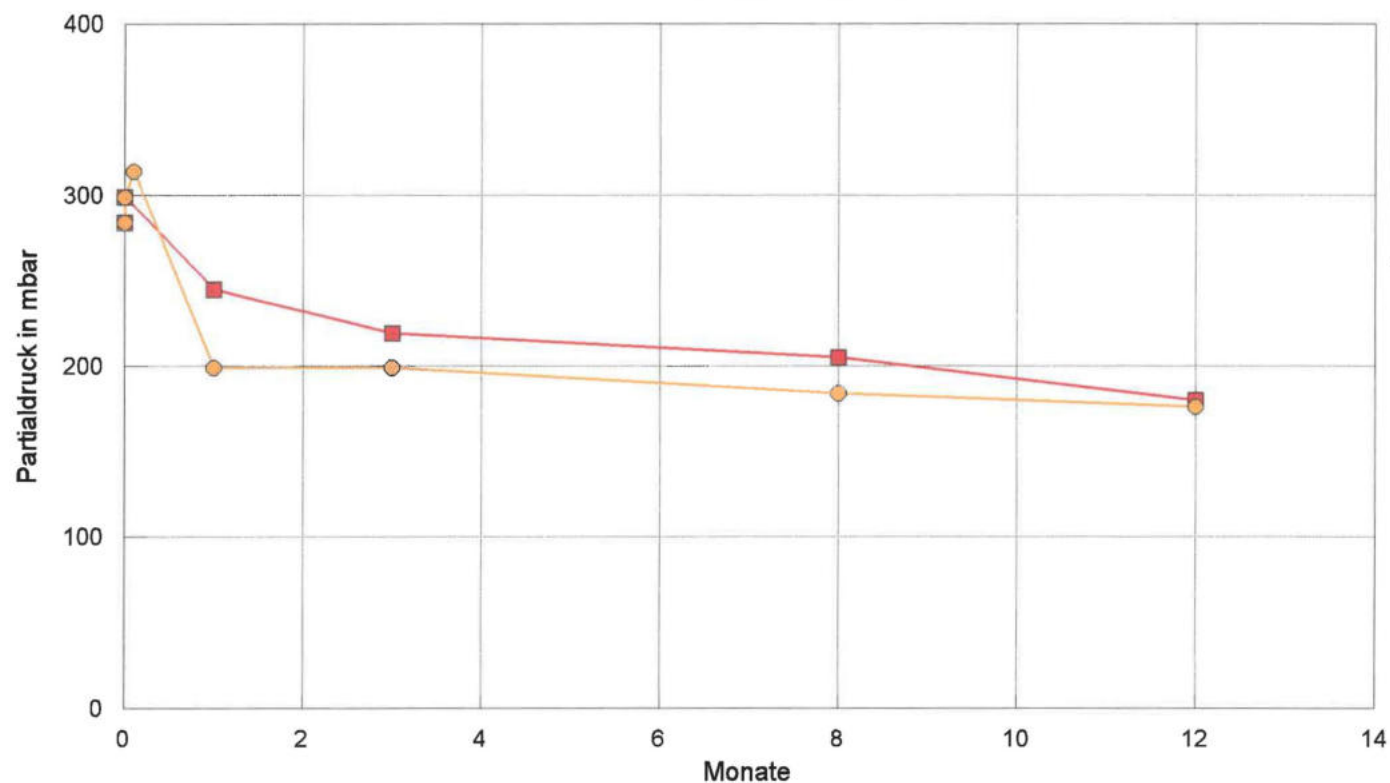
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung



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



Mittlerer Partialdruck von HFCKW 141b in einer 10 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C und 70 °C Lagerung

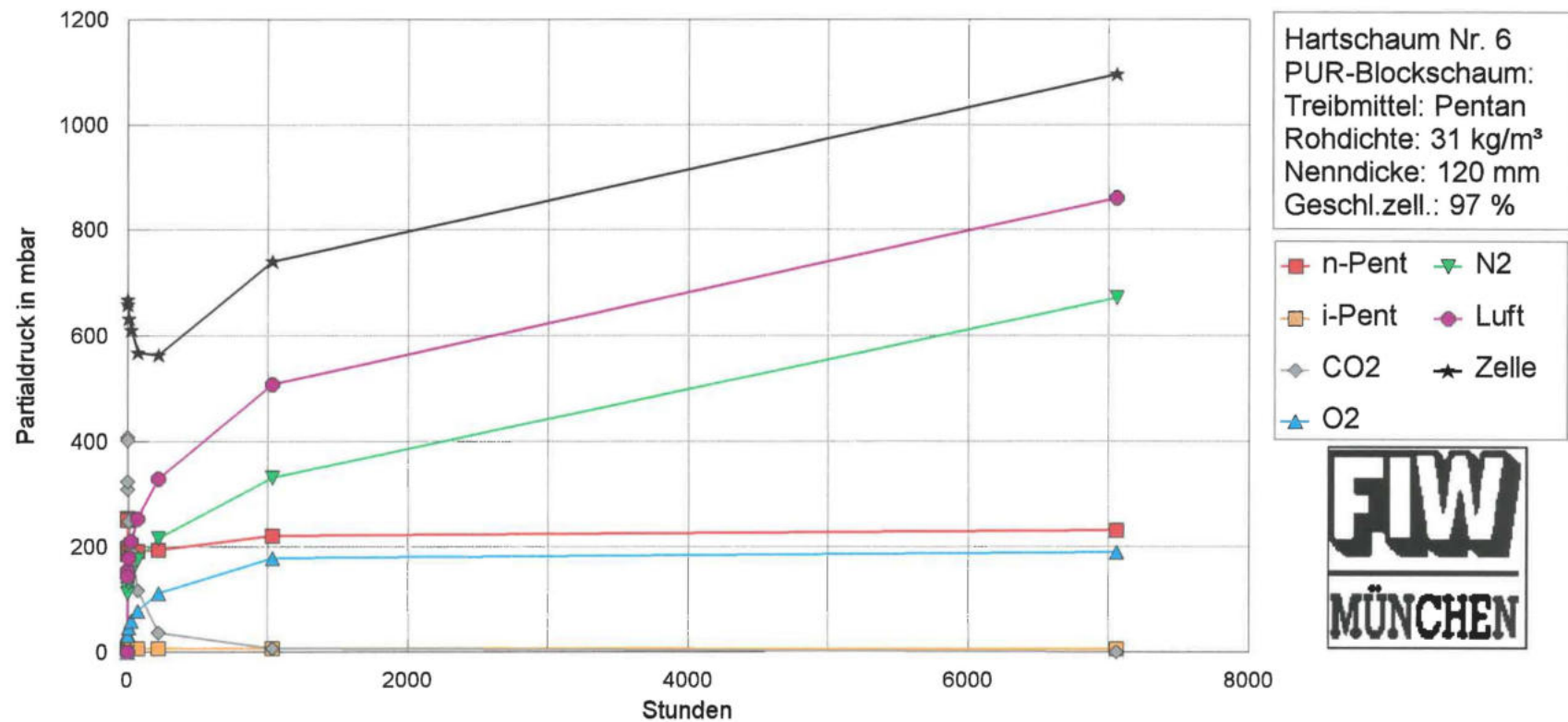


Hartschaum Nr.5
PUR-Bandschaum:
Treibmittel: 141b
Rohdichte: 31 kg/m³
Nerndicke: 80 mm
Geschl.zell.: 96 %

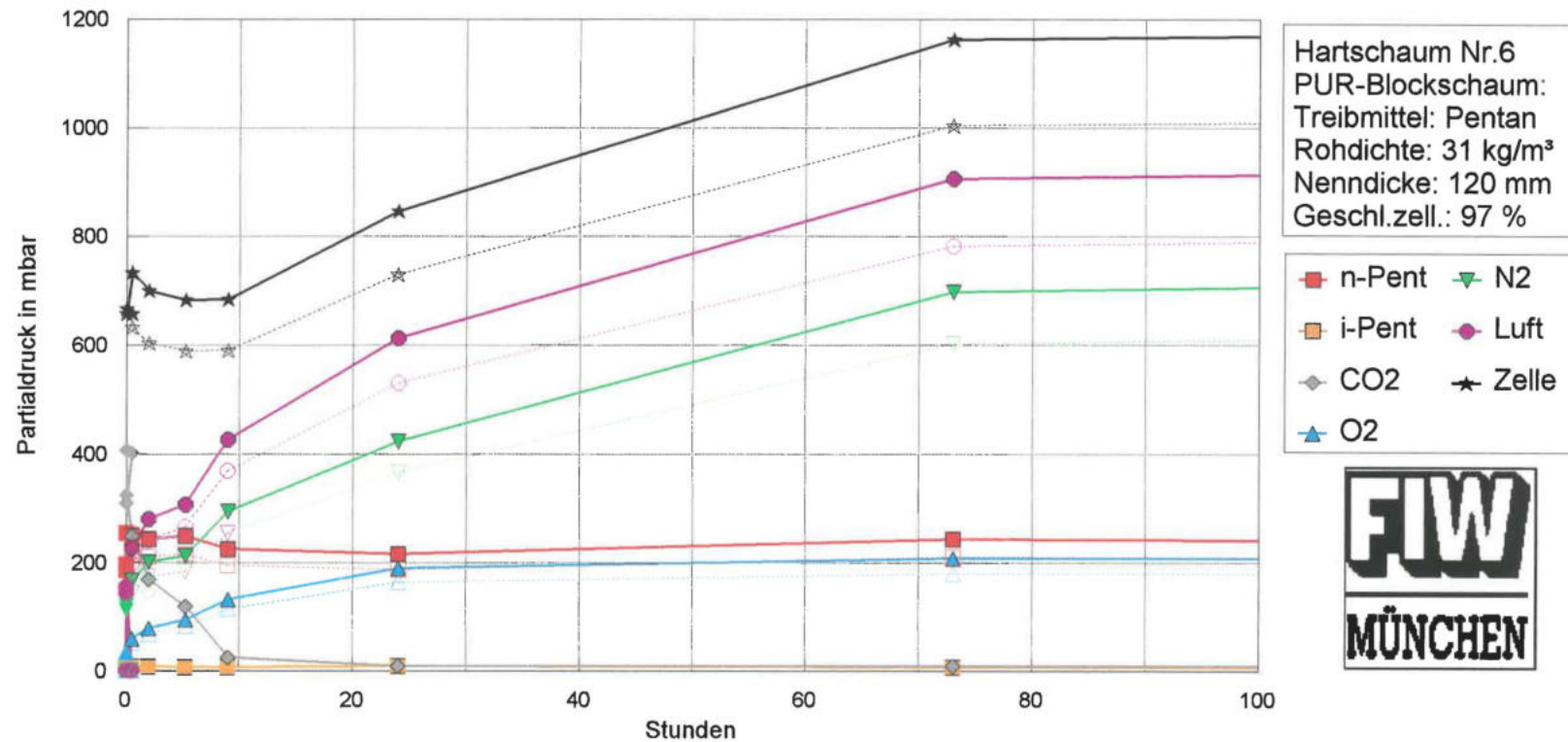
■ 23 °C
● 70 °C

FIW
MÜNCHEN

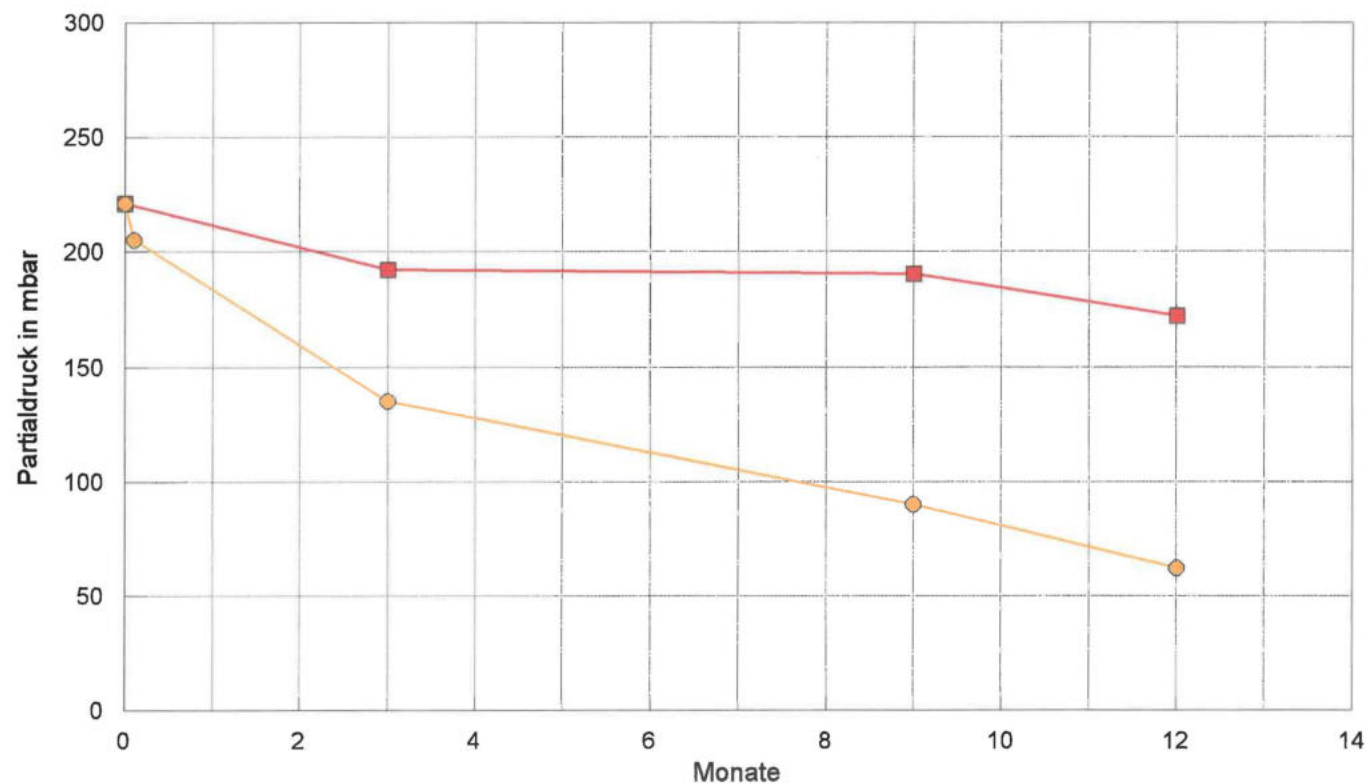
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung



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



Mittlerer Partialdruck von n-Pentan in einer 10 mm dicken PUR-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C und 70 °C Lagerung



Hartschaum Nr.6
PUR-Blockschaum:
Treibmittel: n-Pentan
Rohdichte: 31 kg/m³
Nenndicke: 120 mm
Geschl.zell.: 97 %

■ 23 °C
● 70 °C

FIW
MÜNCHEN

**Tabelle 3: Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} von Zellgasen in Polyurethan-Hartschaum,
gemessen an 20 mm dicken Kernschichten**

Bez. Nr.	Treib- mittel	effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in m^2/s												Zelldruck bei Start in mbar
		Stickstoff N_2		Sauerstoff O_2		CO_2		HFCKW 141b		i-Pentan		n-Pentan		
		23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	
2	Pentan	0,25*10 ⁻¹⁰	3*10 ⁻¹⁰	2*10 ⁻¹⁰	18*10 ⁻¹⁰	8*10 ⁻¹⁰	40*10 ⁻¹⁰			0,5*10 ⁻¹³	5*10 ⁻¹³	5*10 ⁻¹³	50*10 ⁻¹³	694
3	141b	0,05*10 ⁻¹⁰	0,8*10 ⁻¹⁰	0,5*10 ⁻¹⁰	5*10 ⁻¹⁰	1,3*10 ⁻¹⁰	10*10 ⁻¹⁰	1*10 ⁻¹³	4*10 ⁻¹³					704
5	141b	0,05*10 ⁻¹⁰	0,5*10 ⁻¹⁰	0,4*10 ⁻¹⁰	3*10 ⁻¹⁰	1,2*10 ⁻¹⁰	7*10 ⁻¹⁰	1*10 ⁻¹³	3*10 ⁻¹³					596
6	Pentan	0,03*10 ⁻¹⁰	0,8*10 ⁻¹⁰	0,25*10 ⁻¹⁰	4*10 ⁻¹⁰	1,1*10 ⁻¹⁰	10*10 ⁻¹⁰			0,5*10 ⁻¹³	3*10 ⁻¹³			668

Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in Polyurethan-Hartschaum: Verhältnis zwischen 23 °C und 70 °C

Bez. Nr.	Treib- mittel	effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in m^2/s												Zelldruck bei Start in mbar
		Stickstoff N_2		Sauerstoff O_2		CO_2		HFCKW 141b		i-Pentan		n-Pentan		
		23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	
2	Pentan	1	12	1	9	1	5			1	10	1	10	694
3	141b	1	16	1	10	1	8	1	4					704
5	141b	1	10	1	8	1	6	1	3					596
6	Pentan	1	27	1	16	1	9			1	6			668

Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in Polyurethan-Hartschaum: Im Verhältnis zu Stickstoff

Bez. Nr.	Treib- mittel	effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in m^2/s												Zelldruck bei Start in mbar
		Stickstoff N_2		Sauerstoff O_2		CO_2		HFCKW 141b		i-Pentan		n-Pentan		
		23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	
2	Pentan	1	1	8	6	32	13			1/500	1/600	1/50	1/60	694
3	141b	1	1	10	6	26	13	1/50	1/200					704
5	141b	1	1	8	6	24	14	1/50	1/170					596
6	Pentan	1	1	8	5	37	13			1/60	1/270			668

Tabelle 4: Effektive Diffusionskoeffizienten in PUR-Hartschaum in drei Diffusionsrichtungen, ermittelt am Produkt Nr. 2

Diffusions- richtung in der Dämmplatte	Lage des Probekörpers in der Dämmplatte	Diffusions- temperatur	eff. Diffusionskoeffizienten in m ² /s		
			CO ₂	O ₂	N ₂
Dicke	Mitte der Dämmschicht	23 °C	8*10 ⁻¹⁰	2,0*10 ⁻¹⁰	0,25*10 ⁻¹⁰
Dicke	Mitte der Dämmschicht	70 °C	40*10 ⁻¹⁰	18*10 ⁻¹⁰	3,0*10 ⁻¹⁰
Dicke	nahe der Oberfläche	23 °C	4*10 ⁻¹⁰	1,5*10 ⁻¹⁰	0,15*10 ⁻¹⁰
Breite	Mitte der Dämmplatte	23 °C	3*10 ⁻¹⁰	0,8*10 ⁻¹⁰	0,1*10 ⁻¹⁰
Länge	Mitte der Dämmplatte	23 °C	3*10 ⁻¹⁰	0,8*10 ⁻¹⁰	0,1*10 ⁻¹⁰

Effektive Diffusionskoeffizienten in PUR-Hartschaum in 3 Diffusionsrichtungen, ermittelt am Produkt Nr. 2: Verhältnis zur Dickenrichtung bei 23 °C

Diffusions- richtung in der Dämmplatte	Lage des Probekörpers in der Dämmplatte	Diffusions- temperatur	eff. Diffusionskoeffizienten in m ² /s		
			CO ₂	O ₂	N ₂
Dicke	Mitte der Dämmschicht	23 °C	1	1	1
Dicke	Mitte der Dämmschicht	70 °C	5	9	12
Dicke	nahe der Oberfläche	23 °C	1/2	1/1,3	1/1,7
Breite	Mitte der Dämmplatte	23 °C	1/2,7	1/2,5	1/2,5
Länge	Mitte der Dämmplatte	23 °C	1/2,7	1/2,5	1/2,5

3.3.2.2 Schmelzen von XPS-Probekörpern

Zur Bestimmung der Zellgaspartialdrücke wurde zunächst versucht, das in Absatz 3.3.2.1 beschriebene Verfahren auch für XPS-Hartschaum anzuwenden. Dies war wegen der hohen Zähigkeit des thermoplastischen Schaumkunststoffes nicht möglich.

Deshalb wurde für den PS-Extruderschaum ein Verfahren entwickelt, mit dem die Zellgase durch Schmelzen der geschlossenzelligen Hartschaumstruktur freigesetzt werden. Dazu wurde die in Bild 19 dargestellte, gasdichte Prüfeinrichtung mit einem temperaturbeständigen Probenbehälter und Anschlüssen zur Druckmessung, zur Gasprobenentnahme und zum Evakuieren konstruiert.

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 handelsüblichen XPS-Wärmedämmplatten Probekörper von exakt 20 mm Dicke und ca. 115 mm x 100 mm Kantenlänge gesägt und bei 23 °C und 70 °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 (Bild 20) und 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 Hartschaumes mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet: Bild 21. 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.

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: Bild 22.

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.



Bild20: Aus den gelagerten 20mm XPS-Schaumschichten werden drei Quader von 20mm x 20mm x 75mm geschnitten und vor dem Einbau vermessen



Bild 21: Schmelzen der XPS-Probekörper bei 180 - 200°C im Ölbad



Bild 22: Untersuchung der 50 μ l Gasprobe aus dem Probenbehälter nach dem Schmelzvorgang im Gaschromatographen

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

Etwa 6 bis 8 Messungen zeigen den zeitlichen Verlauf der mittleren Partialdrücke für einen XPS-Hartschaum bei einer Lagertemperatur, aus dem analog zu Absatz 3.3.2 die effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} für die beteiligten Zellgase ermittelt wurden.

Die zeitlichen Partialdruckverläufe für die untersuchten XPS-Hartschäume Nr. 7, 8, und 9 mit verschiedenen Treibmitteln sind in den Abb. 26 bis 28 für die Alterungstemperaturen 23 °C und 70 °C dargestellt.

In Tabelle 5 sind die daraus resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} der beteiligten Zellgase dargelegt.

3.3.3 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 80 - 160 mm bestimmt. Die Meßfläche betrug stets 500 mm x 500 mm, sowohl bei der Verwendung des Heizplattengerätes nach DIN 52612, wie auch des Wärmestrom-Meßplattengerätes nach DIN 52616.

Die Bezugstemperatur ist 10 °C Mitteltemperatur, die auch immer für die Festsetzung des Rechenwerts der Wärmeleitfähigkeit für das Bauwesen nach DIN 4108 gilt.

In Tabelle 1 sind die Anfangswerte der Wärmeleitfähigkeit für die 5 verschiedenen PUR-Produkte und die 4 XPS-Produkte zusammen mit den jeweiligen Treibmitteln und weiteren Eigenschaftswerten aufgelistet.

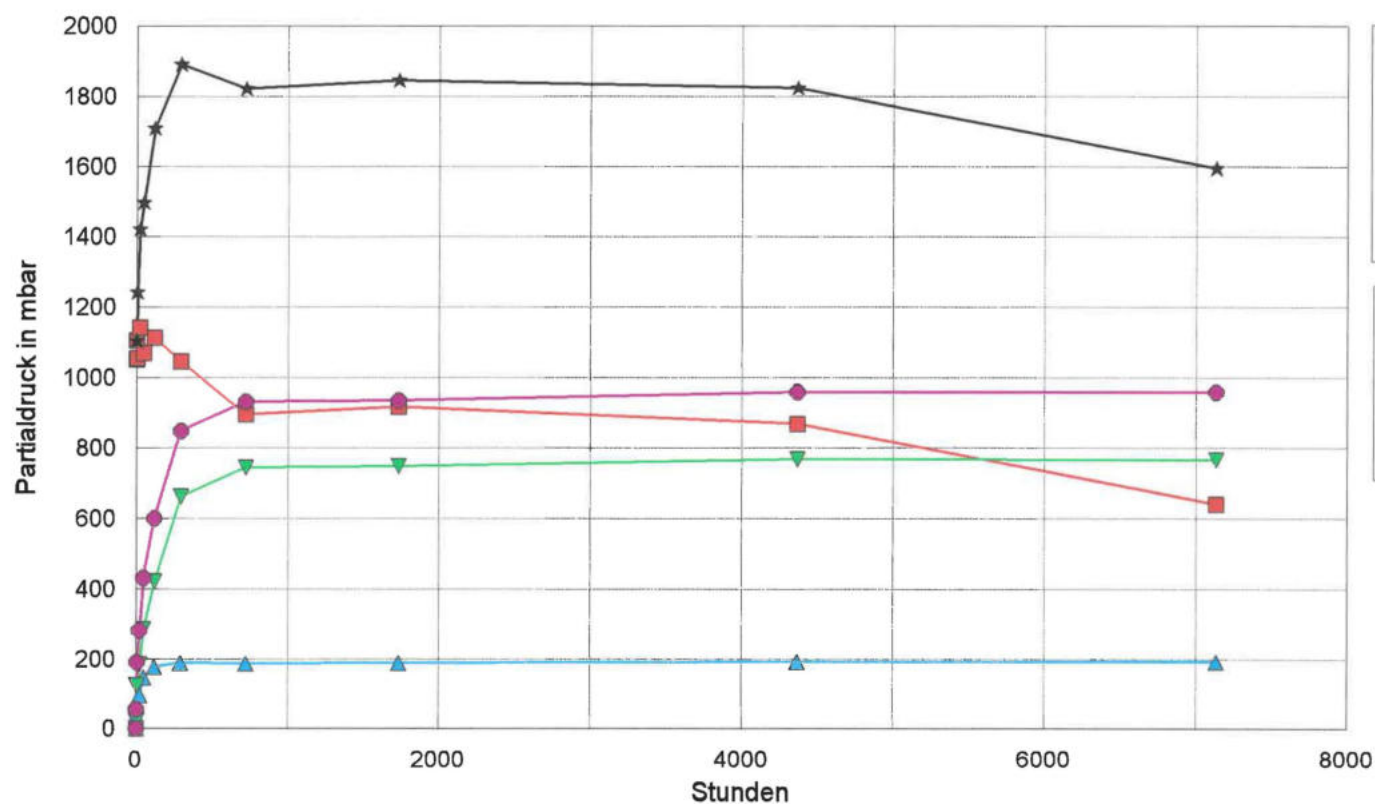
Ein wesentliches Forschungsziel war ja die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Platten bei 23 °C-Lagerung und der zeitraffenden 70 °C-Lagerung über mindestens ein Jahr zu ermitteln.

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

3.3.3.1 Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum

Die im Forschungsvorhaben untersuchten Proben aus PUR-Hartschaum Nr. 1, 2 und 6 waren mit dem Treibmittel Pentan hergestellt worden und die Proben Nr. 3 (Blockschaum) und Nr. 5 (Bandschaum) waren mit dem Treibmittel HFCKW 141b geschäumt worden.

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

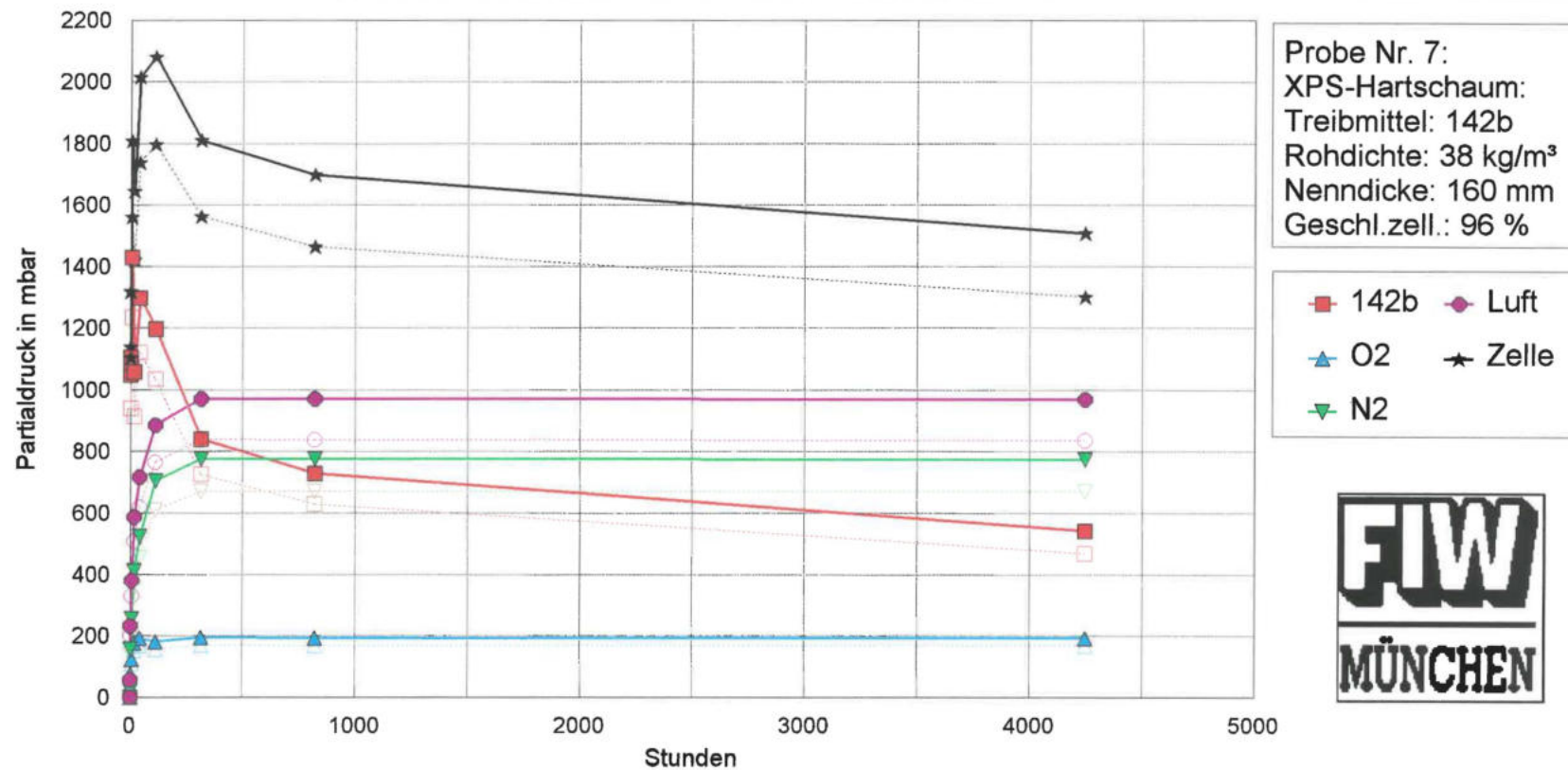


Probe Nr. 7:
XPS-Hartschaum:
Treibmittel: 142b
Rohdichte: 38 kg/m³
Nennstärke: 160 mm
Geschl.zell.: 96 %

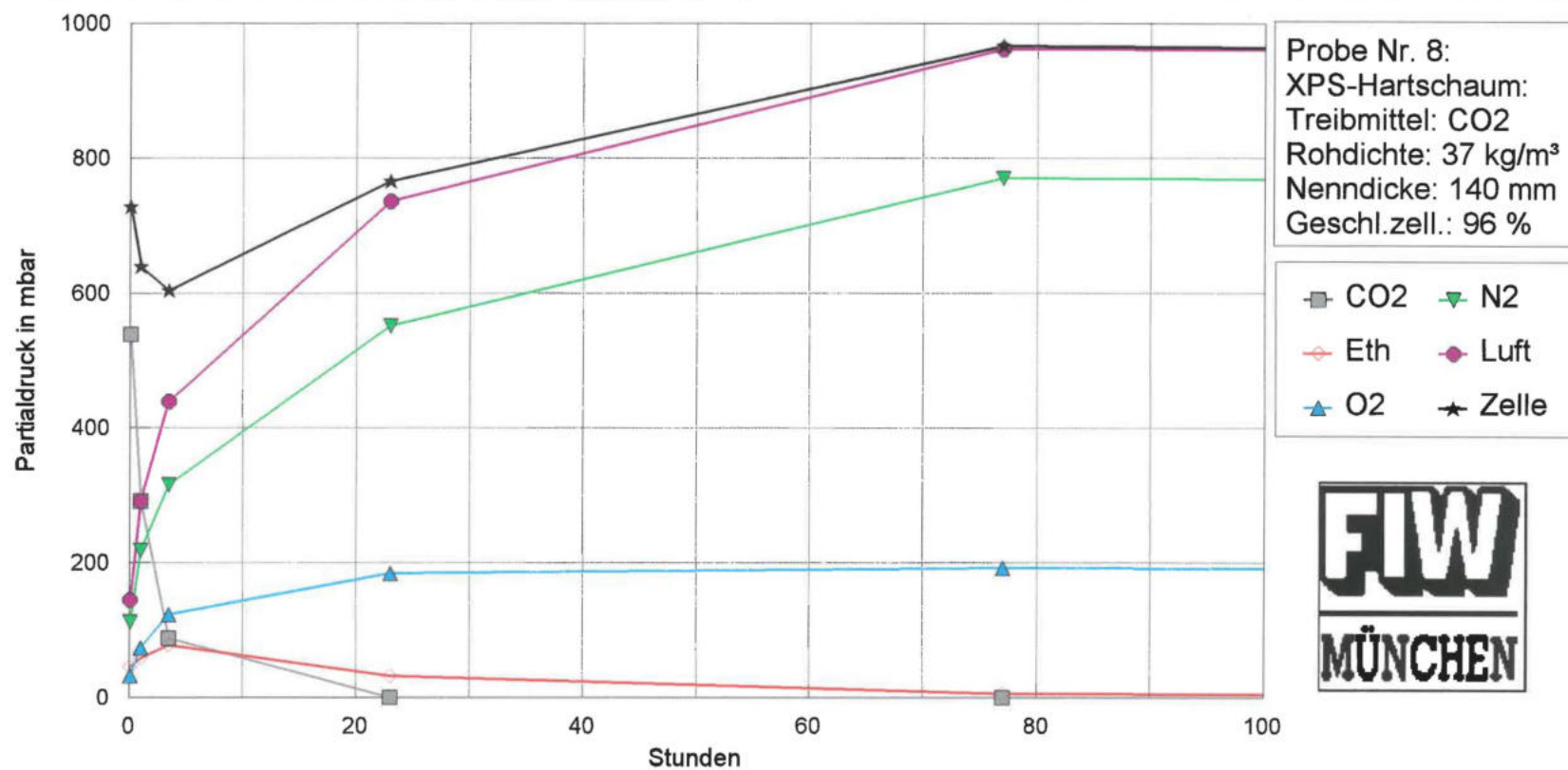
■ 142b ● Luft
▲ O2 ★ Zelle
▼ N2

FIW
MÜNCHEN

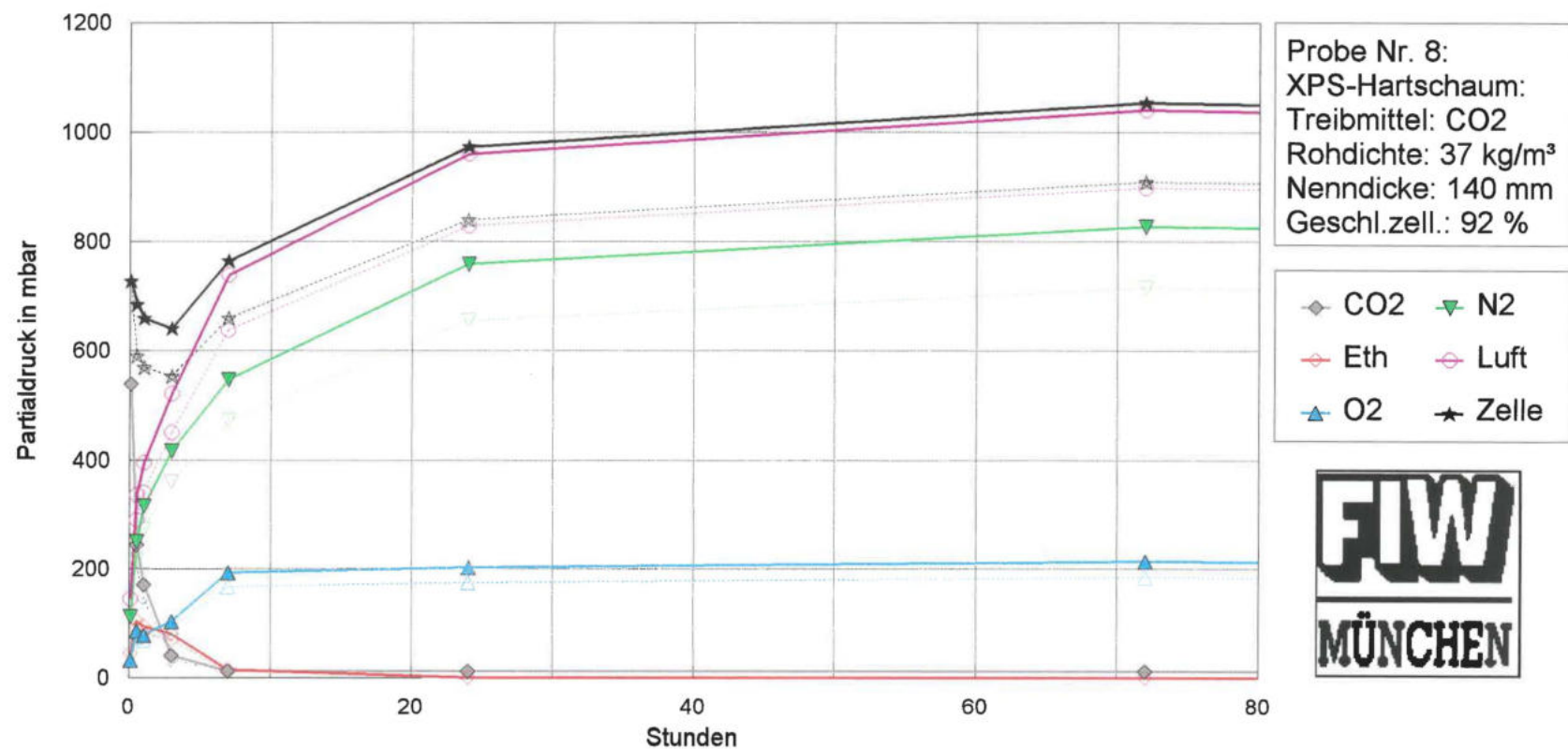
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken XPS-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 70 °C Lagerung



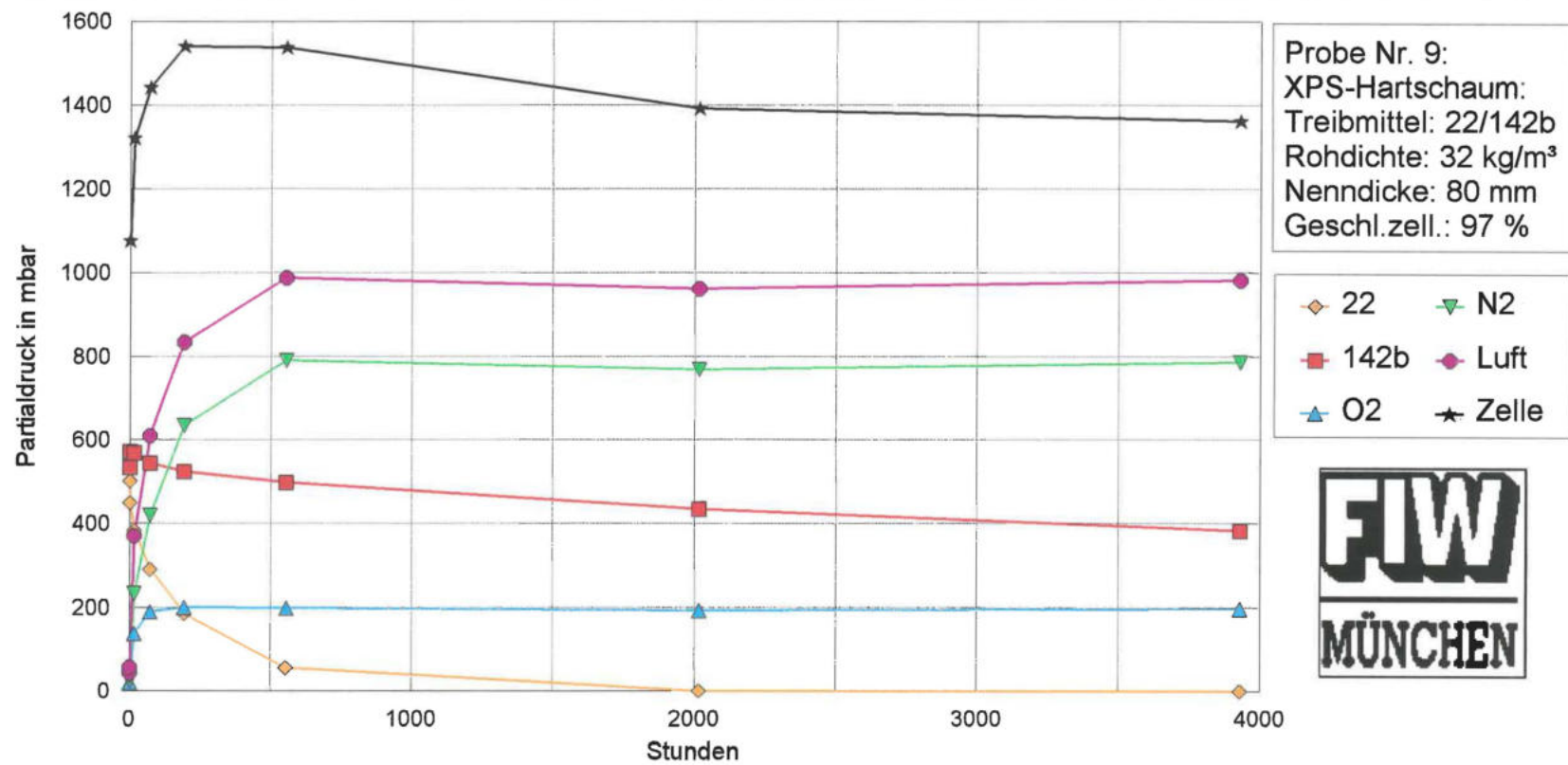
Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken XPS-Kernschicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung



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



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



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

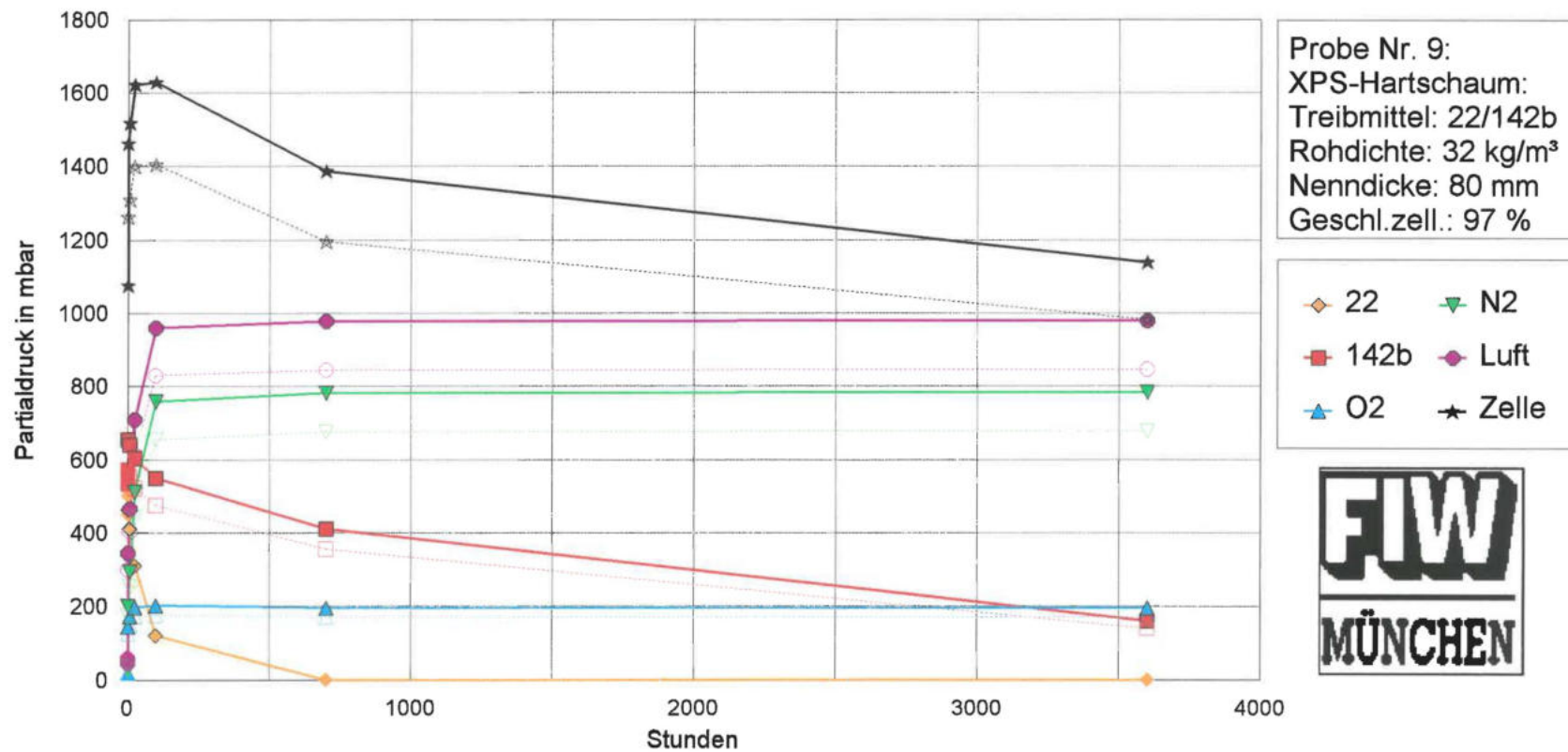


Tabelle 5: Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in extrudiertem Polystyrol-Hartschaum, gemessen an 20 mm dicken Kernschichten

Bez. Nr.	Treib- mittel	effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in m^2/s										Zelldruck bei Start in mbar
		Stickstoff N_2		Sauerstoff O_2		CO_2		HFCKW 142b		HFA 22		
		23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	
7	142b	$0,06 \cdot 10^{-9}$	$0,25 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$			$0,3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$			1106
8	CO_2	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$12 \cdot 10^{-9}$					728
9	22/142b	$0,09 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$			$0,7 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$50 \cdot 10^{-12}$	$150 \cdot 10^{-12}$	1077

Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in extrudiertem Polystyrol-Hartschaum: Verhältnis zwischen 23 °C und 70 °C

Bez. Nr.	Treibmittel	effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in m^2/s										
		Stickstoff N_2		Sauerstoff O_2		CO_2		HFCKW 142b		HFA 22		
		23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	
7	142b	1	4	1	4			1	4	1	4	
8	CO_2	1	3	1	3	1	2,5	1	3	1	3	
9	22/142b	1	4,5	1	6			1	6	1	4,5	

Effektive Diffusionskoeffizienten von Zellgasen in extrudiertem Polystyrol-Hartschaum: Im Verhältnis zu Stickstoff

Bez. Nr.	Treib- mittel	effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in m^2/s										
		Stickstoff N_2		Sauerstoff O_2		CO_2		HFCKW 142b		HFA 22		
		23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	
7	142b	1	1	5	5			1/200	1/170			
8	CO2	1	1	4	4	10	8					
9	22/142b	1	1	7	9			1/130	1/100	1/2	1/3	

Nach der Schaumherstellung ist neben dem Gasanteil des Treibmittels beim PUR-Hartschaum ein sehr hoher Anteil von CO_2 zwischen 30 bis maximal 60 Vol.-% vorhanden mit einer Wärmeleitfähigkeit von etwa $0,016 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

Nachdem die Hartschaumplatten keine gasdiffusionsdichten Deckschichten wie z. B. mindestens $50 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie haben, diffundiert der CO_2 -Anteil schnell aus bei gleichzeitig langsamerem Eindiffundieren von Sauerstoff und Stickstoff.

In den Abb. 29 bis 33 sind die zeitlichen Verläufe der Wärmeleitfähigkeitswerte über mindestens 52 Wochen für 23°C - und 70°C -Lagerung dargestellt; aus dem Kurvenverlauf ist erkennbar, daß nach 25 Wochen 70°C -Lagerung noch kein Endwert bei den großen Plattendicken erreicht ist und die Wärmeleitfähigkeit weiter ansteigt. Ferner ist der Unterschied des Kurvenverlaufs teilweise gering und nach einem Jahr im Mittel nur bei $0,002 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

Bei der mit HFCKW 141b getriebenen Probe Nr. 5 liegen die Wärmeleitfähigkeitswerte deutlich niedriger, was auf die kunststoffbeschichteten Glasvlies-Deckschichten zurückzuführen ist. Tabelle 2 mit den gemessenen μ -Werten der Schichten verdeutlicht dieses Verhalten.

In Tabelle 6 sind zugehörig zu den Meßwerten der Wärmeleitfähigkeit die vereinzelt gemessenen Werte der Zellgaszusammensetzung angegeben. Deutlich wird dabei das schnellere Ausdiffundieren von CO_2 bei der 70°C -Lagerung gegenüber 23°C , wobei nach einem Jahr praktisch das CO_2 aus dem PUR-Hartschaum ausdiffundiert ist.

3.3.3.2 Wärmeleitfähigkeit von PS-Extruderschaum

Die untersuchten Proben aus XPS-Hartschaum Nr. 4 und 8 waren mit dem Treibmittel CO_2 geschäumt worden, wobei wegen des Probenalters der 160 mm dicken Probe Nr. 4 bereits CO_2 völlig ausdiffundiert war und das Zellgas nur aus Luft bestand.

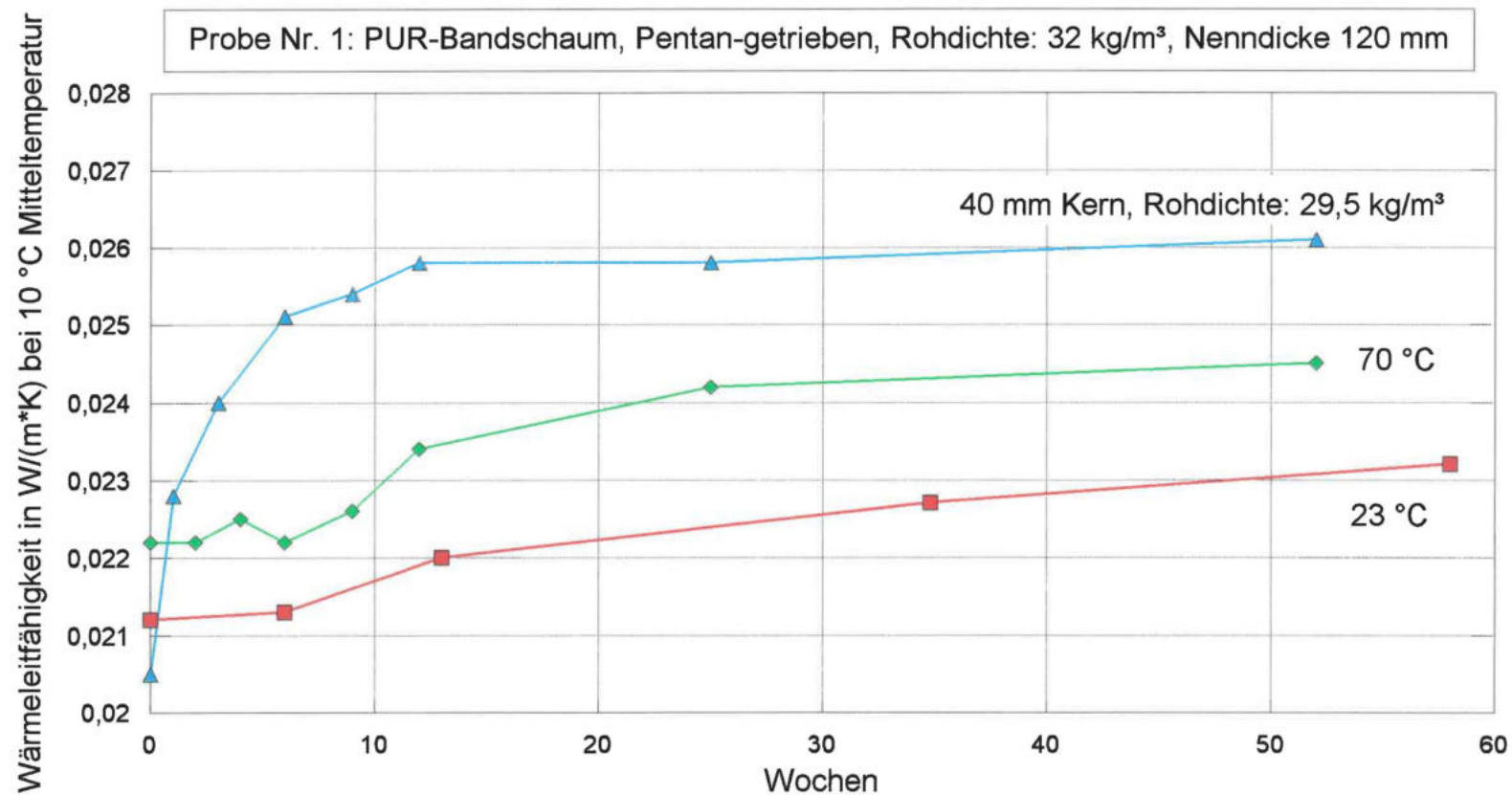
Der Meßwert der Wärmeleitfähigkeit von $0,0361 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ stellt damit praktisch bereits den Endwert dar. Aus diesem Grunde wurde nur die zeitliche Änderung der Probe Nr. 8 in 140 mm Dicke untersucht, bei deren Schaumherstellung neben dem Treibmittel CO_2 auch ein Zellgasanteil von Ethanol gemessen wurde: Abb. 35.

Die weiteren XPS-Hartschaum-Proben unterschiedlicher Hersteller Nr. 7 waren mit dem Treibmittel HFCKW 142b und die Nr. 9 mit dem Treibmittelgemisch HFCKW 142b/22 geschäumt worden, wobei die Probe Nr. 9 direkt von der Extruderanlage „frisch“ entnommen werden konnte und die Prüfungen im FIW bereits 2 Tage später begonnen werden konnten: Abb. 34 und 36.

Die 70°C -Lagerung bringt gegenüber der Lagerung bei 23°C praktisch keine wesentlichen Unterschiede im Verlauf der zeitlichen Änderung der Wärmeleitfähigkeit; allerdings sind bei beiden Produkten wesentliche Dimensionsänderungen, wie in den Abbildungen 4 und 6 zu sehen ist.

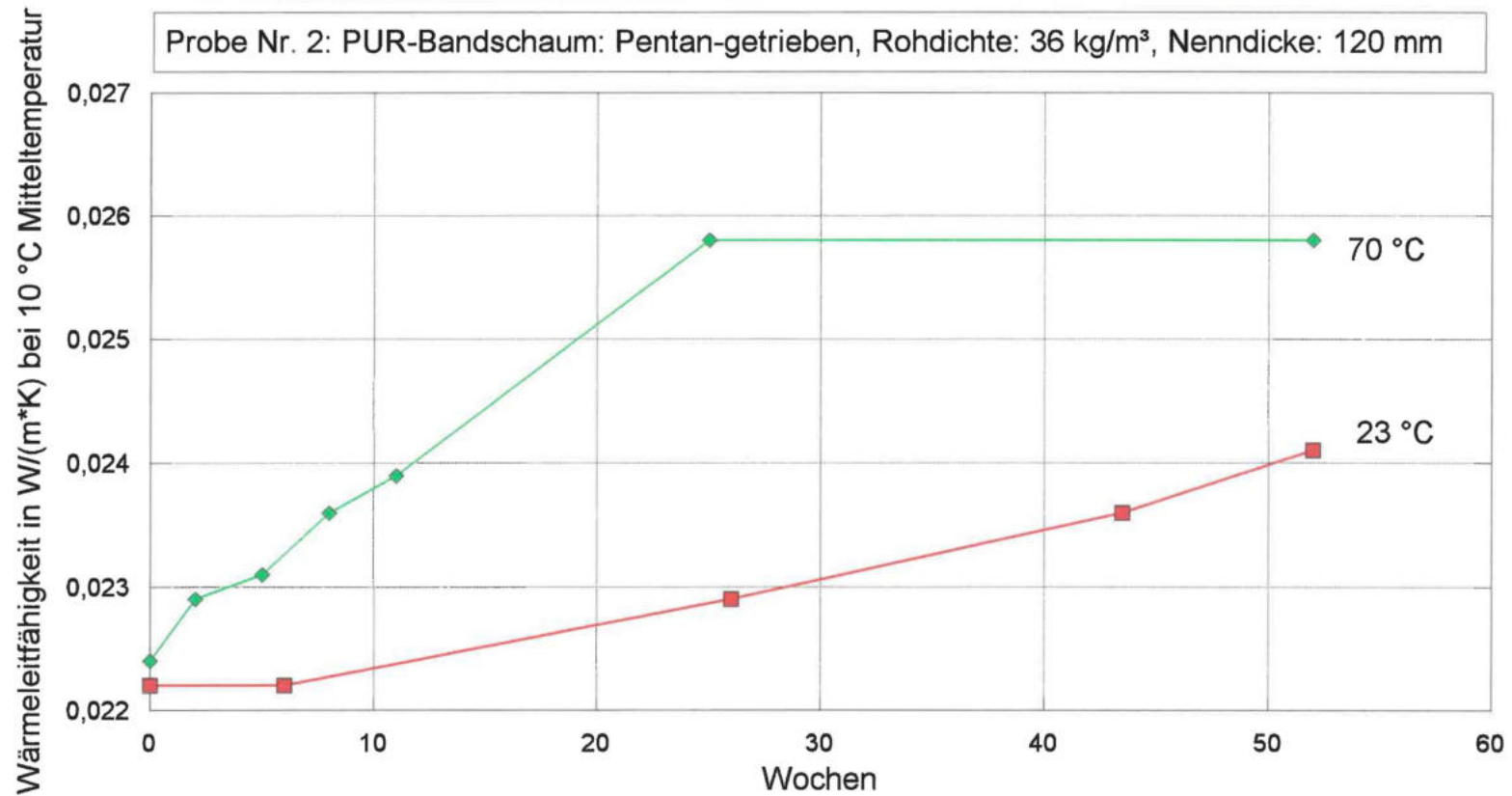
Änderung der Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 1: PUR-Bandschaum, Pentan-getrieben, Rohdichte: 32 kg/m³, Nenndicke 120 mm



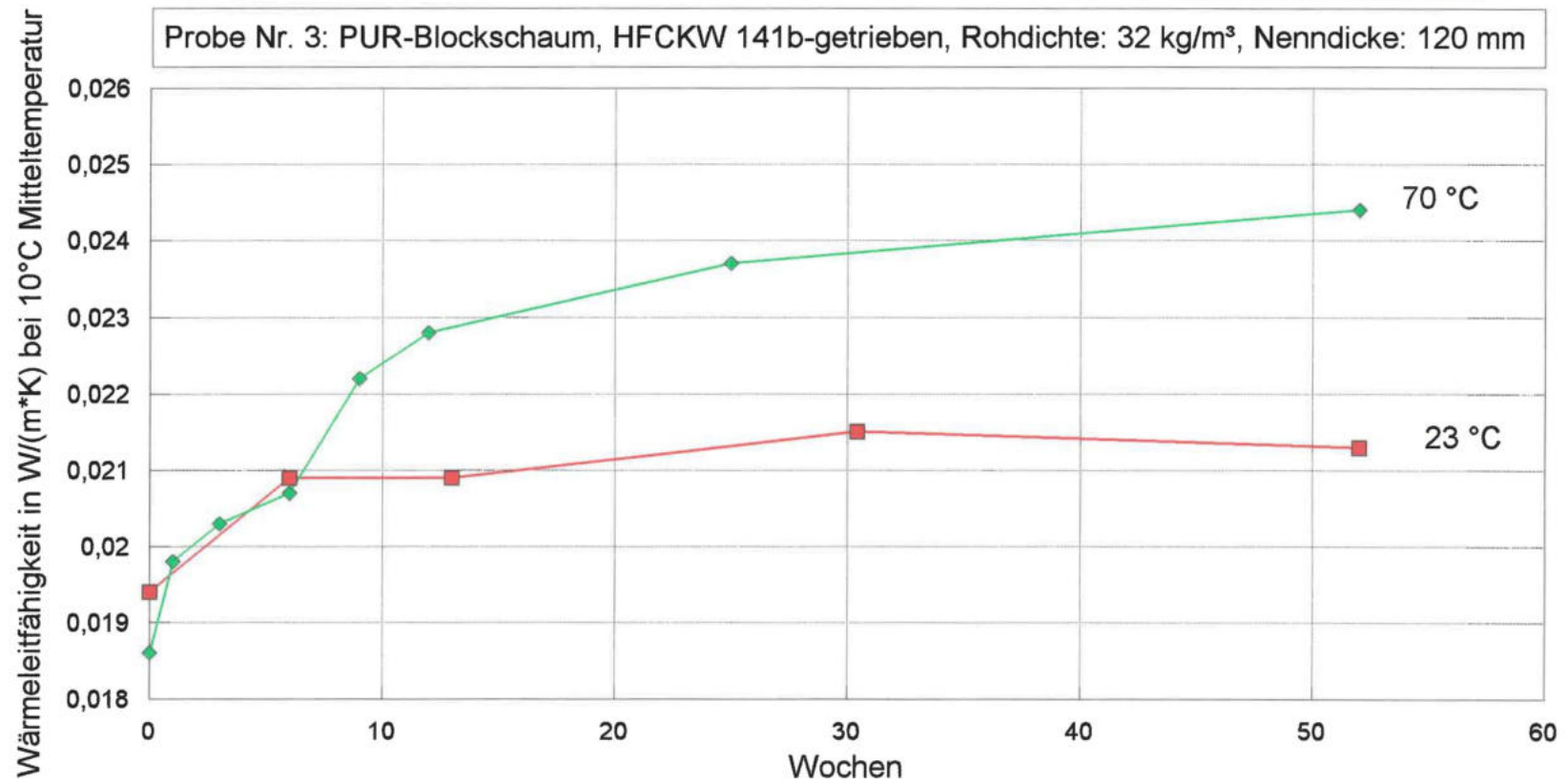
Änderung der Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 2: PUR-Bandschaum: Pentan-getrieben, Rohdichte: 36 kg/m³, Nenndicke: 120 mm



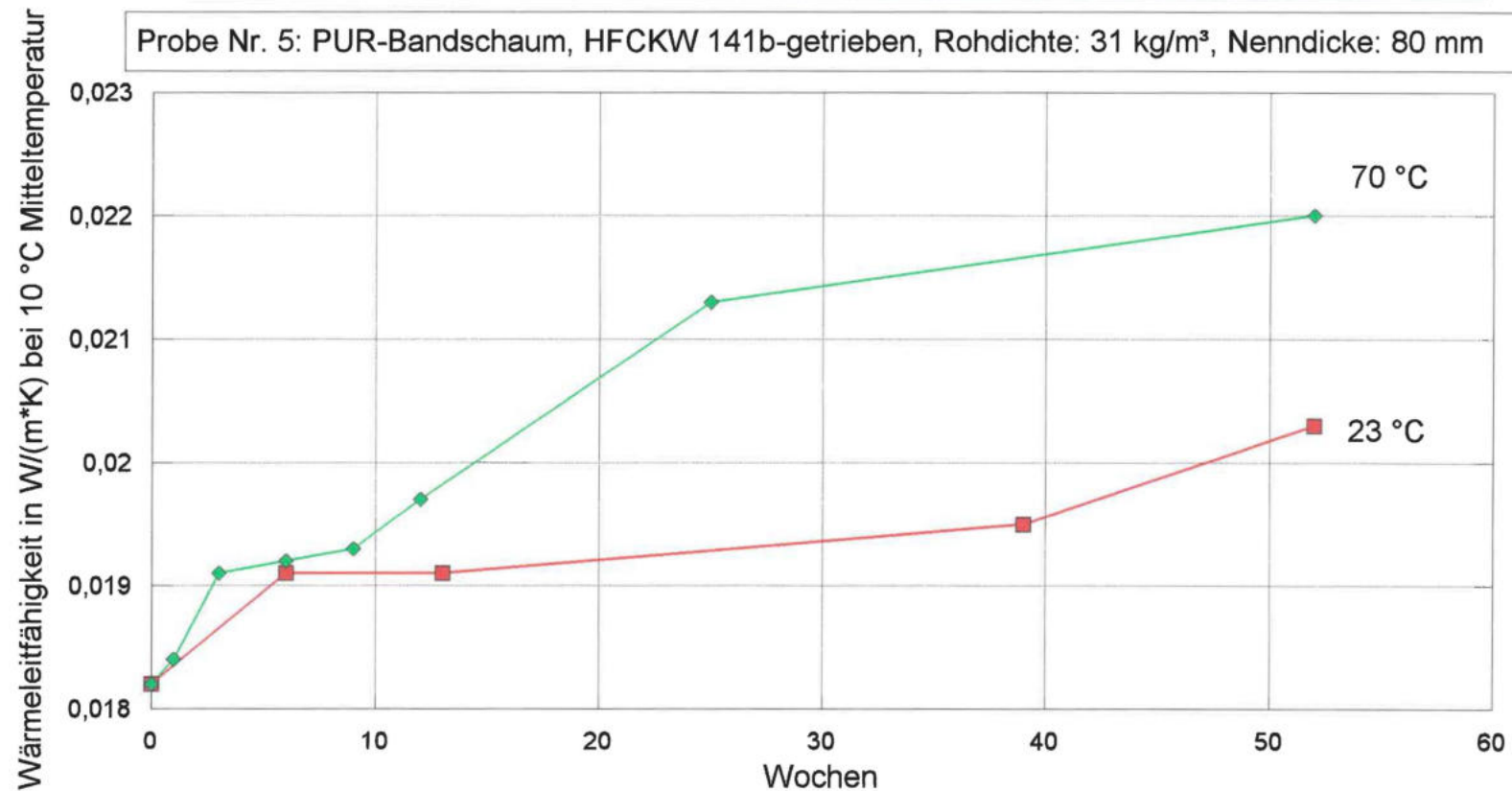
Änderung der Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 3: PUR-Blockschaum, HFCKW 141b-getrieben, Rohdichte: 32 kg/m³, Nenndicke: 120 mm



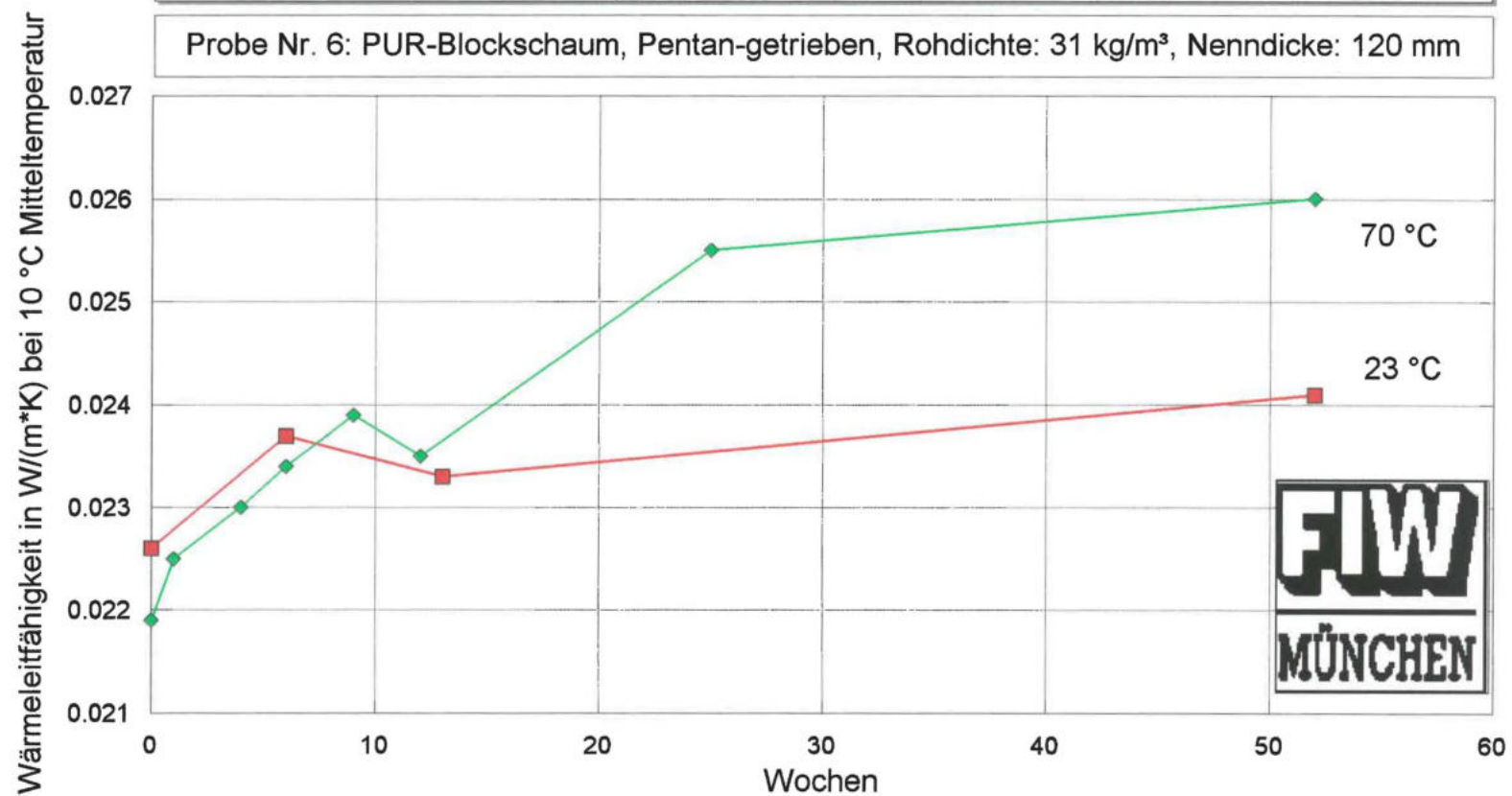
Änderung der Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 5: PUR-Bandschaum, HFCKW 141b-getrieben, Rohdichte: 31 kg/m³, Nenndicke: 80 mm



Änderung der Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 6: PUR-Blockschaum, Pentan-getrieben, Rohdichte: 31 kg/m³, Nenndicke: 120 mm



Proben Nr. Treibmittel	Proben- alter	23 °C - Lagerung				70 °C - Lagerung			
		$\lambda_{10\text{ °C}}$ in W/(m*K)	Zellgas in Vol.-%			$\lambda_{10\text{ °C}}$ in W/(m*K)	Zellgas in Vol.-%		
			Treibm.	CO ₂	Luft		Treibm.	CO ₂	Luft
Nr. 1 Treibmittel: i-/n-Pentan	Start	0,0212	-	-	-	0,0222	-	-	-
	2 Wo.					0,0222	-	-	-
	4 Wo.					0,0225	-	-	-
	6 Wo.	0,0213	10/25	20	45	0,0222	10/25	5	60
	9 Wo.					0,0226	-	-	-
	12 Wo.	0,0220	-	-	-	0,0234	-	-	-
	25 Wo.					0,0242	9/20	1	70
	35 Wo.	0,0227	10/15	5	70				
	52 Wo.	0,0232	8/20	2	70	0,0245	8/19	0	73
Nr. 1 Treibmittel: i-/n-Pentan 40 mm - Kern	Start					0,0205	15/35	35	15
	1 Wo.					0,0228	10/25	0	65
	3 Wo.					0,0240	-	-	-
	6 Wo.					0,0251	-	-	-
	9 Wo.					0,0254	-	-	-
	12 Wo.					0,0258	-	-	-
	25 Wo.					0,0258	10/15	0	75
	52 Wo.					0,0262	8/17	0	75
Nr. 2 Treibmittel: i-/n-Pentan	Start	0,0222	-	-	-	0,0224	-	-	-
	2 Wo.					0,0229	-	-	-
	5 Wo.					0,0231	-	-	-
	6 Wo.	0,0222	25/10	45	20				
	8 Wo.					0,0236	-	-	-
	11 Wo.					0,0239	-	-	-
	25 Wo.	0,0229	-	-	-	0,0257	-	-	-
	43 Wo.	0,0236	25/10	10	55				
	52 Wo.	0,0241	23/11	6	60	0,0258	20/10	0	70
Nr. 3 Treibmittel: HFCKW 141b	Start	0,0194	50	30	20	0,0186	50	25	25
	1 Wo.					0,0198	40	20	40
	3 Wo.					0,0203	-	-	-
	6 Wo.	0,0209	-	-	-	0,0207	-	-	-
	9 Wo.					0,0222	28	2	70
	12 Wo.	0,0209	-	-	-	0,0228	-	-	-
	25 Wo.					0,0237	30	0	70
	30 Wo.	0,0215	-	-	-				
	52 Wo.	0,0213	38	2	60	0,0244	20	0	80

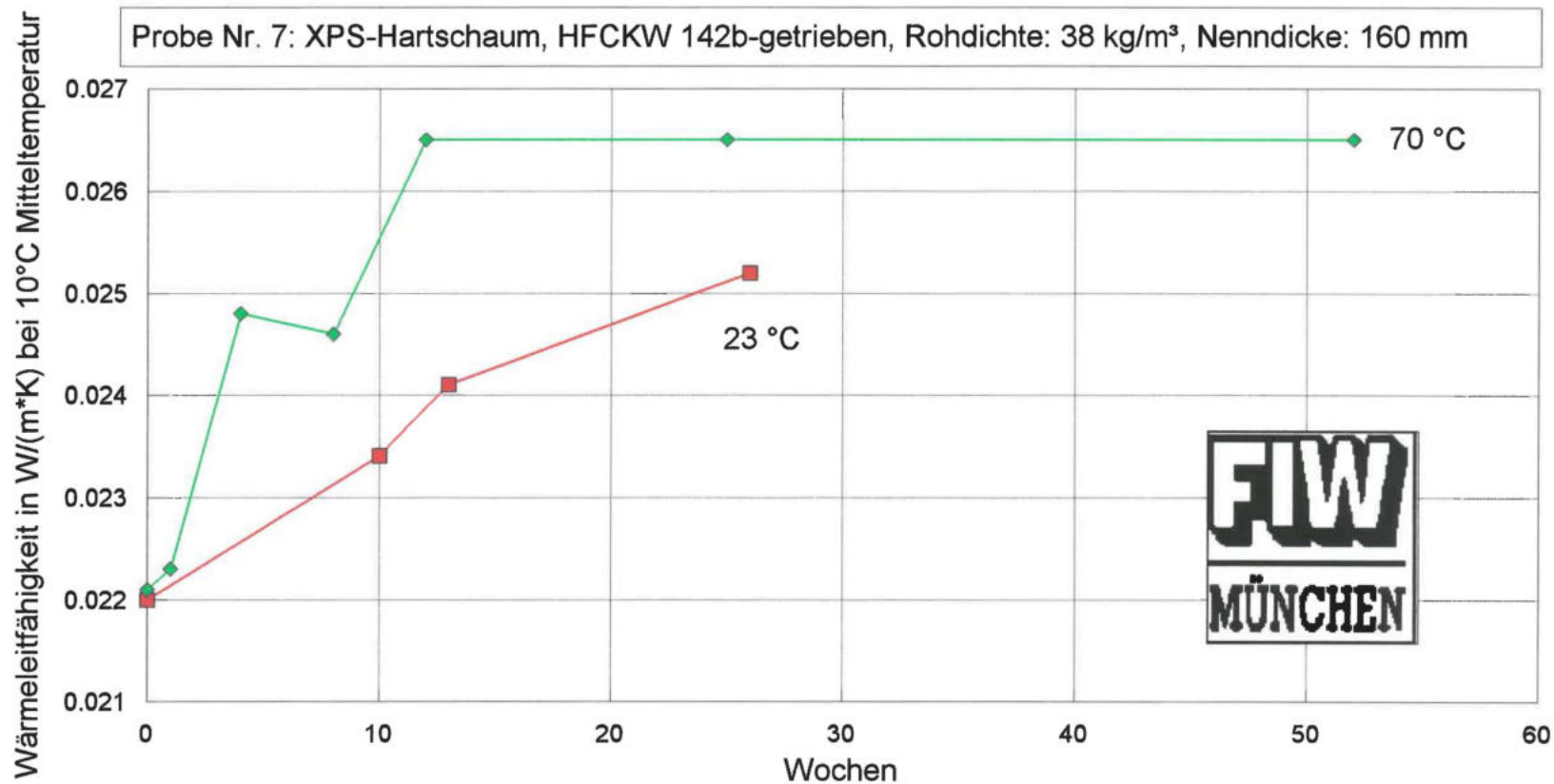
Tabelle 6: Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C Mitteltemperatur der PUR-Hartschaum-Proben Nr. 1, 2 und 3 und der zugehörigen Zellgaszusammensetzung bei der 23 °C - und 70 °C - Lagerung

Proben Nr. Treibmittel	Proben- alter	23 °C - Lagerung				70 °C - Lagerung			
		$\lambda_{10\text{ °C}}$ in W/(m*K)	Zellgas in Vol.-%			$\lambda_{10\text{ °C}}$ in W/(m*K)	Zellgas in Vol.-%		
			Treibm.	CO ₂	Luft		Treibm.	CO ₂	Luft
Nr. 5 Treibmittel: HFCKW 141b	Start	0,0182	40	40	20	0,0182	50	35	15
	1 Wo.					0,0182	-	-	-
	3 Wo.					0,0194	35	10	55
	6 Wo.	0,0192	35	35	30	0,0191	40	5	55
	9 Wo.					0,0193	35	5	60
	12 Wo.	0,0190	-	-	-	0,0197	35	3	62
	25 Wo.					0,0213	33	2	65
	39 Wo.	0,0195	-	-	-				
	52 Wo.	0,0203	30	2	68	0,0220	29	1	70
Nr. 6 Treibmittel: n-Pentan	Start	0,0226	-	-	-	0,0219	30	60	10
	1 Wo.					0,0225	-	-	-
	4 Wo.					0,0230	35	10	55
	6 Wo.	0,0237	30	45	25	0,0234	35	5	60
	9 Wo.					0,0239	35	2	63
	12 Wo.	0,0233	35	22	43	0,0235	-	-	-
	25 Wo.					0,0255	28	1	70
	52 Wo.	0,0242	25	5	70	0,0260	23	-	77

Tabelle 6: Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C Mitteltemperatur der PUR-Hartschaum-Proben Nr. 5 und 6 und der zugehörigen Zellgaszusammensetzung bei der 23 °C - und 70 °C - Lagerung

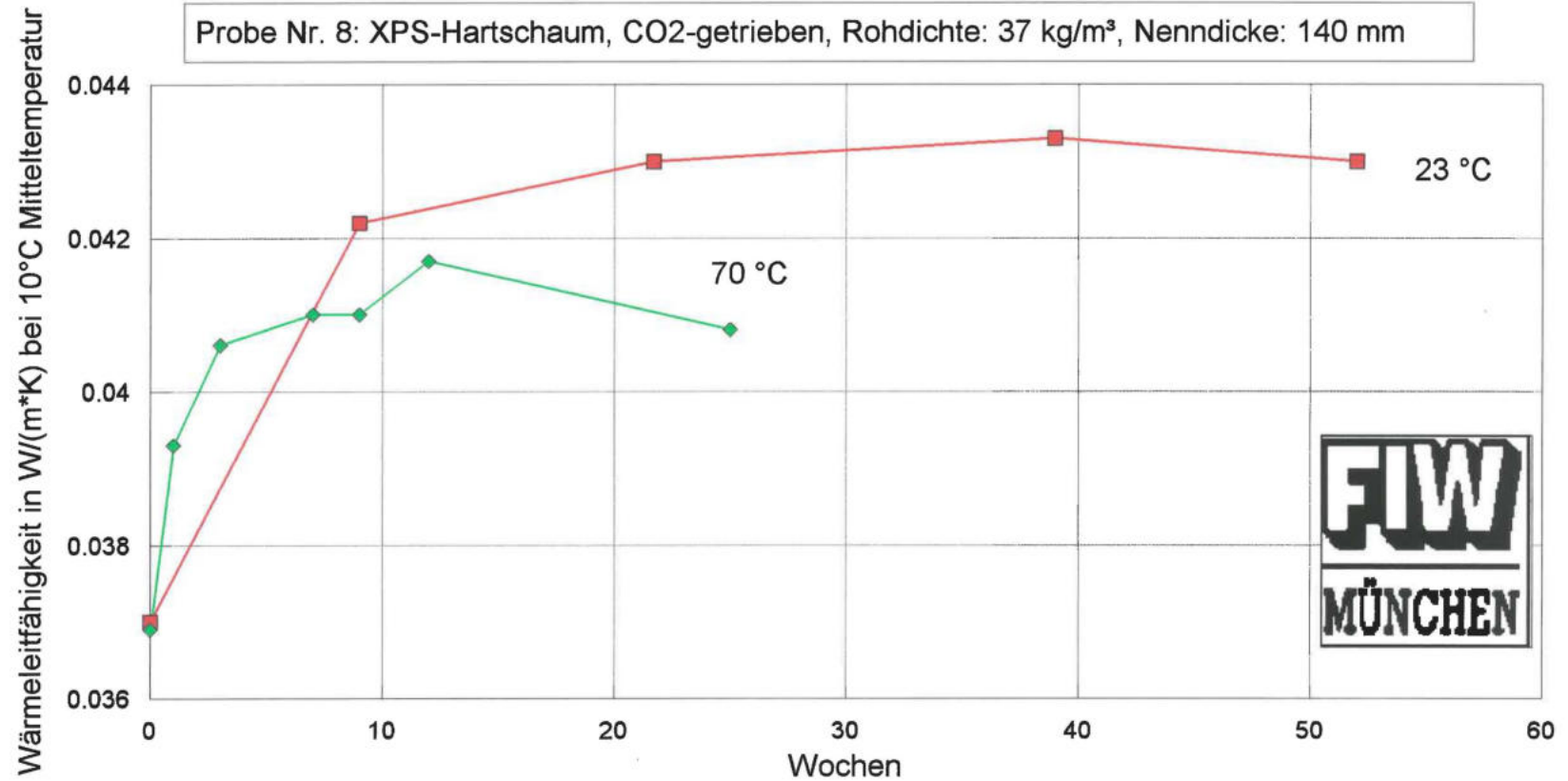
Änderung der Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 7: XPS-Hartschaum, HFCKW 142b-getrieben, Rohdichte: 38 kg/m³, Nenndicke: 160 mm



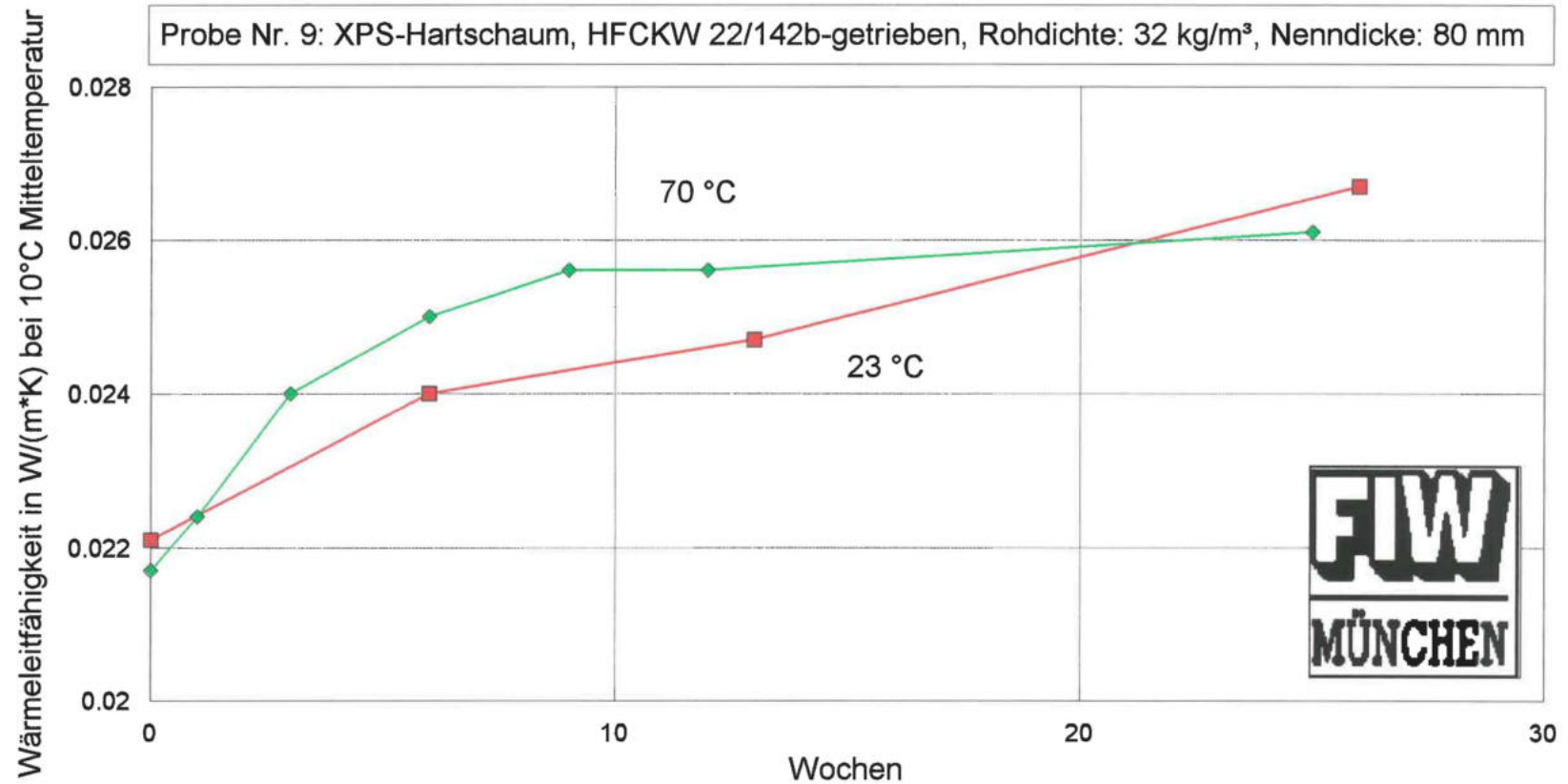
Änderung der Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 8: XPS-Hartschaum, CO₂-getrieben, Rohdichte: 37 kg/m³, Nenndicke: 140 mm



Änderung der Wärmeleitfähigkeit von XPS-Hartschaum nach Lagerung bei 23 °C und 70 °C

Probe Nr. 9: XPS-Hartschaum, HFCKW 22/142b-getrieben, Rohdichte: 32 kg/m³, Nenndicke: 80 mm



Nach 26 Wochen hat sich die Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Anfangswert etwa um 15 bis 20 % bei 10 °C Mitteltemperatur erhöht, wobei ein weiteres Ansteigen aus dem Kurvenverlauf zu erwarten ist.

In Tabelle 7 sind die zugehörigen Meßwerte der Zellgaszusammensetzung mit den Wärmeleitfähigkeitswerten aufgelistet, wobei auch hier praktisch kein zeitraffender Effekt der 70 °C-Lagerung zu erkennen ist.

3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Seit mehr als 10 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- oder XPS-Hartschäume mit den FCKW-Zellgasen stellten sich Fragen nach der Wärmeleitfähigkeit und deren Langzeitverhalten für 25 oder 50 Jahre Verwendung als Folge der geänderten Zellgaszusammensetzung und resultierenden Zellgasdrücke.

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

Für die zeitlichen Änderungen von Zellgasdruck und Zellgaszusammensetzung können ja die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit herangezogen werden, die in den Tabellen 3,4 und 6,7 zusammengestellt sind. Diese Ergebnisse erlauben auch die stoffspezifische Einschätzung einer zeitraffenden Alterung durch Erhöhung der Lagertemperatur von 23 °C auf 70 °C.

Ferner wurde der Einfluß der Ausgangsstoffe auf die Eigenschaftswerte der jeweiligen Schaumstoffarten untersucht, die bei den jeweiligen Produkten je nach Herstellungsart als Band- oder Blockschaum im Kurzzeitversuch bestimmt werden müssen; dies erfolgt im Rahmen der Überwachungs- und Zertifizierungsprüfungen nach Normen und Bauregelliste oder nach allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen.

Die Erfüllung der wesentlichen Eigenschaftswerte wie Rohdichte, Druckspannung, Grad der Geschlossenzelligkeit, Zellgaszusammensetzung sowie weiterer stoffspezifischer Größen ist Voraussetzung, wie in den Tabellen 1 und 2 für PUR- und XPS-Hartschaum zu erkennen ist.

Besonders für die erforderlichen größeren Plattendicken über 80 oder 100 mm mit dem Ziel der einlagigen wirtschaftlichen Verlegung auch und besonders im Zulassungsbereich sind die bisherigen Probenvorbereitungs- oder Konditionierungszeiten von 3 oder 6 Wochen nicht mehr ausreichend wegen der Vorgänge des Zellgasaustausches und der entsprechend spezifischen Zellgasdrücke: hier sind längere Konditionierungszeiten in Regelwerken für Hersteller und Verbraucher vorzugeben.

Proben Nr. Treibmittel	Proben- alter	23 °C - Lagerung			70 °C - Lagerung		
		$\lambda_{10\text{ °C}}$ in W/(m*K)	Zellgas in Vol.-%		$\lambda_{10\text{ °C}}$ in W/(m*K)	Zellgas in Vol.-%	
			Treibmittel	Luft		Treibmittel	Luft
Nr. 7 Treibmittel: HFCKW 142b	Start	0,0220	83	17	0,0221	-	-
	1 Woche				0,0223	76	24
	4 Wochen				0,0248	65	35
	8 Wochen				0,0246	60	40
	10 Wochen	0,0234	65	35			
	13 Wochen	0,0241	-	-	0,0265	-	-
	26 Wochen	0,0252	-	-	0,0265	-	-
	52 Wochen				0,0265	-	-
Nr. 8 Treibmittel: CO ₂ (Ethanol- Reste)*	Start	0,0370	20*	77*	0,0369	17*	80*
	1 Woche				0,0393	-	-
	3 Wochen				0,0406	1	99
	7 Wochen				0,0410	-	-
	9 Wochen	0,0422	1*	98*	0,0410	-	-
	12 Wochen				0,0417	-	-
	22 Wochen	0,0430	-	-			
	25 Wochen				0,0408	0	100
	39 Wochen	0,0433	0	100			
	52 Wochen	0,0430	-	-			
Nr. 9 Treibmittel: HFCKW 22/142b	Start	0,0221	30/40	30	0,0217	30/40	30
	1 Woche				0,0224	25/35	40
	3 Wochen				0,0240	17/35	48
	6 Wochen	0,0240	23/34	43	0,0250	-	-
	9 Wochen				0,0256	-	-
	12 Wochen	0,0247	17/32	51	0,0256	5/30	65
	26 Wochen	0,0267	10/25	65	0,0261	3/30	67

Tabelle 7: Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C Mitteltemperatur der PS-
Extruderschaum-Proben Nr. 7, 8 und 9 und der zugehörigen Zellgaszusammensetzung
bei der 23 °C - und 70 °C - Lagerung

In den Abb. 37 und 38 werden für mit CO₂ getriebenen XPS-Hartschaum zweier Hersteller die Unterschiede für 140 und 160 mm dicke Dämmplatten und deren 20 mm dicke Kernschicht deutlich aufgezeigt. Während bei der Probe Nr. 4 nach fast einem Jahr Lagerung der Partialdruck nur etwa 400 mbar beträgt, hat sich bei der mit Ethanol-Zugabe hergestellten Probe Nr. 8 nach einer Woche bereits ein Zellgasdruck von ca. 600 mbar eingestellt.

Diese Druckverhältnisse und Werte erfordern für diese großen Dicken wegen der Dimensionsstabilität vor der Konfektionierung entsprechend unterschiedliche Lagerzeiten.

Bei den PUR-Block- oder Bandschaum-Probekörpern laufen die Änderungen der Partialdrücke der einzelnen Gase schneller ab, wobei auch in den Abb. 12 bis 25 Unterschiede zwischen Pentan und HFCKW 141b deutlich werden. Mit der 70 °C-Lagerung kann bei den effektiven Diffusionskoeffizienten eine zeitraffende Wirkung mit dem Faktor 5 - 10 für CO₂, Pentan oder HFCKW 141b gerechnet werden und mit dem Faktor 10 - 25 für Sauerstoff und Stickstoff.

Tabelle 6 zeigt für die PUR-Hartschaum-Probekörper in Lieferdicke, daß nach einem Jahr bei 23 °C noch 2 - 6 Vol.-% CO₂ vorhanden sind während bei 70 °C etwa nach 12 - 25 Wochen der CO₂-Anteil völlig ausdiffundiert ist.

Die lange Zeit bei den großen Plattendicken herrschenden Unterdrücke machen hier die Problematik der Dimensionsstabilität deutlich, wenn nicht ausreichend hohe Druckspannungswerte in den drei Achsrichtungen und näherungsweise isotrope Schaumstruktur vorliegt. Mit der gesonderten Bewertung der verschiedenen großen Werte der Diffusionskoeffizienten von O₂ und N₂ konnten weitere Erfahrungen der Praxis bestätigt werden. Für die etwa 30 PUR-Produzenten in Deutschland kann der sogenannte „DIMVAC-Test“ in Abschnitt 3.3.1 unterstützend und hilfreich sein.

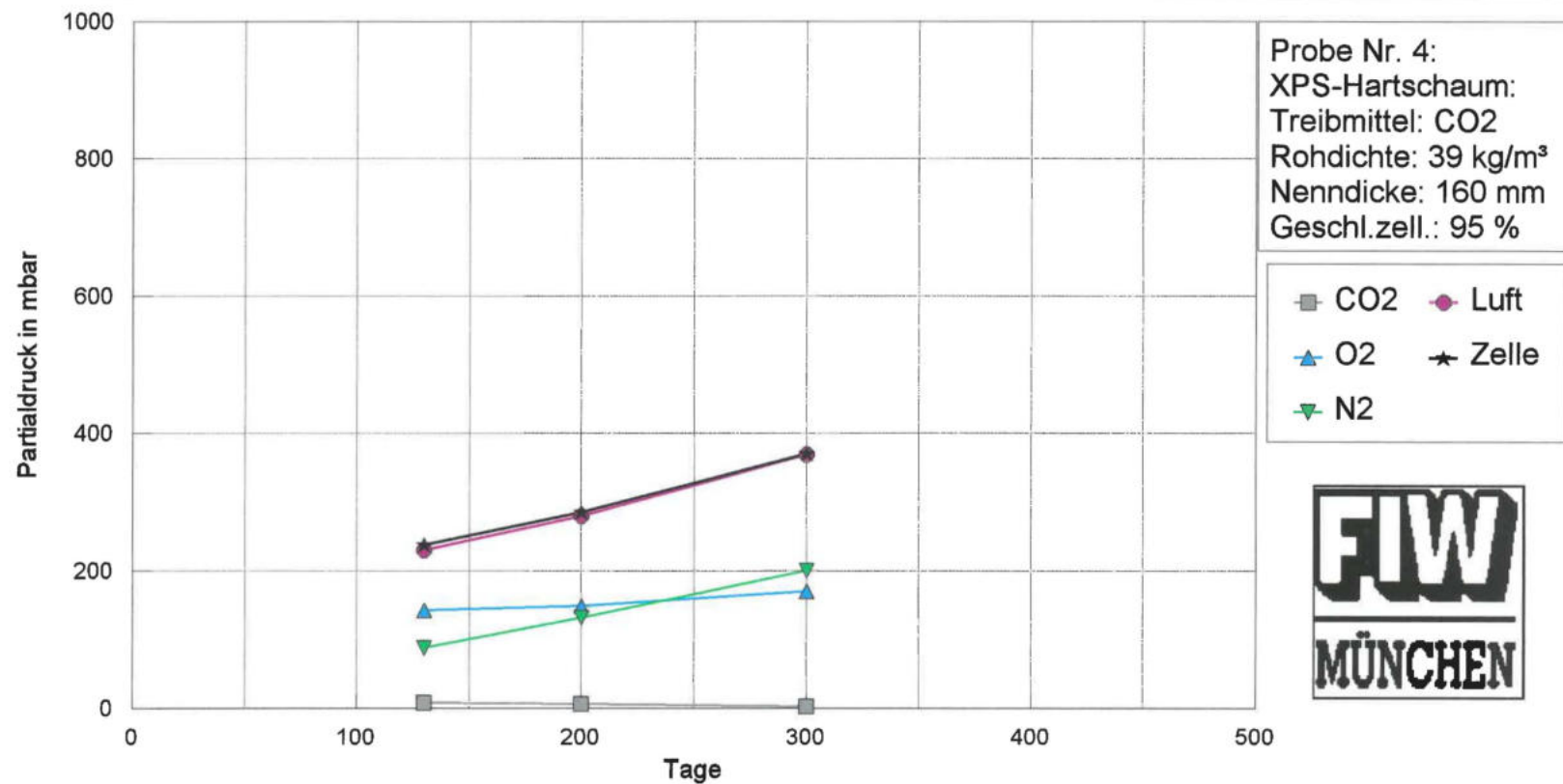
Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit und deren zeitliche Änderung über ein Jahr ergeben zusammen mit den Meßwerten der Zellgaszusammensetzung und -drücke sowohl beim PUR-Hartschaum wie auch beim XPS-Hartschaum eine gute Ausgangslage für die Bestimmung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit: Abb. 29 bis 36.

Die Abb. 29 bis 33 zeigen aber, daß die zeitraffende, thermische 70 °C-Lagerung über 25 Wochen bei weitem nicht die erhoffte Lösungsmethode für den 25 Jahre-Wert darstellt, verglichen mit der sogenannten „Slicing-Methode“.

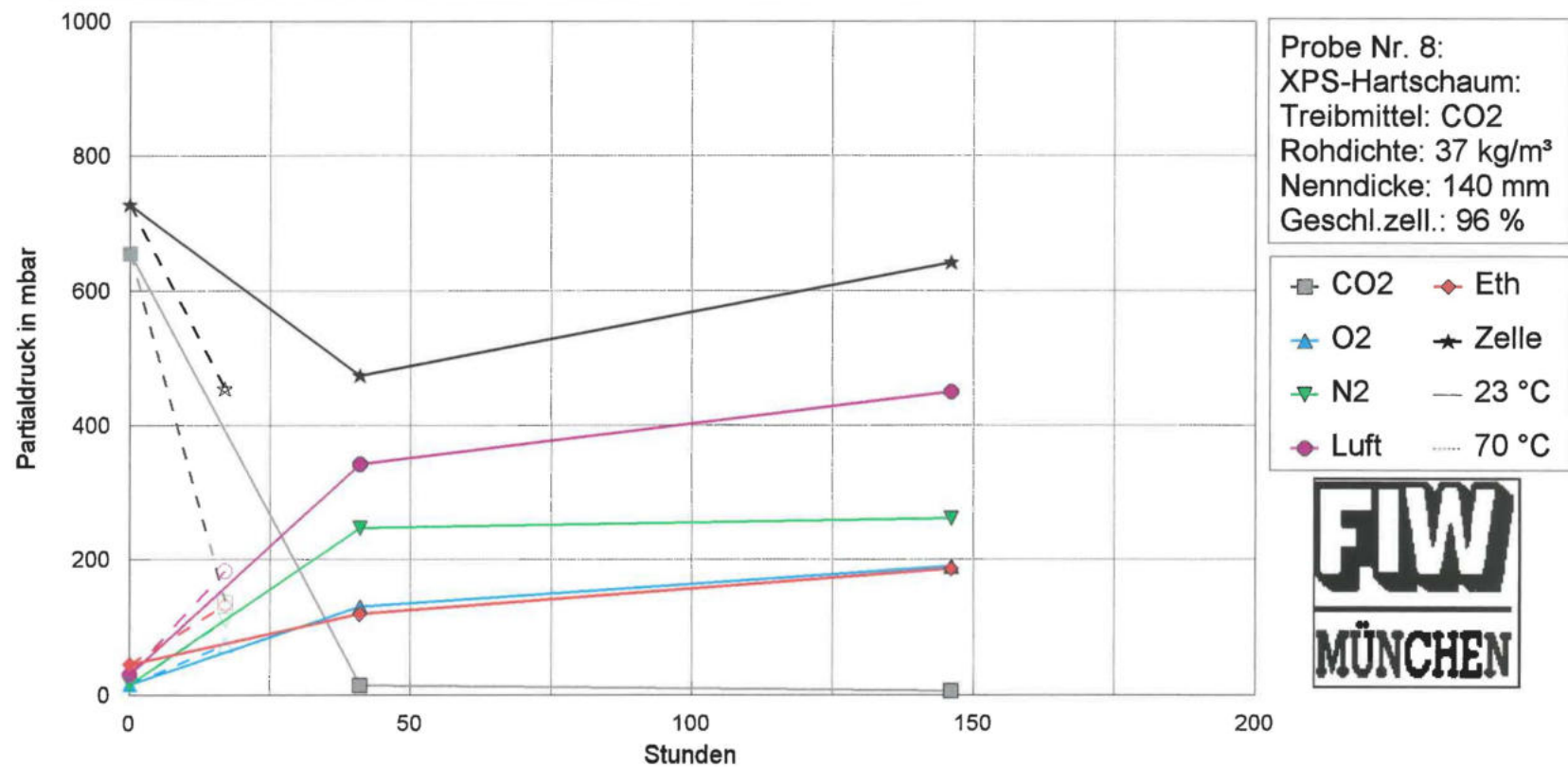
Während man bei 30 - 50 mm dicken PUR-Platten dieses Ziel annähernd erreichen kann, ist das für 80 oder 100 mm dicke Platten und mehr nicht mehr gegeben.

Um aber mehr Sicherheit und Genauigkeit in dieser Frage und den Anforderungen zu erhalten, müssen die λ -Tests an den bisher untersuchten Probekörpern über ein Jahr Lagerung bei 23 °C weitergeführt werden bis zum annähernden Erreichen eines gewissen Druckausgleichs und damit Gleichgewichtszustand. Dies ist bereits heute erkennbar für das anschließende Verfahren zur rechnerischen Ermittlung und Festsetzung der Langzeit-Rechenwerte für diese PUR-Hartschäume.

Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken XPS-Kernschicht
in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C Lagerung der 160 mm dicken Dämmplatte



Mittlere Zellgas-Partialdrücke in einer 20 mm dicken XPS-Kernschicht
in Abhängigkeit von der Zeit bei 23 °C und 70 °C Lagerung der 140 mm dicken Dämmplatte



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-Zeit“ eine Extrapolation der Bemessungswerte überschlägig erlaubte [1, 19, 2].

Nach 10 oder 15 Jahren Langzeitmessungen wurden ggfs. 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] zwischenzeitlich genormt.

Im Forschungsvorhaben wurden insbesondere an großen Plattendicken die Wärmeleitfähigkeitsmessungen nach Abschnitt 3.3.3 von mehreren PUR- und XPS-Produkten durchgeführt und in den Abbildungen 29 bis 33 für PUR-Hartschaum und in den Abbildungen 34 bis 36 für XPS-Hartschaum dargestellt.

Produkt- und damit auch zellgasspezifisch ergeben sich nach einem Jahr beim PUR-Hartschaum Erhöhungen der Wärmeleitfähigkeit von

- 7 bis 12 % bei der 23 °C-Lagerung und
- 10 bis 30 % bei der 70 °C-Lagerung.

Beim mit HFCKW getriebenen XPS-Hartschaum liegen die zeitlichen Erhöhungen der Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C Mitteltemperatur bei 15 bis 20 % bei der 23 °C-Lagerung und auch der 70 °C-Lagerung, bezogen auf den „frischen“ Zustand nach der Herstellung.

Die rechnerische Abschätzung der zeitlichen Änderung der Wärmeleitfähigkeit wurde mit einem im FIW modifizierten Rechenprogramm (Software-Mathematicer) durchgeführt und erfolgte auf der Grundlage der

- treibmittelspezifischen Zellgaszusammensetzung der Hartschaum-Proben,
- Partialdrücke der Zellgasanteile und des Zellgasdrucks,
- effektiven Diffusionskoeffizienten nach Tabelle 3 und 4
- Wärmeleitfähigkeit der geschlossenzelligen Schaumstoffstruktur von Polyurethan und Polystyrol.

Diese Berechnungen wurden beispielhaft durchgeführt für

- PUR-Bandschaum Nr. 2, Treibmittel Pentan
- PUR-Blockschaum Nr. 3, Treibmittel HFCKW 141b
- XPS-Hartschaum Nr. 7, Treibmittel HFCKW 142b
- XPS-Hartschaum Nr. 9, Treibmittelgemisch HFCKW 142b/22

und in Diagrammen produktspezifisch für die 23 °C- und die 70 °C-Lagerung dargestellt.

Ausgehend von der Kernebene in Plattendickenmitte in Diffusionsrichtung zur Plattenoberfläche zeigen die Diagramme die Änderungen über 25 Jahre für den Zellgasdruck als Gesamtdruck in mbar, den Partialdruck des „neuen“ Treibmittels oder mehrerer resultierenden Zellgase, sowie die „örtliche“ Wärmeleitfähigkeit in der Hartschaumschicht.

Die aus den Treibmitteln HFCKW und Pentan resultierenden Zellgase mit niedrigerer Wärmeleitfähigkeit als Luft gelten als „permanent“ im Sinne der Wärmedämmwirkung bei den geschlossenzelligen Hartschaum-Proben mit ≥ 95 Vol.-%.

Bei den 120 mm dicken PUR-Dämmplatten der Probe Nr. 2 zeigen die Abbildungen 39 bis 44 für das Treibmittel Pentan ähnlich wie für die Probe Nr. 3 für das Treibmittel HFCKW 141b in den Abbildungen 45 bis 50 bei der 70 °C-Lagerung etwa den doppelten prozentualen Anstieg gegenüber der 23 °C-Lagerung.

Beim XPS-Hartschaum Nr. 7 in der Dicke von 160 mm zeigen die Abbildungen 51 bis 56 beim Treibmittel HFCKW 142b bei der 70 °C-Lagerung gegenüber 23 °C nur etwa um 1 - 2 mW höhere Wärmeleitfähigkeitswerte, wobei aber resultierend aus dem hohen Partialdruck für HFCKW 142b hohe Gesamtdrucke bis über 2000 mbar infolge der Gasaustauschvorgänge sich in Dickenmitte einstellen.

Beim mit dem Treibmittelgemisch HFCKW 142b/22 hergestellten XPS-Hartschaum ist in den Abbildungen 57 bis 62 ist der zeitliche Verlauf geprägt durch das schnellere Ausdifundieren des „22-Anteils“ und damit auch der Verminderung des Gesamtdrucks von max. etwa 1600 mbar. Beim Start der Messungen waren im XPS-Hartschaum etwa 30 Vol.-% HFCKW 22 und etwa 40 Vol.-% HFCKW 142b gemessen worden, woraus sich eine Wärmeleitfähigkeit von etwa 0,022 W/(m · K) ergab. Bei einer Plattendicke von nur 80 mm zeigt die bisherige Abschätzung größere Abweichungen gegenüber den Messungen bis 26 Wochen-Lagerung, was auf zusätzliche Einflüsse durch Lösungsvorgänge der einzelnen Zellgase in der Stoffstruktur beim Treibmittelgemisch schließen lässt.

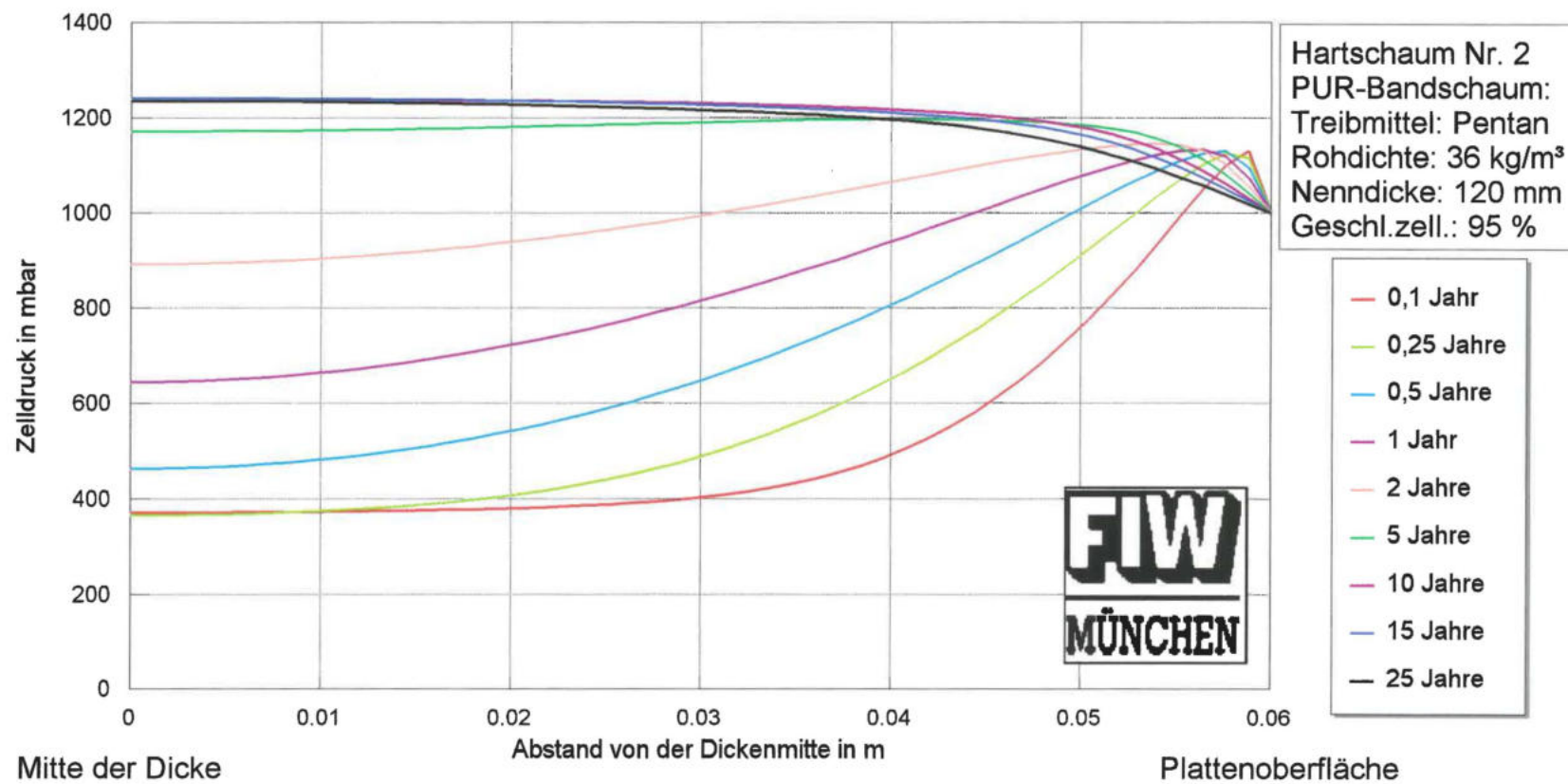
Für die gewünschte Langzeitaussage der Wärmeleitfähigkeit von 25 Jahren bedarf es zur besseren Absicherung des Verfahrens und der Extrapolation weiterer λ -Messungen bei der 23 °C-Lagerung mit jeweiliger Bestimmung der Zellgaszusammensetzung an den Wärmeleitfähigkeitsproben.

Dies ist auch im Hinblick auf bisherige Regelungen der Zuschlagswerte für einzelne Treibmittel in der Bauregelliste A, Ausgabe 99/1, oder in allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen notwendig, die überwiegend an kleineren Plattendicken ermittelt worden sind.

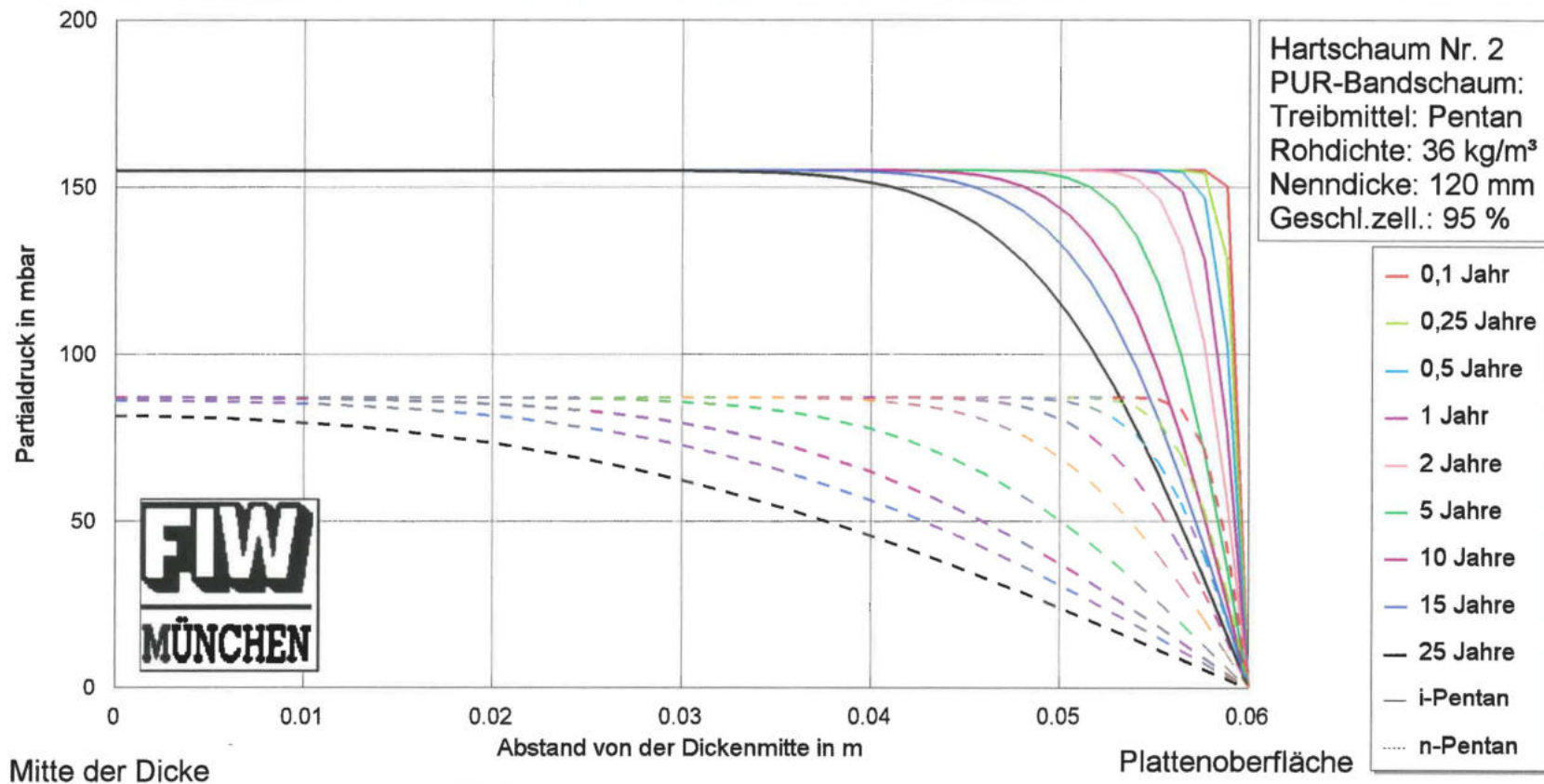
5. Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

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

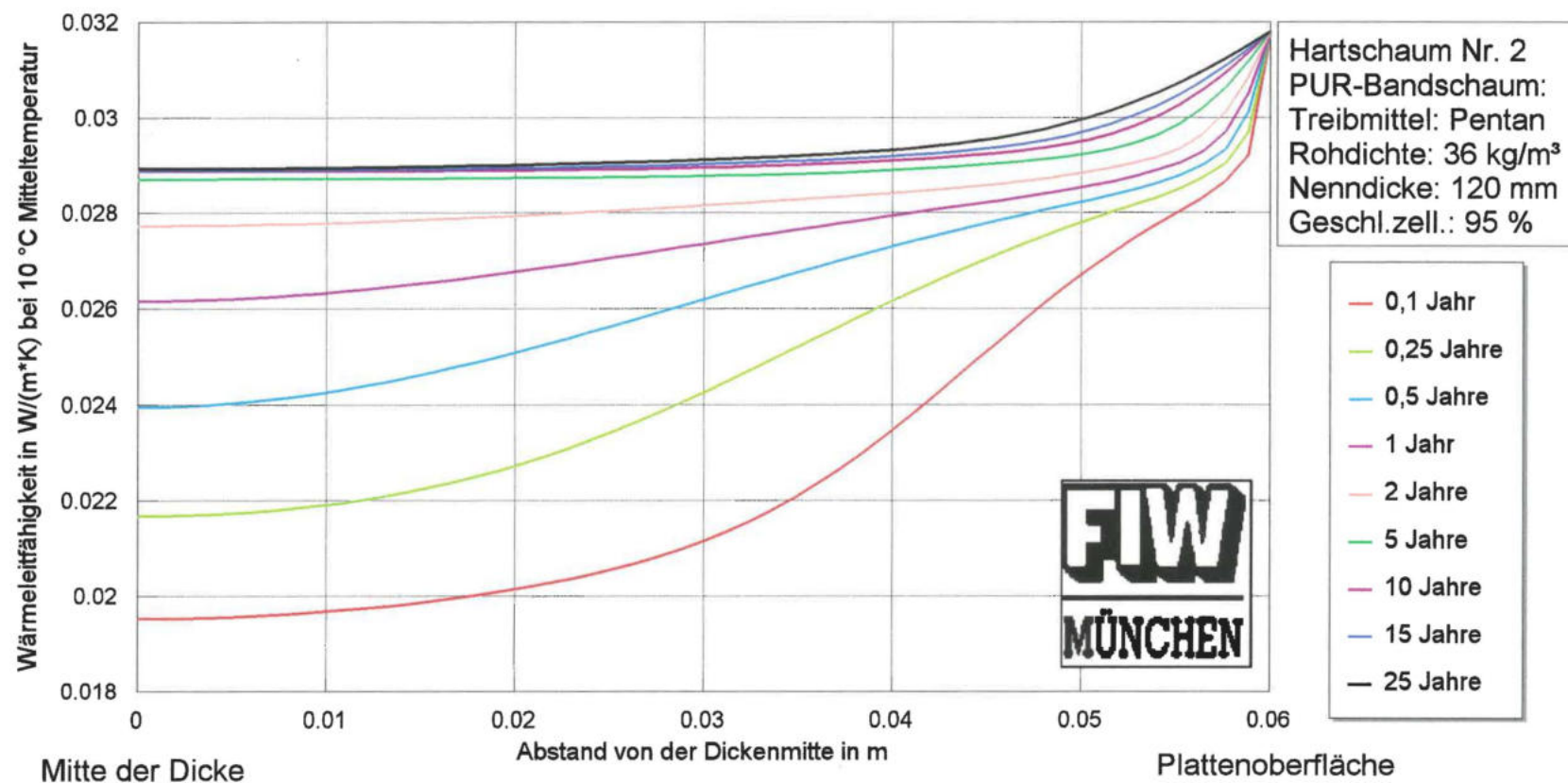
Zellgasdruck in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



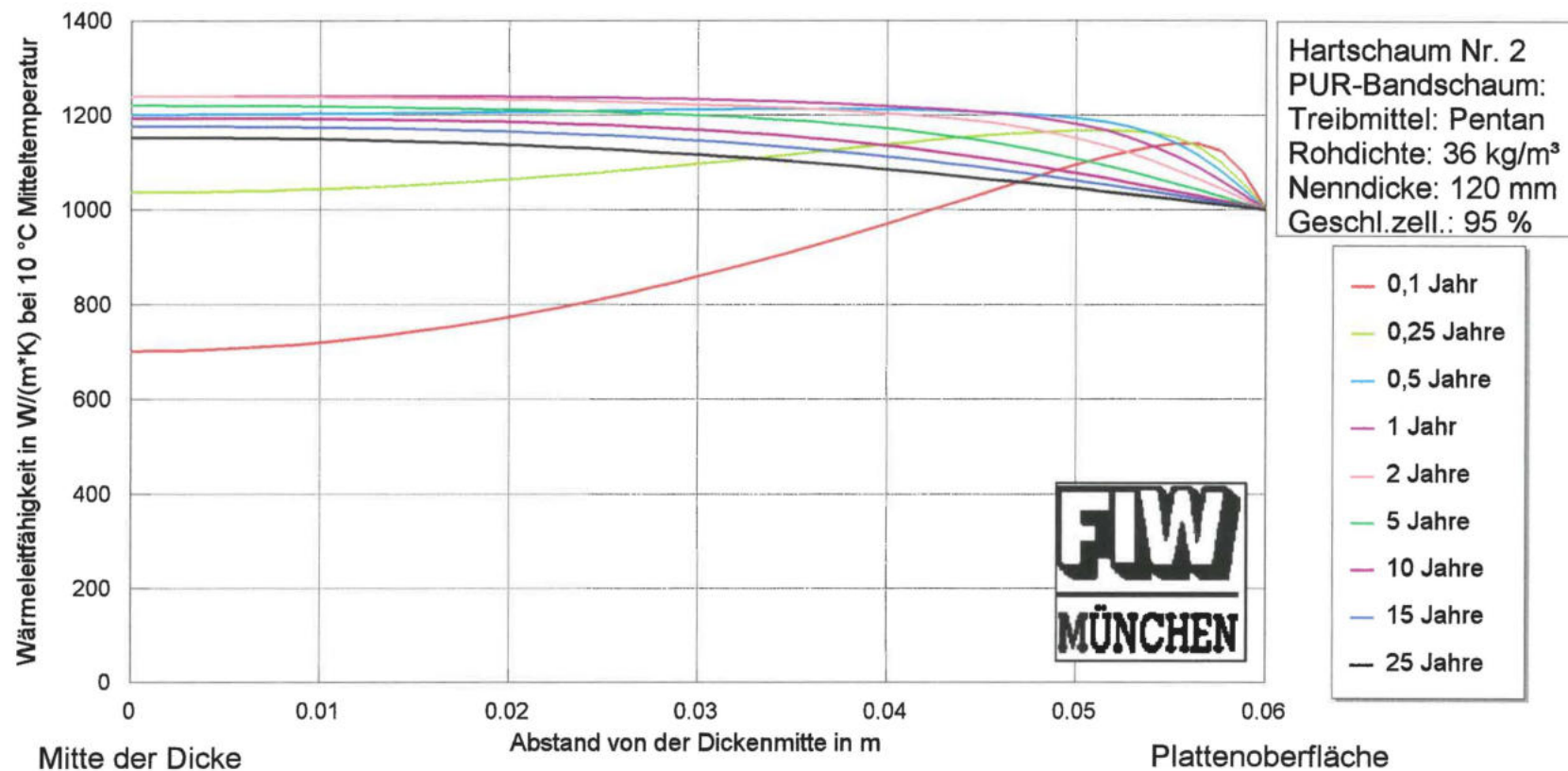
Partialdruck von i- und n-Pentan in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



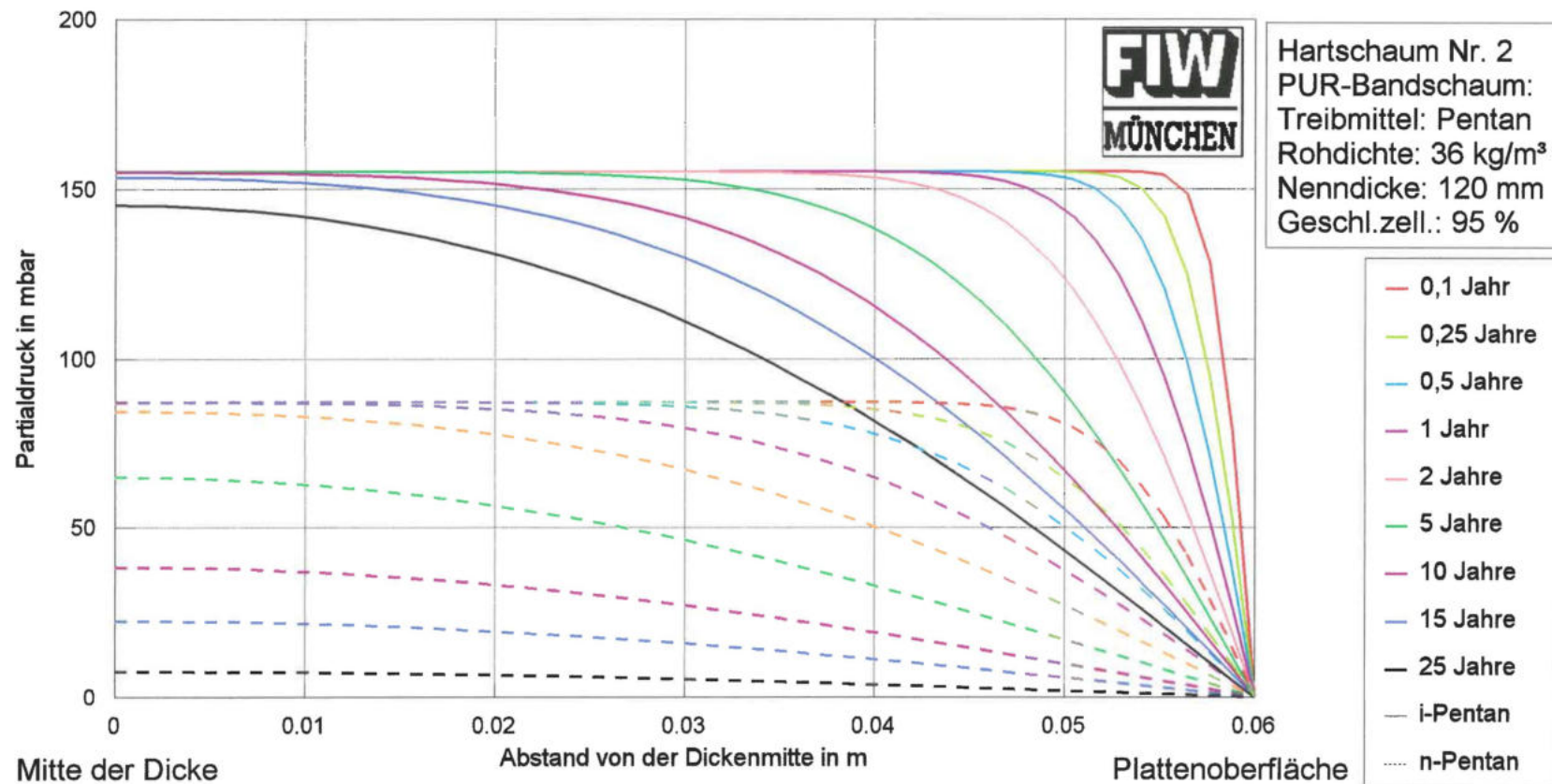
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



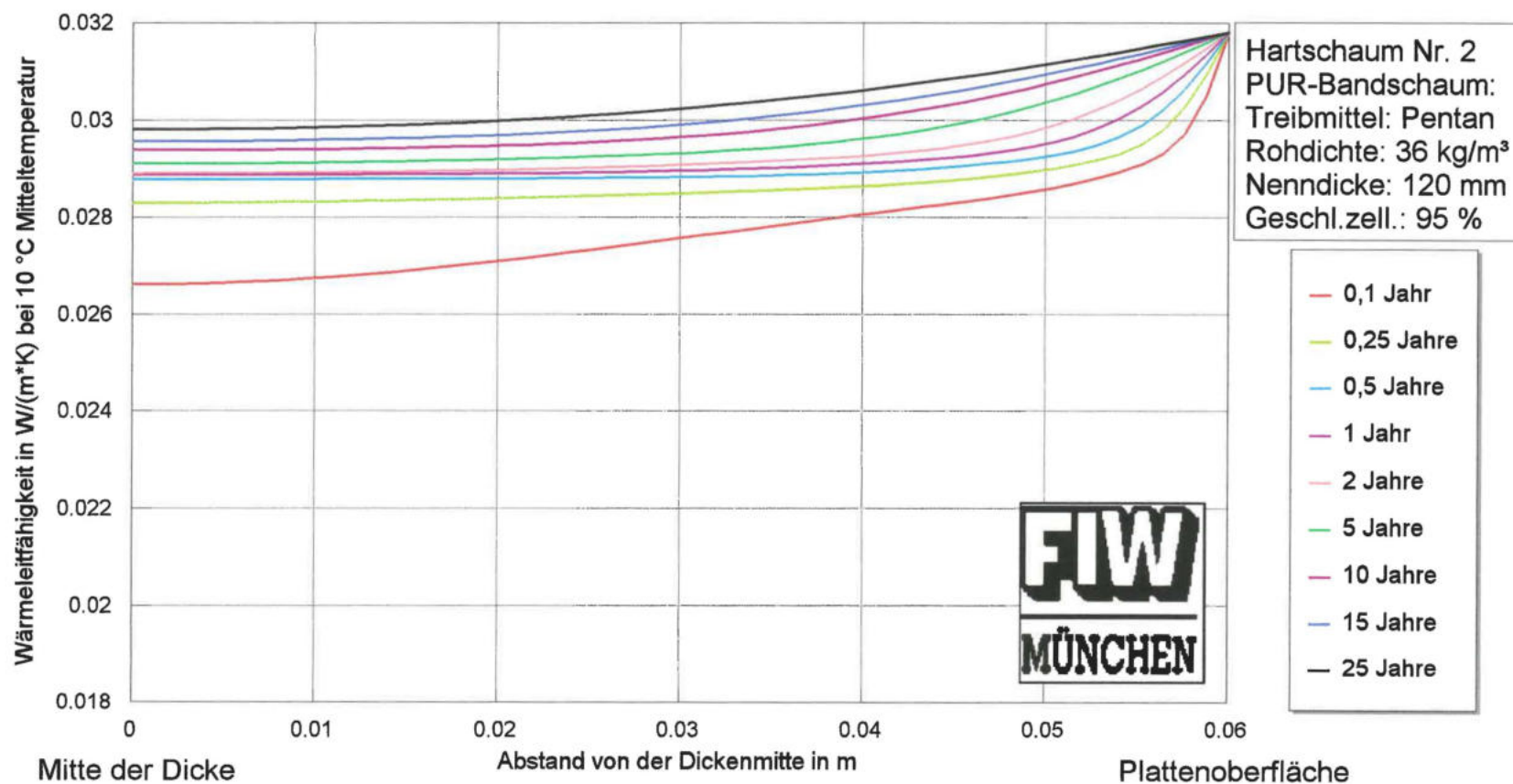
Zellgasdruckverlauf in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



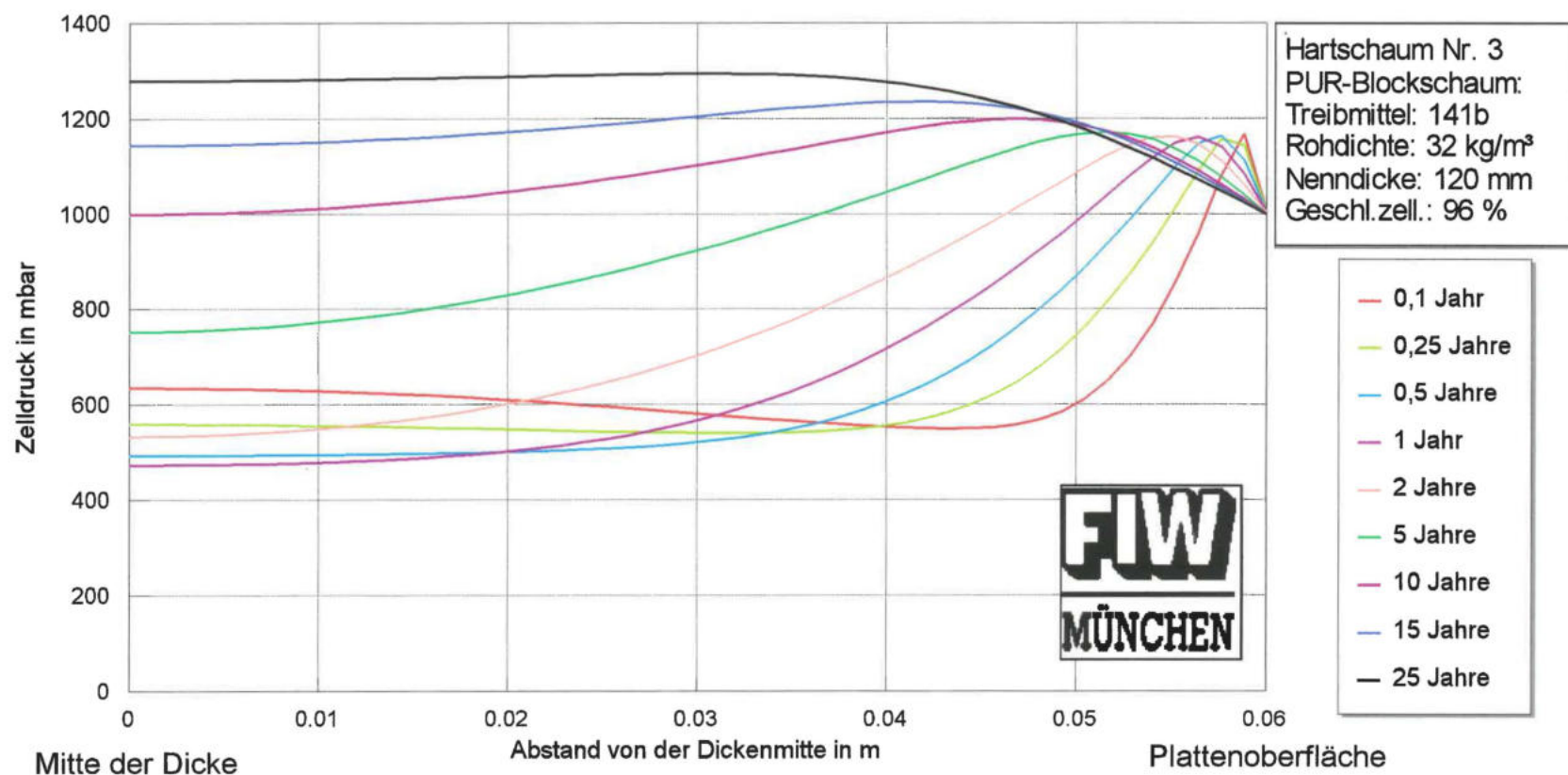
Partialdruck-Verlauf von i- und n-Pentan in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



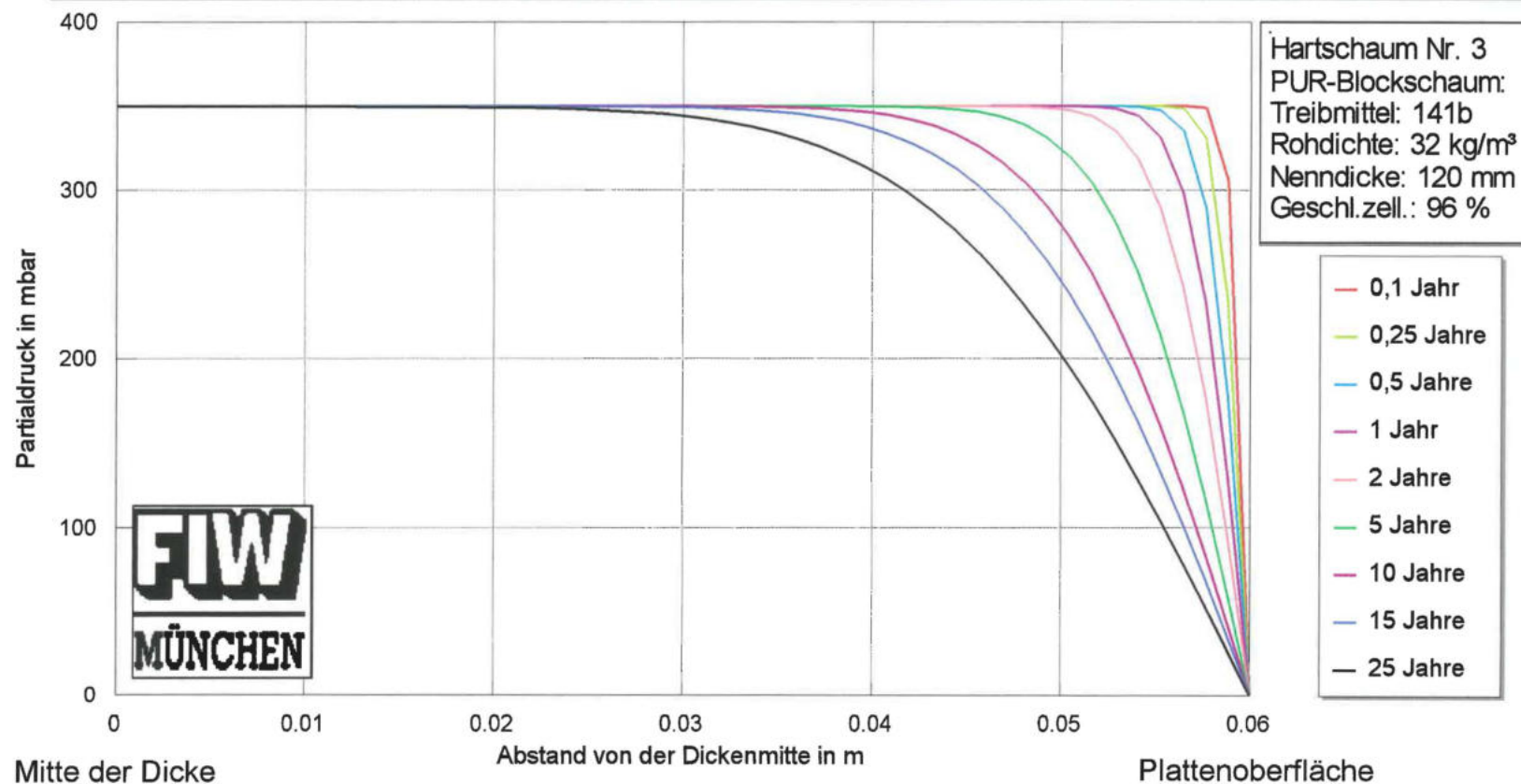
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



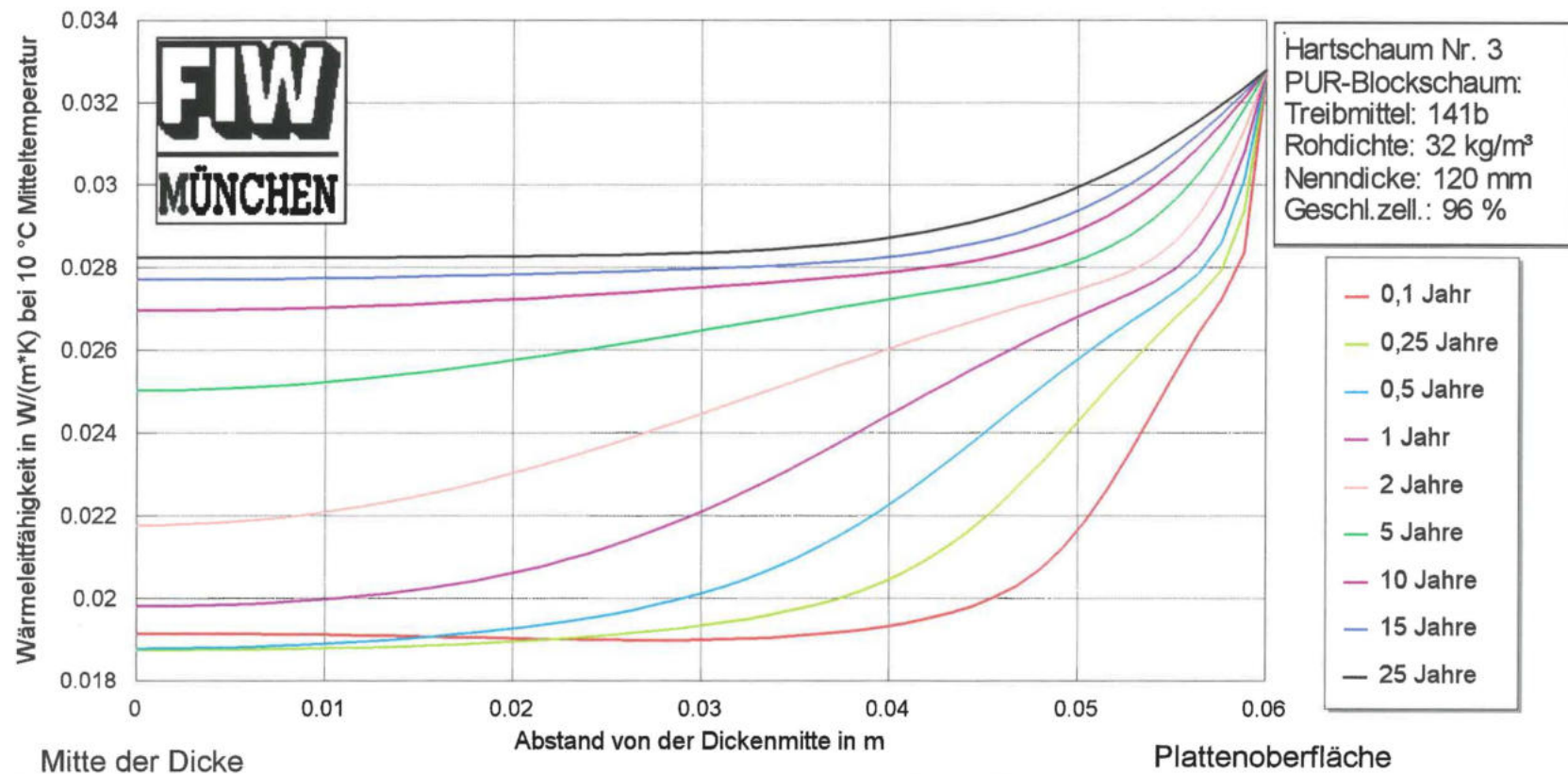
Zellgasdruck-Verlauf in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



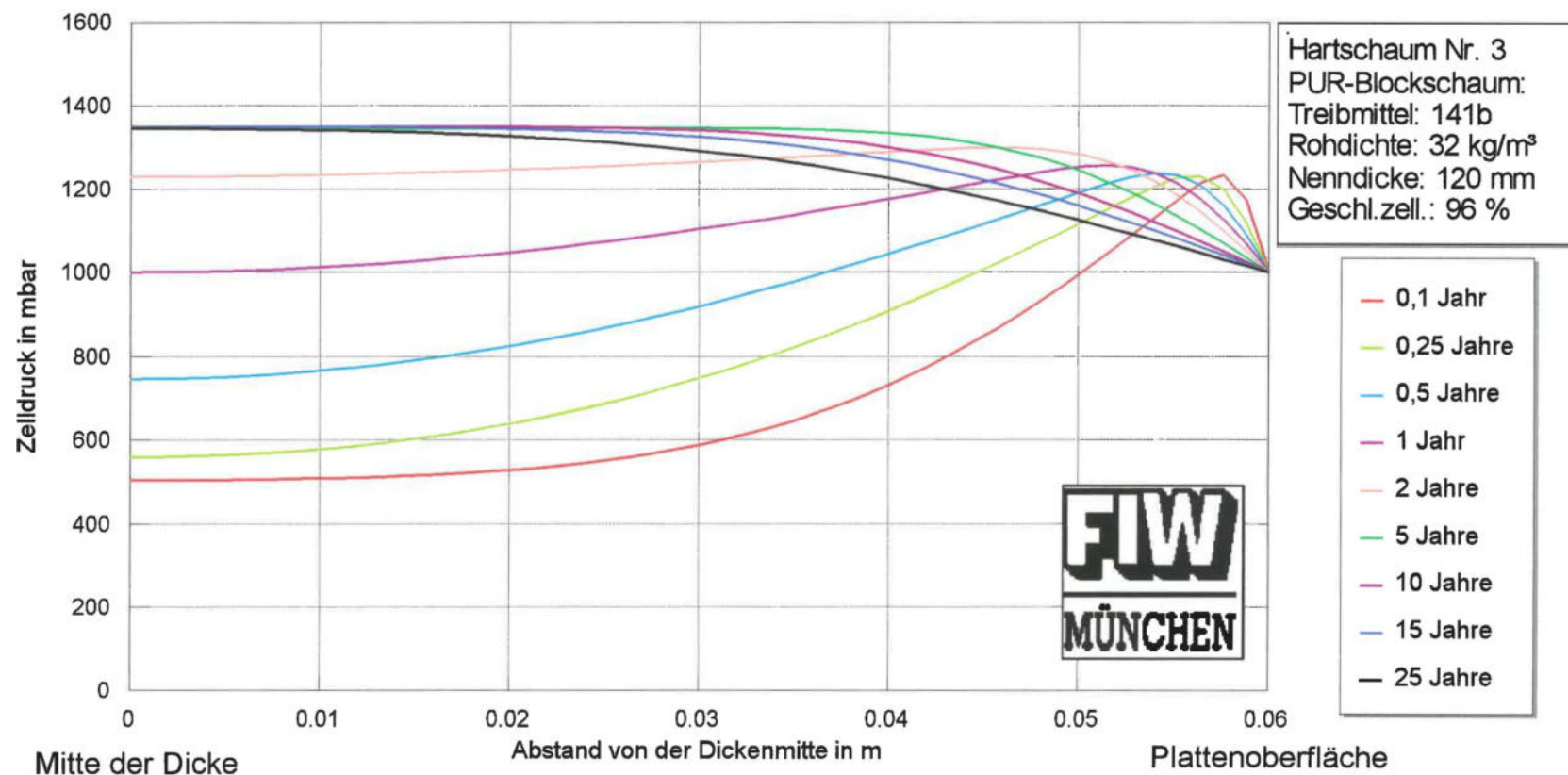
Partialdruck-Verlauf von HFCKW 141b in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



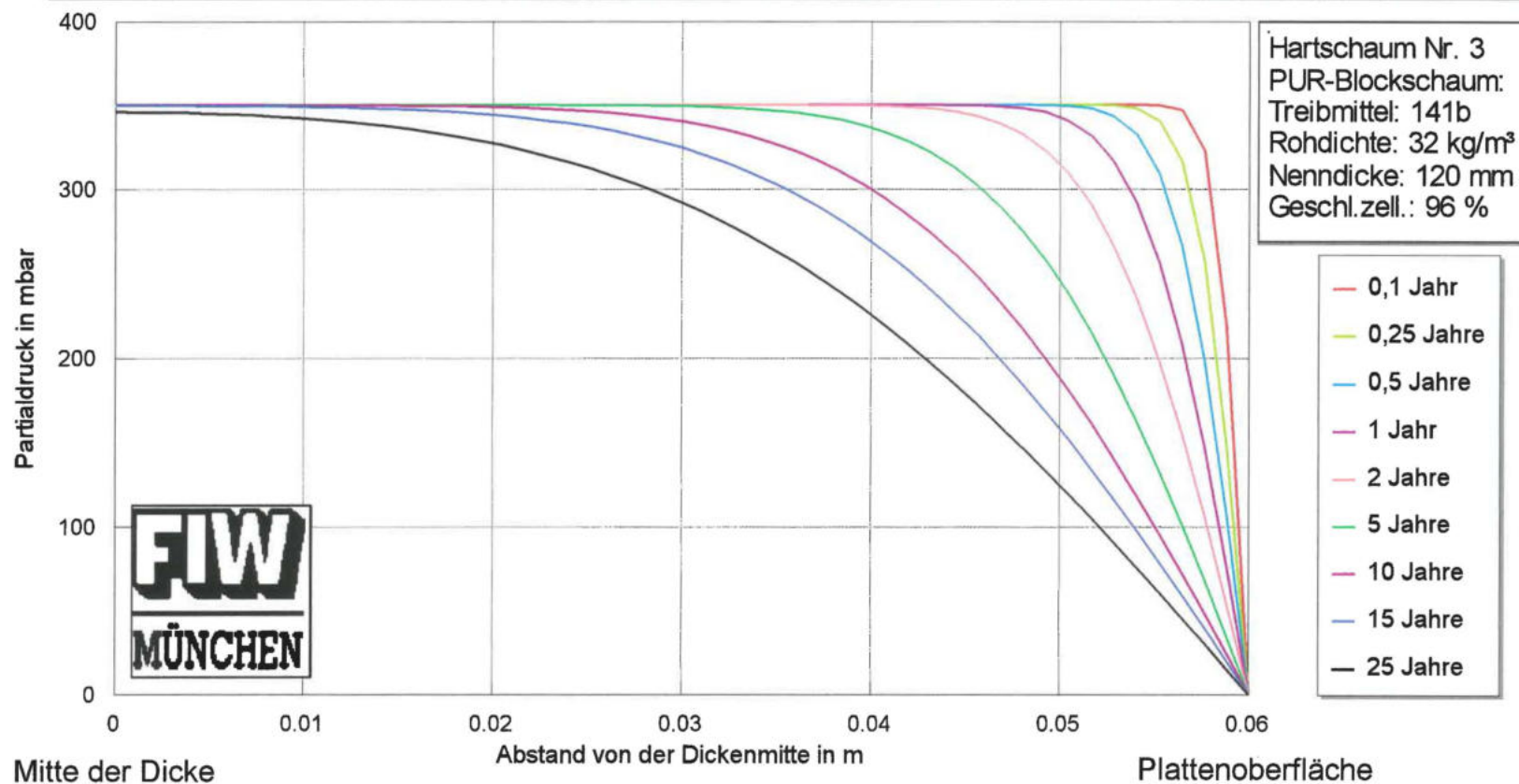
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



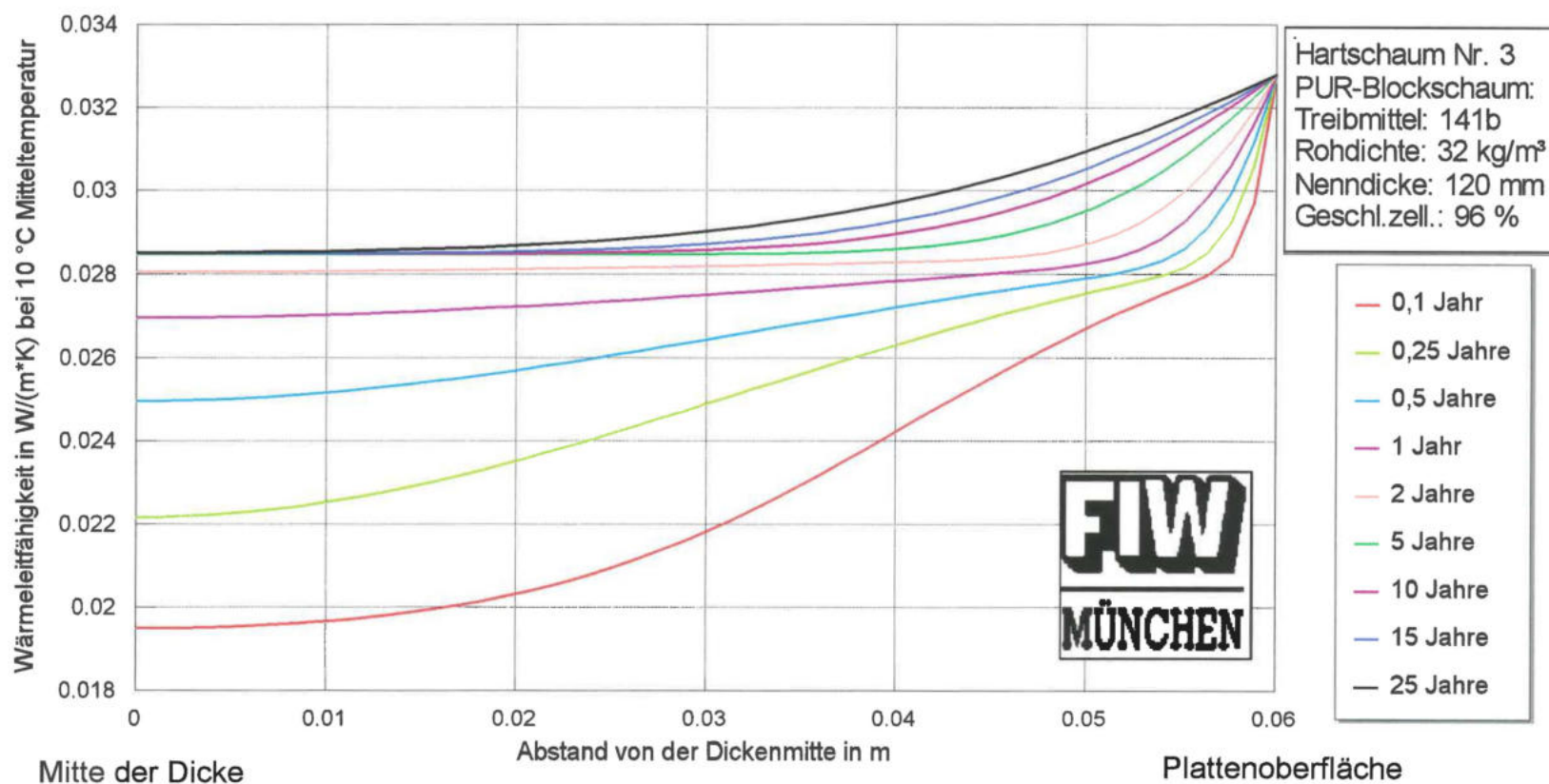
Zellgasdruck-Verlauf in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



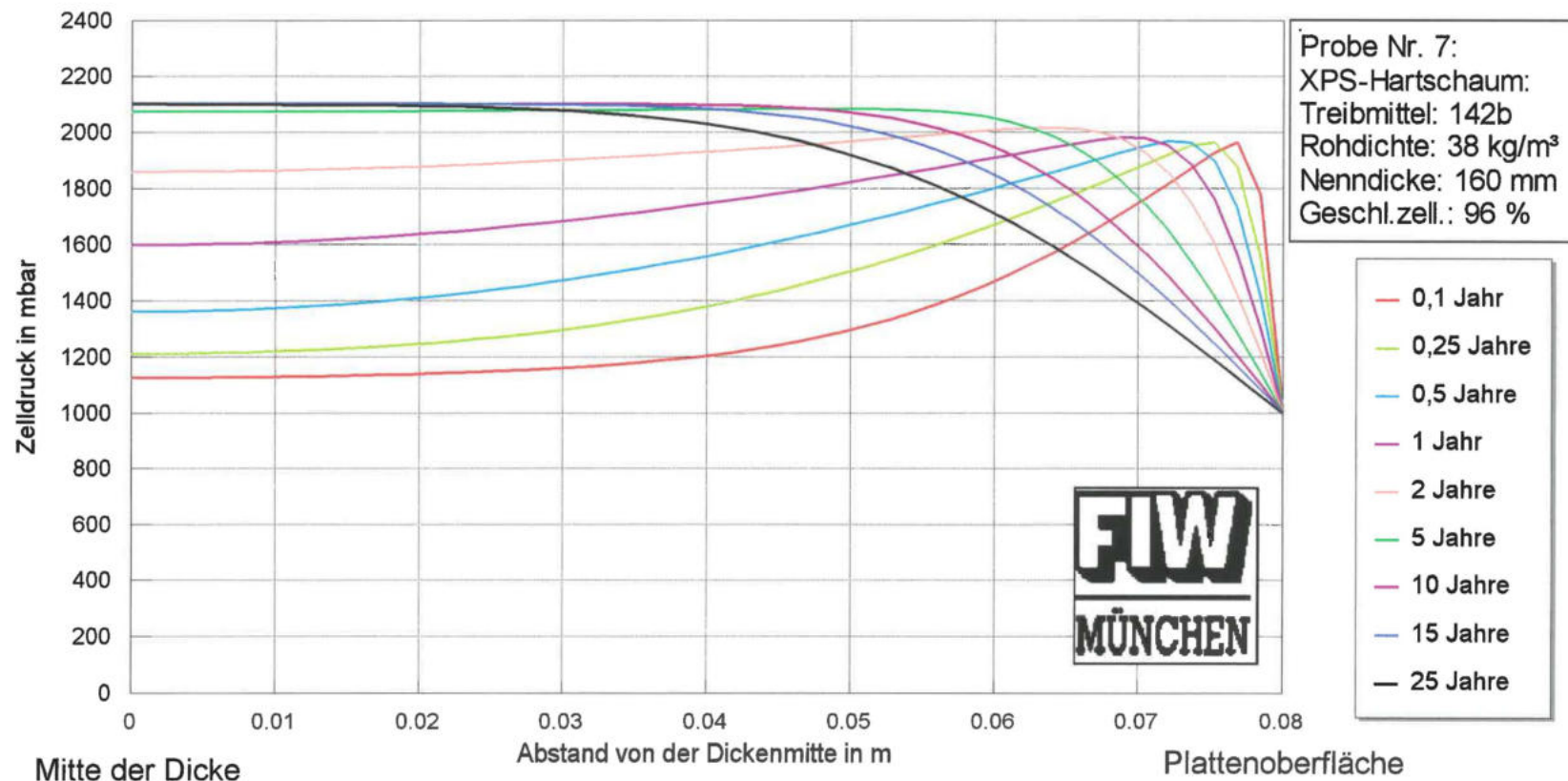
Partialdruck-Verlauf von HFCKW 141b in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



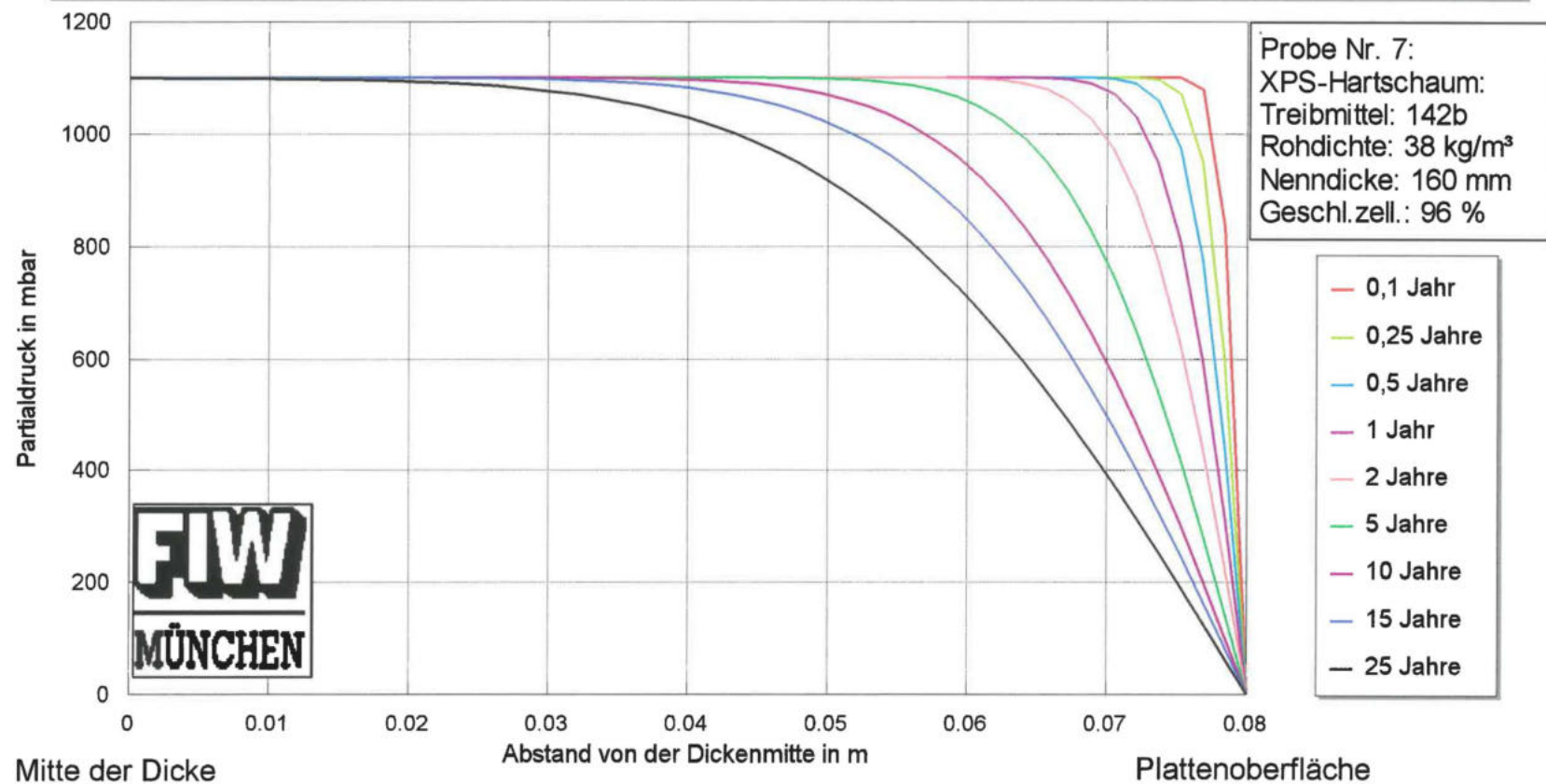
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 120 mm dicken PUR-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



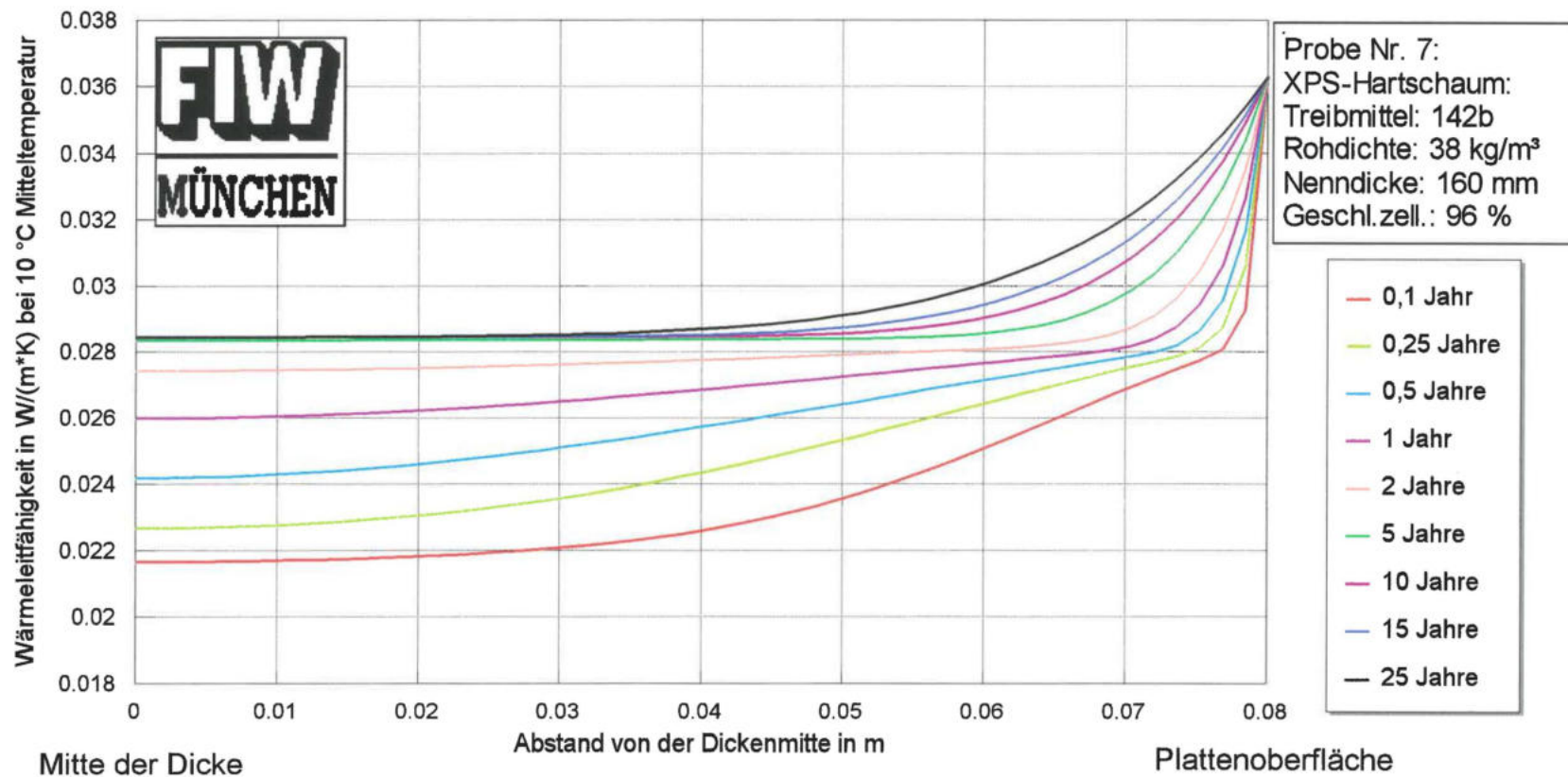
Zellgasdruck-Verlauf in einer 160 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



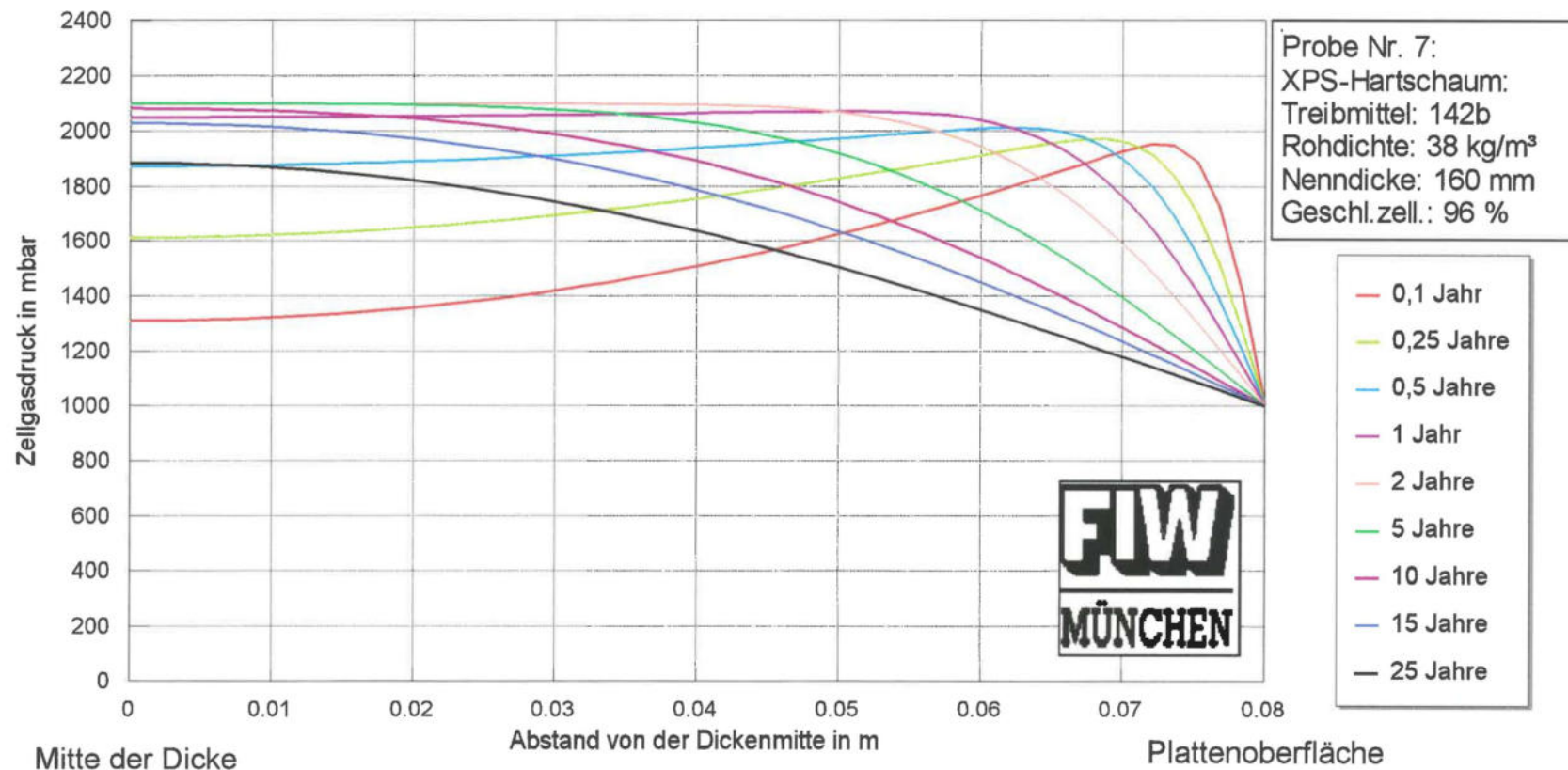
Partialdruck-Verlauf von HFCKW 142b in einer 160 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



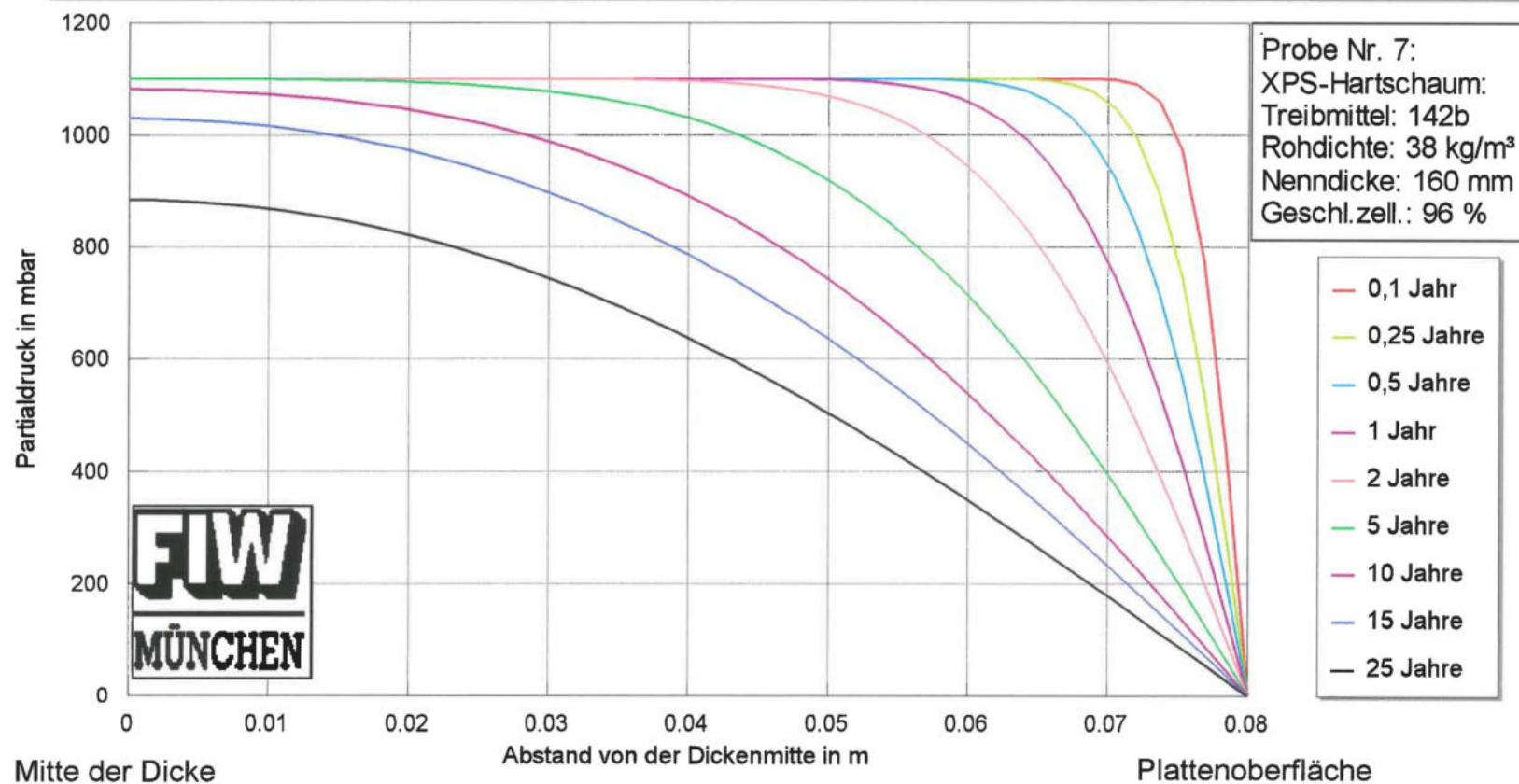
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 160 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



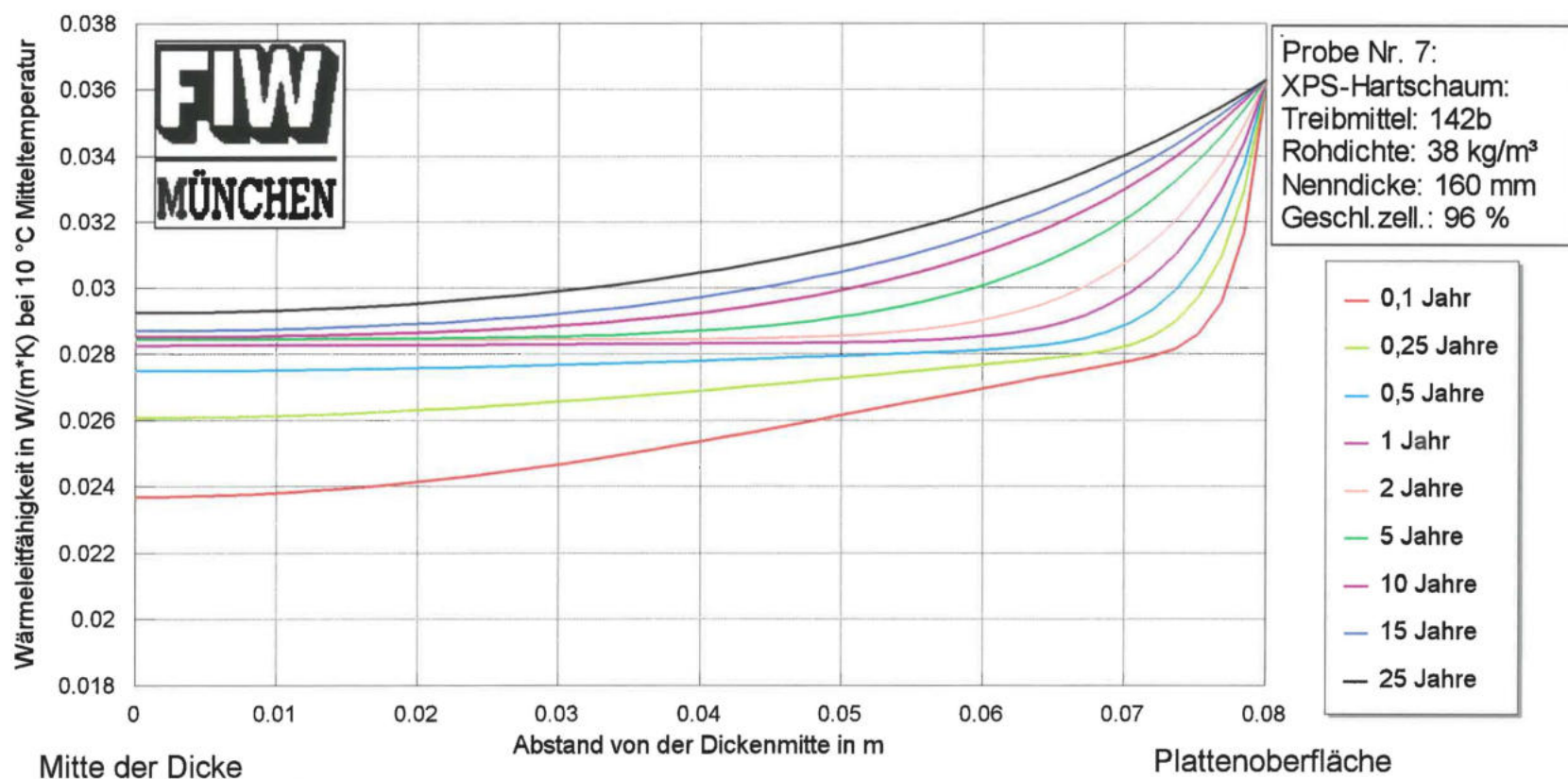
Zellgasdruck-Verlauf in einer 160 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



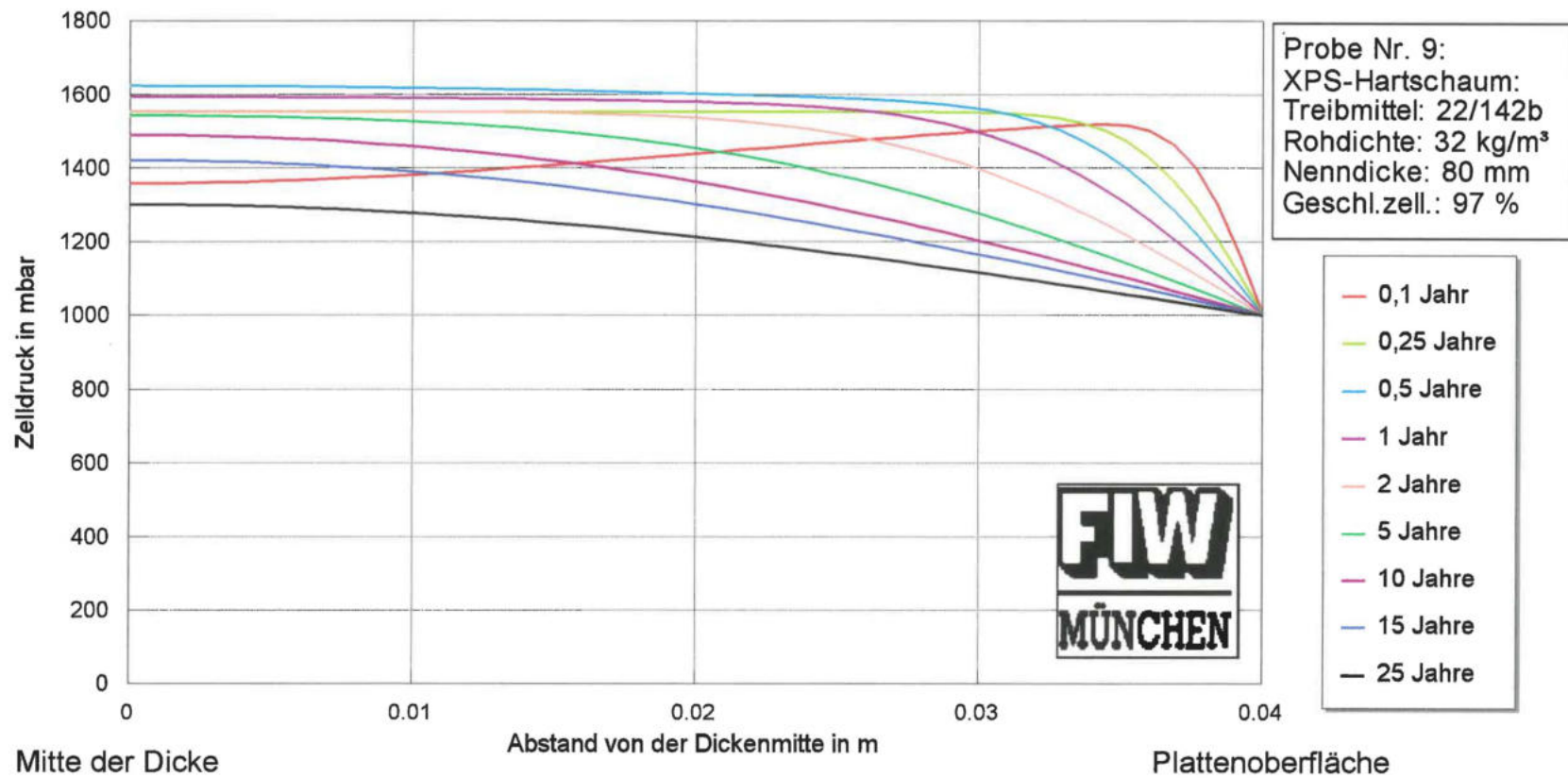
Partialdruck-Verlauf von HFCKW 142b in einer 160 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



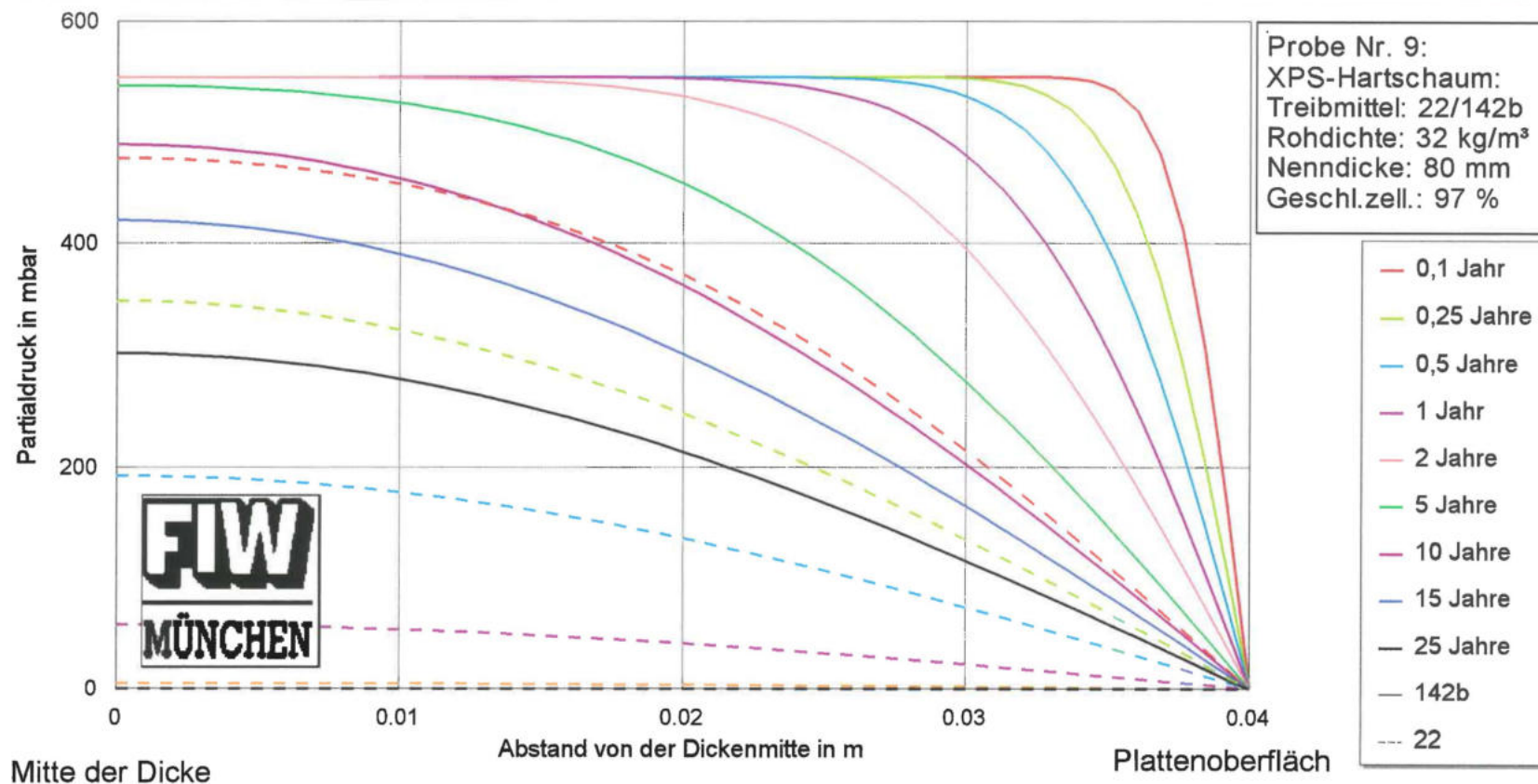
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 160 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



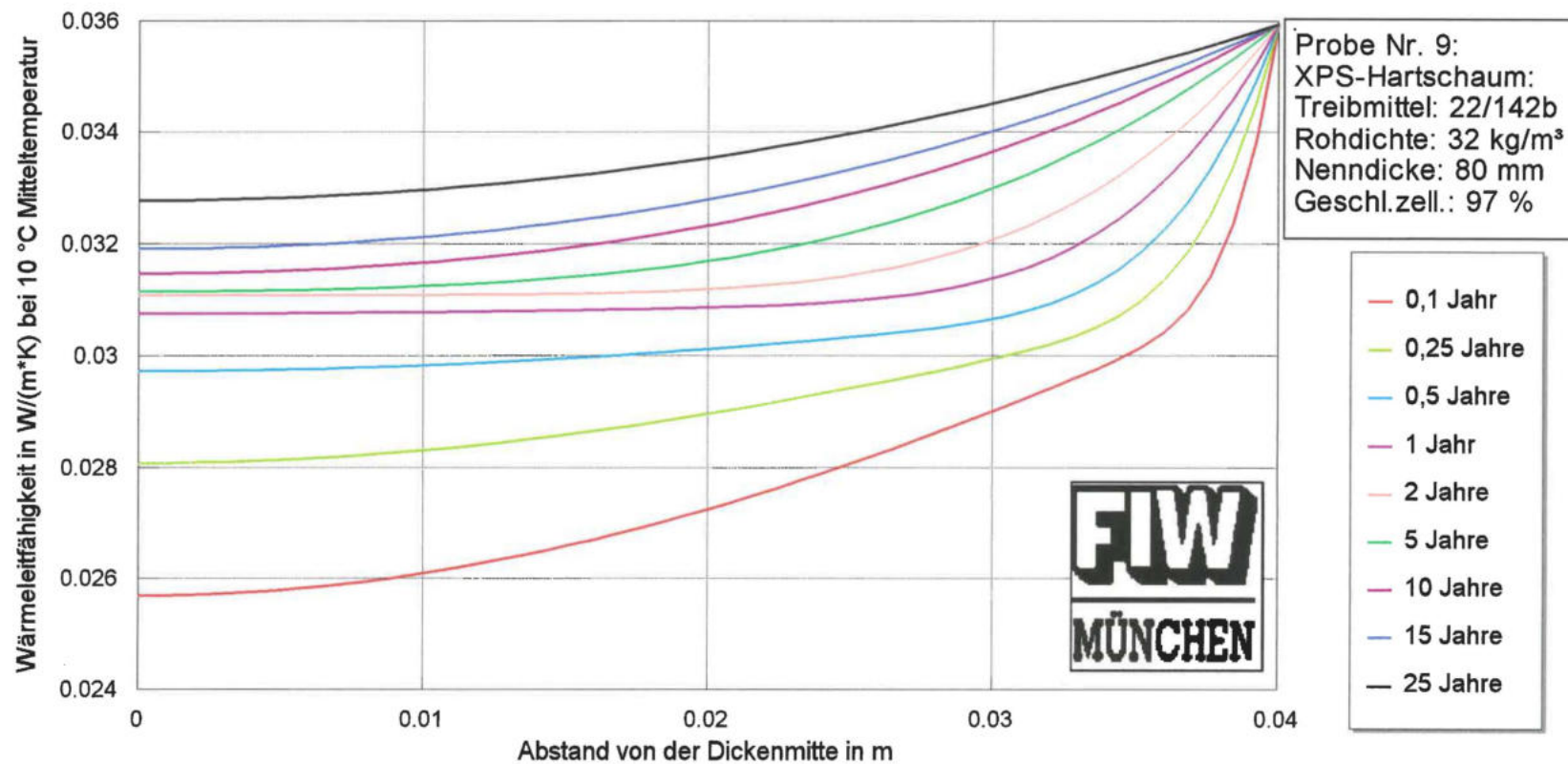
**Zellgasdruck in einer 80 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte
und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung**



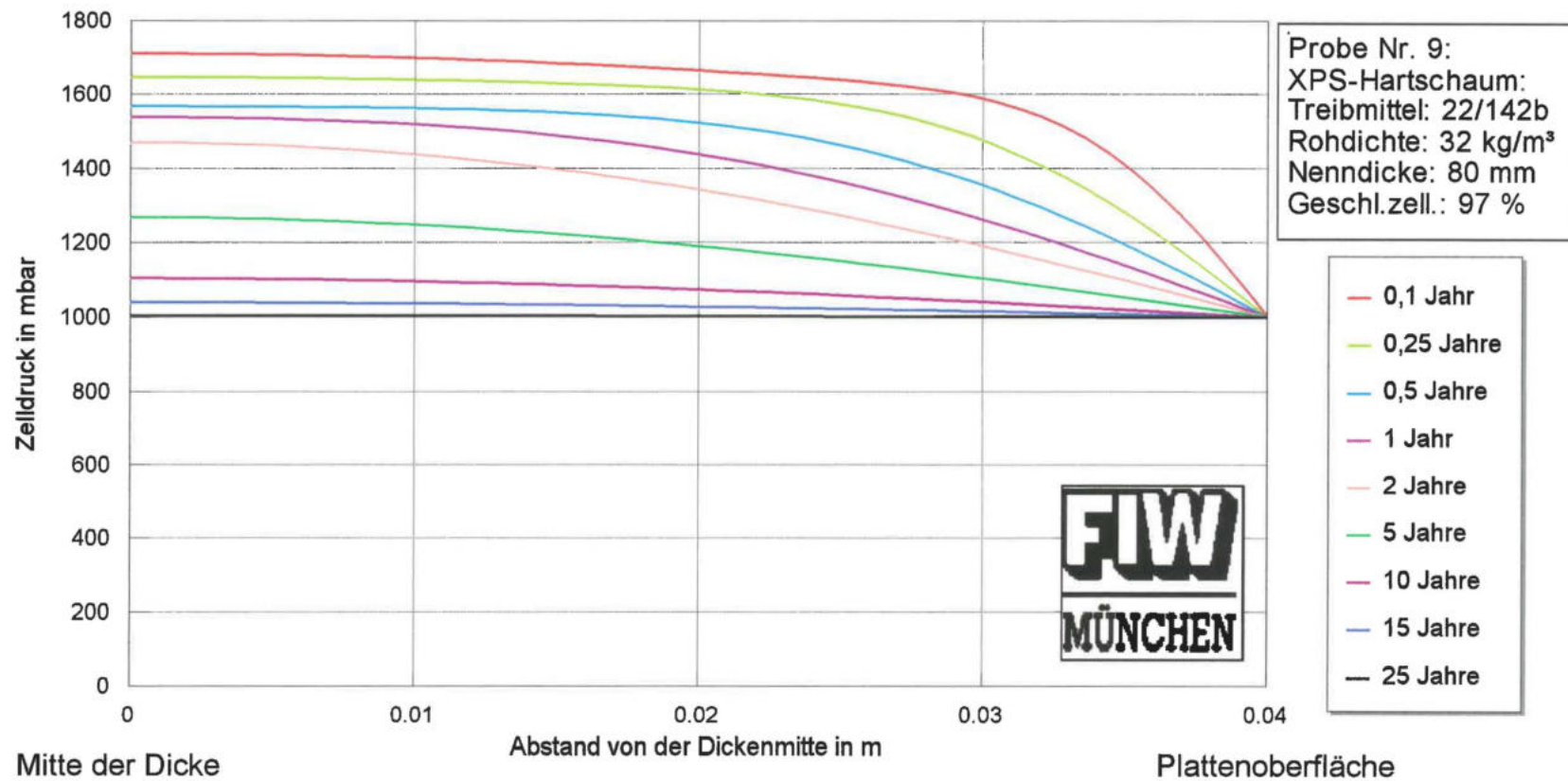
Partialdruck von HFCKW 142b und 22 in einer 80 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



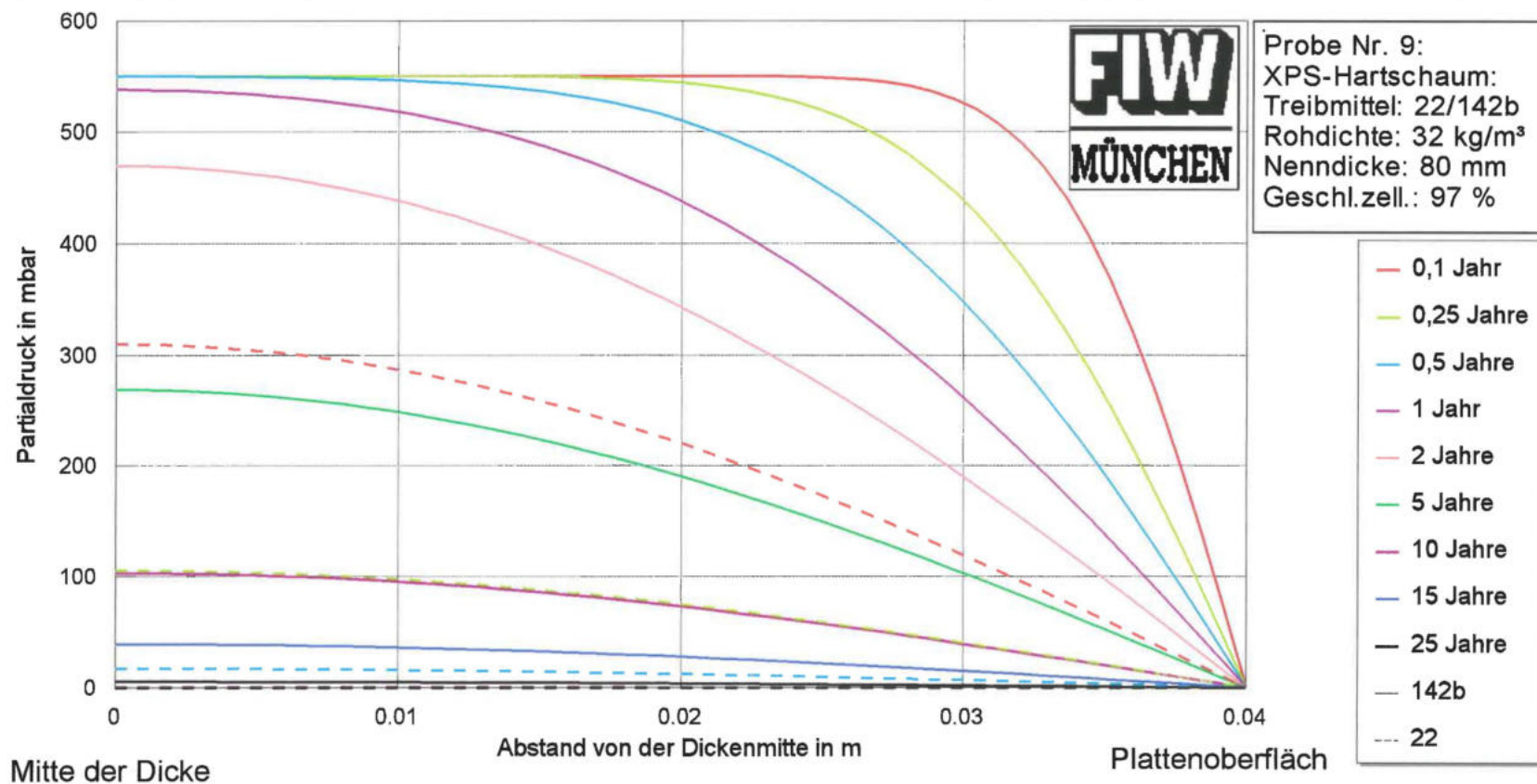
"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 80 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 23 °C-Lagerung



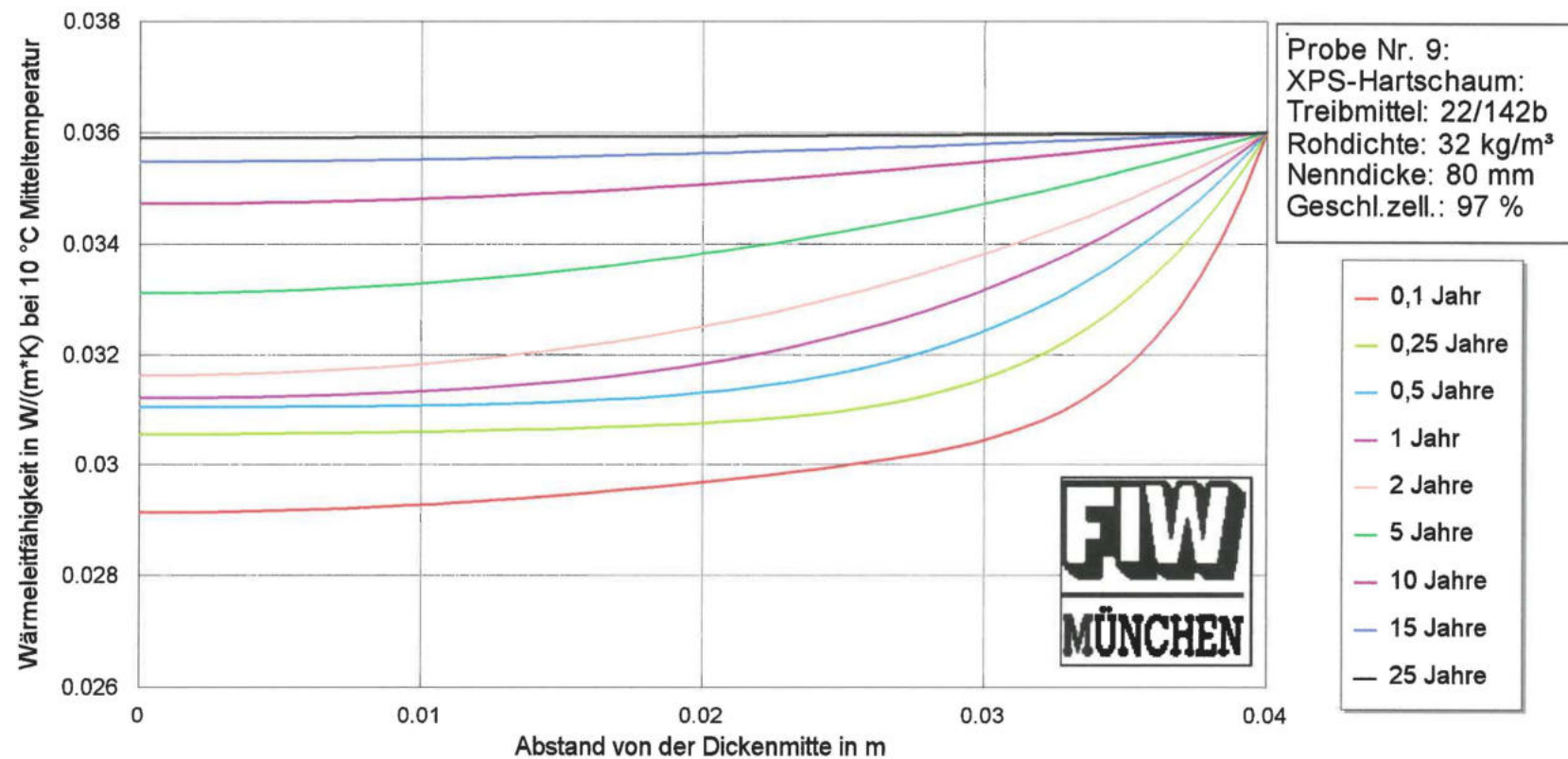
**Zellgasdruck in einer 80 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte
und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung**



Partialdruck von HFCKW 142b und 22 in einer 80 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und dessen zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



"Örtliche" Wärmeleitfähigkeit in einer 80 mm dicken XPS-Wärmedämmplatte und deren zeitliche Änderung bei 70 °C-Lagerung



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

Dies führte zu Problemen insbesondere bei großen Plattendicken und machte weitergehende Überlegungen bei der Plattenkonfektionierung und Ablagerungen notwendig oder führte zu zusätzlichen Prüfungen beim PUR-Hartschaum mit dem „DIMVAC-Test“ in Abschnitt 3.3.1.

Falls bei den PUR- und XPS-Hartschäumen mit den spezifizierten Treibmitteln Modifizierungen der Treibmittelanteile- oder zusammensetzungen aufgrund von Vorschriften des Brandschutzes oder der Gefahrstoffverordnungen erforderlich werden, können die im Forschungsvorhaben ermittelten Korrelationen und Eigenschaftswerte unterstützend für gemeinsame Regelungen einbezogen werden.

Dies kann für Hersteller und Verbraucher auch im Sinne der Produkthaftung umfangreiche Forschungsarbeiten und Langzeituntersuchungen bei der Frage nach einem „neuen“ Dämmstoff vermindern oder ersparen, wenn die aufgezeigten Zusammenhänge und bisherigen Kenntnisse auf den Bereich der Wärmeübertragung angewendet werden können.

Dies gilt natürlich auch für Änderungen in den Ausgangskomponenten und damit für die weiteren wesentlichen Eigenschaftswerte der Hartschaum-Dämmplatten.

Die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens konnten bereits in den derzeit laufenden Normungsarbeiten für Wärmedämmstoffe in TC 88 von den FIW-Mitarbeitern eingebracht werden, wo

für PS-Extruderschaum in pr EN 13164
für PUR-Hartschaum in pr EN 13165 und
für PF-Hartschaum in pr EN 13166

gemeinsame, mandatierte Spezifikationen erstellt werden und die in normativen Anhängen die stoff- und treibmittelspezifischen Alterungsmethoden zur Bestimmung der Langzeit-Wärmeleitfähigkeit enthalten müssen. Die dringend benötigten Verfahren sind im Endstadium der Bearbeitung und sollen im Jahre 2000 verabschiedet werden, wobei für das Bauwesen eine Lebensdauer von 25 Jahren vorgegeben ist.

Weiterer Ergebnistransfer erfolgte bereits in deutschen Normungsgremien und Sachverständigenausschüssen des DIBt Berlin bei der Erteilung allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassungen und Übernahme in die Bauregelliste A für die Treibmittel HFCKW und Pentan und/oder CO₂, was wirtschaftlich bedeutend ist für etwa 30 Hersteller von PUR- und XPS-Hartschaum-Produkten.

Angesichts möglicher anstehender Änderungen und Modifizierung der Treibmittel oder neuer Treibmittel oder Gemische, wie z. B. beim PUR-Hartschaum HFKW 245 oder 365 oder beim XPS-Hartschaum HFKW 134a oder 152a in den nächsten Jahren, können die Ergebnisse und Erkenntnisse aus diesem Forschungsvorhaben sicher verwendet werden.

Dazu bedarf es ergänzender Untersuchungen der effektiven Diffusionskoeffizienten der spezifischen Zellgase und der relevanten Eigenschaftscharakteristiken, sowie der weiteren Absicherung des Rechenprogramms als Aufgabe der Gemeinschaftsforschung für die KMU's für den erwarteten gesetzlichen Ausstieg aus den HFCKW-Treibmitteln.

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, IVPJ 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 Chloroflourocarbon 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] *Brodts, 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