

Simulation und Optimierung des Wärmedämmvermögens von PUR-Hartschaum

-

Wärme- und Stofftransport sowie mechanische Verformung

Von der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Kai-Erhard Wagner

aus Göppingen

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. P. Eyerer
Mitberichter:	Prof. Dr. Ing. K. Schaber
Tag der mündlichen Prüfung:	02.04.2002

Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde
der Universität Stuttgart

2002

Vorwort

Die Arbeit entstand während meiner Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP) der Universität Stuttgart und während meiner Tätigkeit als Ingenieur im Sondermaschinenbau bei der Sinis Verfahrenstechnik GmbH in Dettingen / Teck.

Herrn Prof. Dr.-Ing. P. Eyerer, dem Leiter des IKP, danke ich für die wohlwollende Unterstützung und den Freiraum, den er mir für die Durchführung der Arbeit ließ.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schaber für die bereitwillige Übernahme des Mitberichts.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Hesselbach für die Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit während meiner Tätigkeit bei Sinis.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des IKP sowie Studien- und Diplomarbeitern, die mit mir zusammen die Forschungsarbeiten am Objekt PUR-Hartschaum durchführten. Mein Dank gilt dabei insbesondere den Herren H. Beddies, D. Eberspächer, H. Florin, R. Hoffmann, J. Heinicke, H.-P. Lux, U. Müller, K. Neumeister, J. Stichling, G. Trinkle.

Ich werde mich immer gerne an jene Tage intensiver und engagierter Forschungsarbeiten zurückerinnern.

Nicht zuletzt ein Dankeschön an die Herren M. Kienhöfer, N. Dittert und T. Stark für die Durchsicht und Korrektur meiner Arbeit.

Abschließend danke ich den Firmen BASF AG, DOW Chemical Company, Paul Bauder GmbH und Endele Kunststoff GmbH für die Unterstützung meiner Arbeit und die Überlassung von Probenmaterial und Hilfsmitteln.

Kai Wagner

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Vorhersage und Verbesserung der Wärmedämmwirkung geschlossenzelliger PUR-Hartschaumstoffe unter Berücksichtigung der gesamten Nutzungsdauer. Bei diesen Schaumstoffen verschlechtert sich die Wärmedämmwirkung langsam durch diffusiven Austausch von Treibmittel und Umgebungsluft. Die Simulation dieses Alterungsprozesses ermöglicht die Bereitstellung anwendungsbezogener Entscheidungshilfsmittel bei der Optimierung von Treibmittelzusammensetzung und Schaumstoffdichte.

Der zeitliche Verlauf des Alterungsprozesses wird auf der Grundlage einer ausführlichen Modellbildung für unterschiedliche Zellstrukturen, Schaumstoffdichten und Treibmittel vorhergesagt. Die Modellbildung berücksichtigt den Wärme- und Stofftransport im Schaumstoff und die damit einhergehende mechanische Belastung. Darauf aufbauend wurde ein Simulationsprogramm erstellt, welches eine numerische Lösung der Modellgleichungen und eine grafische Darstellung der Simulationsergebnisse ermöglicht.

Zur Bestimmung von Modellparametern sowie zur Modellvalidierung wurden verschiedene Meßverfahren entwickelt, unter anderem ein Aufbau zur Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten und eine Apparatur zur Zellgasanalyse mittels Gaschromatographie.

Mit dem Simulationsprogramm werden zunächst Parametervariationen durchgeführt, um die Sensibilität einzelner Modellparameter abzuschätzen und allgemeingültige Vorgaben abzuleiten. Damit lassen sich jedoch noch keine sicheren Vorgaben für die Treibmittelzusammensetzung und die Schaumdichte formulieren. Dies ist erst unter Berücksichtigung der speziellen, bei der jeweiligen Anwendung vorliegenden Temperaturen und geometrischen Randbedingungen möglich.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, werden die Anwendungsbeispiele Gefriertruhe, Kühlschrank und Steildachisolierung untersucht. Zielsetzung für die Optimierung ist dabei die Minimierung der zusammengefassten Kosten für die Herstellung und die Nutzungsphase. Durch Verwendung anwendungsspezifischer Kostenmodelle werden Wertepaare für die bestmögliche Treibmittelzusammensetzung und Schaumdichte ermittelt.

So existieren bei Kühlmöbeln Einschränkungen für die Dämmschichtdicke. Infolgedessen dominieren dort die Energiekosten während der Nutzungsphase, so daß ein guter Schutz gegen diffusionsbedingte Alterung und Treibmittel mit niedriger Wärmeleitfähigkeit wie cyclo-Pentan zu bevorzugen sind. Im Gegensatz dazu müssen bei Anwendungen ohne Einschränkungen bei der Dämmschichtdicke, wie z.B. Dachisolierungen, die volumenbezogenen Rohstoffkosten minimiert werden. Dies ist durch Verwendung von Mischungen aus CO₂ und iso-Pentan möglich, die kostengünstig sind und aufgrund geringer Kondensationsneigung kleinere Schaumdichten ermöglichen.

Mischungen aus verschiedenen Pentanisomeren oder auch Sandwichkonstruktionen aus PUR-Schaumstoffen mit unterschiedlichen Treibmitteln weisen in den Simulationsrechnungen keine Vorteile gegenüber einfacheren Lösungen auf.

Abstract

The present paper describes the prediction and improvement of closed cell rigid polyurethane foam thermal conductivity in consideration of the respective applications total life time.

These foams show a continuous thermal insulation deterioration affected by a diffusive exchange of blowing agent and air components. The simulation of this ageing process should provide a tool for the blowing agent composition and foam density optimization.

The ageing process is predicted by detailed modelling, including different cell structure, foam density and blowing agent. As well the in foam occurring heat and mass transfer and its effects on mechanical loads and deformation is involved. On this basis different computer programs were made, providing the model equations numerical solution and a calculation results graphic display.

In order to determine model parameters and to validate the model itself some measuring processes and devices have been developed, e.g. a mechanical strain based technique for determination of effective foam diffusion coefficients and a procedure for cell gas analysis by gas chromatography.

In a first step parameter variations are carried out to estimate the models sensibility towards these parameters and to find general trends of their influence. Nevertheless an exact prediction of optimal blowing agent composition or foam density is only possible by consideration of the respective applications temperatures and geometry.

Consequently the applications freezer, refrigerator and roof insulation are calculated. In this calculation the optimization objective is the expense minimization of production and later on use in total sum. The optimal blowing agent composition and foam density are determined by using cost models considering the particular characteristics of the applications.

For example freezer and refrigerators have dimension limitations. Therefore the costs are dominated by the expense of electric energy during use phase. Here efficient diffusion barriers against ageing and low thermal conductivity (but usually expensive) blowing agents such as cyclo-pentane are required.

In contrast with this at applications with slight or no dimension limitations, like the roof insulation, the volumetric production costs have to be minimized. This is possible by using a mixture of CO₂ and iso- or n-pentane, providing low blowing agent condensation and consequently low foam density and – simultaneously – low raw material costs.

Mixtures of different pentane isomers or sandwich structures of foams containing different blowing agents did not show any substantial advantages in the modeled simulations.

Inhalt

1	Einleitung	11
2	Grundlagen zum Werkstoff PUR-Hartschaum als Wärmedämmung	17
2.1	Einleitung	17
2.2	Schaumstruktur	17
2.3	Rohstoffe	18
2.4	Schaumstoffverarbeitung	19
2.5	Zusammenfassung Kapitel 2	20
3	Modellbildung	21
3.1	Einleitung	21
3.2	Strukturmodelle	21
3.2.1	Kubisches Strukturmodell	21
3.2.1.1	Geometrische Grundlagen	21
3.2.1.2	Zusammenhang von geometrischen Größen und Dichtewerten	24
3.2.1.3	Anordnungsweise der Elementarzellen	24
3.2.2	Das Pentagondodekaeder-Modell	25
3.2.3	Zusammenfassung	26
3.3	Wärmetransport in Schaumstoffen	26
3.3.1	Einleitung	26
3.3.2	Wärmeleitung	27
3.3.2.1	Anwendung des kubischen Strukturmodells	27
3.3.2.2	Die effektive Matrixwärmeleitfähigkeit λ_M	29
3.3.2.3	Die effektive Gaswärmeleitfähigkeit λ_G	31
3.3.2.4	Die Wärmeleitfähigkeit von Reingasen	32
3.3.2.5	Die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen	33
3.3.2.6	Die Kondensation von Reingasen	34
3.3.2.7	Die Kondensation binärer Gasgemische	35
3.3.3	Wärmeübertragung durch Strahlung	39
3.3.3.1	MIT-Modell	40
3.3.4	Konvektion	42
3.3.5	Effektive Wärmekapazität und Dichte	42
3.3.6	Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten und des Wärmestroms	43
3.3.7	Zusammenfassung	44
3.4	Stofftransport in Schaumstoffen	45
3.4.1	Einleitung	45
3.4.2	Anwendung des kubischen Strukturmodells auf Grundlagen des Stofftransports	46
3.4.3	Effektive Stofftransportkoeffizienten	48
3.4.4	Stofftransport von Gasgemischen	49
3.4.5	Konzentrationsabhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten	50
3.4.6	Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten	50
3.4.7	Kondensation	53
3.4.8	Analytische Lösungen für spezielle Randbedingungen	53
3.4.9	Zusammenfassung	55
3.5	Mechanik kleiner Verformungen	56
3.5.1	Grundlagen aus dem Strukturmodell	56
3.5.2	Temperaturabhängigkeit mechanischer Eigenschaften	58
3.5.3	Kriechen	58
3.5.4	Zusammenfassung	59

3.6	Korrelation von Wärme- und Stofftransport	59
3.7	Korrelation von Stofftransport und mechanischer Verformung	62
3.7.1	Einführung	62
3.7.2	Herleitung der Dehnung im Schaumstoff	62
3.7.3	Zusammenfassung	66
3.8	Zusammenfassung Kapitel 3	66
4	Meßtechnik	67
4.1	Einleitung	67
4.2	Schaumstoffdichte	67
4.3	Messung der Wärmeleitfähigkeit	67
4.4	Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten	68
4.4.1	Einleitung	68
4.4.2	Bisherige Arbeiten	68
4.4.2.1	Messungen am Polymer	68
4.4.2.2	Messungen am Schaumstoff	69
4.4.3	Ausdehnungsverfahren	71
4.4.4	Zellgasanalyse	75
4.5	Zusammenfassung Kapitel 4	78
5	Parameteranpassung und Modellvalidierung	79
5.1	Einleitung	79
5.2	Strukturmodellparameter	79
5.3	Wärmetransport	80
5.4	Stofftransport	81
5.5	Zusammenfassung Kapitel 5	85
6	Simulationsprogramme	86
6.1	Einleitung	86
6.2	Simulationsprogramm für gekoppelten Wärme- und Stofftransport	86
6.2.1	Parallelisierung der Problemstellung	88
6.2.2	Vereinfachung der Problemstellung durch Symmetriebetrachtungen	88
6.2.3	Vereinfachungen der Berechnung des Wärmetransports	88
6.2.3.1	STEADY STATE Verfahren	88
6.2.3.2	Linearer Temperaturgradient	89
6.2.3.3	Konstante Mittentemperatur	89
6.3	Zusammenfassung	89
7	Folgerungen aus der Modellbildung	90
7.1	Einleitung	90
7.2	Wärmetransport	90
7.2.1	Einleitung	90
7.2.2	Wärmetransport durch Matrix und über Strahlung	91
7.2.2.1	Einleitung	91
7.2.2.2	Variation des Polymeranteils in den Fenstern (ϕ_w)	91
7.2.2.3	Polymeranteil in den Verdickungen	92
7.2.2.4	Schaumstoffdichte ρ_f	93
7.2.2.5	Zelldurchmesser ℓ	94
7.2.2.6	Zusammenfassung	95
7.2.3	Zellgas	96
7.2.3.1	Einleitung	96
7.2.3.2	Alterungsstufen	96
7.2.3.3	Organisches Treibmittel	98
7.2.3.4	Gesamtdruck und Anteil CO_2	99

7.2.3.5 Zusammenfassung	100
7.3 Stofftransport.....	101
7.3.1 Einleitung.....	101
7.3.2 Variation des Polymeranteils ϕ_w und der Schaumstoffdichte ρ_f	102
7.3.3 Zusammenfassung	102
7.4 Korrelation von Wärme- und Stofftransport	103
7.4.1 Einleitung.....	103
7.4.2 Zeitlicher Verlauf der integralen Wärmeleitfähigkeit	103
7.4.3 Anfängliche Zellgaszusammensetzung und Wärmeleitfähigkeit	105
7.4.4 Schaumstoffdichte	110
7.4.5 Zusammenfassung	112
7.5 Korrelation von Stofftransport und mechanischen Eigenschaften.....	112
7.5.1 Schädigung aufgrund von Unterdruck im Schaumstoff	112
7.5.2 Zusammenfassung	117
7.6 Zusammenfassung Kapitel 7	117
8 Optimierungen.....	118
8.1 Einleitung	118
8.2 Kostenfunktionen	118
8.2.1 Rohstoffkosten.....	118
8.2.2 Energiekosten	120
8.2.3 Entsorgungskosten.....	120
8.2.4 Kostenfunktion	120
8.3 Kostenoptimierung.....	120
8.3.1 Einleitung.....	120
8.3.2 Kühlmöbel	121
8.3.2.1 Simulationsobjekt Gefriertruhe	121
8.3.2.2 Gefriertruhe mit diffusionsdichten Deckschichten.....	122
8.3.2.3 Gefriertruhe mit eingeschränkt diffusionsdichten Deckschichten.....	124
8.3.2.4 Kühlschrank.....	125
8.3.2.5 Kühlschrank mit diffusionsdichten Deckschichten	126
8.3.2.6 Eingeschränkt diffusionsdichte Deckschichten	128
8.3.2.7 Sandwichkonstruktionen für Kühlmöbel.....	128
8.3.3 Steildach	130
8.3.4 Zusammenfassung	133
8.4 Schlußfolgerungen	134
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	136
10 Literatur.....	139
11 Anhang: Rechenwerte der Simulation	147

Nomenklatur

Deutsche Zeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
a_g	Flächenfaktor	-
a_s	projizierte längenbezogene Fläche	m
c	Konzentration	mol/m^3
c	spezifische Wärmekapazität	J/kg K
C	spezifische molare Wärmekapazität	J/mol K
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_f	effektiver Diffusionskoeffizient des Schaumstoffes	m^2/s
d	Durchmesser	m
E	Elastizitätsmodul	Pa
E^*	scheinbares E-Modul	Pa
E	spezifische Aktivierungsenergie	J/mol
F	Geometriefaktor aus dem Strukturmodell	-
F_o	Fourier-Zahl	-
F_m	Geometriefaktor für Wärmeleitung durch die Matrix	-
F_f	Geometriefaktor für Diffusion durch den Schaum	-
G	Schubmodul	Pa
Gr	Grashof-Zahl	-
g	Erdbeschleunigung	m^2/s
h	spezifische Enthalpie	J/kg
h	Stäbchenlänge in Aufschäumrichtung	m
H	spezifische molare Enthalpie	J/mol
j	Molenstrom	mol/m^2s
K	Extinktionskoeffizient	1/m
k	Faktor zur Definition der Fensterdicke	-
l_s	volumenbezogene Länge der Stäbchen	$1/m^2$
L	Länge	m
M	Molmasse	kg/mol
m	Masse	kg
n	Molmenge	mol
P	Permeationskoeffizient	$mol/m s Pa$
P_f	effektiver Permeationskoeffizient des Schaumstoffes	$mol/m s Pa$
p	Druck	Pa
p_j	Partialdruck der Komponente j	Pa
p_s	Sättigungsdampfdruck	Pa
p_{js}	Sättigungsdampfdruck der Komponente j	Pa
p_a	Umgebungsdruck	Pa
p_0	Anfangsdruck im Schaum	Pa
\dot{q}	Wärmestrom	W/m^2

R	Gaskonstante	J/mol
r	Radius	m
S	Löslichkeit	mol/m ³ Pa
S _f	effektive Löslichkeit des Schaumstoffes	mol/m ³ Pa
S	Sutherland-Konstante	K
s	Faktor zur Berücksichtigung der Verdickungen	-
T	Temperatur	K
T	Transmissionszahl	-
t	Zeit	s
t	Stäbchendicke	m
V	Volumen	m ³
v	spezifisches Volumen	-
x	Molenbruch in Flüssigphase	-
y	Molenbruch in Gasphase	-
z	Ortskoordinate	m

Griechische und andere Zeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
α	Anisotropiefaktor	-
β	Volumenausdehnungskoeffizient	1/K
χ	Korrelationskoeffizient	-
Δ	Differenz	-
δ	Dicke	m
ϵ	Dehnung	-
ε	Volumenanteil bezogen auf Schaumstoffvolumen	-
ϕ	Volumenanteil bezogen auf Polymervolumen	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/m K
λ_f	effektive Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes	W/m K
Λ_f	integrale Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes	W/m K
Λ_f^A	aktuelle, über die Fläche A gemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes	W/m K
$\overline{\Lambda}_f^A$	über die Fläche A und über die Zeit gemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes	W/m K
ℓ	Stäbchenlänge, Zelldurchmesser	m
ν	Querkontraktion	-
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Stephan-Boltzmann-Strahlungskonstante	W/m ² K ⁴
σ	Spannung	Pa
τ	Stäbchenformfaktor	-

Hochgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung
P	Permeation
D	Diffusion
S	Löslichkeit
∞	$T \rightarrow \infty$
A	flächengemittelt, allgemein
Aq	flächengemittelt, über eine quadratische Fläche

Tiefgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung
a	Umgebung
c	Wärmeleitung
C	Wärmeleitung, übergeordnete Größe
e	Elementarzelle
f	Schaum
F	Schaum, übergeordnete Größe
g	Gas
G	Gas, übergeordnete Größe
i	Zähler für Komponente, Zelle ..
j	Zähler für Komponente, Zelle ..
kr	kritischer Zustand
K	Konvektion
m	mitte, Mittelwert
M	Matrix
p	Polymer
p	bei konstantem Druck
r	Strahlung
r	reduzierte Größe, bezogen auf kritischen Zustand
R	Strahlung, übergeordnete Größe
s	Stäbchen (engl. strut)
s	Sättigung
ü	Überschneidung
v	Verdickung (engl. vault)
v	bei konstantem Volumen
w	Fenster (engl. window)
z	Schaumzelle bzw. Zelle im Strukturmodell
Reihe	Reihenschaltung
Para	Parallelschaltung
ges	gesamt
0	definierter Ausgangszustand, Anfangsbedingung
cond	Wärmetransport (durch Wärmeleitung)
diff	(diffusiver) Stofftransport
rad	Strahlung

1 Einleitung

Man könnte diese Arbeit alternativ "Beitrag zur Verbesserung derzeitiger Wärmedämmungen" nennen. Damit reiht sie sich in eine Folge von Entwicklungen mit vergleichbarer Zielsetzung ein, die vielleicht mit der Herstellung der ersten Kleidungsstücke oder Behausungen begonnen hat. Seitdem ist der Mensch bestrebt Materialien zu finden und zu verbessern, die ihn oder ihm wichtige Gegenstände seiner Umgebung effektiv vor unwirtlichen Temperaturen schützen.

Das Standardmaterial für Wärmedämmungen ist Luft, da sie bedingt durch den Aggregatzustand eine wesentlich kleinere Wärmeleitfähigkeit besitzt als massive Feststoffe. Zudem ist der Wärmeübergang fest-gasförmig schlecht, was die Dämmwirkung begünstigt. Mit einem genügend großen luftgefüllten Hohlraum ist es jedoch noch nicht getan, weil bei zunehmender Dämmschichtdicke der Wärmetransport durch Konvektion steigt und damit einen guten Teil des Vorteils durch die erhöhte Dicke wieder zunichte macht. Man füllt daher schon seit langem solche Hohlräume mit leichtgewichtigen, feinverteilten Feststoffen wie z.B. Naturfasern oder Federn, die bei gleichzeitig kleinem Anteil an Wärmeleitung durch den Füllstoff die Konvektion wirksam herabsetzen und damit die Dämmwirkung verbessern. Hinzu kommt der Vorteil, daß durch die zusätzlichen Phasenwechsel in der Dämmschicht der Wärmetransport durch Strahlung kleiner wird. Ein moderner, diesbezüglich optimierter Dämmstoff ist die hauptsächlich im Baubereich eingesetzte Steinwolle.

Bestehen erhöhte Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften, so erweisen sich Schaumstoffe als die bessere Lösung, weil sie anstelle des mehr oder weniger lose verteilten Füllstoffes eine feste Matrix besitzen und damit wesentlich besser zur Aufnahme von Kräften geeignet sind. Natürliche Schaumstoffe, die zum Zweck der Wärmedämmung eingesetzt werden, sind z. B. die als Baumaterial verwendeten porösen Gesteine vulkanischen Ursprungs.

Ein wichtiger Meilenstein bei der Verbreitung synthetischer Schaumstoffe wurde in den frühen 60er Jahren mit der großtechnischen Herstellung vollhalogenierter Kohlenwasserstoffe erreicht. Quasi als Nebenprodukt der damals neuen Kältemittel war nun mit R11 (Trichlorfluormethan) eine chemisch stabile, leichtsiedende Flüssigkeit erhältlich, deren Wärmeleitfähigkeit aufgrund des hohen Molekulargewichts nur ein Drittel des Wertes von Luft betrug und die sich einfach als Treibmittel zur Schaumstoffherstellung einsetzen ließ. Mit PUR-Hartschaum hatte man zudem einen Polymerwerkstoff zur Hand, der aufgrund seiner Geschlossenenzelligkeit das Treibmittel langfristig in den Zellen einschließt. Damit ließ sich die Wärmedämmwirkung gegenüber herkömmlichen Dämmstoffen, deren Wirkung auf Luft beruhte, nochmals nahezu verdoppeln. Hinzu kamen weitere Vorteile von R11-getriebenen PUR-Hartschäumen wie flexibel einstellbare mechanische Eigenschaften, guter Flammschutz, hohe Temperaturbeständigkeit und einfache Verarbeitung, die diesen Werkstoff noch heute zu einer hochwertigen und vielseitigen Wärmedämmung machen.

Nach einigen Jahren der Anwendung erkannte man, daß die überdurchschnittliche Wärmedämmung der FCKW-Schaumstoffe nicht unbegrenzt andauert, sondern vielmehr mit der Zeit langsam schlechter wird. Norton war Anfang der 70er Jahre einer der ersten, der diese Beobachtung durch ein langsames Eindiffundieren von Luft in den Schaum und ein nochmals langsamerer Ausdiffundieren des Treibmittels R11 erklärte und daraus ein erstes Modell zur Vorhersage der Langzeitwärmedämmwirkung herleitete /1/. Die Forschungen an der Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit bekamen weiteren Auftrieb, als Mitte der 80er Jahre FCKW zunehmend aufgrund ihres ozonabbauenden Verhaltens in die Kritik gerieten und internationale Gremien gebildet wurden, die eine Abschaffung dieser Stoffe forderten /2/. Als Anfang der 90er Jahre dann in nahezu allen westlichen Industrienationen der Ausstieg aus der FCKW-Technologie über nationale Verbotsverordnungen /3/ festgelegt war, waren auch außerordentlich intensive Forschungen an den PUR-Wärmedämmungen zu beobachten. Damals liefen in vielen Ländern universitäre und industrielle Forschungsprojekte zur Substitution der FCKW als Treibmittel, so auch am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP) der Universität Stuttgart /4/.

Wenngleich der Ausgangspunkt aller Arbeiten in der Substitution des Treibmittels R11 lag, war doch die Bandbreite der Themen sehr groß. Dies resultierte aus der Tatsache, daß kein Ersatzstoff bekannt war, der bei gleicher Verarbeitung sämtliche positiven Eigenschaften der FCKW ohne die bekannten Nachteile in sich vereinte und damit einfach als alternatives Treibmittel hätte eingesetzt werden können. Beispielsweise haben Pentane als Treibmittel eine größere Gaswärmeleitfähigkeit, sind brennbar und neigen schon bei Umgebungstemperatur zur Kondensation. Für den Verarbeiter hatte eine Umstellung auf Pentan somit nicht nur Investitionen für angepaßte Anlagentechnik und Prozeßparameter zur Folge, es mußten aufgrund der Unsicherheiten hinsichtlich der diffusionsbedingten Alterung und der Möglichkeit kondensationsbedingten Unterdrucks im Schaumstoff zum Teil größere Schaumstoffdichten eingesetzt werden, und der Anteil teurer Flammschutzmittel stieg auch. Zudem wurde die anfängliche Dämmwirkung schlechter, was insbesondere aufgrund vorhandener Normen zur Energieeinsparung, die am technischen Stand der FCKW-Schäume ausgerichtet waren, zu Konflikten führte.

Im Bereich der Kühlmöbel war bedingt durch das Ökosiegel für halogenfreie Wärmedämmungen und Unsicherheiten bei der gesundheitlichen Unbedenklichkeit teilhalogenierter Substitute der Druck besonders groß, so daß hier sehr früh trotz der beschriebenen Nachteile Pentan als Treibmittel eingesetzt wurde. Mit der erfolgreichen Umstellung der ersten Kühlmöbelproduktion auf cyclo-Pentan hielten dann sehr schnell branchenweit und auch in anderen Bereichen pentangetriebene Schaumsysteme ihren Einzug, so daß sie heute einen Standard bei PUR-Hartschäumen für Wärmedämmungen bilden. Halogenhaltige Treibmittel haben an Bedeutung verloren und es besteht heute die Möglichkeit sie in allen Anwendungsbereichen durch technisch ausgereifte halogenfreie Alternativen zu ersetzen.

Nichtsdestotrotz konnten die von R11 her bekannten Vorteile der PUR-Wärmedämmungen wie niedrige Anfangswärmeleitfähigkeit, hohe Alterungsbeständigkeit und niedrige Rohstoffkosten bisher mit halogenfreien Treibmitteln nicht erreicht werden. Daher konzentrieren sich derzeit die Forschungsaktivitäten auf die weiterführende Optimierung pentangetriebener Schaumsysteme, um trotz der ungünstigeren Ausgangsbedingungen den alten Standard wieder zu erreichen oder sogar zu übertreffen.

Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten. Entwickler von Wärmedämmungen sollen über die Modellierung und Berechnung der Vorgänge im Schaum einen detaillierten Einblick in den Zusammenhang der einzelnen Mechanismen und Parameter erhalten. Über Parametervariationen werden Zielrichtungen für die Optimierung ermittelt und hinsichtlich ihres Gültigkeitsbereiches bewertet. Die hier zusammengefaßte Modellbildung kann zudem als Hilfsmittel zur verbesserten Dimensionierung verwendet werden, da sie den zeitlichen Aspekt der Dämmwirkung berücksichtigt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit beschränken sich auf technische und wirtschaftliche Problemstellungen. Sie bilden damit eine Grundlage für weiterführende Optimierungen, wie sie beispielsweise mit Hilfe der ganzheitlichen Bilanzierung möglich sind /4/.

Ausgangspunkt der Arbeit war eine Erhebung des technischen Stands aus der Literatur. Bisher wurde keine übergreifende Modellbildung veröffentlicht, welche unter Berücksichtigung der Kondensation des Treibmittels die verschiedenen Wärme- und Stofftransportmechanismen im Schaumstoff miteinander verknüpft. Es sind jedoch aufgrund der oben beschriebenen Umstellungsproblematik auf halogenfreie Treibmittel in allen Teilgebieten bisweilen sogar sehr aufwendige Untersuchungen durchgeführt worden, so daß eine große Datenbasis für die Zusammenführung der Einzelmodelle vorhanden ist. Nebenbei erwies sich diese Arbeit als nicht ganz einfach, da - insbesondere von Seiten der Industrie - viele Veröffentlichungen in Fachzeitschriften oder Tagungsbänden erfolgen und vermutlich aufgrund des begrenzt möglichen Umfangs häufig unvollständig und lückenhaft sind. Infolgedessen mußten verschiedene Modellherleitungen nochmals nachvollzogen oder über die häufig mehrstufige Recherche von Querverweisen abgesichert werden. Wo die vorhandene Modellbildung im Sinne der Zielsetzung nicht ausreichend war, wurde sie durch eigene Ansätze erweitert. Dies ist so geschehen bei der Berechnung der Kondensation binärer Mischungen unter isochoren Bedingungen und bei der Korrelation von Stofftransport und mechanischen Eigenschaften. Bei letzterem waren der Literatur auch keine Meßwerte zu entnehmen, so daß hier eigene Messungen durchgeführt werden mußten.

Bei der Modellbildung wurde im Hinblick auf die Zielsetzung - der Optimierung der Langzeitwärmedämmwirkung - eine dreistufige Strategie verfolgt. Auf der untersten Stufe stehen zunächst die Strukturmodelle. Darin wird das Zellgerüst in geometrisch einfache Strukturkomponenten wie quaderförmige Stäbe (Stäbchen) oder dünne Ebenen (Fenster) zerlegt. Aus der Form und Anordnung dieser mikroskopisch kleinen Strukturelemente kann über die Modellgleichungen ein Zusammenhang zu makroskopisch meßbaren Eigenschaften des

Schaumstoffes wie E-Modul, Matrixwärmeleitfähigkeit oder der Anteil des Wärmedurchgangs über Strahlung hergestellt werden.

Der größte Anteil des Wärmetransports durch den Schaumstoff erfolgt jedoch über die mit Zellgas gefüllten Hohlräume. Daher müssen die Strukturmodelle, die die Schaumeigenschaften aus der Festkörperverteilung herleiten, in einigen Punkten durch Beschreibungen der thermodynamischen Vorgänge in der Gasphase ergänzt werden. Diese im folgenden als Gasmodell bezeichneten Zusammenhänge sind - abgesehen von der diffusionsbedingten Alterung - unabhängig von der Zellstruktur und werden unverändert auch in übergeordneten Stufen der Modellbildung eingebunden.

Mit den Strukturmodellen erhält man für viele Problemstellungen ein brauchbares Instrument zur Optimierung. Zudem tragen damit durchgeführte Parametervariationen zum Verständnis der Vorgänge im Schaum bei. Im Grunde genommen sind sie jedoch wegen ihrer Komplexität nur für die Betrachtung einer oder einiger weniger Schaumzellen geeignet. Will man mehrdimensionale geometrische Randbedingungen oder Inhomogenitäten wie Temperatur- oder Konzentrationsgradienten in die Betrachtung mit einfließen lassen, müßten sehr viele Schaumzellen gleichzeitig betrachtet werden. Dies gestaltet sich mit den Strukturmodellen nicht nur sehr unübersichtlich, es ist auch hinsichtlich des Rechenaufwands nicht mehr tragbar. Infolgedessen greift man bei komplexen Problemstellungen zu Kontinuumsmodellen, die hier die zweite Stufe der Modellbildung bilden.

In einem Kontinuumsmodell wird der Schaumstoff als homogener Körper mit stetig verlaufenden Eigenschaften angenommen. Im Falle der Matrixeigenschaften ist dies ein Festkörper mit isotropen oder bei Bedarf auch anisotropen Eigenschaften, bei den Zellgaseigenschaften ein isotroper mit dem Zellgas gefüllter Hohlraum. Die Eigenschaften des Körpers sind dabei Effektivwerte, die sich wie oben beschrieben aus den Strukturmodellen berechnen lassen.

Analog zur Schaumstoffdichte, die sich aus den Einzelwerten für Polymer und Zellgas sowie deren Anteil im Schaum ergibt, lassen sich effektive Wärmeleitfähigkeiten, Diffusionskoeffizienten oder Löslichkeiten definieren. Allein dadurch läßt sich die Anzahl der Modellparameter reduzieren und damit die Problemstellung vereinfachen. Zudem ist man durch die Annahme der Homogenität und Stetigkeit von geometrischen Details der Schaumstruktur losgelöst. Dies erweist sich insbesondere bei der numerischen Integration der partiellen Differentialgleichungen für den Wärme- und Stofftransport als vorteilhaft. Die üblicherweise dafür verwendete Methoden der finiten Differenzen oder der finiten Elemente benötigen ein Raster von Stützstellen, welches über den zu berechnenden Körper gelegt wird. Dieses kann im Kontinuumsmodell ohne Einbußen in der Genauigkeit um ein vielfaches gröber gewählt werden, wodurch man unter Berücksichtigung der heutigen Rechnertechnologie erst in den Bereich zeitlich überschaubarer Simulationsrechnungen gerät.

Ein weiterer Vorteil des Kontinuumsmodells liegt in der vergleichsweise einfachen Meßbarkeit der Effektivwerte und in ihrer direkten Verwendbarkeit für technische Problemstellungen. So ist beispielsweise die Schaumstoffdichte von PUR-Hartschaum wesentlich einfacher zu messen und für technische Problemstellungen einzusetzen als dessen Polymerdichte.

Aus dem Kontinuumsmodell läßt sich die zeitliche und örtliche Temperatur und Zellgaszusammensetzung und somit eine vierdimensionale Verteilung dieser Größen und daraus abgeleiteter Werte ermitteln. Zur Angabe des Wärmestroms - beispielsweise durch einen Quadratmeter Schaumstoff konstanter Dicke - ist es jedoch notwendig, die Anzahl der Dimensionen zu verkleinern und damit die Verteilung der Wärmeleitfähigkeit auf einen repräsentativen Wert zu reduzieren. Dies erfolgt in der dritten Stufe der Modellbildung durch eine integrale Mittelung, je nach Aufgabenstellung über der Temperatur, der Fläche und über der Zeit.

Die Modellbildung der dritten Stufe ist von der Mathematik her relativ unspektakulär, sie ist hauptsächlich aufgrund ihrer Konzentration der Meßergebnisse von Bedeutung, da sich nun verschiedene Varianten über einen Zahlenwert vergleichen lassen.

Mit Hilfe der dreistufigen Modellbildung lassen sich die Fragestellungen zur Koppelung von Wärme- und Stofftransport, sowie von Stofftransport und mechanischer Verformung untersuchen. Im ersten Fall erhält man eine effektive, integrale, flächen- und zeitgemittelte Wärmeleitfähigkeit (die genaue Bedeutung wird im weiteren noch erläutert), im zweiten Fall eine minimal zulässige Dichte aufgrund der Festigkeitsanforderungen gegenüber den Druckverhältnissen im Schaum. Will man die Ergebnisse dieser beiden Bereiche zusammenführen, so gelingt dies am elegantesten durch eine übergeordnete Kostenbetrachtung. Bei gegebenen Randbedingungen läßt sich die Wärmeleitfähigkeit in Energiekosten und die Schaumstoffdichte gemeinsam mit der Treibmittelzusammensetzung in Rohstoffkosten umrechnen. Durch Addition der Einzelkosten kann man wirklich alle Fragestellungen dieser Arbeit auf eine Zahl reduzieren, mit der Einschränkung, daß diese monetäre Bewertung je nach aktuellen Energie- und Rohstoffpreisen unterschiedlich ausfallen kann. Dies ist auch der Grund, warum die Kostenrechnung nicht als weitere Stufe in der Modellbildung eingeordnet wird, sondern vielmehr als interessante Ergänzung und Brücke zur industriellen Umsetzung der Untersuchungsergebnisse.

Bei der Untersuchung der Schaumstoffeigenschaften lassen sich in der Literatur zwei unterschiedliche Vorgehensweisen erkennen. Die erste, häufigere und insbesondere industriegeprägte Methode liegt in der möglichst ausführlichen Betrachtung eines ganz speziellen Anwendungsbeispiels mit sehr spezifischen Untersuchungen. Infolgedessen sind die Ergebnisse häufig nicht ohne Einschränkungen übertragbar.

Es wurde in dieser Arbeit versucht, die zweite eher grundlagenorientierte Vorgehensweise zu verfolgen, nämlich eine Spezifizierung auf bestimmte Anwendungsfälle möglichst spät vorzunehmen und - wo immer möglich - allgemeingültige Aussagen zu treffen. Beispielswei-

se wurden Optimierungen vornehmlich über Parametervariationen durchgeführt und nicht mittels der schnelleren und weniger rechenaufwendigen numerischen Methoden wie Hillclimbing-, Suchverfahren oder genetische Algorithmen /5/. Dadurch wird ein vergleichsweise großer Parameterraum betrachtet, was die Transparenz der Zusammenhänge erhöht. Der Gültigkeitsbereich der Aussagen läßt sich somit wesentlich besser abschätzen.

Hierbei ergab sich, daß der Gültigkeitsbereich im wesentlichen durch die Randbedingungen der Anwendung beeinflusst wird. Die Einschränkung der Allgemeingültigkeit nimmt mit der Reduktion der Modellparameter über die verschiedenen Stufen der Modellbildung zu. Aussagen des Strukturmodells, wie z.B. der Einfluß des Zelldurchmessers auf den Wärmetransport durch Strahlung, sind in einem großen Bereich zulässig, während die am Ende durchgeführte Reduktion auf die Kosten genau genommen nur für eine spezielle Anwendung und eine definierte Kostenstruktur gültig ist. Es macht daher Sinn, in allen Stufen der Modellbildung Parametervariationen durchzuführen und für Optimierungen zu verwenden.

Bei der Gliederung dieser Arbeit wurde versucht, eine möglichst einfache Weiterverwendbarkeit zu gewährleisten. In Kapitel 2 wird zunächst - um den aktuellen technischen Stand zu dokumentieren - eine kurze allgemeine Einführung gehalten. In Kapitel 3 erfolgt dann ausführlich die Modellbildung. Kapitel 4 widmet sich der Meßtechnik zur Bestimmung der Modellparameter, und dabei insbesondere der effektiven Stofftransportkoeffizienten. In Kapitel 5 wird exemplarisch eine Parameteranpassung und Modellvalidierung durchgeführt. Hierzu werden die Meßergebnisse zur Korrelation von Stofftransport und mechanischer Verformung verwendet. Kapitel 6 beschreibt in kurzen Zügen die Software, für deren Erstellung ein guter Teil des Gesamtaufwandes angefallen ist. In Kapitel 7 wird dann das Dreistufenmodell in Parametervariationen angewendet und zur Optimierung eingesetzt. Die Zusammenführung der beiden Kontinuumsmodelle über die Kostenrechnung erfolgt in Kapitel 8. Kapitel 9 beendet die Ausführungen mit einer Zusammenfassung und einem allgemeinen Ausblick. Im Anhang ist eine Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Modellparameter enthalten, die für weiterführende Simulationsrechnungen eine gute Datenbasis darstellt.

2 Grundlagen zum Werkstoff PUR-Hartschaum als Wärmedämmung

2.1 Einleitung

Aufgrund der in Kapitel 1 beschriebenen Umstellungsproblematik ist der Wandel im Bereich PUR-Hartschaum sowohl auf der Rohstoffseite als auch bei der Verarbeitung besonders groß. Diese Unbestimmtheit wird durch den aktuell noch nicht abgeschlossenen europaweiten Prozeß der Harmonisierung im Normungswesen noch verstärkt.

In diesem Kapitel wird daher neben einer kurzen Betrachtung des untersuchten Werkstoffs im Sinne einer Standortbestimmung der technische Stand zur Zeit der Durchführung der vorliegenden Arbeit verkürzt dargestellt. Desweiteren wird auf die technischen Rahmenbedingungen eingegangen, die für die Modellierung und Simulation der Schaumstoffe von Interesse sind. Der wissenschaftliche Stand wird in den nachfolgenden Kapiteln (Modellbildung und Meßtechnik) genauer beschrieben.

2.2 Schaumstruktur

Die hier betrachteten Schaumstoffe fallen unter die Kategorie der Polyederschäume. Diese sind vornehmlich bei einem großen Verhältnis von eingeschlossenem Hohlraum zu Matrixvolumen zu finden und für die verschiedensten Grundstoffe von großer Ähnlichkeit /6/. Polyederschäume bestehen aus einem dreidimensionalen Gerüst mikroskopisch kleiner Stäbchen des Matrixmaterials von mehr oder weniger regelmäßiger Anordnung. An den Verbindungsstellen weisen die Stäbchen häufig Verdickungen auf.

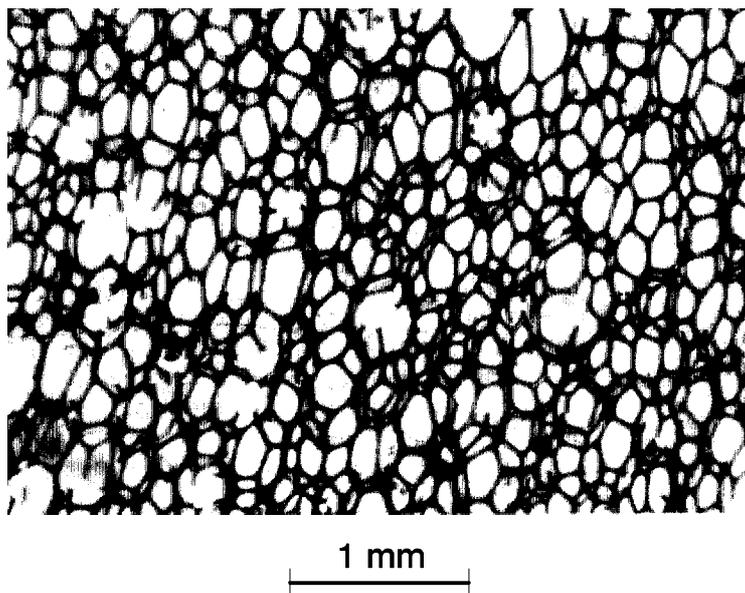


Bild 2.1: Mikroskopische Aufnahme eines Polyurethan-Hartschaums, Schaumstoffdichte 35 kg/m^3 , Aufschäumrichtung von unten nach oben.

Ein weiteres Merkmal der hier betrachteten Schaumstoffe ist deren Geschlossenenzelligkeit. Diese entsteht dadurch, daß die Stäbchen des Zellgerüsts über dünne Membranen verbunden sind. Die Membranen werden im folgenden analog zur im Polyurethanbereich üblichen Namengebung als Fenster bezeichnet. In Bild 2.1 ist die mikroskopische Aufnahme eines Polyurethan-Hartschaums der beschriebenen Zellstruktur dargestellt.

Bedingt durch die Herstellung oder Entstehung weisen viele Schaumstoffe anisotrope Materialeigenschaften auf. Dies resultiert aus einer Dehnung der Schaumzellen in Aufschäumrichtung während der Schaumentstehung. Bei technisch hergestellten Schaumstoffen kann von einer rotationssymmetrischen Schaumstruktur ausgegangen werden, d.h. nur in der Ebene senkrecht zur Aufschäumrichtung ist die Schaumstruktur isotrop und die Schaumeigenschaften sind richtungsunabhängig /7/.

2.3 Rohstoffe

Die Materialeigenschaften des Kunststoffes Polyurethan werden maßgeblich und gezielt durch die Wahl der Reaktionskomponenten beeinflusst. Dies geschieht durch den rohstoffbedingten unterschiedlichen Grad an Vernetzung und Wechselwirkung der Makromoleküle und der daraus resultierenden Segmentstruktur /8/.

Der Kunststoff Polyurethan entsteht dabei aus der Polyadditionsreaktion eines Polyisocyanats und eines Polyols. Im einfachsten Fall der Reaktion eines Diisocyanats mit einem Diol kann folgende Bruttoreaktionsgleichung formuliert werden:



Im Bereich der PUR-Hartschäume werden hauptsächlich Polyetherpolyole auf Ethylenoxid- oder Propylenoxidbasis mit einem Molekulargewicht von 500-1000 und Hydroxylzahlen zwischen 350 und 650 verwendet /8/.

Die Isocyanat-Komponente besteht vorwiegend aus MDI bzw. PMDI (4,4-Diphenylmethandiisocyanat) mit einem NCO-Gehalt von ca. 30%.

Unter der Vielzahl an Additiven, die den Rohstoffen zugegeben werden, sind als maßgeblichste Komponente die Polyamine zu nennen. Sie werden als Aktivator der Polyolkomponente zugegeben und reagieren mit dem Isocyanat unter Bildung einer Harnstoffgruppe. Im Hartschaumbereich wird derzeit häufig Dimethylcyclohexylamin (DMCHA) als Aktivator verwendet /9/.

Eine weitere Gruppe von Additiven bilden die Stabilisatoren. Als oberflächenaktive Substanzen beeinflussen sie den Nukleierungsprozeß und die Ausbildung der Zellstruktur /10/ und damit auch wichtige Faktoren des Wärme- und Stofftransports. Bei der Herstellung von PUR-Hartschaum werden hauptsächlich Polyether-Polysiloxane eingesetzt.

Zur Erzeugung eines Schaumstoffes muß im Reaktionsgemisch ein Treibmittel freigesetzt werden. Hierzu gibt es prinzipiell drei verschiedene Verfahren, die im Polyurethanbereich heute teils auch in Kombination industrielle Anwendung finden /8/:

- **Physikalisches Treibverfahren:** In der Polyolkomponente wird eine leichtsiedende Flüssigkeit gelöst oder eindispersiert (z.B. R11 oder Pentan). Durch die während der chemischen Reaktion mit Isocyanat entstehende Wärme und die im Verlauf der Reaktion sinkende Löslichkeit für das Treibmittel verdampft die Flüssigkeit und bläht das Reaktionsgemisch während des Aushärtens auf.
- **Mechanisches Treibverfahren:** Ähnlich dem physikalischen Treiben wird in eine der Reaktionskomponenten unter erhöhtem Druck ein Gas eindispersiert, das teilweise auch in Lösung gehen kann. Die Treibwirkung wird durch Entspannen des Reaktionsgemisches auf niedrigere Drücke und durch die sinkende Gaslöslichkeit während der Reaktion erzeugt. Der Übergang von physikalischem und mechanischem Treibverfahren ist fließend.
- **Chemisches Treibverfahren:** Die Polyolkomponente enthält eine Verbindung, die mit der Isocyanatkomponente unter Bildung eines Treibgases reagiert. Die bekannteste Treibreaktion ist die von Wasser mit Isocyanat zu Polyharnstoff und CO_2 .

In vielen Anwendungen zur Wärmedämmung werden derzeit Rohstoffsysteme eingesetzt, deren Treibwirkung zu etwa 50% aus der Verdampfung des Pentan und zu 50% aus der Wasser-Isocyanat-Reaktion kommt. Bedingt durch Rühr- und Umwälzvorgänge sind auch immer kleine Mengen inerte Gase, wie z.B. Stickstoff, in den Ausgangskomponenten enthalten, so daß diese Schaumsysteme eine typische Anwendung mit einer Kombination aller drei Treibverfahren darstellen.

Bei den hier betrachteten geschlossenzelligen Schaumstoffen bildet das Treibmittel das anfängliche Zellgas und bestimmt somit direkt deren Eigenschaften.

2.4 Schaumstoffverarbeitung

Die Verarbeitung von PUR-Hartschaum für Wärmedämmungen richtet sich stark nach dem Anwendungsfall. Die wichtigsten Grundverfahren seien hier nur kurz erwähnt:

- kontinuierliche oder diskontinuierliche Herstellung von Blockschaum
- kontinuierliche oder diskontinuierliche Herstellung von Plattenware
- Ausschäumen von Hausgeräten
- Herstellung von gedämmten Rohrleitungen
- PUR-Ortsschaum

In den meisten Anwendungsfällen wird der Schaumstoff mit einer Deckschicht (z.B. Metallbleche oder Kunststofffolien) umgeben, um ihn vor Witterungseinflüssen zu schützen und das ursprüngliche Zellgas möglichst lange zu erhalten. Gleichzeitig wird die mechanische

Stabilität derartiger Sandwichelemente durch den bei PUR gut möglichen innigen Verbund von Schaumstoff und Deckmaterial verbessert /8/.

Durch die Rahmenbedingungen bei der Verarbeitung werden die späteren Eigenschaften des Schaumstoffes beeinflusst. Maßgebliche Rahmenbedingungen sind u.a. Druck, Temperatur und Vermischung der Rohstoffe bei der Reaktion sowie Temperatur und Zustand des Untergrunds bzw. der Randschichten während des Schäumvorgangs.

Bedingt durch den Aufschäumprozeß werden die Schaumstoffzellen durch die über den Herstellungsprozeß vorgegebene Fließrichtung ausgerichtet. In Randzonen können sich zusätzlich Zelldurchmesser und Schaumstoffdichte ändern. All diese Größen beeinflussen die späteren Eigenschaften der Wärmedämmung.

Selbst bei industriell hergestellten Schaumstoffen lassen sich nicht alle Rahmenbedingungen konstant halten, so daß bei ein und derselben Anwendung und identischen Rohstoffen Unterschiede in der Wärmedämmung um mehr als 10% festgestellt werden können /11/.

"Reale" Bauteile mit PUR-Wärmedämmungen zeichnen sich somit durch örtliche Inhomogenität und Anisotropie sowie - bei Massenprodukten zusätzlich - durch Streuung der Bauteileigenschaften und damit eingeschränkte Reproduzierbarkeit aus.

2.5 Zusammenfassung Kapitel 2

PUR-Hartschäume entstehen aus einem komplexen Reaktionsgemisch von Ausgangskomponenten und über verschiedene teilweise gleichzeitig angewendete Treibverfahren. Bedingt durch den Herstellungsprozeß haben die Schaumstoffe zeitlich veränderliche, orts- und richtungsabhängige Eigenschaften. Simulationsrechnungen, welche alle diese Umstände genau berücksichtigen würden, wären sehr komplex und mit dem derzeitigen Stand der Technik nicht praktikabel. Zudem wäre die Aussagekraft derart bauteilspezifischer Simulationsrechnungen aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit bei der Herstellung nicht unbedingt besser als bei Untersuchungen, in denen die Problemstellung durch sinnvolle Vereinfachungen auf ein bearbeitbares Maß reduziert wird.

Es ist daher notwendig, die Komplexität der Problemstellung zu reduzieren und damit analytischen Betrachtungen zugänglicher zu machen. Rückschlüsse aus den Betrachtungen müssen infolgedessen immer im Hinblick auf deren Gültigkeitsbereich getroffen werden. Dies ist am einfachsten durch die Definition eines durchschnittlichen Fixpunktes und die Betrachtung eines möglichst großen Parameterraums um diesen Fixpunkt möglich. Dieser Fixpunkt wird im folgenden als Standardschaum bezeichnet.

3 Modellbildung

3.1 Einleitung

Zur Beschreibung der Vorgänge im Schaumstoff wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Modellbildungen durchgeführt. Dies reicht von mehr oder weniger statistischen Verteilungsansätzen /12/ bis hin zu Analogiemodellen, beispielsweise aus dem elektrischen Bereich /13/. Sehr verbreitet ist die Methode, über ein Strukturmodell, welches den Schaumstoff anhand einer Zelle in geometrisch einfache Bestandteile zerlegt, übergeordnete effektive Materialkennwerte herzuleiten. Wie schon in Kap.1 beschrieben, wird auch in dieser Arbeit eine vergleichbare mehrstufige Vorgehensweise angewendet.

3.2 Strukturmodelle

Eine sehr ausführliche Einführung in Strukturmodelle mit Schwerpunkt auf mechanische Modellbildungen wurde von Gibson und Ashby herausgegeben /7/.

Grundlage aller Strukturmodelle ist die Nachbildung einer Schaumstoffzelle durch geometrisch einfache Strukturen. Für den hier beschriebenen Anwendungsfall haben sich kubische Modellansätze bewährt. Unter bestimmten Voraussetzungen, z.B. beim Wärmetransport durch Strahlung, ist die Nachbildung der Schaumstoffeigenschaften durch rechtwinklige Strukturen jedoch zu ungenau. Hier führen kompliziertere Ansätze, wie das Pentagondodekaedermodell zu besseren Ergebnissen.

3.2.1 Kubisches Strukturmodell

In kubischen Modellansätzen werden die Schaumstoffzellen durch würfelförmige Elementarzellen nachgebildet, deren Gerüst analog zu obiger Beschreibung der Schaumstoffstruktur aus Stäbchen, Verdickungen und Fenstern bestehen kann.

3.2.1.1 Geometrische Grundlagen

Die Stäbchen befinden sich an den Kanten des Würfels (Kantenlänge ℓ) und werden als quaderförmig (Länge ℓ , Dicke t) angenommen (Bild 3.1). Sie umschließen die Fenster (Kantenlänge ℓ , Dicke $k \cdot t$) und können an den Enden würfelförmige Verdickungen (Kantenlänge $s \cdot t$) aufweisen. Der Hohlraum des Würfels ist mit dem Zellgas des Schaumstoffes gefüllt.

Die Volumina der einzelnen Elemente ($V_{w,e}$, $V_{s,e}$, $V_{v,e}$) ergeben sich zu:

$$V_{w,e} = k t (\ell^2 - 2 \ell t) \approx k t \ell^2 \quad (3.1)$$

$$V_{s,e} = \ell t^2 \quad (3.2)$$

$$V_{v,e} = (s t)^3 - (3 s t^3 - 2 t^3) - (3 k t^3 (s - 1)^2) \approx t^3 (s^3 - 3s + 2) \quad (3.3)$$

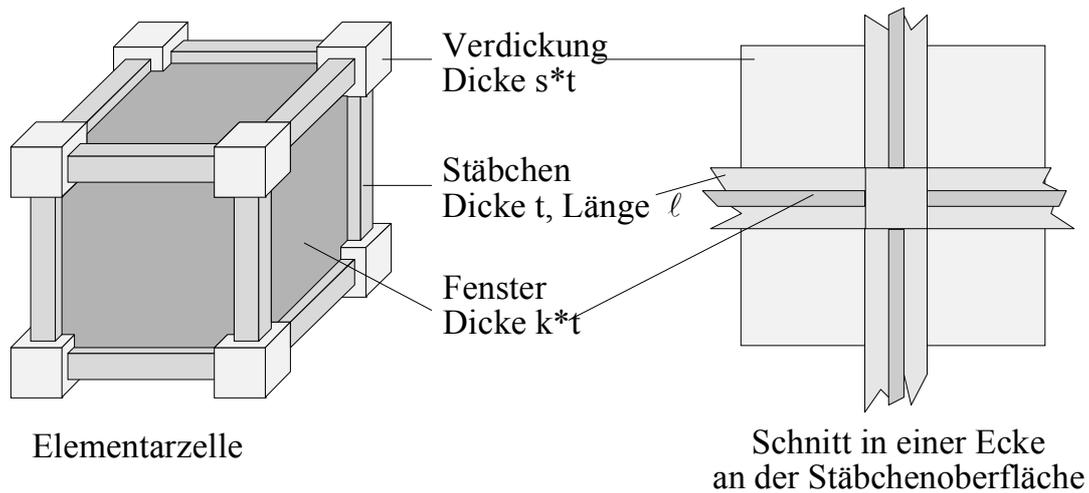


Bild 3.1: Struktur des kubischen Modellansatzes

Die Vereinfachung in der ersten Gleichung gilt dabei für $t \ll \ell$. Dies bedeutet, daß der Fensterdurchmesser groß ist gegenüber der Stäbchendicke. In Gl. (3.3) wurde zusätzlich die Annahme $k \ll 1$ getroffen, d.h. die Fenster sind dünn gegenüber der Stäbchendicke. Für die hier betrachteten Schaumstoffe gilt (siehe Anhang): $t/\ell \approx 0.075$; $k \approx 0.0375$; Der Quotient t/ℓ faßt zwei geometrische Größen der Schaumstruktur zusammen und ist für eine übersichtliche Darstellung der Modellgleichungen hilfreich. Er wird im folgenden als Stäbchenformfaktor τ bezeichnet:

$$\tau = \frac{t}{\ell} \quad (3.4)$$

Zur Modellierung des Schaumstoffes werden die einzelnen Elementarzellen aneinandergesetzt. Infolgedessen werden die Strukturelemente einer Elementarzelle nicht nur dieser allein zugeordnet, sondern unter den jeweils angrenzenden Zellen aufgeteilt. Das Volumen der einzelnen Strukturkomponenten im Schaumstoff ergibt sich damit durch Multiplikation mit der Anzahl Komponenten pro Elementarzelle und Division durch die Anzahl benachbarter Elementarzellen. Für die Volumina der einzelnen Elementtypen in der Elementarzelle gilt somit:

$$V_w = \frac{6}{2} V_{w,e} \approx 3 k t \ell^2 = 3 k \tau \ell^3 \quad (3.5)$$

$$V_s \approx \frac{12}{4} V_{s,e} = 3 \ell t^2 = 3 \tau^2 \ell^3 \quad (3.6)$$

$$V_v = \frac{8}{8} V_{v,e} \approx (s^3 - 3s + 2)t^3 = (s^3 - 3s + 2)\tau^3 \ell^3 \quad (3.7)$$

Da die Grenzlinien der Elementarzelle in den Symmetrielinien der Stäbchen (Längsachsen) verlaufen sollen, treten beim Aneinanderfügen der Stäbchen und Fenster in den Ecken und Kanten kleine Überschneidungen auf, die bei der Herleitung von Gl. (3.5)-(3.7) nicht berücksichtigt wurden.

Das wirksame Volumen $V_{\ddot{u}}$ an Überschneidungen pro Zelle beträgt:

$$V_{\ddot{u}} = \frac{12}{4} (k t)^2 \ell + \frac{16}{8} (k t)^3 + \frac{16}{8} t^3 \quad (3.8)$$

Es ist im Vergleich zu V_w und V_s wegen $t \ll \ell$ und $k \ll 1$ klein und wird deswegen im weiteren vernachlässigt. Durch Division mit dem Zellvolumen

$$V_z = \ell^3 \quad (3.9)$$

können die Volumenanteile der einzelnen Elemente angegeben werden:

$$\varepsilon_w = 3 k \tau \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_s = 3 \tau^2 \quad (3.11)$$

$$\varepsilon_v = (s^3 - 3s + 2) \tau^3 \quad (3.12)$$

Das Volumen der Matrix und dessen Anteil am Gesamtvolumen ergibt sich durch Summation der Einzelkomponenten:

$$V_p = V_w + V_s + V_v \approx (3 k \tau + 3 \tau^2 + (s^3 - 3s + 2) \tau^3) \ell^3 \quad (3.13)$$

und

$$\varepsilon_p = \varepsilon_w + \varepsilon_s + \varepsilon_v \quad (3.14)$$

bzw.

$$\varepsilon_p \approx 3 k \tau + 3 \tau^2 + (s^3 - 3s + 2) \tau^3 \quad (3.15)$$

Der volumetrische Hohlraumanteil ε_g berechnet sich analog aus dem Verhältnis von Gasvolumen V_g zu Zellvolumen V_z :

$$V_g = V_z - V_p \approx (1 - 3 k \tau - 3 \tau^2 - (s^3 - 3s + 2) \tau^3) \ell^3 \quad (3.16)$$

und damit

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_z} = 1 - \varepsilon_p \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_g \approx 1 - 3 k \tau - 3 \tau^2 - (s^3 - 3s + 2) \tau^3 \quad (3.18)$$

In Hinsicht auf die im weiteren durchgeführten Modellbildungen ist es günstig, die verschiedenen Einzelemente als Volumenanteil am Matrixvolumen darzustellen.

Der Anteil des Fenstervolumens ergibt sich somit unter Berücksichtigung obiger Vereinfachungen zu :

$$\phi_w = \frac{V_w}{V_p} = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_p} \quad (3.19)$$

$$\phi_w \approx \frac{3 k \tau}{3 k \tau + 3 \tau^2 + \tau^3 (s^3 - 3s + 2)} \quad (3.20)$$

Auf gleichem Wege erhält man den Anteil des Stäbchenvolumens:

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_p} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_p} \quad (3.21)$$

$$\phi_s \approx \frac{3 \tau^2}{3 k \tau + 3 \tau^2 + \tau^3 (s^3 - 3s + 2)} \quad (3.22)$$

und den volumetrischen Anteil der Verdickungen:

$$\phi_v = \frac{V_v}{V_p} = \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_p} \quad (3.23)$$

$$\phi_v \approx \frac{\tau^3 (s^3 - 3s + 2)}{3 k \tau + 3 \tau^2 + \tau^3 (s^3 - 3s + 2)} \quad (3.24)$$

Smits und Thoen /14/ bestimmten meßtechnisch die Verteilung des Polymervolumens und geben ein Verhältnis für $\phi_v/\phi_s/\phi_w$ von ca. 0.1/0.6/0.3 an. Diese Angaben decken sich für mittlere Schaumstoffdichten (30-50 kg/m³) ungefähr mit den Meßergebnissen von Glicksman e.a. /15/ /16/. Deswegen wird die oben genannte Polymerverteilung in dieser Arbeit verwendet (siehe auch Anhang).

3.2.1.2 Zusammenhang von geometrischen Größen und Dichtewerten

Für viele Anwendungen der Modelle in dieser Arbeit wird eine Darstellung der Modellparameter als Funktion der Schaumstoffdichte benötigt. Im folgenden wird daher ein Zusammenhang zwischen geometrischen Größen des Strukturmodells und effektiven Dichtewerten des Schaumstoffes hergestellt.

Die volumetrischen Anteile von Matrix und Hohlraum ergeben sich aus einer Materialbilanz zu:

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_p - \rho_g} \quad (3.25)$$

$$\varepsilon_g = \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_p - \rho_g} \quad (3.26)$$

Für nicht allzu hohe Genauigkeitsanforderungen kann die Gasdichte ρ_g gegenüber ρ_f und ρ_p vernachlässigt werden. Damit vereinfachen sich Gl. (3.25) und (3.26) zu:

$$\varepsilon_p \approx \frac{\rho_f}{\rho_p} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_g \approx \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_p} \quad (3.28)$$

Der in dieser Arbeit meßtechnisch untersuchte PUR-Schaumstoff hat eine Schaumstoffdichte von ca. 35 kg/m³. Die Polymerdichte von PUR beträgt ca. 1200 kg/m³ (siehe Anhang). Hieraus berechnen sich unter Vernachlässigung der Gasdichte die Volumenanteile ε_p und ε_g zu 2.9% und 97.1% . Eine differenziertere Betrachtung der Volumenanteile unter Verwendung von Gl. (3.25) und (3.26) wird in Kapitel 3.3 durchgeführt. In jedem Fall ist der Volumenanteil des Polymers bei den hier betrachteten Schaumstoffen sehr klein.

Aus den Volumenanteilen des Polymers ε_p und der jeweiligen Strukturkomponenten ϕ_v , ϕ_s , ϕ_w können die Modellparameter t , k , s bei bekanntem Zelldurchmesser ℓ über Gl. (3.20), Gl. (3.22) und Gl. (3.24) berechnet werden (siehe Anhang). Als meßtechnisch zu bestimmende Strukturmodellparameter verbleiben somit ℓ und ρ_f .

3.2.1.3 Anordnungsweise der Elementarzellen

Kubische Elementarzellen lassen sich - zumindest in zwei der drei Achsrichtungen - unterschiedlich zu einem symmetrischen Schaumstoffgerüst anordnen (Bild 3.2).

Die synchrone Anordnung, in der die Elementarzellen an allen Eckpunkten verbunden sind,

ist für viele Modellansätze von ausreichender Genauigkeit. Vergleicht man jedoch die beiden Anordnungen mit mikroskopischen Bildern der Schaumstoffstruktur, so wird offensichtlich, daß die asynchrone Anordnung eine wesentlich bessere Nachbildung darstellt, da die Kreuzungspunkte in der Stäbchenmitte liegen. Nachteilig ist allerdings der Umstand, daß sich die asynchrone Anordnung nicht dreidimensional verwirklichen läßt. Zur Ableitung effektiver Stoffwerte ist jedoch in vielen Fällen ein eindimensionaler Ansatz ausreichend.

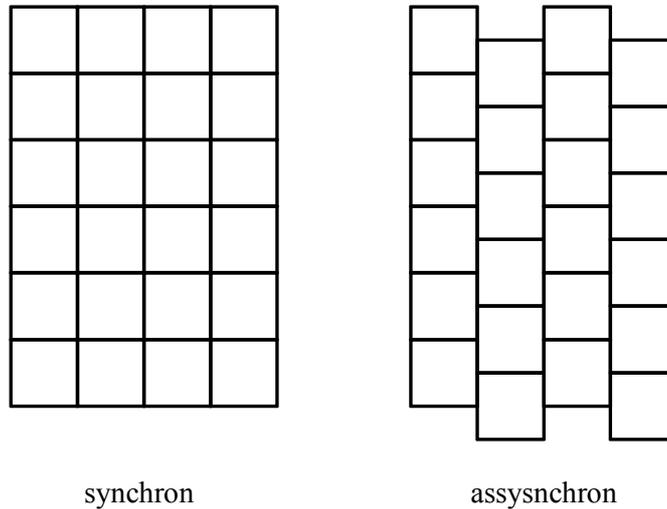


Bild 3.2: Anordnungsmöglichkeiten kubischer Elementarzellen für eindimensionale Modellbildung

3.2.2 Das Pentagondodekaeder-Modell

In mikroskopischen Aufnahmen der Zellstruktur stellen sich die Fenster zumeist als Fünf- oder Sechsecke dar, während in der kubischen Modellvorstellung von rechteckigen Fenstern ausgegangen wird.

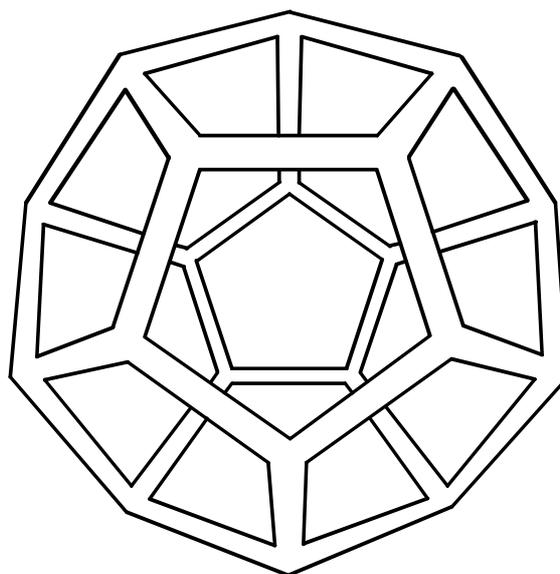


Bild 3.3: Perspektivische Darstellung eines Pentagondodekaeders

Ebenso unterscheiden sich die Winkel zwischen den einzelnen Fenstern von der einfachen rechtwinkligen Struktur im kubischen Modell. Durch Annahme eines Pentagondodekaeders (Bild 3.3) als Elementarzelle kann die Schaumstoffstruktur genauer nachgebildet werden.

In theoretischen Untersuchungen zum Wärmetransport in Schaumstoffen am IKP /17/ konnte jedoch nur ein geringer Genauigkeitsgewinn durch die Verwendung dieses Strukturmodells nachgewiesen werden. Dem gegenüber steht ein relativ hoher mathematischer Aufwand in der Modellbildung. Außerdem ist es nicht möglich, eine raumfüllende Struktur aus symmetrischen Pentagondodekaedern zu erzeugen.

Mit Ausnahme der Modellgleichungen zur Wärmeübertragung durch Strahlung, die direkt aus den Veröffentlichungen von Glicksman e.a. übernommen wurden, werden in dieser Arbeit daher keine Herleitungen aus dem Pentagondodekaedermodell verwendet. Damit erübrigt sich eine genauere Betrachtung der geometrischen Struktur.

3.2.3 Zusammenfassung

Die Zellstruktur von PUR-Hartschaum wurde durch ein kubisches Strukturmodell mit Fenstern, Stäbchen und Verdickungen nachgebildet. Aufgrund vorhandener Literaturdaten kann für den hier betrachteten Schaumstoffdichtebereich die Anzahl der meßtechnisch zu bestimmenden Modellparameter auf zwei (ρ_f und ℓ) reduziert werden.

3.3 Wärmetransport in Schaumstoffen

3.3.1 Einleitung

Der Wärmetransport in Schaumstoffen ist ein seit langem intensiv untersuchtes Arbeitsgebiet in Forschung und Entwicklung. Daher kann auf eine Fülle an Literaturdaten zurückgegriffen werden. Frühe Arbeiten leisteten hier u.a. die Gruppen um McIntire /18/, Doherty /19/ und Skochdopole /20/. Einen guten Überblick über den momentanen Stand geben die Zusammenfassungen von Collishaw und Evans /21/, von Bomberg und Brandreth /11/ sowie von Cunningham und Hilyard /6/.

Zur Quantifizierung der Wärmetransportvorgänge im Schaumstoff wird üblicherweise eine effektive Wärmeleitfähigkeit λ_f definiert und aus physikalischen Zusammenhängen hergeleitet. Der stationäre Wärmestrom durch den Schaumstoff ergibt sich dann über das Fouriersgesetz der Wärmeleitung /22/ zu:

$$\dot{q} = -\lambda_f \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.29)$$

Für instationäre Bedingungen folgt aus einer Energiebilanz:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_f}{\rho_f c_{p,f}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.30)$$

Die Komponenten des Speicherterms $\rho_f c_{p,f}$ können meßtechnisch oder aus den Stoffwerten der Schaumstoffkomponenten ermittelt werden (siehe Kap. 3.3.5). Häufig erfolgt die Bestimmung von λ_f durch Addition der Wärmeströme verschiedener Transportmechanismen und Herleitung derselben mit Hilfe eines Strukturmodells. Im allgemeinsten Fall setzt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit aus vier additiven Komponenten zusammen /18/:

- Wärmeleitung in der Kunststoffmatrix (λ_M)
- Wärmeleitung im Zellgas (λ_G)
- Wärmeübertragung durch Strahlungsvorgänge im Schaumstoff (λ_R)
- Wärmeübertragung durch Konvektion in den Schaumstoffzellen (λ_K)

Die Bestimmungsgleichung für λ_f lautet definitionsgemäß:

$$\lambda_f = \lambda_M + \lambda_G + \lambda_R + \lambda_K \quad (3.31)$$

Die Herleitung der einzelnen Komponenten soll unter der Annahme erfolgen, daß sich die verschiedenen Mechanismen, d.h. Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion, nicht gegenseitig beeinflussen und somit isoliert betrachtet werden können.

3.3.2 Wärmeleitung

3.3.2.1 Anwendung des kubischen Strukturmodells

Die Wärmeleitung erfolgt im Schaumstoff über die Medien Zellgas und Polymermatrix.

Dabei sind die beiden Vorgänge zunächst teils in Reihe und teils parallel geschaltet. Mit Hilfe des kubischen Strukturmodells wird im folgenden ein Zusammenhang hergeleitet, der die Wärmeleitung als Funktion eines unabhängigen Matrix- und Gasleitungsterms angibt:

$$\lambda_c = \lambda_M + \lambda_G \quad (3.32)$$

Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

1. Es existiert eine ideal ebene Temperaturverteilung, d.h. alle Flächen quer zum makroskopischen Temperaturgradient sind isotherm.
2. Die Wärmeleitfähigkeit des Polymers ist groß gegenüber der Gaswärmeleitfähigkeit.
3. Die Verdickungen an den Knotenpunkten haben keinen Einfluß auf die Wärmeleitung in Matrix und Zellgas.

Desweiteren gelten die Annahmen, die bei der Herleitung des kubischen Strukturmodells in Kapitel 3.1 genannt wurden.

Annahme 1 trifft in realen Schaumstoffen nur bedingt zu, wie thermografische Untersuchungen belegen /23/. Dies ist u.a. auf örtliche Inhomogenitäten im Schaumstoff und auf schräg zum Temperaturgradienten verlaufende Stäbchen und Fenster zurückzuführen.

Die Annahme bedeutet, daß die Stäbchen und Fenster senkrecht zur Wärmestromrichtung eine unendliche Wärmeleitfähigkeit besitzen. Damit stellt die im folgenden durchgeführte Modellbildung eine Obergrenze der zu erwartenden realen Matrixwärmeleitfähigkeit dar.

Annahme 2 läßt sich über Literaturdaten belegen. Wärmeleitfähigkeiten von ungefüllten massiven Kunststoffen liegen oberhalb von 100 mW/m K, für Polyurethan wird in /24/ ein Wert von 260 mW/m K angegeben. Die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener technisch interessanter Zellgase liegen zwischen 8 und 20 mW/m K /22/.

Damit läßt sich auch Annahme 3 begründen. Aufgrund des großen Unterschiedes der beiden Wärmeleitfähigkeiten und des hohen Volumenanteils an Gas ($\epsilon_g > 0.95$) bei den hier betrachteten Schaumstoffen beeinflußt das Stäbchenvolumen den Gasleitungsterm kaum. Zusätzlich ist im Vergleich zur Stäbchenlänge die Ausdehnung der Verdickungen relativ klein. Die Verdickungen erhöhen damit die effektive Wärmeleitfähigkeit des Zellgerüsts nur unwesentlich. Indirekt beeinflussen die Verdickungen den Wärmetransport durch den Schaumstoff trotzdem, da in ihnen ein Anteil der Polymermasse gebunden ist. Dies bedeutet, daß zwei Schaumstoffe mit identischer Schaumstoffdichte, aber unterschiedlichem Polymergehalt in den Verdickungen auch unterschiedliche Matrixwärmeleitfähigkeiten besitzen, da sich auch die Polymeranteile in Stäbchen und Fenstern verschieben. Dieser Umstand wird in der Modellbildung berücksichtigt.

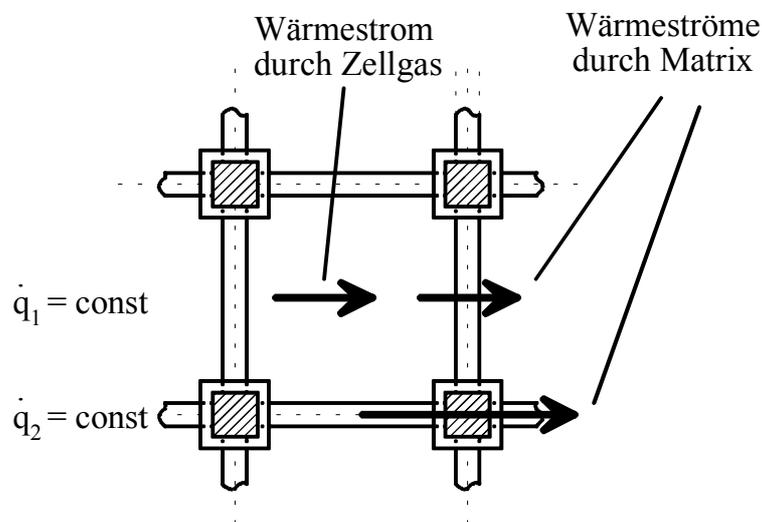


Bild 3.4: Parallel- und Reihenschaltung der Wärmeströme durch Matrix und Zellgas

Im folgenden soll der Wärmestrom in einer der Hauptachsen des synchronen kubischen Strukturmodells erfolgen. Damit ergeben sich verschiedene Kombinationen von Reihen- und Parallelschaltungen der einzelnen Wärmeleitfähigkeiten (Bild 3.4):

- Reihenschaltung von Wärmeleitung im Zellgas und in der quer zur Stromrichtung ausgerichteten Matrix (\dot{q}_1, λ_1).
- Parallelschaltung dieses Wärmestroms mit der Wärmeleitung in der in Stromrichtung ausgerichteten Matrix (\dot{q}_2, λ_2) zu einem Gesamtwärmestrom

Für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit gilt:

in der Reihenschaltung:

$$\lambda_{\text{Reihe}} = \frac{\delta_{\text{ges}}}{\sum_i \frac{\delta_i}{\lambda_i}} \quad (3.33)$$

in der Parallelschaltung:

$$\lambda_{\text{Para}} = \frac{1}{A_{\text{ges}}} \sum_i A_i \lambda_i \quad (3.34)$$

Hierbei sind δ_i die maßgeblichen Dicken in bzw. A_i die maßgeblichen Flächen quer zur Wärmestromrichtung. Der Index ges gibt die Summe über alle Komponenten i an.

Bei der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_1 wird der Anteil der Stäbchen an der Matrix vernachlässigt. Durch Anwendung von Gl. (3.33) ergibt sich:

$$\lambda_1 = \frac{\ell}{\frac{k t}{\lambda_p} + \frac{\ell - k t}{\lambda_g}} \approx \lambda_g \quad (3.35)$$

Die Vereinfachung gilt wegen $\lambda_p \gg \lambda_g$ und $\ell \gg (k \cdot t)$. Dies bedeutet, daß der Wärmestrom \dot{q}_1 maßgeblich durch die Gaswärmeleitfähigkeit bestimmt wird, da die Fenster aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und vergleichsweise geringen Dicke dem Wärmestrom nur einen geringen Widerstand entgegen setzen. Aus demselben Grund ist auch die Vernachlässigung quer zur Wärmestromrichtung liegender Stäbchen zulässig.

Der Wärmestrom \dot{q}_2 setzt sich aus einem Anteil der Wärmeleitung durch die Stäbchen und einem durch die Fenster zusammen. In Wärmestromrichtung liegen vier Fenster und vier Stäbchen. Beide Teilströme sind entsprechend ihres Flächenanteils parallelgeschaltet.

Bei der Herleitung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Wärmeleitungsterms muß analog zu Kapitel 3.1 darauf geachtet werden, daß die einzelnen Strukturelemente der Elementarzelle von angrenzenden Zellen mitbenutzt werden. Daher muß auch hier durch die Anzahl benachbarter Zellen dividiert werden. Damit ergibt sich der Wärmeleitungsterm durch Parallelschaltung des Wärmestroms q_1 und der beiden Teilströme in q_2 zu:

$$\begin{aligned} \lambda_c &\approx \frac{\frac{4 \ell k t}{2} \lambda_p + \frac{4 t^2}{4} \lambda_p + \left((\ell - k t)^2 - (t(1-k))^2 \right) \lambda_g}{\ell^2} \\ &= \frac{2 \ell k t + t^2}{\ell^2} \lambda_p + \frac{(\ell^2 - 2 k t \ell - t^2 (1 - 2k))}{\ell^2} \lambda_g \end{aligned} \quad (3.36)$$

Die Gleichung läßt sich übersichtlicher durch Verwendung von τ darstellen:

$$\lambda_c = (2 k \tau + \tau^2) \lambda_p + (1 - 2 k \tau - \tau^2 (1 - 2k)) \lambda_g \quad (3.37)$$

3.3.2.2 Die effektive Matrixwärmeleitfähigkeit λ_M

Durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (3.32) ergibt sich aus (3.37):

$$\lambda_M = (2 k \tau + \tau^2) \lambda_p \quad (3.38)$$

Mit Hilfe von Gl. (3.10) und (3.11) wird sofort ersichtlich:

$$\lambda_M = \left(\frac{2\varepsilon_w + \varepsilon_s}{3} \right) \lambda_p \quad (3.39)$$

bzw. unter Verwendung von Gl. (3.19) und (3.21):

$$\begin{aligned} \lambda_M &= \varepsilon_p \left(\frac{2\phi_w + \phi_s}{3} \right) \lambda_p \\ &= (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{2\phi_w + \phi_s}{3} \right) \lambda_p \end{aligned} \quad (3.40)$$

Der hier hergeleitete Term der effektiven Matrixwärmeleitfähigkeit ähnelt im Grundsatz dem des MIT-Modells (Glicksman e.a. /25/ /26/). Dort wurden verschiedene kubische Strukturmodellansätze vergleichsweise untersucht. Im Unterschied zur hier durchgeführten Modellbildung wurden nur Stäbchen und Fenster als Strukturelemente zugelassen, d.h. die Verdickungen werden den Stäbchen zugerechnet und in Form einer Erhöhung der Stäbchendicke t berücksichtigt. Schuetz und Glicksman /25/ geben für die Matrixwärmeleitfähigkeit als obere Grenze (MIT-upper):

$$\lambda_M^{\text{up}} = (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{2 - \phi_s}{3} \right) \lambda_p \quad (3.41)$$

und als untere Grenze (MIT-lower):

$$\lambda_M^{\text{low}} = 0.8 (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{2 - \phi_s}{3} \right) \lambda_p \quad (3.42)$$

an. Für den Sonderfall $\phi_v=0$ sind Gl. (3.40) und (3.41) identisch. Steigt der Anteil von ϕ_v ($\phi_f = \text{const}$), so streben die Ergebnisse von Gl. (3.40) linear gegen die untere Grenze in Gl. (3.42).

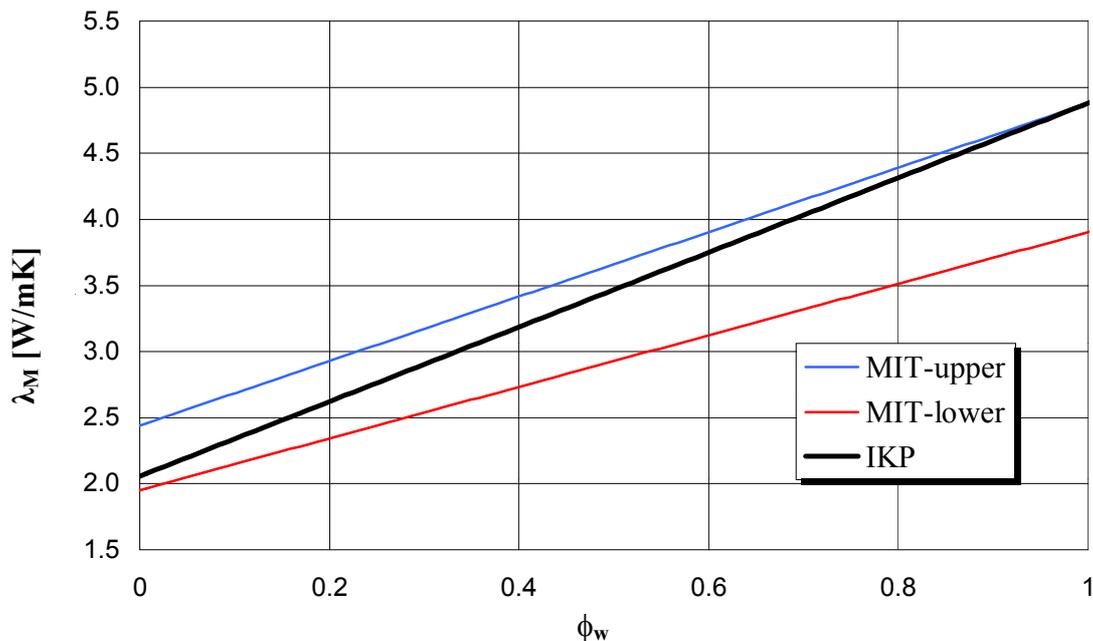


Bild 3.5: Vergleich des IKP-Modells zu Berechnung der effektiven Matrixwärmeleitfähigkeit mit dem MIT-Modell

Die Wärmeleitfähigkeit des Polymers wurde von derselben Gruppe /24/ meßtechnisch zu $\lambda_p \approx 260 \text{ mW/m K}$ bestimmt. Diese Werte decken sich mit den Meßergebnissen von Cunningham e.a. /27/. λ_p wird in der Modellbildung als temperaturunabhängig angenommen.

In Bild 3.5 ist unter Verwendung der Meßergebnisse von Smits und Thoen /14/ ein Vergleich der beiden MIT-Modellgleichungen mit dem hier hergeleiteten Ansatz (IKP-Modell) für verschiedene Anteile des Fenstervolumens ϕ_w dargestellt. Für $\phi_w = 0$ ist der Schaumstoff offenzellig. Bei $\phi_w = 1$ ist die gesamte Polymermasse in den Fenstern vereinigt. Somit wird ϕ_v zu 0, und die Kurve des IKP-Ansatzes schneidet die Obergrenze des MIT-Modells. Für $\phi_w = 0.3$ liegt der IKP-Ansatz nahezu mittig zwischen den beiden Grenzwerten des MIT-Modells.

3.3.2.3 Die effektive Gaswärmeleitfähigkeit λ_G

Aus dem kubischen Strukturmodell ergab sich für den Anteil der Wärmeleitung (Gl. (3.37)):

$$\lambda_c = (2k\tau + \tau^2)\lambda_p + (1 - 2k\tau - \tau^2(1 + 2k))\lambda_g \quad (3.43)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (3.32) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \lambda_G &= (1 - 2k\tau - \tau^2(1 + 2k))\lambda_g \\ &= a_g \lambda_g \end{aligned} \quad (3.44)$$

wobei a_g der mittlere wirksame Flächenanteil des Zellgases quer zur Wärmestromrichtung ist.

In der Literatur sind unterschiedliche Ansätze zur Gewichtung des Gasleitungsterms vorhanden, die sich in ihren absoluten Werten jedoch unwesentlich unterscheiden. Verschiedene Autoren /11/ /28/ /29/ /30/ /31/ setzen $\lambda_G = \lambda_g$. Häufig wird auch der Volumenanteil des Gases ε_g als Gewichtungsfaktor verwendet /26/ /32/ /33/ /34/.

Eine Gegenüberstellung von Gl. (3.44) und (3.18) ergibt

$$1 > (1 - 2k\tau - \tau^2(1 + 2k)) > (1 - 3k\tau - 3\tau^2 - (s^3 - 3s + 2)\tau^3) \quad (3.45)$$

bzw.

$$1 > a_g > \varepsilon_g \quad (3.46)$$

Vergleicht man die absoluten Werte von ε_g mit a_g , so ist der Unterschied für die hier betrachteten Schaumstoffe relativ gering und liegt absolut gesehen (für $\varepsilon_g > 95\%$) bei etwa 1%.

Aus diesem Grund wird im weiteren der etwas ungenauere Ansatz:

$$\lambda_G = \varepsilon_g \lambda_g \quad (3.47)$$

verwendet. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, daß sich der Volumenanteil des Gases aus Dichtewerten einfach berechnen läßt, während in den Faktor a_g komplizierter zur ermittelnde Modellparameter des Strukturmodells eingehen. Wie aus Bild 3.6 ersichtlich ist, beeinflußt ε_g den absoluten Wert von λ_G gering. Viel größer sind Unterschiede, die durch die Wärmeleitfähigkeit des Zellgases bewirkt werden.

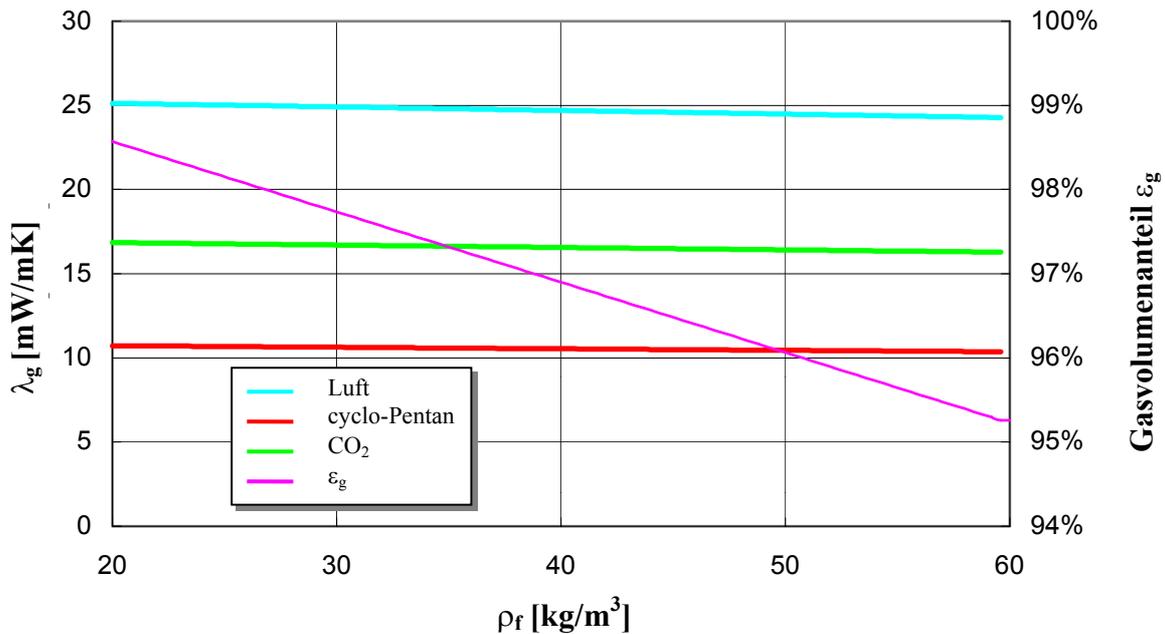


Bild 3.6: Über die Modellgleichungen berechnete effektive Gaswärmeleitfähigkeit λ_G bei 20° C als Funktion der Schaumstoffdichte für verschiedene Zellgase

3.3.2.4 Die Wärmeleitfähigkeit von Reingasen

Die Wärmeleitfähigkeit von Reingasen kann mit Hilfe der Eucken-Gleichung für mehratomige Gase aus dem Molekulargewicht, der Viskosität und der molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen berechnet werden /35/. Es gilt:

$$\frac{\lambda_g M_g}{\eta_g C_{v,g}} = 1 + \frac{9/4}{C_{v,g}/R} \quad (3.48)$$

Die Ungenauigkeit der Eucken-Gleichung ist relativ hoch (bei iso-Pentan (Methylbutan) etwa 14%). Aus diesem Grund wurden aus der Eucken-Gleichung erweiterte Ansätze abgeleitet, die geringere Abweichungen von Meßwerten gewährleisten. Für unpolare Gase erbringt ein modifizierter Ansatz nach Stiel und Todos /35/:

$$\frac{\lambda_g M_g}{\eta_g C_{v,g}} = 1.15 + \frac{2.03}{C_{v,g}/R} \quad (3.49)$$

gute Ergebnisse. Die Viskosität η_g kann, beispielsweise nach der Methode von Chapman und Enskog, aus thermodynamischen Grunddaten berechnet werden. Sie ist ebenso wie die Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_{v,g}$ temperaturabhängig. Die Druckabhängigkeit von Gaswärmeleitfähigkeiten ist bei Drücken um 1 bar vernachlässigbar klein /35/.

Genauere Rechenwerte für Kohlenwasserstoffe (Abweichung zu Meßwerten bei iso-Pentan: 2.2%) können mit der Methode von Ely und Hanley /35/ erhalten werden.

Die Wärmeleitfähigkeit des Reingases berechnet sich damit zu:

$$\lambda_g = \lambda^* + \frac{\eta^*}{M_g} 1.32 \left(C_{v,g} - \frac{3R}{2} \right) \quad (3.50)$$

Die Werte für λ^* und η^* sind auf Methan bezogene relative Größen und können aus thermodynamischen Grunddaten berechnet werden. Die so ermittelten Gaswärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Pentanisomere sind in Bild 3.7 dargestellt (siehe auch Anhang).

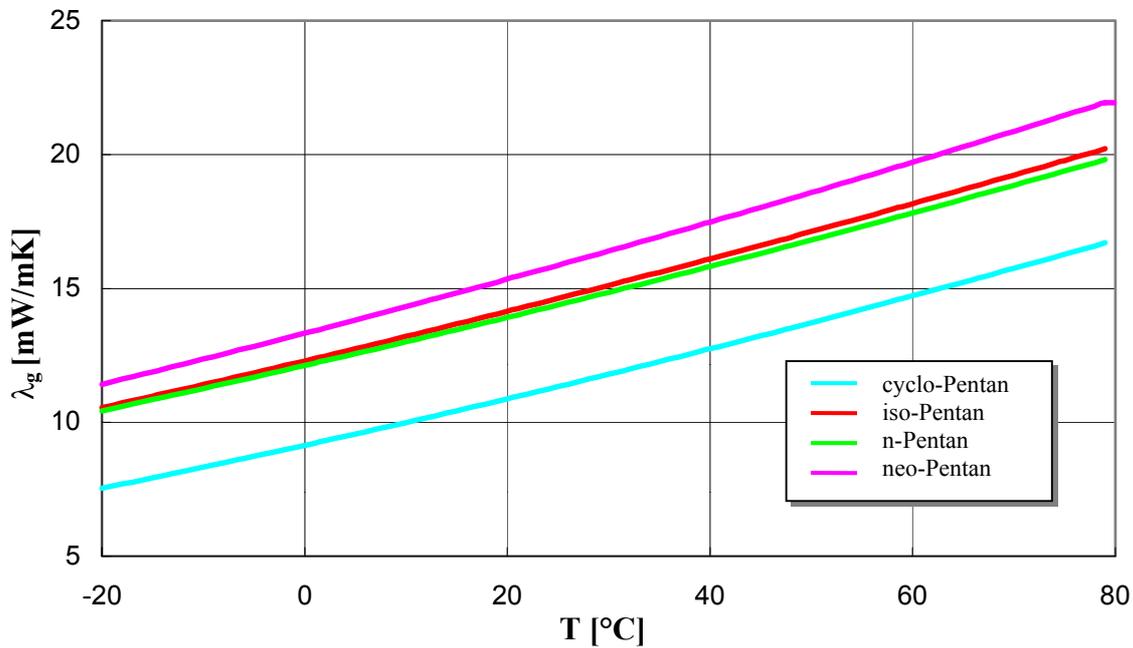


Bild 3.7: Über die Modellgleichung (3.50) berechnete Wärmeleitfähigkeit verschiedener Pentanisomere in der Gasphase

3.3.2.5 Die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen

Das Zellgas in den hier betrachteten Schaumstoffen besteht in der Regel aus einer Mischung verschiedener Gase. Nach Wassiljewa /36/ gilt für die Wärmeleitfähigkeit einer Mischung aus n Gasen mit Reingaswärmeleitfähigkeiten λ_i :

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \Psi_{i,k} y_k} \quad (3.51)$$

Hierbei sind y_i die Molenbrüche der einzelnen Komponenten. Die Koeffizienten Ψ_{ik} ergeben sich nach Lindsay und Bromley /37/ zu:

$$\Psi_{i,k} = \frac{1}{4} \left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_k} \left(\frac{M_k}{M_i} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{1 + \frac{S_i}{T}}{1 + \frac{S_k}{T}} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \left(\frac{1 + \frac{S_{i,k}}{T}}{1 + \frac{S_i}{T}} \right) \quad (3.52)$$

wobei S_i die Sutherland-Konstanten der Komponenten sind. Nach /38/ gilt mit guter Näherung:

$$S_i \approx 0,87 T_{kr,i} \quad (3.53)$$

und

$$S_{i,k} = \sqrt{S_i S_k} \quad (3.54)$$

Die Viskositäten η_i können mit Hilfe der Eucken-Gleichung (Gl. (3.48)) eliminiert werden /39/ /40/:

$$\frac{\eta_i}{\eta_k} = \frac{\lambda_i M_i}{\lambda_k M_k} \frac{C_{p,k} + \frac{5}{4} R}{C_{p,i} + \frac{5}{4} R} \quad (3.55)$$

Damit ergibt sich für Gl. (3.52)

$$\Psi_{i,k} = \frac{1}{4} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_{p,k} + \frac{5}{4} R}{C_{p,i} + \frac{5}{4} R} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_k} \right)^{\frac{1}{8}} \left(\frac{T + 0.87 T_{kr,i}}{T + 0.87 T_{kr,k}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \cdot \frac{T + 0.87 (T_{kr,i} T_{kr,k})^{\frac{1}{2}}}{T + 0.87 T_{kr,i}} \quad (3.56)$$

Vereinfacht gilt /39/:

$$\Psi_{i,k} \approx \frac{1}{4} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_{p,k} + \frac{5}{4} R}{C_{p,i} + \frac{5}{4} R} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_k} \right)^{\frac{1}{8}} \right]^2 \quad (3.57)$$

Die Formel von Wassiljewa in Kombination mit dem Ansatz von Lindsay und Bromley (Bild 3.8) wurde mehrfach auf die Wärmeleitung in PUR-Hartschäumen angewendet und erbrachte gute Übereinstimmung mit Meßwerten /26/ /29/ /41/ /42/. Demgegenüber konnte eine Gruppe der BASF AG mittels Messungen an einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Abweichungen zu obigem Ansatz feststellen /43/. Diese wurden bisher jedoch noch nicht von anderer Stelle bestätigt.

3.3.2.6 Die Kondensation von Reingasen

Bei vielen technisch interessanten Zellgasen liegt der Siedepunkt weit unterhalb der Anwendungstemperatur, so daß Kondensationseffekte nicht auftreten. Dies gilt nicht für die verschiedenen Pentanisomere und viele Halogenkohlenwasserstoffe. Bei handelsüblichen mit n-Pentan getriebenen Schaumstoffen (Zellgaspartialdruck ca. 0.4 bar) tritt bei Temperaturen kleiner 10-15°C im Schaumstoff Kondensation des Treibmittels auf (siehe auch Bild 3.8).

Der Einfluß der auskondensierten Flüssigkeit auf die Wärmeübertragung im Schaumstoff kann aufgrund des vergleichsweise kleinen Flüssigkeitsvolumens in den allermeisten Fällen vernachlässigt werden. Durch das Auskondensieren von Zellgaskomponenten ändert sich jedoch dessen Zusammensetzung und damit die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches.

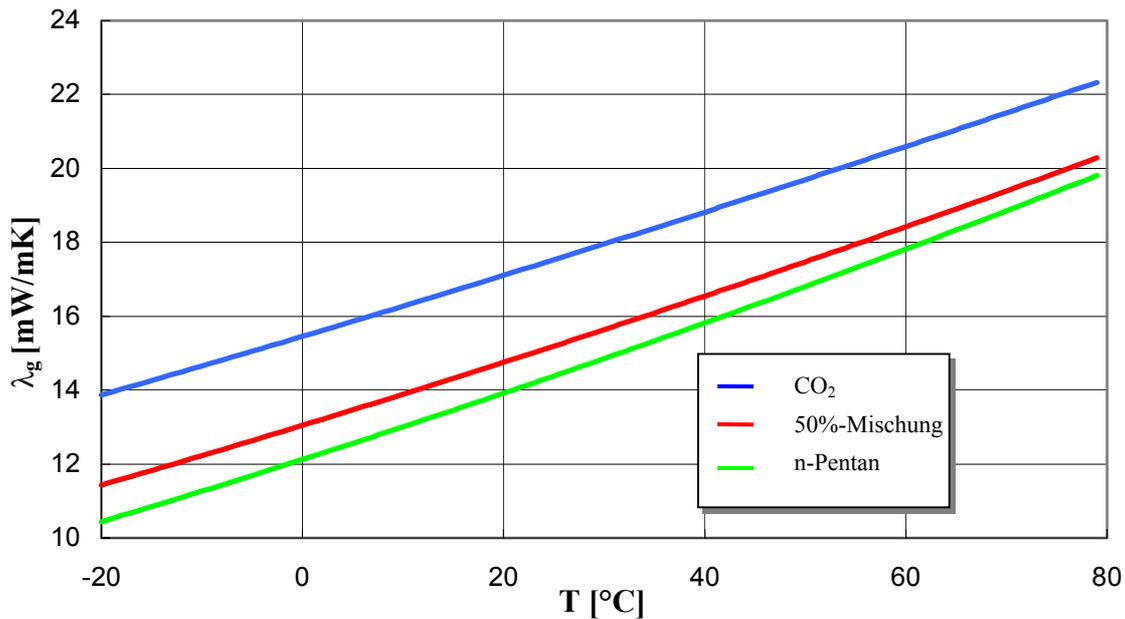


Bild 3.8: Anwendung der Formel von Wassiljewa in Kombination mit dem Ansatz von Lindsay und Bromley aus Gl. (3.52) auf ein Gemisch aus n-Pentan und CO₂.

Für die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks reiner Flüssigkeiten erwies sich in vielen Fällen die Wagner-Gleichung als beste Näherung zu Messwerten /35/:

$$\ln p_s = \frac{A\zeta + B\zeta^{1.5} + C\zeta^3 + D\zeta^6}{T/T_{kr}} \quad (3.58)$$

mit

$$\zeta = 1 - T/T_{kr} \quad (3.59)$$

Die Koeffizienten A,B,C,D können Tabellenwerken /35/ entnommen werden. Wie aus Bild 3.9 ersichtlich ist, überstreichen die so ermittelten Sättigungsdampfdrücke mehrere Größenordnungen.

3.3.2.7 Die Kondensation binärer Gasgemische

Die Thermodynamik von Gas-Flüssig-Gleichgewichten in Mehrstoffsystemen ist relativ komplex. Stoffwerte aus Tabellenbüchern für die hier interessierenden Pentangemische sind nicht erhältlich und müssen meßtechnisch bestimmt oder theoretisch hergeleitet werden. Da sowohl der theoretische, als auch der meßtechnische Aufwand zur Quantifizierung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten mit der Anzahl der Komponenten überproportional anwächst, beschränkt sich die im folgenden durchgeführte Modellbildung auf binäre Gemische.

Im allgemeinen kann die Gaskomponente bei kleinen Drücken als ideal betrachtet werden.

Somit gilt:

$$p_j = y_j p \quad j=1,2 \quad (3.60)$$

Im einfachsten Fall sind die Dampfdrücke der Komponenten proportional zum Molenbruch in der Flüssigkeit und der Sättigungsdampfdruck der Mischung berechnet sich als molanteilsge-

wichteter Mittelwert der Sättigungsdampfdrücke der Komponenten (Raoult'sches Gesetz) /44/:

$$p_s = x_1 p_{1s} + (1 - x_1) p_{2s} \quad (3.61)$$

Für Gemische aus n-Pentan und iso-Pentan (Methylbutan) trifft dies mit sehr guter Näherung zu. Dies wurde in einem einfachen Versuchsaufbau am IKP nachgewiesen /45/. Pentangemische, die cyclo-Pentan enthalten, werden über diesen Ansatz unpräziser, jedoch immer noch mit vertretbarer Genauigkeit beschrieben.

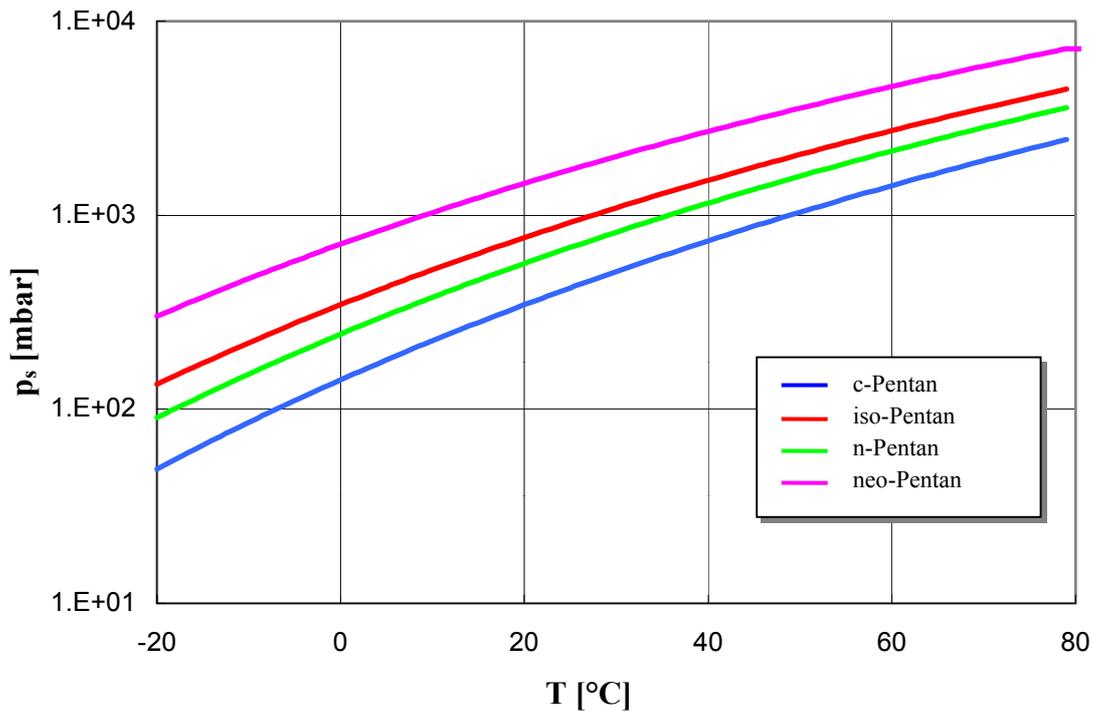


Bild 3.9: Über die Modellgleichungen berechneter Sättigungsdampfdruckverlauf verschiedener Pentane als Funktion der Temperatur

Die Zusammensetzung der Gasphase erhält man aus der zugehörigen Taulinie.

Durch Annahme eines idealen Gases ergibt sich für das Verhältnis der Molenbrüche in der Gasphase:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{x_1 p_{1s}}{x_2 p_{2s}} \quad (3.62)$$

Damit läßt sich der Zusammenhang der Molenbrüche in den beiden Phasen beschreiben:

$$y_1 = \frac{x_1 p_{1s}}{x_1 p_{1s} + (1 - x_1) p_{2s}} \quad (3.63)$$

Die auskondensierte Menge an Gas ergibt sich über eine Massenbilanz:

$$n_0 = n_g + n_f \quad (3.64)$$

bzw. für die Komponente 1:

$$y_{1,0} n_0 = y_1 n_g + x_1 n_f \quad (3.65)$$

Der Index 0 bezeichnet hierbei einen Anfangszustand, in dem die gesamte Stoffmenge gasförmig ist. Damit ist die Gleichgewichtszusammensetzung von Gas- und Flüssigphase für

jede Kombination von Druck und Temperatur und für jeden Ausgangszustand eindeutig festgelegt.

Sieht man zunächst von den relativ langsamen Diffusionsvorgängen ab, verlaufen Zustandsänderungen in der Schaumstoffzelle bei konstanter Zusammensetzung. Desweiteren ist das E-Modul handelsüblicher Hartschäume um etwa 2 Zehnerpotenzen größer als der Zellinnendruck. Daher wirken sich temperaturbedingte Änderungen des Zellinnendrucks nur sehr schwach auf das Zellvolumen aus. Die temperaturbedingte Ausdehnung der Polymermatrix liegt im technisch interessanten Bereich ebenfalls bei weniger als 1%. Etwaige auskondensierende Stoffmengen nehmen nur ein verschwindend kleines Volumen ein. Zustandsänderungen des Zellgases verlaufen daher mit sehr guter Näherung unter isochoren Bedingungen.

Für die Gasphase ergibt sich aus Gl. (3.64) und Gl. (3.65):

$$\frac{n_g}{n_0} = \frac{y_{1,0} - x_1}{y_1 - x_1} \quad (3.66)$$

und mit dem Gesetz idealer Gase für die isochore Zustandsänderung:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \frac{y_{1,0} - x_1}{y_1 - x_1} \quad (3.67)$$

Durch Gleichsetzen des Druckes p mit dem der Siedelinie (p_s) in Gl. (3.61) und mit Hilfe der Taulinie (Gl. (3.63)) erhält man eine quadratische Gleichung für die Zusammensetzung der Gasphase als Funktion von Temperatur und Ausgangszusammensetzung. Nur eine der beiden Lösungen ist aus thermodynamischer Sicht zulässig:

$$y_1 = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (3.68)$$

mit:
$$\tilde{P} = \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p_{1s} p_{2s}} \quad (3.69)$$

$$A = \tilde{P} (y_{1,0} - 1)(p_{1s} - p_{2s})^2 + (1 + \tilde{P} p_{1s})(p_{1s} - p_{2s}) \quad (3.70)$$

$$B = -(\tilde{P} p_{1s} (2 y_{1,0} (p_{1s} - p_{2s}) + p_{2s}) + (p_{1s} - p_{2s})) \quad (3.71)$$

$$C = \tilde{P} y_{1,0} p_{1s}^2 \quad (3.72)$$

Für den Sonderfall $p_{1s} = p_{2s}$ wird der Koeffizient A zu Null. Die richtige (triviale) Lösung ergibt sich dann zu:

$$y_1 = y_{1,0} \quad \text{für } (p_{1s} = p_{2s}) \quad (3.73)$$

Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erhält man aus der Taulinie (Gl. (3.63)) durch Auflösen nach x_1 :

$$x_1 = \frac{y_1 p_{2s}}{y_1 p_{2s} + (1 - y_1) p_{1s}} \quad (3.74)$$

Kondensation tritt auf, wenn der mit Hilfe der Siedelinie ermittelte Sättigungsdampfdruck der Mischung kleiner ist als der Druck, der sich durch die isochore Zustandsänderung eines idealen Gases ergeben würde. Die Bedingung für Kondensation lautet somit:

$$p_s \leq \frac{p_0 T}{T_0} \quad (3.75)$$

In Bild 3.10 ist ein T-x-Diagramm für isochore Zustandsänderungen einer Mischung von n- und cyclo-Pentan dargestellt. Die eingezeichnete Siedelinie bildet dabei die Verbindungslinie der Flüssigkeitszusammensetzung beim Beginn des Tauens für verschiedene Anfangszusammensetzungen.

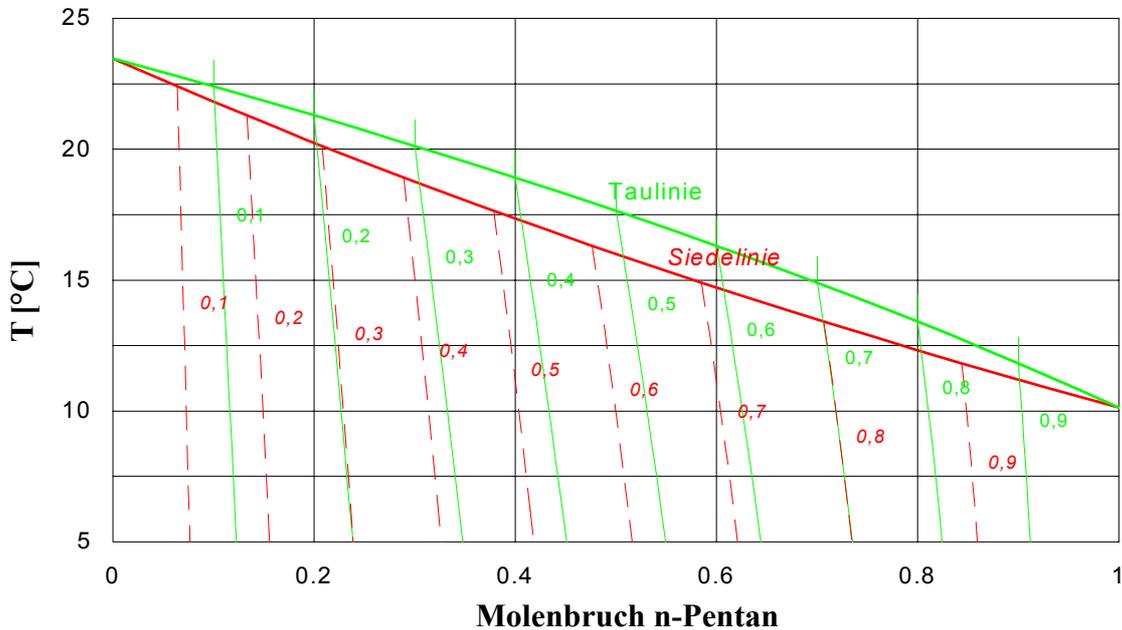


Bild 3.10: Über die Modellgleichungen (3.68)-(3.75) berechnetes ausschnittweises T-x-Diagramm eines binären Gemisches von n- und cyclo-Pentan für isochore Zustandsänderungen bei einem Ausgangszustand von 0.5 bar bei 100°C . Die Isochoren des Dampfes sind grün, die der Flüssigkeit rot und kursiv beschriftet und beziehen sich auf den molaren Anteil n-Pentan im Gesamtsystem.

Die Taulinie verbindet entsprechend die Punkte der dann vorliegenden Gaszusammensetzung. Im Unterschied zum isobaren T-x-Diagramm ist die Gasphase unterhalb der Siedelinie existent. Infolgedessen kann die Zusammensetzung der Phasen nicht über den Schnittpunkt der entsprechenden Isotherme mit der Siede- bzw. Taulinie erhalten werden. Der Molenbruch der Komponenten wird im isochoren T-x-Diagramm nach Bild 3.10 durch Ablesen der Abszisse am Schnittpunkt der Isothermen mit der jeweiligen Isochoren für die Flüssig- oder Gasphase bestimmt. Diese sind hier in einem Raster von 0.1 eingezeichnet (Zwischenwerte müssen interpoliert werden) und beziehen sich auf den molaren Anteil n-Pentan im Gesamtsystem (wenn z.B. beide Komponenten gasförmig sind). So hat beispielsweise eine Mischung mit einem n-Pentangehalt von 40% im Gesamtsystem bei 15°C in der Flüssigphase einen n-Pentangehalt von ca. 30% und in der Gasphase einen von 42%.

Der Ausgangszustand des Diagrammes in Bild 3.10 wurde auf 0.5 bar Gesamtdruck bei 100°C festgelegt. Unter diesen Bedingungen sind beide Pentanisomere gasförmig. Sie spiegeln in etwa auch den Zustand bei der Herstellung (Aushärtung) offen verschäumter Hartschäume wider.

Bei Gültigkeit des Gesetzes idealer Gase wirken sich weitere Zellgaskomponenten (Luft, CO_2) nicht auf die Lage des Kondensationsgleichgewichts aus. Desweiteren ist die auskondensierte Flüssigkeitsmenge vergleichsweise klein. Etwaige Lösungsvorgänge anderer Zellgase können daher mit guter Näherung vernachlässigt werden. Diese werden daher als völlig inert betrachtet. Ihr Partialdruck tritt somit als additive Komponente für den Gesamtdruck auf.

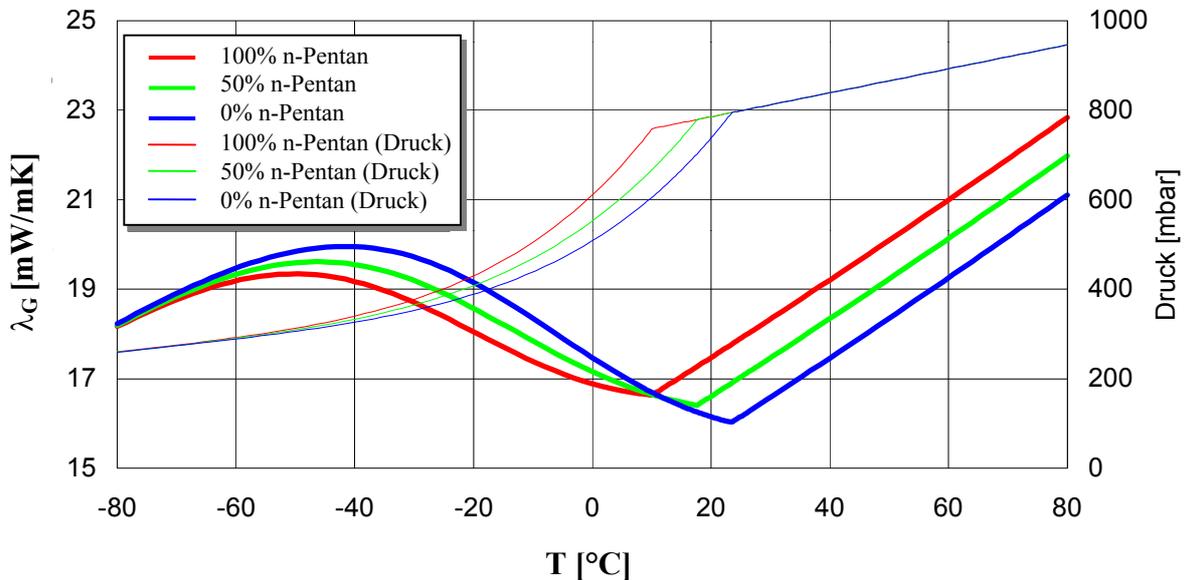


Bild 3.11: Über die Modellbildung berechnete Wärmeleitfähigkeit einer Mischung aus 0.5 bar N_2 und 0.5 bar einer binären Mischung aus n-Pentan und cyclo-Pentan (bei 100°C) als Funktion der Temperatur bei isochorer Zustandsänderung. Die Legende gibt den Gehalt an n-Pentan bezogen auf Gesamtpentan an.

Bild 3.11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener ternärer Gemische aus Stickstoff, n-Pentan und cyclo-Pentan unter isochoren Bedingungen. Der Taupunkt des Pentangemischs ist durch einen Knick in der Wärmeleitfähigkeits- und der Gesamtdruck-Kurve gut sichtbar. Er verschiebt sich mit höherem n-Pentan-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen. Unterhalb des Taupunkts steigt die Wärmeleitfähigkeit wieder an, da der Anteil an Stickstoff zunimmt. Erst bei sehr niedrigen Temperaturen sinkt die Wärmeleitfähigkeit temperaturbedingt wieder ab.

Mit der bisher durchgeführten Modellbildung lassen sich die Komponenten des Terms der Wärmeleitung λ_M und λ_G eindeutig beschreiben. Es verbleiben somit die Terme λ_R und λ_K , die in den beiden nachfolgenden Kapiteln behandelt werden.

3.3.3 Wärmeübertragung durch Strahlung

Ein nicht unerheblicher Anteil der Wärmeübertragung in Schaumstoffen (ca. 35% bei R11-Schaumstoffen /46/) erfolgt durch Strahlung. Untersuchungen hierzu wurden u.a. am MIT (Glicksman e.a. /47/ /16/ /24/), bei ICI (Cunningham e.a. /27//48/), der Universität von Mar del Plata, Argentinien /49/ und der Universität Würzburg /29/ durchgeführt. In dieser Arbeit

soll das allgemein anerkannte MIT-Modell übernommen werden. Zur Anpassung an die in dieser Arbeit abweichende Modellbildung (Stäbchen und Verdickungen) und Nomenklatur wird die Herleitung der Modellgleichungen verkürzt dargestellt.

3.3.3.1 MIT-Modell

Unter der Voraussetzung, daß die betrachtete Schaumstoffdicke groß ist gegenüber dem Zelldurchmesser kann der Wärmetransport durch Strahlung als diffusiver Prozeß in einem quasihomogenen Festkörper angenommen werden. Damit sind die Bedingungen für die Anwendung der Rosseland-Gleichung /50/ erfüllt:

$$\dot{q}_r = -\frac{4}{3 K_f} \frac{d(\sigma T^4)}{dz} \approx -\frac{16\sigma T^3}{3 K_f} \frac{dT}{dz} \quad (3.76)$$

K_f ist hierbei der Extinktionskoeffizient des Schaumstoffs.

Im folgenden wird mit dem Ansatz von Hottel und Sarofim /50/ aus dem Pentagondodekaeder-Modell ein einfacher Ansatz zur Berechnung von K_f aus der Schaumstoffdichte und dem Zelldurchmesser hergeleitet. Die Stäbchen sollen Prismen mit Dreiecksquerschnitt und gleichmäßig verteilt sein. Da die Stäbchen wesentlich dicker sind als die Fenster, können sie als opak d.h. strahlungsundurchlässig betrachtet werden. Gleichzeitig soll an den Stäbchen keine Streuung auftreten. Damit läßt sich der Extinktionskoeffizient der Stäbchen aus rein geometrischen Überlegungen herleiten. Die Verdickungen werden im folgenden dem Stäbchenvolumen in Form einer gleichmäßigen Erhöhung der Kantenlänge t zugeordnet. Für zufällig im Raum verteilte opake Stäbchen wird K_s nun aus einem Ansatz der Form

$$K_s = a_s l_s \quad (3.77)$$

hergeleitet. Hierbei sind a_s die projizierte Querschnittsfläche der Stäbchen bezogen auf die Stäbchenlänge und l_s die Gesamtlänge aller Stäbchen pro Volumeneinheit. Rotiert man ein Stäbchen um seine Längsachse, so ergibt sich aus geometrischen Überlegungen ein Korrekturfaktor von 0.995. Auf gleiche Weise vermindert sich die projizierte Querschnittsfläche bei senkrechter Rotation um den Faktor $\pi/4$:

$$a_s = \frac{\pi}{4} 0.955 t \approx \frac{3}{4} t \quad (3.78)$$

l_s ergibt sich aus der Pentagondodekaederstruktur zu

$$l_s \approx \frac{5\sqrt{3}}{d_{PD,v}^2} \quad (3.79)$$

wobei $d_{PD,v}$ der Durchmesser einer zum Pentagondodekaeder volumengleichen Kugel und mit guter Näherung gleich dem Zelldurchmesser d ist, der wiederum der Stäbchenlänge ℓ im kubischen Modellansatz entspricht.

$$d_{PD,v} \approx d \hat{=} \ell \quad (3.80)$$

Aus Zellstrukturanalysen ermittelte Reiz /50/ einen Korrekturfaktor von $2/3$ für die Stäbchenquerschnittsfläche, da diese keine ideale Dreiecksform darstellen, sondern konkave Einbuchtungen an den Kanten aufweisen. Damit ergibt sich die Querschnittsfläche A_s der Stäbchen zu:

$$A_s = \frac{2}{3} t^2 \frac{\sin 60^\circ}{2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} t^2 \quad (3.81)$$

Das Gesamtvolumen an Stäbchen und Verdickungen pro Volumeneinheit ist dann:

$$(\varepsilon_s + \varepsilon_v) = \frac{1}{2\sqrt{3}} t^2 \cdot 1_s \quad (3.82)$$

und nach der Kantenlänge aufgelöst:

$$t = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}(\varepsilon_s + \varepsilon_v)}{1_s}} \quad (3.83)$$

Mit Gl. (3.78), (3.83), (3.79) und (3.77) kann nun der Extinktionskoeffizient K_s der Stäbchen berechnet werden:

$$K_s = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{30(\varepsilon_s + \varepsilon_v)}{\ell^2}} \approx \frac{4.10}{\ell} \sqrt{\varepsilon_s + \varepsilon_v} \quad (3.84)$$

Für die Fenster wird ein Zusammenhang der Form

$$K_w = \varepsilon_w K_m \quad (3.85)$$

angegeben. Glicksman e.a. /24/ geben für K_m einen Meßwert von ca. $1.6 \cdot 10^5$ 1/m an, während die Gruppe um Cunningham /48/ einen Wert von umgerechnet $0.6 \cdot 10^5$ 1/m ermittelte. Offensichtlich ist der Extinktionskoeffizient rohstoffunabhängig und muß daher meßtechnisch für jeden Schaumstoff neu ermittelt werden.

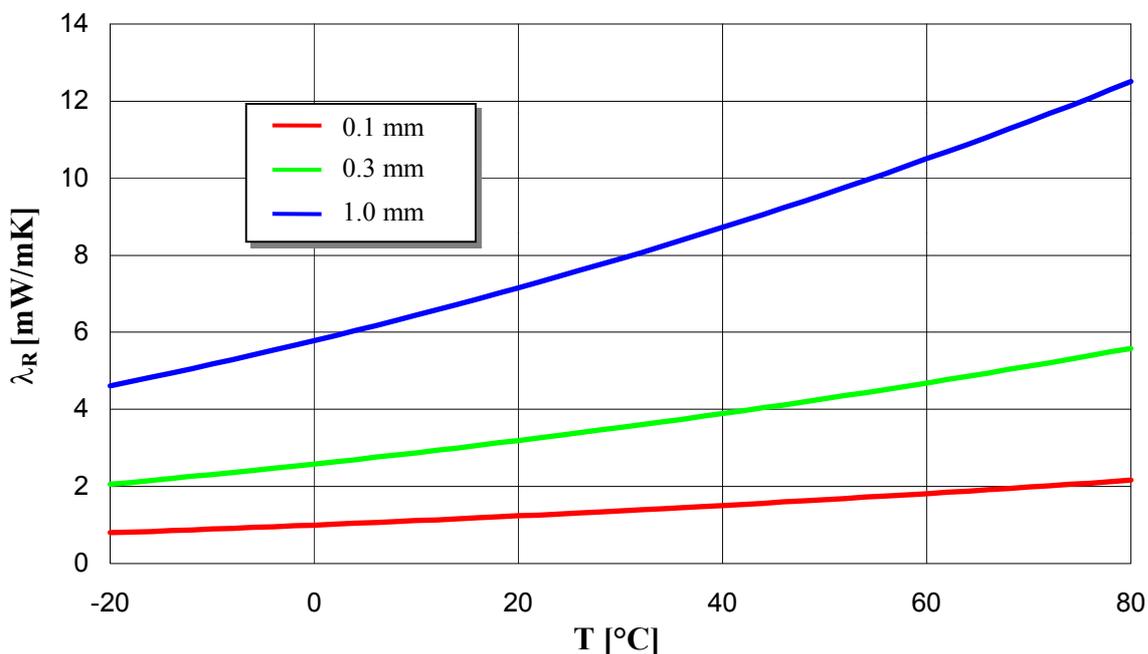


Bild 3.12: Über die Modellgleichungen berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit des Strahlungsterms als Funktion der Temperatur für verschiedene Zelldurchmesser ($K_m = 0.6 \cdot 10^5$ 1/m)

Der Extinktionskoeffizient des Schaumstoffs ergibt sich aus der Summation beider Teile zu

$$K_f = \frac{4.10}{\ell} \sqrt{\varepsilon_s + \varepsilon_v} + K_m \varepsilon_w \quad (3.86)$$

Mit Gl. (3.76) erhält man die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_R des Strahlungsterms:

$$\begin{aligned}\lambda_R &= \frac{16\sigma T^3}{3\left(\frac{4.10}{\ell} \sqrt{\varepsilon_s + \varepsilon_v} + K_m \varepsilon_w\right)} \\ &= \frac{16\sigma T^3}{3\left(\frac{4.10}{\ell} \sqrt{(1-\varepsilon_g)(\phi_s + \phi_v)} + K_m (1-\varepsilon_g)\phi_w\right)}\end{aligned}\quad (3.87)$$

In Bild 3.12 ist der Temperaturverlauf des Strahlungsterms für verschiedene Zelldurchmesser bei $K_m = 0.6 \cdot 10^5$ 1/m dargestellt.

3.3.4 Konvektion

Für eine Beurteilung des Einflusses der Konvektion kann die Grashof-Zahl verwendet werden:

$$Gr = \frac{g \beta_g \Delta T d^2 \rho_g^3}{\eta_g^2} \quad (3.88)$$

Sie ist das Verhältnis von temperaturbedingter Auftriebskraft und Zähigkeitsbedingter Widerstandskraft. Bei Werten von $Gr > 1000$ kann Konvektion auftreten. Damit gilt für den Zelldurchmesser, bei dem Konvektion möglich ist:

$$d \geq \sqrt{\frac{1000 \eta_g^2}{g \beta_g \Delta T \rho_g^3}} \quad (3.89)$$

Setzt man Stoffwerte von Luft bei 1 bar und eine Temperaturdifferenz von 10 K (pro Zelle !) ein, so ergibt sich ein minimaler Zelldurchmesser von 10 mm /7/. Technische Polyurethanschaumstoffe zur Wärmedämmung haben Zelldurchmesser kleiner 1 mm. Daher ist kaum mit einem Konvektionsterm zu rechnen. Meßtechnische Untersuchungen bestätigen dies /20/ /51/ /52/. Für den minimalen Zelldurchmesser wird in der Literatur eine Bandbreite von 2.5-14 mm angegeben /52/. Es gilt somit:

$$\lambda_K = 0 \quad (3.90)$$

3.3.5 Effektive Wärmekapazität und Dichte

Zur Berechnung des instationären Temperaturverlaufs nach Gl. (3.30) ist die Kenntnis der effektiven Wärmekapazität $c_{p,f}$ und der Schaumstoffdichte ρ_f notwendig. Die Schaumstoffdichte wird in der Regel bei bekannter Temperatur und Zellgaszusammensetzung meßtechnisch bestimmt. Die Dichte des Zellgases ρ_g ergibt sich dabei aus der Summe der Partialdichten der Zellgaskomponenten (Anzahl N) zu

$$\rho_g = \sum_{i=1}^N \rho_i = p_g \sum_{i=1}^N \frac{y_i M_i}{R T} \quad (3.91)$$

Damit lassen sich mit Gl. (3.25) und Gl. (3.26) bei bekannter Dichte des Polymers ρ_p die Volumenanteile von Polymer ε_p und Gas ε_g im Schaumstoff angeben. Unter der Voraussetzung geringfügiger Volumenänderungen im Schaumstoff bleiben diese konstant.

Der einzig variable Parameter für ρ_f ist die Zellgasdichte ρ_g . Deren Einfluß ist relativ klein,

kann jedoch bei Auftreten halogenhaltiger Treibmittel nicht vernachlässigt werden. Ein Schaumstoff, dessen Dichte bei 20°C und 1 bar Zellgasdruck mit Stickstoff 35 kg/m³ beträgt, hätte bei gleicher Zellgasmenge R11 eine um 13% höhere Dichte von ca. 39.4 kg/m³. Bei Betrachtung pentan- oder CO₂-haltiger Zellgase reduziert sich die Abweichung in der Schaumstoffdichte möglicher Extremfälle auf maximal +/- 2.5% .

Die spezifische Wärmekapazität des Schaumstoffs wird in der Modellbildung aus den Stoffwerten des Polymers und der Zellgaskomponenten nach der Formel

$$c_{p,f} = \frac{\varepsilon_p \rho_p}{\rho_f} c_{p,p} + \frac{\varepsilon_g \rho_g}{\rho_f} \frac{\sum_{i=1}^N y_i C_{p,i}}{\sum_{i=1}^N y_i M_i} \quad (3.92)$$

berechnet. Hierbei wird die spezifische molare Wärmekapazität der Zellgasmischung

$$C_{p,g} = \sum_{i=1}^N y_i C_{p,i} \quad (3.93)$$

unter Annahme des idealen Gaszustandes berechnet. Der Stoffwert für das Polymer $c_{p,p}$ und die temperaturabhängigen Reingaswärmekapazitäten $C_{p,i}$ können Tabellenwerken entnommen werden (siehe auch Anhang). Analog zur Wärmeleitfähigkeit wird der Stoffwert für das Polymer als temperaturunabhängig angenommen.

3.3.6 Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten und des Wärmestroms

In der Modellbildung sind sowohl die Gaswärmeleitfähigkeit als auch der Strahlungsterm Funktionen der Temperatur. Beide Größen sind nach Kap. 3.3.2. bzw. Kap. 3.3.3. bei bekannter Temperatur explizit berechenbar. In Wärmedämmungen ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten ein örtlicher Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_f von innen nach außen. Dieser kann jedoch nicht explizit berechnet werden, da mit Ausnahme der Randtemperaturen die örtliche Temperatur unbekannt ist (siehe auch Kap. 3.6).

Aus technischer Sicht ist insbesondere der Wärmestrom durch den Schaumstoff von Interesse. Er berechnet sich bei vorgegebenen Randtemperaturen (T_i und T_a) gemäß der Modellbildung nach dem Fouriergesetz zu:

$$\dot{q} = -\lambda_f \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.94)$$

Integration für stationäre Verhältnisse ($\dot{q} = \text{const}$) ergibt

$$\dot{q} = \frac{-1}{L} \int_{T_a}^{T_i} \lambda_f(T) dT \quad (3.95)$$

Mit:

$$\Lambda_f = \frac{1}{T_i - T_a} \int_{T_a}^{T_i} \lambda_f(T) dT \quad (3.96)$$

folgt:

$$\dot{q} = -\Lambda_f \frac{T_i - T_a}{L} \quad (3.97)$$

Mit Λ_f läßt sich eine charakteristische Kenngröße der Wärmedämmung definieren, die im folgenden als integrale Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes bezeichnet wird. Sie kann im Gegensatz zum örtlichen Verlauf von Temperatur und Wärmeleitfähigkeit direkt berechnet werden, da sowohl die Temperaturabhängigkeit von λ_f , als auch die Integrationsgrenzen bekannt sind.

3.3.7 Zusammenfassung

Die effektive Wärmeleitfähigkeit von PUR-Hartschaum läßt sich bei vernachlässigbarer Konvektion in einen Leitungs- und einen Strahlungsterm aufteilen:

$$\lambda_f = \lambda_c + \lambda_R \quad (3.98)$$

Der Wärmeleitungsterm ergibt sich aus einer Parallelschaltung der Wärmeströme durch Zellgas und Matrix zu:

$$\lambda_c = (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{2\phi_w + \phi_s}{3} \right) \lambda_p + \varepsilon_g \lambda_g \quad (3.99)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Polymers λ_p läßt sich Literaturdaten entnehmen. Die Gaswärmeleitfähigkeit λ_g ist eine Funktion der Zellgaszusammensetzung und der Temperatur und ergibt sich aus der Formel von Wassiljewa mit dem Ansatz von Lindsay und Bromley. Tritt Kondensation im Zellgas auf, kann der Sättigungsdampfdruck der Gaskomponenten mit der Formel von Wagner berechnet werden. Der Sättigungsdampfdruck binärer Kondensatgemische wird mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes unter Annahme isochorer Verhältnisse ermittelt. Der Strahlungsterm ist eine Funktion von Temperatur und Zellstruktur und hat die Form:

$$\lambda_R = \frac{16\sigma T^3}{3 \left(\frac{4.10}{\ell} \sqrt{(1 - \varepsilon_g)(\phi_s + \phi_v)} + K_m (1 - \varepsilon_g) \phi_w \right)} \quad (3.100)$$

Der Volumenanteil des Zellgases ε_g kann einfach aus der Schaumstoffdichte ermittelt werden. Die Volumenanteile der einzelnen Strukturelemente ϕ_s, ϕ_v, ϕ_w können im hier betrachteten Bereich der Schaumstoffdichte ($\rho_f \approx 30 - 50 \text{ kg/m}^3$) mit ausreichender Genauigkeit Literaturdaten entnommen werden (siehe Kapitel 3.2).

Beim Strahlungsterm werden für die Berechnung von K_f der Extinktionskoeffizient K_m und der Zelldurchmesser ℓ benötigt. Beide Parameter müssen meßtechnisch gewonnen werden.

Im Kontinuumsmodell lassen sich Zellstrukturdaten und Materialkennwerte nochmals zusammenfassen. Mit

$$F_m = \frac{2\phi_w + \phi_s}{3} \quad (3.101)$$

$$K_f = \frac{4.10}{\ell} \sqrt{(1 - \varepsilon_g)(\phi_s + \phi_v)} + K_m (1 - \varepsilon_g) \phi_w \quad (3.102)$$

ergibt sich für die effektive Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes:

$$\lambda_f = (1 - \varepsilon_g) F_m \lambda_p + \varepsilon_g \lambda_g + \frac{16\sigma T^3}{3 K_f} \quad (3.103)$$

Eine vereinfachte Parameteranpassung ist somit auch über die meßtechnische Bestimmung von F_m und K_f möglich.

Vergleichende Untersuchungen zur Güte von Wärmedämmungen bei konstanten Randtemperaturen (T_i, T_a) lassen sich einfach mit der integralen Wärmeleitfähigkeit

$$\Lambda_f = \frac{1}{T_i - T_a} \int_{T_a}^{T_i} \lambda_f(T) dT \quad (3.104)$$

durchführen.

3.4 Stofftransport in Schaumstoffen

3.4.1 Einleitung

Die Bedeutung des Stofftransports in geschlossenzelligen Schaumstoffen liegt in der hohen Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der Zellgaszusammensetzung.

Die erste und allgemein anerkannte Arbeit hierzu leistete Norton (1967) /1/. Seitdem wurde eine Vielzahl von Veröffentlichungen, Modellbildungen und Messungen zu dieser Thematik vorgenommen. Auch hier kamen in den letzten Jahren aus der Gruppe von Glicksman /53/ /42/ am MIT maßgebliche Weiterentwicklungen in Hinsicht auf die Quantifizierung der Vorgänge im Schaumstoff. Weitere Gruppen mit Forschungsschwerpunkten zum Stofftransport in PUR-Hartschäumen existieren in neuerer Zeit an der Universität von Ottawa (Bombardier e.a. /54/), den ACERMI Instituten in Paris /55/, der Universität Delft /46/, verschiedenen Universitäten in Skandinavien /56/ /57/, sowie bei Rohstoffherstellern wie DOW /41/ /58/ und Bayer /31/. In Deutschland wurden unter der Schirmherrschaft des IVPU am FIW München verschiedene meßtechnische Projekte zum Alterungsverhalten von PUR-Wärmedämmungen durchgeführt /59/ /60/. Gute Übersichtartikel bieten /61/, /62/ und /63/.

Stofftransportprozesse in geschlossenzelligen PUR-Hartschäumen verlaufen zum Teil sehr langsam. Für das bis vor kurzem noch verwendete Treibgas R11 werden Halbwertszeiten von mehreren 100 Jahren bzgl. des Verbleibs im Schaumstoff angegeben /64/. Das am schnellsten diffundierende, technisch interessante Zellgas ist Kohlendioxid. Die Halbwertszeiten liegen in der Größenordnung mehrerer Wochen bis Monate.

Analog zum Wärmetransport können hier mehrere gekoppelte Teilmechanismen angenommen werden:

- Gasdiffusion in den Schaumstoffzellen: Technische Schaumstoffe haben Zelldurchmesser $d \gg 1 \mu\text{m}$, während die freie Weglänge für die Luftkomponenten unter Standardbedingungen bei ca. 100 nm liegt /65/. Es liegt daher freie Gasdiffusion in den Schaumstoffzellen vor.
- Stoffübergang zwischen Gasphase und Polymer.
- Stofftransport durch Diffusionsvorgänge im Polymergerüst zwischen benachbarten Schaumstoffzellen.

Der Diffusionskoeffizient (freie Gasdiffusion) von CO₂ in Luft /65/ beträgt bei Zimmertemperatur ca. $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, während an PUR-Membranen aus hartschaumähnlichen Rohstoffen ein mittlerer Wert von $8.0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ gemessen wurde /46/. Der Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit beträgt somit mehr als acht Größenordnungen, weshalb im folgenden von einer Löslichkeitsdiffusion im Polymergerüst als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgegangen wird. Alle anderen Prozesse, wie Gasdiffusion in den Zellen oder Stoffübergangsvorgänge sind vergleichsweise schnell und können vernachlässigt werden. Die Anwendung des kubischen Strukturmodells auf den Stofftransport gestaltet sich somit einfacher als im Fall des Wärmetransports.

3.4.2 Anwendung des kubischen Strukturmodells auf Grundlagen des Stofftransports

Betrachtet man die einzelnen Komponenten des Zellgerüsts, so nehmen die Stäbchen und Verdickungen nur einen kleinen Anteil der für den Stofftransport relevanten Matrixoberfläche ein. Beispielsweise gilt für die Stäbchen (die einen größeren Flächenteil als die Verdickungen belegen) bei eindimensionalem Stofftransport durch eine kubische Elementarzelle:

$$\left(\frac{A_s}{A_w} \right)_{\text{Diff}} = \frac{2 \ell t}{\ell^2 - 2 \ell t} \approx 2 \tau \quad (3.105)$$

PUR-Hartschäume im Dichtebereich um 35 kg/m^3 haben Werte für τ von ca. 0.075. Gleichzeitig sind Stäbchen und Verdickungen um mindestens den Faktor 10 dicker als die Fenster. Der Fehler durch Vernachlässigung des Stofftransports durch Stäbchen und Verdickungen liegt somit in der Größe einiger Tausendstel.

Diffusive Stofftransportvorgänge werden häufig durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben. Ein auf thermodynamischen Grundlagen beruhender Nachweis für die Gültigkeit dieses Ansatzes bei geschlossenzelligen Schaumstoffen (Anwendungsfall Wärmedämmungen) wurde von Ostrogorsky /53/ geführt.

In der Herleitung der Modellgleichungen wird zunächst von einem idealen Gas in den Zellen und konstanten Stofftransportkoeffizienten ausgegangen. Der stationäre, flächenbezogene diffusive Stoffstrom j des Gases durch ein Fenster der kubischen Elementarzelle (Dicke $k \cdot t$) ist dann proportional zum Konzentrationsgradienten des im Polymer gelösten Gases:

$$j = -D_p \frac{\partial c_p}{\partial z} \approx -D_p \frac{\Delta c_p}{k t} \quad (3.106)$$

Die im Polymer gelöste Gasmenge ist eine Funktion des Druckes an den Fensteroberflächen. Im einfachsten Fall ergibt sich ein linearer Zusammenhang nach dem Gesetz von Henry /65/:

$$c_p = S_p p_g \quad (3.107)$$

Einsetzen in Gl. (3.106) führt zu:

$$j = -D_p S_p \frac{\partial p_g}{\partial z} = -P_p \frac{\partial p_g}{\partial z} \approx -P_p \frac{\Delta p_g}{k t} \quad (3.108)$$

Hierbei sind D_p der Diffusionskoeffizient, S_p die Löslichkeit und P_p der Permeationskoeffizient des Gases im Polymer.

Analog zur Einführung der Löslichkeit des Gases im Polymer läßt sich über das Gesetz idealer Gase ein Term für den gasgefüllten Hohlraum bilden. Mit:

$$\frac{n_g}{V} = \frac{1}{RT} p_g \quad (3.109)$$

folgt aus einem Koeffizientenvergleich mit Gl. (3.107):

$$S_g = \frac{1}{RT} \quad (3.110)$$

Die beiden Löslichkeiten sind für instationäre Vorgänge von Bedeutung, da sie einen Speicherterm, analog zum Produkt $(1/\rho c_p)$ in der Wärmeleitung, darstellen.

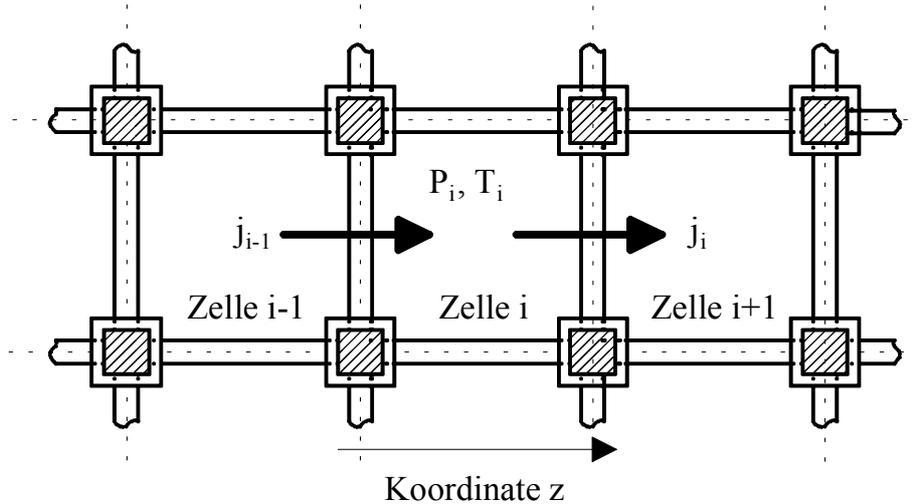


Bild 3.13: Strukturmodell für eindimensionalen Stofftransport

Im folgenden wird aus dem kubischen Strukturmodell ein Ansatz analog zum 2. Fick'schen Gesetz

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \quad (3.111)$$

hergeleitet. Dazu wird ein System, bestehend aus drei nacheinander folgenden Schaumstoffzellen (synchrone Anordnung) betrachtet /46/. Der Stofftransport erfolgt eindimensional durch die quer zur Stromrichtung liegenden Fenster (Bild 3.13).

Aus Übersichtsgründen wird der Index g bei allen Druckangaben weggelassen. Die Stoffströme in die Zellen i und $i+1$ ergeben sich dann analog Gl. (3.108) zu

$$j_{i-1} = -D_p S_p \frac{p_i - p_{i-1}}{k t} \quad (3.112)$$

und

$$j_i = -D_p S_p \frac{p_{i+1} - p_i}{k t} \quad (3.113)$$

Eine Materialbilanz über die Elementarzelle i führt zu:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = (j_{i-1} - j_i) A_w \quad (3.114)$$

mit der Fensterfläche:

$$A_w = \ell^2 - 2 t \ell = \ell^2 (1 - 2\tau) \quad (3.115)$$

Die gesamte in der Zelle i befindliche Stoffmenge ist:

$$n_i = V_z p_i (\varepsilon_g S_g + (1 - \varepsilon_g) S_p) \quad (3.116)$$

Mit

$$S_g = \frac{1}{R T} \quad (3.117)$$

$$V_z = \ell^3 \quad (3.118)$$

ergibt sich:

$$n_i = p_i \ell^3 \left(\varepsilon_g \frac{1}{R T} + (1 - \varepsilon_g) S_p \right) \quad (3.119)$$

und somit unter isothermen Bedingungen:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \ell^3 \left(\varepsilon_g \left(\frac{1}{R T} - S_p \right) + S_p \right) \frac{\partial p_i}{\partial t} \quad (3.120)$$

Einsetzen von Gl. (3.112), (3.113), (3.115) und (3.120) in (3.114) führt zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_i}{\partial t} &= \frac{D_p S_p \ell^2 (1 - 2\tau) (p_{i+1} - 2p_i + p_{i-1})}{\ell^3 k t \left(\varepsilon_g \frac{1}{R T} + (1 - \varepsilon_g) S_p \right)} \\ &= \frac{D_p S_p}{\varepsilon_g \frac{1}{R T} + (1 - \varepsilon_g) S_p} \frac{(1 - 2\tau)}{k \tau} \frac{(p_{i+1} - 2p_i + p_{i-1})}{\ell^2} \end{aligned} \quad (3.121)$$

Zur Überleitung in ein Kontinuumsmodell erfolgt eine Taylorreihenentwicklung für p um den Punkt z . In positive Richtung (d.h. steigende i) ergibt sich:

$$p(z + dz) = p(z) + \frac{\partial p}{\partial z} dz + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \frac{dz^2}{2} \quad (3.122)$$

bzw. in negative Richtung:

$$p(z - dz) = p(z) - \frac{\partial p}{\partial z} dz + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \frac{dz^2}{2} \quad (3.123)$$

Addition beider Gleichungen führt zu:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \approx \frac{p(z - dz) - 2p(z) + p(z + dz)}{dz^2} \quad (3.124)$$

Führt man in Gl. (3.121) einen Grenzübergang zu infinitesimal kleinen Zellen durch, so entspricht der letzte Term dieser Gleichung der rechten Seite in Gl. (3.124), woraus folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{D_p S_p}{\varepsilon_g \frac{1}{R T} + (1 - \varepsilon_g) S_p} \frac{(1 - 2\tau)}{k \tau} \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \quad (3.125)$$

3.4.3 Effektive Stofftransportkoeffizienten

Durch Koeffizientenvergleich von Gl. (3.111) und Gl. (3.125) ergibt sich:

$$D_f = \frac{D_p S_p}{\varepsilon_g \frac{1}{R T} + (1 - \varepsilon_g) S_p} \frac{(1 - 2\tau)}{k \tau} \quad (3.126)$$

Die effektive Löslichkeit des Schaumstoffs folgt aus Gl. (3.119) und Gl. (3.107):

$$S_f = \varepsilon_g S_g + (1 - \varepsilon_g) S_p \quad (3.127)$$

Damit wird der Permeationskoeffizient (Gl. (3.108)) zu :

$$P_f = D_p S_p \frac{(1 - 2\tau)}{k\tau} \quad (3.128)$$

womit sich unter stationären Bedingungen ein Stoffstrom

$$j_f = -P_f \frac{\partial p}{\partial z} = -D_p S_p \frac{(1 - 2\tau)}{k\tau} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.129)$$

ergibt.

Der Term mit den geometrischen Größen kann als Geometriefaktor F_f definiert werden:

$$F_f = \frac{1 - 2\tau}{k\tau} \quad (3.130)$$

Nach /46/ ergibt sich F_f aus dem jeweiligen Strukturmodell oder, meßtechnisch gesehen, aus der jeweiligen Schaumstoffstruktur, während der Rest in Gl. (3.125) und (3.129) unabhängig von der Modellbildung (und der Schaumstoffstruktur) ist.

Der aus dem kubischen Modellansatz hergeleitete Geometriefaktor führt mit $\tau \ll 1$ zu:

$$F_f \approx \frac{1}{k\tau} = \frac{3}{\varepsilon_w} \quad (3.131)$$

In realen Schaumstoffen steht aufgrund schrägstehender Fenster mehr als ein Drittel der Fensterfläche für den Stofftransport zur Verfügung. Desweiteren ist der Schaumstoff nicht vollständig geschlossenzellig, weswegen teilweise Gasdiffusion zwischen den Zellen auftritt. Effektive Diffusionskoeffizienten, die aus Meßdaten an Polymermembranen über den kubischen Modellansatz ermittelt werden, sind deswegen zu niedrig, da der kubische Geometriefaktor F_f einen unteren Grenzwert bildet. Theoretische Herleitungen von Geometriefaktoren erwiesen sich auch für andere Strukturmodelle vermutlich wegen der großen Geschwindigkeitsunterschiede von Gas- und Löslichkeitsdiffusion als schwierig und ungenau /66/. Infolgedessen wird eine meßtechnische Bestimmung des Absolutwertes erforderlich. Der Geometriefaktor ist somit ein Freiheitsgrad in der Modellbildung, welcher die Adaption der Modellvorhersagen an meßtechnische Beobachtungen ermöglicht.

Wenngleich der Absolutwert des Geometriefaktors nur ungenau ermittelt werden kann, läßt sich doch über dessen Bestimmungsgleichung im kubischen Modell die Abhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten von Strukturparametern abschätzen. Beispielsweise liegen die gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten in einer Größenordnung, welche nahelegt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Löslichkeitsdiffusion durch die Fenster ist, und es ist einfach nachvollziehbar, daß eine Verdoppelung der Fensterdicke eine Halbierung des effektiven Diffusionskoeffizienten zur Folge hat.

3.4.4 Stofftransport von Gasgemischen

Besteht die Gaskomponente aus einem Mehrstoffgemisch, kann mit hinreichender Genauigkeit jedes einzelne Gas durch Verwendung der Partialdrücke als treibende Kraft für sich

betrachtet werden /53/. Diese Annahme hat sich bei den technisch interessanten Zellgasen bewährt /67//68/ /42/. Es gilt somit:

$$\frac{\partial p_j}{\partial t} = D_{f,j} \frac{\partial^2 p_j}{\partial z^2} \quad (3.132)$$

mit:

$$D_{f,j} = \frac{P_{f,j}}{S_{f,j}} \quad (3.133)$$

$$P_{f,j} = D_{p,j} S_{p,j} F_f \quad (3.134)$$

$$S_{f,j} = \varepsilon_g \frac{1}{R T} + (1 - \varepsilon_g) S_{p,j} \quad (3.135)$$

Der Löslichkeitsterm für den Gasraum bleibt von der Erweiterung auf ein Mehrkomponentensystem unberührt:

$$\frac{n_j}{V} = \frac{1}{R T} p_j = S_g p_j \quad (3.136)$$

3.4.5 Konzentrationsabhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten

Für die meisten Zellgase (Luftkomponenten, CO₂) können die Stofftransportkoeffizienten als konzentrationsunabhängig angenommen werden /67/. Für Wasserdampf liegen widersprüchliche Ergebnisse vor /69/ /70/ /71/ /72/. Bei höhermolekularen Verbindungen (Pentane, FCKW) ist die Meßgenauigkeit aufgrund der sehr niedrigen Werte der Transportkoeffizienten und daraus resultierenden langen Meßzeiten hoch. Eventuelle Konzentrationsabhängigkeiten lassen sich hier noch nicht eindeutig nachweisen. Zudem ist der Partialdruckbereich, in dem sich die betrachteten Stofftransportvorgänge abspielen, mit Werten kleiner 1 bar vergleichsweise niedrig.

Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit von konzentrationsunabhängigen Stofftransportkoeffizienten ausgegangen.

3.4.6 Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit von Löslichkeit und Diffusionskoeffizienten im Polymer kann bei PUR gut durch einen Arrheniusansatz /65/ berücksichtigt werden. Dies wurde in vielen Arbeiten /61/ /68/ /73/ /74/ meßtechnisch nachgewiesen:

$$D_{p,j} = D_{p,j}^{\infty} \exp\left(\frac{-E_{p,j}^D}{R T}\right) \quad (3.137)$$

$$S_{p,j} = S_{p,j}^{\infty} \exp\left(\frac{-H_{p,j}}{R T}\right) \quad (3.138)$$

Hierbei sind $D_{p,j}^{\infty}$ bzw. $S_{p,j}^{\infty}$ Proportionalitätskonstanten, die die jeweilige Größe für $T \rightarrow \infty$ festlegen. $E_{p,j}^D$ ist physikalisch gesehen eine Aktivierungsenergie und somit immer positiv, d.h mit steigender Temperatur steigt grundsätzlich auch der Diffusionskoeffizient. Bei $H_{p,j}$, welche physikalisch gesehen einer Lösungswärme entspricht, kann der Wert positiv

oder negativ sein /75/. Im Falle des Polyurethans wurden jedoch bisher immer negative Werte gemessen /46/, d.h. mit steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit der Zellgaskomponenten im Polymer.

Zur besseren Übersicht wird im folgenden der Index für die Komponente j weggelassen. Mit Gl. (3.133)-(3.135) ergeben sich die effektiven Stofftransportkoeffizienten zu:

$$D_f = \frac{P_f}{S_f} F_f \quad (3.139)$$

$$S_f = \varepsilon_g \frac{1}{RT} + (1 - \varepsilon_g) S_p^\infty \exp\left(\frac{-H_p}{RT}\right) \quad (3.140)$$

$$P_f = D_p^\infty S_p^\infty \exp\left(\frac{-(E_p^D + E_p^S)}{RT}\right) F_f \quad (3.141)$$

Wie aus Gl (3.141) ersichtlich ist, läßt sich der Permeationskoeffizient P_f selbst wieder durch einen Arrheniusansatz der Form

$$P_f = P_f^\infty \exp\left(\frac{-E_f^P}{RT}\right) F_f \quad (3.142)$$

mit

$$P_f^\infty = D_p^\infty S_p^\infty \quad (3.143)$$

$$E_f^P = E_p^D + E_p^S \quad (3.144)$$

darstellen.

Im Falle der effektiven Löslichkeit des Schaumstoffs und somit auch für den effektiven Diffusionskoeffizienten ist dies wegen der additiven Terme der Löslichkeiten nicht direkt möglich. Unter der Annahme, daß die im Polymer gelöste Gasmenge klein ist gegenüber der im Gasraum befindlichen ist die Abweichung bei technisch interessanten Temperaturen jedoch vertretbar. Durch Simulationsrechnungen läßt sich belegen, daß der Fehler im Temperaturbereich von Für 250K - 350K kleiner als 0.3% bleibt.

Bei vernachlässigbarer Löslichkeit des Gases im Polymer S_p läßt sich somit auch der effektive Diffusionskoeffizient des Schaumstoffs D_f mit hinreichender Genauigkeit über einen Arrheniusansatz der Form:

$$D_f = D_f^\infty \exp\left(\frac{-E_f^D}{RT}\right) \frac{F_f}{\varepsilon_g} \quad (3.145)$$

darstellen.

Wendet man die Existenz eines Temperaturgradienten im Schaumstoff auf die Modellbildung in Bild (3.13) an, so ergeben sich im Unterschied zum isothermen Fall zunächst ortsabhängige Stofftransportkoeffizienten. Die Stoffströme in Zelle i und $i+1$ sind dann analog Gl. (3.108)

$$j_{i-1} = -P_{p,i} \frac{p_i - p_{i-1}}{k t} \quad (3.146)$$

und

$$j_i = -P_{p,i+1} \frac{p_{i+1} - p_i}{k t} \quad (3.147)$$

Die in der Zelle i befindliche Stoffmenge (Gl.(3.116))

$$n_i = V_z p_i S_{f,i} \quad (3.148)$$

ergibt nun abgeleitet nach der Zeit:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = V_z S_{f,i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + V_z p_i \frac{\partial S_{f,i}}{\partial t} \quad (3.149)$$

Zeitlich kann sich die Löslichkeit nur über die Temperatur ändern, weshalb sich die Anwendung der Kettenregel anbietet:

$$\frac{\partial S_{f,i}}{\partial t} = \frac{\partial S_{f,i}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.150)$$

Aus der Definition der Löslichkeit

$$S_{f,i} = \varepsilon_g S_{g,i} + (1 - \varepsilon_g) S_{p,i} \quad (3.151)$$

ergibt sich mit Gl.(3.140) die partielle Ableitung nach T zu:

$$\frac{\partial S_{f,i}}{\partial T} = \varepsilon_g \frac{-1}{T} S_{g,i} + (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{H_p}{RT^2} \right) S_{p,i} \quad (3.152)$$

Mit Gl. (3.120) erhält man:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = V_z \left(S_{f,i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + p_i \left(\varepsilon_g \frac{-1}{T} S_{g,i} + (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{H_p}{RT^2} \right) S_{p,i} \right) \frac{\partial T_i}{\partial t} \right) \quad (3.153)$$

Einsetzen von Gl. (3.146), (3.147) und (3.120) in (3.153) und Überleitung in ein Kontinuumsmodell führt zu:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = F_f \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{D_p S_p}{S_f} \frac{\partial p}{\partial z} \right) - p \frac{\varepsilon_g \frac{-1}{T} S_g + (1 - \varepsilon_g) \left(\frac{H_p}{RT^2} \right) S_p}{S_f} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.154)$$

Bei vernachlässigbar kleiner Löslichkeit des Polymers S_p gegenüber der Gaslöslichkeit S_g vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = F_f \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{D_p S_p}{\varepsilon_g S_g} \frac{\partial p}{\partial z} \right) + \frac{p}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.155)$$

Die zeitliche Temperaturänderung folgt aus der Modellbildung zum Wärmetransport:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_f}{\rho_f c_{p,f}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.156)$$

Damit erhält man ein gekoppeltes System zweier partieller parabolischer DGL. Für die Modellierung von Mehrkomponentensystemen benötigt man pro Komponente eine DGL für den Stofftransport und insgesamt eine weitere für den Wärmetransport. Die effektive Wärmeleitfähigkeit ist dann eine Funktion der Gaszusammensetzung. Folglich ist die Koppelung von Wärme- und Stofftransport in Mehrkomponentensystemen beidseitig.

Da für die Lösung der Stofftransportgleichungen nur die lokale Temperaturänderung von Interesse ist und der Wärmetransport um mehrere Zehnerpotenzen schneller verläuft, entsteht bei konstanten Randbedingungen nach vergleichsweise kurzer Zeit ein quasistationärer Temperaturgradient.

In einem Einkomponentensystem bleibt dieser über den gesamten Simulationszeitraum konstant (in der Modellbildung wird die Wärmeleitfähigkeit als druckunabhängig angenommen), weswegen die Koppelung von Wärme- und Stofftransport hier nur zur Ermittlung geeigneter Anfangsbedingungen notwendig ist. Selbst in Mehrkomponentensystemen finden (wie sich durch Simulationsrechnungen belegen läßt, siehe Kap. 6) aufgrund von Änderungen in der Zellgaszusammensetzung nach Ausbildung des quasistationären Temperaturgradienten nur geringfügige örtliche Temperaturänderungen statt.

Dies ist für die Durchführung von Simulationsrechnungen von großer Bedeutung, da sich dann die Zeitschrittweite bei der Integration des DGL-Systems nur aus der Geschwindigkeit des Stofftransports ergibt und infolgedessen relativ groß (z.B. 1 Woche) gewählt werden kann. Damit reduziert sich der Rechenaufwand bei Simulationszeiten von 20 Jahren oder mehr beträchtlich. Bei zeitlich varianten Temperaturrandbedingungen richtet sich hingegen die Zeitschrittweite nach der Geschwindigkeit des Wärmetransports. Wird beispielsweise eine tageszeitlich bedingte Schwankung der Randtemperaturen berücksichtigt, so liegt die Zeitschrittweite im Bereich weniger Minuten. Bei obengenannten Simulationszeiten steigt der Rechenaufwand in diesem Fall erheblich an und ist mit den derzeitigen Computern nur für einfache Problemstellungen praktikabel.

3.4.7 Kondensation

Die Berechnung des Gleichgewichts von Flüssig- und Gasphase bei Auftreten von Kondensation wurde in Kapitel 3.3.2 eingehend behandelt. Es ist naheliegend anzunehmen, daß auch der Stofftransport von Kondensationsvorgängen nicht unberührt bleibt.

Kondensierende Zellgaskomponenten werden sich relativ schnell am Polymergerüst niederschlagen und dort aufgrund von Oberflächenkräften in Form kleiner Tropfen hängenbleiben. Berücksichtigt man die bei der Herstellung eingesetzte Treibmittelmenge, so ist der Flächenanteil der Tropfen bezogen auf die gesamte innere Oberfläche vernachlässigbar klein. Selbst bei Ausbildung eines gleichmäßigen Films auf der Polymeroberfläche würde dieser nur einen zusätzlichen Widerstand darstellen, welcher jedoch aufgrund der sehr langsamen Diffusion durchs Polymer und der kleinen Filmdicke vernachlässigt werden könnte.

In beiden Fällen kann mit guter Näherung als treibende Kraft für den Stofftransport der Partialdruck in der Gasphase verwendet werden.

3.4.8 Analytische Lösungen für spezielle Randbedingungen

Für den allgemeinen Fall des Stofftransports analog zum 2. Fick'schen Gesetz ist bisher keine analytische Lösung bekannt. Für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen lassen sich jedoch Näherungslösungen angeben, durch die der prinzipielle zeitliche Verlauf des Stofftransportes sichtbar gemacht werden kann.

Aus Übersichtsgründen erfolgen die nachfolgenden Modellbeschreibungen wieder nur für den Sonderfall des Reingases. Sie lassen sich jedoch einfach auf Gasgemische erweitern, wenn anstelle der Drücke die Partialdrücke der Komponenten eingesetzt werden.

Für eine ebene, diffusionsoffene Schaumstoffprobe der Länge $2L$ läßt sich bei konstantem Anfangsdruck im Schaumstoff p_0 und konstantem Außendruck p_a der zeitliche und örtliche Verlauf des Druckes bei konstantem Diffusionskoeffizienten angeben.

$$\begin{aligned} \text{Es gilt:} \quad t=0, \quad -L \leq z \leq L: \quad & p(z) = p_0 \\ t>0, \quad z = -L, z = L: \quad & p = p_a = \text{const} \quad D = \text{const} \end{aligned}$$

Der zeitliche und örtliche Druckverlauf in der Schaumstoffprobe läßt sich unter diesen Voraussetzungen durch eine Reihenentwicklung der Form:

$$\frac{p_a - p(z, t)}{p_a - p_0} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{(2n+1)L - z}{2\sqrt{D_f t}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{(2n+1)L + z}{2\sqrt{D_f t}} \quad (3.157)$$

oder der Form:

$$\frac{p_a - p(z, t)}{p_a - p_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \frac{(2n+1)\pi z}{2L} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_f t}{4L^2} \right) \quad (3.158)$$

berechnen /76/.

Das Verhältnis des kumulierten Mengenstromes \dot{n}_t durch die Oberflächen im Zeitbereich von 0 bis t zu dem nach Einstellen des Gleichgewichtszustandes ($t=\infty$) ist:

$$\frac{\dot{n}_t}{\dot{n}_\infty} = 2 \sqrt{\frac{D_f t}{L^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \sqrt{\frac{n^2 L^2}{D_f t}} \right) \quad (3.159)$$

oder in Form einer Exponentialreihe:

$$\frac{\dot{n}_t}{\dot{n}_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 D_f t}{4L^2} (2n+1)^2 \right) \quad (3.160)$$

mit

$$\dot{n}_\infty = 2(p_a - p_0) L S_f \quad (3.161)$$

Die Gleichungen (3.157) und (3.159) konvergieren für kleine, die beiden anderen (Gl. (3.158) und (3.160)) für große Zeiten schneller. Bei nur einer diffusionsoffenen Grenzfläche läßt sich Gl. (3.157) für kleine Zeiten (halbbunendlicher Körper) weiter vereinfachen:

$$\frac{p_a - p(z, t)}{p_a - p_0} = \operatorname{erf} \frac{z}{2\sqrt{D_f t}} \quad (3.162)$$

Aus Gl. (3.159) folgt für kleine t :

$$\frac{\dot{n}_t}{\dot{n}_\infty} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_f t}}{L} \quad (3.163)$$

Für große Zeiten ergibt das erste Glied aus Gl. (3.158):

$$\frac{\dot{n}_t}{\dot{n}_\infty} \approx \frac{1}{2} - \frac{4}{\pi^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 D_f t}{4L^2} \right) \quad (3.164)$$

Häufig ist bei isothermen Stofftransportvorgängen im Bereich kleiner Zeiten ein linearer Zusammenhang zur Quadratwurzel der Zeit zu finden /76/, während dies für große Zeiten eher bei logarithmischen Darstellungen zutrifft /77/. In der Literatur zum Stofftransport in Schaumstoffen treten beide Darstellungsformen begleitet von entsprechenden Modellansätzen auf /1/ /78/.

Die Parameter $D_f t$ und L können in Analogie zum Wärmetransport als Fourierzahl zusammengefaßt werden.

$$Fo = \frac{D_f t}{L^2} \quad (3.165)$$

Die Fourierzahl wird für Stofftransportvorgänge in Schaumstoffen häufig als Scaling-Faktor verwendet [1/54/34]. Für die Verwendbarkeit des Scaling-Faktors müssen genaugenommen die zu Anfang erwähnten Voraussetzungen erfüllt sein. Konstante Anfangs- und Randbedingungen treten in vielen technischen Anwendungsfällen auf. Die Konstanz des Diffusionskoeffizienten ist jedoch allerhöchstens für isotherme Verhältnisse erfüllt, welche in Wärmedämmungen kaum vorliegen. Infolgedessen ist die Fourierzahl als Scaling-Faktor insbesondere für meßtechnische Verfahren von Wert, die bei konstanten Temperaturen ablaufen. Wenn Temperaturgradienten vorliegen, muß die Gültigkeit des Scaling-Faktors durch Vergleichsrechnungen belegt werden.

3.4.9 Zusammenfassung

Die effektiven Transportkoeffizienten des Schaumstoffs ergeben sich aus dem kubischen Modellansatz zu:

$$D_f = \frac{D_p S_p}{\varepsilon_g \frac{1}{RT} + (1 - \varepsilon_g) S_p} \frac{3}{\varepsilon_w} \quad (3.166)$$

$$S_f = \varepsilon_g \frac{1}{RT} + (1 - \varepsilon_g) S_p \quad (3.167)$$

$$P_f = D_p S_p \frac{3}{\varepsilon_w} \quad (3.168)$$

Dabei läßt sich mit

$$F_f = 3/\varepsilon_w \quad (3.169)$$

ein Geometriefaktor definieren, der die Beziehung zwischen Stofftransportkoeffizienten von Polymer und Schaumstoff über die Strukturparameter des kubischen Modellansatzes zusammenfaßt.

Die Temperaturabhängigkeit des effektiven Permeationskoeffizienten kann durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden:

$$P_f = P_f^\infty \exp\left(\frac{-E_f^P}{RT}\right) F_f \quad (3.170)$$

Für kleine Löslichkeiten S_p ergibt sich die Temperaturabhängigkeit von effektivem Diffusionskoeffizient und effektiver Löslichkeit zu:

$$D_f = D_f^\infty \exp\left(\frac{-E_f^D}{RT}\right) \frac{F_f}{\varepsilon_g} \quad (3.171)$$

$$S_f = \varepsilon_g \frac{1}{RT} \quad (3.172)$$

Der Volumenanteil des Zellgases läßt sich einfach aus der Schaumstoffdichte ermitteln. Für die Simulation instationärer Stofftransportvorgänge im Kontinuumsmodell müssen die

Koeffizienten D_f^∞ und E_f^D für jede Komponente meßtechnisch bestimmt werden. Zur vollständigen Beschreibung des Stofftransports ist zusätzlich die Kenntnis eines weiteren Parameters, beispielsweise S_p (pro Komponente) notwendig.

Bei konstanten Anfangs- und Randbedingungen lassen sich für das 2. Fick'sche Gesetz Näherungslösungen finden, die insbesondere für meßtechnische Zwecke von Interesse sind.

3.5 Mechanik kleiner Verformungen

Die Mechanik von Schaumstoffen ist ebenso wie die Vorgänge zum Wärme- und Stofftransport ein gut untersuchtes Themengebiet. Einen ausführlichen Überblick bieten hierzu /7/ und /10/. Anerkannte Arbeiten zum Bereich Hartschaum wurden u.a. am IKV in Aachen (Menges und Knippschild /79/) durchgeführt.

Für diese Arbeit sind nur durch Stofftransport bedingte Verformungen von Interesse. Dabei kann man sich in der Regel auf den Bereich kleiner Dehnungen beschränken, so daß sich Grundlagen aus der linearen Elastizitätstheorie anwenden lassen.

3.5.1 Grundlagen aus dem Strukturmodell

Die im folgenden dargestellten Modellgleichungen für den linear elastischen Bereich wurden aus /7/ übernommen. Sie sind auf der Grundlage vieler Arbeiten versuchstechnisch überprüft. Auf eine detaillierte Herleitung der einzelnen Modellansätze wird daher im folgenden verzichtet.

Gibson und Ashby /7/ verwenden ein kubisches Strukturmodell, das nur aus Stäbchen und Fenstern besteht. Die Verdickungen werden daher analog zum MIT-Modell den Stäbchen hinzugerechnet. Genaugenommen gelten damit die Modellgleichungen nur für $\varepsilon_v = 0$.

Für die im folgenden durchgeführten Betrachtungen wird das asynchrone Strukturmodell verwendet. Die synchrone Anordnung wird den Biegebeanspruchungen (Bild 3.14) der Stäbchen nur unzureichend gerecht, da diese im synchronen Ansatz nur durch Knicken der in Beanspruchungsrichtung liegenden Stäbchen auftreten können.

Bei einachsiger Belastung kann die Verformung in geschlossenzelligen Schaumstoffen durch eine Kombination von drei Teilmechanismen erklärt werden /7/ (Bild 3.14):

1. Biegung der Stäbchen: Die Kraft greift an einem Kreuzungspunkt des Zellgerüsts an und belastet die querliegenden Stäbchen auf Biegung. Aus der Biegelehre an dünnen Stäben ergibt sich ein Zusammenhang zu den Größen des kubischen Strukturmodells:

$$E_{f,s} = C_1 E_p \tau^4 \quad (3.173)$$

2. Gasfeder-Effekt: Das eingeschlossene Zellgas wird durch eine Volumenänderung komprimiert (oder dekomprimiert) und bewirkt seinerseits eine auf die Innenoberfläche der Elementarzelle wirkende Kraft. Aus dem Gesetz idealer Gase folgt:

$$E_{f,g} = \frac{p_g (1 - 2\nu_f)}{\varepsilon_g} \quad (3.174)$$

Hierbei ist p_g der Zellinnendruck im Zustand vor der Verformung.

3. Dehnung der Fenster quer zur Belastungsrichtung: Durch Formänderung der Elementarzelle werden auch die Fenster belastet. Maßgebliche Kräfte entstehen hier hauptsächlich durch Dehnung, da die relativ dünnen Membranen einer Druckbelastung durch Knicken ausweichen können. Es läßt sich ein linearer Zusammenhang von E-Modul und Matrixkennwerten herleiten:

$$E_{f,w} = C_2 E_p k \tau \quad (3.175)$$

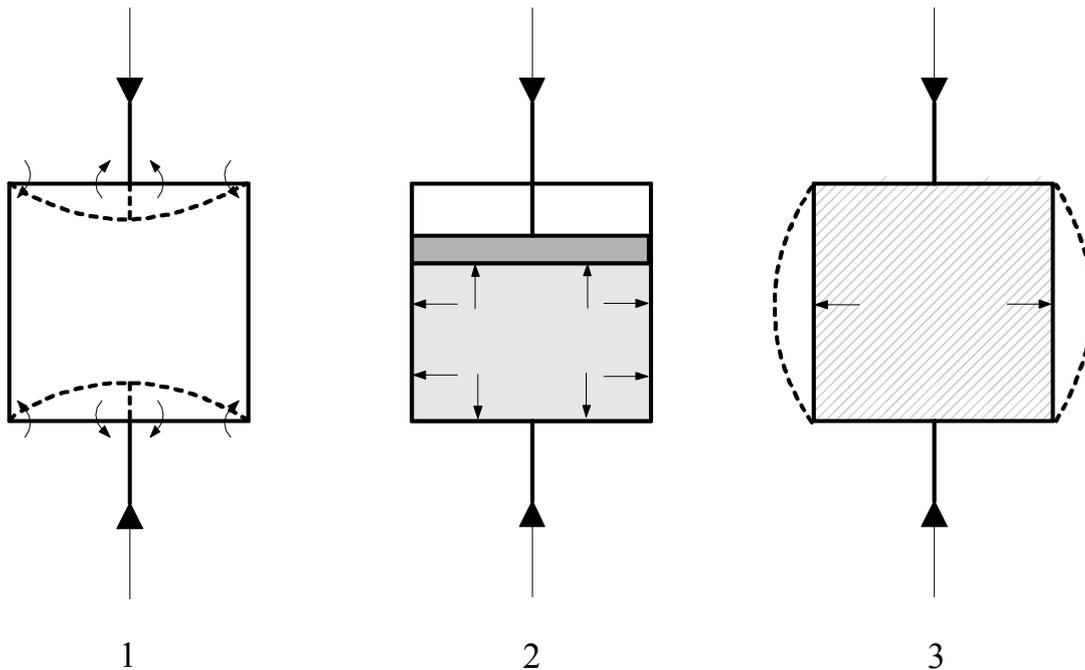


Bild 3.14: Verschiedene Mechanismen bei der Deformation in Schaumstoffen /7/. Die Pfeile symbolisieren die jeweils auftretenden Kräfte.

1. Biegung der Stäbchen; 2. Zellgaskompression; 3. Dehnung der Fenster

Das effektive E-Modul des Schaumstoffs ergibt sich durch Addition (Parallelschaltung) der E-Module aus den drei Mechanismen und nachfolgender Bestimmung der Konstanten C_1 und C_2 über eine Grenzwertbetrachtung

$$\begin{aligned} E_f &= E_p \left(\varepsilon_s^2 + \varepsilon_w + \frac{p_g(1-2\nu_f)}{E_p \varepsilon_g} \right) \\ &\approx E_p \left(\left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^2 \phi_s^2 + \frac{\rho_f}{\rho_p} \phi_w + \frac{p_g(1-2\nu_f)}{E_p(1-\rho_f/\rho_p)} \right) \end{aligned} \quad (3.176)$$

In einer ähnlichen Betrachtung ermittelten Gibson und Ashby die Fließgrenze für elastisches Versagen aus einer weiteren Deformation der Schaumstoffzelle bis zum Knicken der Stäbchen:

$$\sigma_{el,f} = E_p \left(0.03 \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^2 \left(1 + \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_p}} \right)^2 + \frac{p_g - p_a}{E_p} \right) \quad (3.177)$$

3.5.2 Temperaturabhängigkeit mechanischer Eigenschaften

In dieser Arbeit wird eine Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vernachlässigt. Grundsätzlich ist dies möglich, wenn - wie bei der Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten aus der elastischen Verformung - nur isotherme Verhältnisse vorliegen. Andernfalls, wie z.B. bei der späteren Simulation von Anwendungsbeispielen, werden die Untersuchungen bei einer mittleren im Schaumstoff vorliegenden Temperatur durchgeführt. In beiden Fällen wird eine Parameteranpassung der mechanischen Kennwerte über Meßwerte bei den vorliegenden Temperaturverhältnissen durchgeführt.

Ebenfalls vernachlässigt werden Eigenspannungen, welche im Schaumstoff durch ungleichmäßige thermische Ausdehnung entstehen. Bei PUR-Hartschäumen liegt der Ausdehnungskoeffizient β_f bei ca. $6E-5 [1/K] / 80/$. Damit befinden sich temperaturbedingte Eigenspannungen weit unterhalb der Fließgrenze des Schaumstoffes. Kritische Spannungszustände können viel eher in Zusammenhang mit Deckschichten entstehen, welche einen unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen. Derartige Problemstellungen werden hier nicht untersucht.

3.5.3 Kriechen

Das Kriechverhalten von Kunststoffen kann durch Kombination mehrerer Feder Dämpfer Elemente nachgebildet werden. Gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit auftretenden Kriechvorgängen erbrachte das Zener-Modell, das aus einem Voigt-Kelvin-Element (Feder/Dämpfer parallel) in Reihe mit einer Feder besteht. (Bild 3.15).

Die Differentialgleichung hierfür ergibt sich aus einer Gleichgewichtsbetrachtung der Kräfte:

$$\dot{\epsilon} + \frac{E_2}{\eta_2} \epsilon = \frac{1}{E_1} \dot{\sigma} + \frac{E_1 + E_2}{E_1 \eta_2} \sigma \quad (3.178)$$

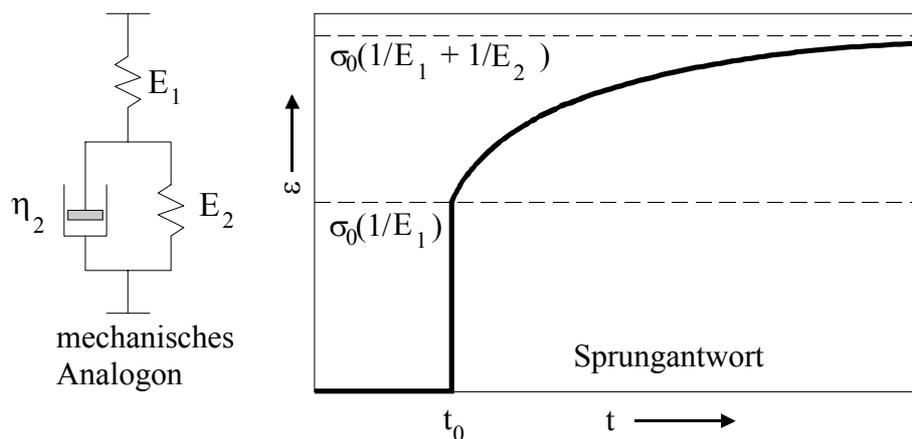


Bild 3.15: Zener-Modell zur Beschreibung des Kriechverhaltens in Schaumstoffen unter kleinen Belastungen

Die Systemantwort auf eine rechteckförmige Erregung σ_0 ab dem Zeitpunkt t_0 (Bild 3.15) erfolgt gemäß des Modellansatzes zweistufig. Durch die Alleinstellung eines Federelementes erfolgt ein Teil der Dehnung infolge der sprunghaften Erregung ohne Zeitverzögerung:

$$\epsilon_0 = \sigma_0 \frac{1}{E_1} \quad (3.179)$$

Der zweite Dehnungsvorgang tritt langsamer ein und nähert sich asymptotisch einem Endwert. Im Zenermodell ist dieser proportional zur Kehrwertsumme beider Federkonstanten:

$$\epsilon_z = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \quad (3.180)$$

3.5.4 Zusammenfassung

Aus dem asynchronen kubischen Strukturmodell von Gibson und Ashby [7] kann für das E-Modul von PUR-Hartschaum im linear elastischen Bereich für einachsige Beanspruchung ein Term der Form

$$E_f \approx E_p \left(\left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^2 \phi_s^2 + \frac{\rho_f}{\rho_p} \phi_w + \frac{p_g (1 - 2\nu_f)}{E_p (1 - \rho_f / \rho_p)} \right) \quad (3.181)$$

hergeleitet werden. Mit diesem Ansatz läßt sich auch eine Fließgrenze für elastisches Versagen herleiten:

$$\sigma_{el,f} = E_p \left(0.03 \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^2 \left(1 + \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_p}} \right)^2 + \frac{p_g - p_a}{E_p} \right) \quad (3.182)$$

Kriechvorgänge werden über das Zener-Modell erfaßt:

$$\dot{\epsilon} + \frac{E_2}{\eta_2} \epsilon = \frac{1}{E_1} \dot{\sigma} + \frac{E_1 + E_2}{E_1 \eta_2} \sigma \quad (3.183)$$

Das E-Modul des Schaumstoffs E_f kann für einachsige Belastungen einfach im Druckversuch bestimmt werden. Die Komponenten des Kriechmodells müssen bei Bedarf über Langzeitversuche ermittelt werden.

3.6 Korrelation von Wärme- und Stofftransport

Wärme- und Stofftransport verlaufen nach physikalisch ähnlichen Prinzipien. Die Transportgleichungen haben identische Struktur und können somit mathematisch gleich behandelt werden.

Die Koppelung beider Mechanismen verläuft über die gegenseitige Beeinflussung der Transportkoeffizienten und der treibenden Kräfte.

Der effektive Diffusionskoeffizient ist eine Funktion der Temperatur. Gleichmaßen wird die effektive Wärmeleitfähigkeit von der Zellgaszusammensetzung beeinflusst. Zusätzlich ist die effektive Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig, während die Stofftransportkoeffizienten in den hier betrachteten Anwendungsfällen mit guter Näherung als konzentrationsunabhängig angenommen werden können.

In der Modellbildung wird als treibende Kraft für den Stofftransport eine Partialdruckdifferenz zwischen einzelnen Schaumstoffzellen vorausgesetzt. Unter isochoren Bedingungen ist der Druck über das Gesetz idealer Gase direkt an die Temperatur gekoppelt, welche die

treibende Kraft für den Wärmetransport ist. Änderungen des Temperaturgradienten im Schaumstoff bewirken daher Änderungen im Stofftransport und können gegebenenfalls sogar dessen Richtung beeinflussen.

Bedingt durch die Geschlossenheit der Schaumstoffe und die verhältnismäßig kleinen Zelldurchmesser werden Stofftransportvorgänge aufgrund eines Gesamtdruckgefälles und damit einhergehende Wärmeströme (Konvektion) verhindert.

Beide Transportmechanismen sind diffusive Prozesse. Unmittelbare Koppelungen, wie sie bei der Korrelation von Mechanik und Stofftransport zu finden sind, treten aufgrund des Zeitverzugs von treibender Kraft und daraus resultierender Wirkung nicht auf.

Für große Zeiten und konstante Randbedingungen ist der zeitliche Verlauf des Zellinnendrucks in einer Schaumstoffprobe der Länge L exponentiell:

$$\frac{p_g - p_a}{p_0 - p_a} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_f t}{L^2} \pi^2\right) = \frac{8}{\pi^2} \exp(-Fo_{\text{diff}} \pi^2) \quad (3.184)$$

Die Zeit $t_{h,\text{diff}}$, in der die Hälfte des maximal möglichen Stofftransports erfolgt, ist mit

$$\frac{p_g - p_a}{p_0 - p_a} = \frac{1}{2} \quad (3.185)$$

$$t_{h,\text{diff}} = \ln\left(\frac{16}{\pi^2}\right) \frac{L^2}{D_f \pi^2} \quad (3.186)$$

Analog ergibt sich für den Wärmetransport die Zeit $t_{h,\text{cond}}$ mit

$$Fo_{\text{cond}} = \frac{\lambda_f t}{\rho_f c_{p,f} L^2} \quad (3.187)$$

$$t_{h,\text{cond}} = \ln\left(\frac{16}{\pi^2}\right) \frac{\rho_f c_{p,f} L^2}{\lambda_f \pi^2} \quad (3.188)$$

Durch Einsetzen von Zahlenwerten bei 20°C erhält man:

$$\frac{t_{h,\text{diff}}}{t_{h,\text{cond}}} = \frac{\lambda_f}{\rho_f c_{p,f} D_f} \approx \frac{0,03}{35 \cdot 350 \cdot 10^{-10}} \approx 25000 \quad (3.189)$$

Der hier eingesetzte effektive Diffusionskoeffizient von CO_2 bildet dabei eine Obergrenze. Instationäre Wärmetransportvorgänge in Schaumstoffen verlaufen daher vergleichsweise schnell und können bei der gleichzeitigen Betrachtung des Stofftransports bei konstanten Temperatur-Randbedingungen vernachlässigt werden.

Bei variablen Randtemperaturen ist der Wert für $t_{h,\text{cond}}$ von Interesse. Bei einer Wärmedämmung von 10 cm Dicke ergibt sich:

$$t_{h,\text{cond}} \approx \ln\left(\frac{16}{\pi^2}\right) \frac{35 \cdot 350 \cdot 0,01}{0,03 \pi^2} \approx 200 \text{ s} \quad (3.190)$$

In den meisten technischen Anwendungsfällen verlaufen (z.B. wetterbedingte) Randtemperaturänderungen wesentlich langsamer. Für die Temperaturverteilung im Schaumstoff kann daher mit guter Näherung auch bei zeitlich variablen Randtemperaturen zu jedem Zeitpunkt die Gleichgewichtslage bzgl. der aktuellen Randtemperaturen eingesetzt werden.

Die Temperaturverteilung ergibt sich durch Integration des Fouriersgesetzes:

$$\int_0^z \dot{q} dz = - \int_{T_a}^T \lambda_f(T) dT \quad (3.191)$$

Mit Gl. (3.97) kann der Wärmestrom durch die integrale Wärmeleitfähigkeit berechnet werden,

$$\dot{q} = - \Lambda_f \frac{T_i - T_a}{L} = \text{const} \quad (3.192)$$

woraus folgt:

$$\int_{T_a}^T \lambda_f(T) dT = \Lambda_f (T_i - T_a) \frac{z}{L} \quad (3.193)$$

Aufgrund der komplexen funktionalen Zusammenhänge für $\lambda_f(T)$ ist das Integral analytisch nicht lösbar. Damit läßt sich auch keine explizite Gleichung für $T(z)$ angeben. Zur Bestimmung der Temperaturverteilung im Schaumstoff muß daher auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden.

Ähnliche Probleme ergeben sich für die Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes unter technisch interessanten Randbedingungen. Die in Kapitel 3.4.8 angegebenen Lösungen gelten nur für isotherme Verhältnisse, welche in Wärmedämmungen nicht vorliegen. Es lassen sich zwar auch für bestimmte nichtkonstante Anfangsbedingungen und temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten Näherungslösungen in Form von Reihenentwicklungen angeben, jedoch ist der damit verbundene rechnerische Aufwand nicht geringer als die direkte numerische Integration der Stofftransportgleichung, und die Darstellungsform wird nicht übersichtlicher. Im Gegensatz zu meßtechnischen Verfahren, wo in der Regel einfache und konstante Randbedingungen vorliegen, erscheint es bei technischen Wärmedämmungen daher sinnvoll, möglichst bald numerische Verfahren zur Bestimmung des Alterungsverhaltens einzusetzen.

Wenn eine ebene Schaumstoffplatte mit den quer zur Wärmestromrichtung z_1 liegenden Achsen z_2 und z_3 und festen Abmessungen L_1, L_2, L_3 diffusionsbedingt altert, wird die Zellgaszusammensetzung orts- und zeitabhängig. Die in Gl. (3.97) definierte integrale Wärmeleitfähigkeit Λ_f gilt somit nur für einen Punkt (z_2, z_3) der Schaumstoffplatte:

$$\Lambda_f(z_2, z_3) = \frac{1}{T_i - T_a} \int_{T_a}^{T_i} \lambda_f(z_2, z_3, T, t) dT \quad z_2, z_3, t = \text{const} \quad (3.194)$$

Es macht nun Sinn eine flächengemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit

$$\Lambda_f^A(t) = \frac{1}{A} \int_0^A \Lambda_f(z_2, z_3, t) dA \quad (3.195)$$

zu definieren, so daß für den Wärmestrom durch die Schaumstoffplatte ein dem Fouriersgesetz ähnlicher Ansatz angewendet werden kann:

$$\dot{q}_f^A(t) = - \Lambda_f^A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.196)$$

Um die Darstellung in Diagrammen zu vereinfachen, kann man über eine quadratische Fläche integrieren:

$$L_2 = L_3 = L \quad (3.197)$$

woraus folgt

$$\Lambda_f^{Aq}(t) = \frac{1}{L^2} \int_{z_2=0}^L \int_{z_3=0}^L \Lambda_f(z_2, z_3, t) dz dy \quad (3.198)$$

Diese aktuelle flächengemittelte Wärmeleitfähigkeit Λ_f^{Aq} ist nur ein Momentanwert. Zur Abschätzung der langfristigen Wirkung muß daher noch eine weitere Mittelwertbildung über die Zeit erfolgen. Es gilt:

$$\bar{\Lambda}_f^{Aq} = \frac{1}{t_s} \int_{t=0}^{t_s} \Lambda_f^{Aq}(t) dt \quad (3.199)$$

Mit dieser Kennzahl, welche im folgenden als zeit- und flächengemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ bezeichnet wird, erhält man ein eindeutiges auf einen Wert reduziertes Kriterium für die Beurteilung der Langzeitdämmwirkung des Schaumstoffs.

3.7 Korrelation von Stofftransport und mechanischer Verformung

3.7.1 Einführung

Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel sind bei der Betrachtung von Stofftransport und mechanischer Verformung unmittelbare Koppelungen vorhanden, da auf Seiten der Mechanik unter idealen Bedingungen (elastischer Körper) kein Zeitverzug von treibender Kraft und daraus resultierender Wirkung besteht.

Eine Änderung des Absolutdrucks im Schaumstoff ändert das dortige Kräftegleichgewicht und bewirkt entsprechend der geometrischen Randbedingungen zeitgleich eine Formänderung. Das effektive E-Modul des Schaumstoffes wird durch Änderungen des Zellinnendruckes beeinflusst. Rückwirkungen des Verformungs- oder Spannungszustandes im Schaumstoff auf Stofftransportkoeffizienten sind zwar prinzipiell möglich /81/, werden jedoch in dieser Arbeit aufgrund der sehr kleinen betrachteten Dehnungen vernachlässigt. Hier ist die Korrelation von Stofftransport und mechanischer Verformung insbesondere aufgrund der meßtechnischen Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten von Bedeutung.

Die Herleitung der Modellgleichungen erfolgt an einem abgewandelten kubischen Strukturmodell, mit dem Ziel, die Schaumstoffdehnung in einem Kontinuumsmodell darzustellen.

3.7.2 Herleitung der Dehnung im Schaumstoff

Da der Stofftransport sehr langsam verläuft, werden Bewegungen in dieser Betrachtung vernachlässigt. Es treten also keine Trägheitskräfte auf, das System befindet sich zu jedem Zeitpunkt in einem stationären Kräftegleichgewicht.

Die Belastung soll einachsige und senkrecht zu einer der Achsen im Strukturmodell erfolgen. Die Stäbchen und Fenster in Belastungsrichtung werden durch Federn (E-Modul E_m) ersetzt, in denen die Matrixspannung σ_m wirksam wird. Senkrecht zur Belastungsrichtung werden die

Strukturelemente als starre, diffusionsoffene Platten symbolisiert, da zunächst keine Querkontraktion erfolgen soll.

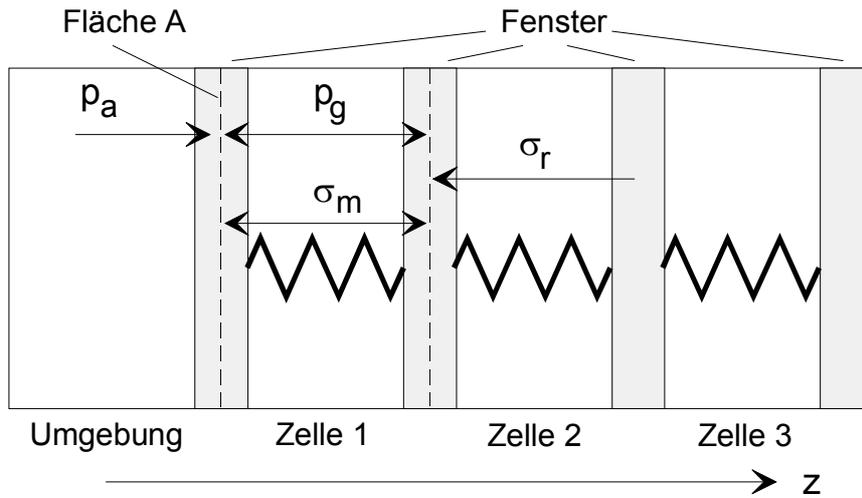


Bild 3.16: Prinzipskizze zur eindimensionalen Modellbildung der Korrelation von Stofftransport und mechanischer Verformung

Die gesamte Konstruktion befinde sich reibungsfrei in einem Zylinder. An der Außenfläche herrscht Umgebungsdruck p_a . Aus einem Kräftegleichgewicht folgt für jede Schaumstoffzelle bei konstanter Plattenfläche A :

$$\sigma_r = p_g + \sigma_m = p_a = \text{const} \quad (3.200)$$

σ_r ist dabei eine Schnittspannung an beliebiger Stelle z . Da keine Bewegung stattfindet, muß diese Spannung konstant sein und gleich dem an der Außenfläche anliegendem Druck.

Damit ergibt sich der Zusammenhang zwischen Matrixspannung und Zellsinnendruck:

$$p_g + \sigma_m = p_a \quad (3.201)$$

Erfolgt nun ein Stofftransport des Gases durch die Platten nach außen, dann ändert sich der Innendruck p_g in den einzelnen Kammern. Da der Außendruck konstant bleibt, muß die zusätzliche Kraft durch die Matrixspannung σ_m aufgenommen werden, wodurch sich eine Längenänderung ergibt. Beide Änderungen sind orts- und zeitabhängig, d.h. mit der Zeit ergibt sich ein Gradient des Innendrucks von innen nach außen und damit ein Gradient der Matrixspannung.

Zur Überleitung in ein Kontinuumsmodell sollen die einzelnen Strukturelemente unendlich kleine Ausdehnung besitzen. Der Spannungs- und Dehnungsverlauf im Schaumstoff wird damit stetig.

Die Gesamtdehnung einer Schaumstoffprobe mit Anfangslänge L_0 und aktueller Länge L ist definiert durch:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3.202)$$

Sie ist gleich dem integralen Mittelwert $\bar{\epsilon}$ der orts- und zeitabhängigen Dehnung $\epsilon(z,t)$:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{L} \int_0^L \epsilon(z,t) dz \approx \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} \epsilon(z,t) dz \quad (3.203)$$

Die Substitution $L \approx L_0$ ist dabei nur für kleine Längenänderungen und physikalisch gesehen nur für $L_0 < L$ zulässig. Der Fehler ist jedoch bei den hier betrachteten Vorgängen sehr klein. Eine numerische Vergleichsrechnung mit Werten für den Standardschaumstoff ergibt relative Abweichungen kleiner 0.01%.

Unter Annahme linearer Bedingungen (kleine Verformungen, linearelastischer Festkörper) ergibt sich:

$$\epsilon(z, t) = \frac{\sigma_m(z, t)}{E_m} = \frac{p_a - p_g(z, t)}{E_m} \quad (3.204)$$

Für kleine Zeiten läßt sich der Zellinnendruck nach Gl. (3.162) berechnen:

$$\frac{p_a - p_g(z, t)}{p_a - p_0} = \operatorname{erf} \frac{z}{2\sqrt{D_f t}} \quad (3.205)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.204) und Gl. (3.205) in Gl. (3.203) erhält man:

$$\bar{\epsilon} \approx \frac{p_a - p_0}{L_0 E_m} \int_0^{L_0} \operatorname{erf} \frac{z}{2\sqrt{D_f t}} dz \quad (3.206)$$

Das Integral ist analytisch nicht lösbar. Für den zeitlichen Anfangsbereich können jedoch mit Hilfe weiterer Vereinfachungen explizit berechenbare Darstellungen der Dehnung hergeleitet werden.

Wie bereits in Kap. 3.4.8 dargestellt, läßt sich der Mengenstrom durch die Schaumstoffoberfläche im Zeitbereich von 0 .. t für kleine Zeiten durch eine Linearisierung der Errorfunction explizit darstellen:

$$\dot{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(p_a - p_0)}{R T} \sqrt{D_f t} \quad (3.207)$$

Mit guter Näherung entspricht die ausdiffundierte Stoffmenge der durchschnittlichen Druckänderung in der Schaumstoffprobe. Diese ergibt sich mit dem Gesetz idealer Gase bei zunächst konstantem Volumen zu:

$$(p_g - p_0) \approx \frac{\dot{n} R T}{L_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(p_a - p_0)}{L_0} \sqrt{D_f t} \quad (3.208)$$

Durch Subtraktion von p_0 , Addition von p_a und Multiplikation mit (-1) erhält man:

$$(p_a - p_g) = (p_a - p_0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_f t}}{L_0} \right) \quad (3.209)$$

Daraus folgt für die Gesamtdehnung:

$$\bar{\epsilon}(t) = \frac{(p_a - p_0)}{L_0 E_m} \int_0^{L_0} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_f t}}{L_0} \right) dz = \frac{(p_a - p_0)}{E_m} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_f t}}{L_0} \right) \quad (3.210)$$

Ein numerischer Vergleich der expliziten Darstellung der Gesamtdehnung als Funktion der Quadratwurzel von t mit der exakten Lösung ist in nachfolgendem Bild dargestellt.

Im zeitlichen Anfangsbereich und bei kleinen Diffusionskoeffizienten ist die Vereinfachung zulässig. Erst unterhalb ca. 50% der Anfangsdehnung beginnen Näherungslösung und genaue Lösung auseinanderzulaufen.

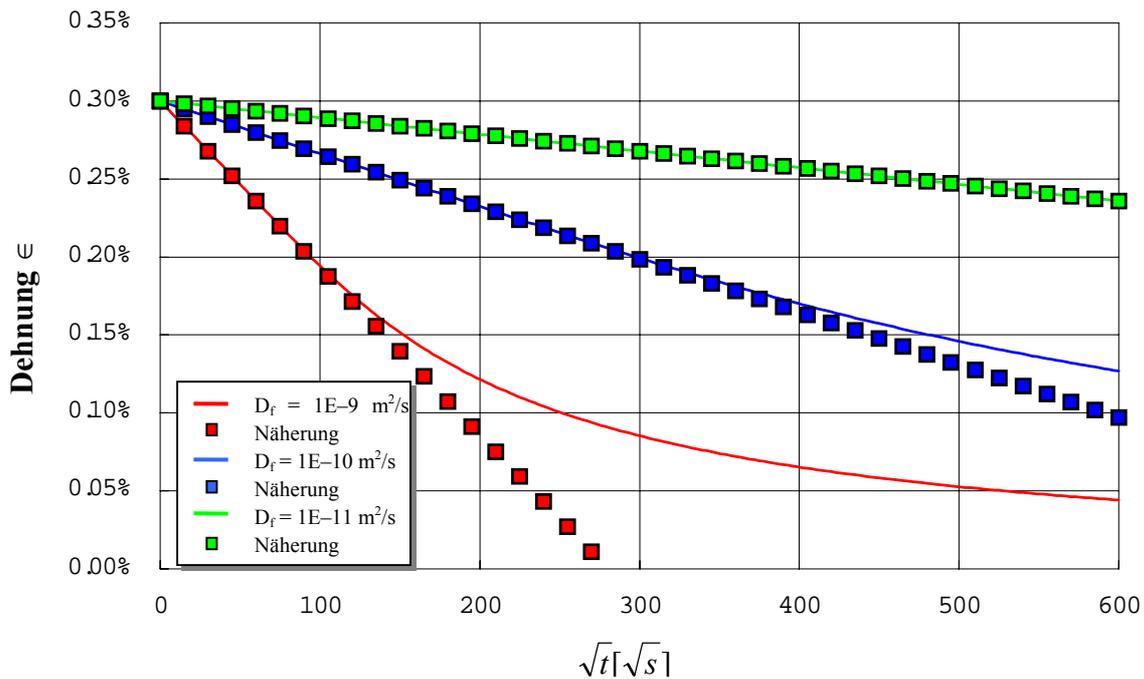


Bild 3.17: Numerischer Vergleich von Näherungslösung (Punkten) und genauer Lösung (Linien) der stofftransportbedingten zeitlichen Längenänderung für verschiedene Diffusionskoeffizienten. Probenlänge: 1cm, $(P_a - P_0)$: 0.3 bar, E^* : 10 MPa.

In der Realität kann je nach Probengeometrie und Querkontraktionszahl ν_f die Querkontraktion des Probenkörpers nicht vernachlässigt werden. Bei einer Probe, die allseitigem Druck ausgesetzt ist, ergibt sich für die Dehnung in x-Richtung bei isotropen und linear elastischen Werkstoffeigenschaften:

$$\epsilon(z) = \frac{\sigma_m(z)(1 - 2\nu_f)}{E_m} \quad (3.211)$$

d.h. bei einer Querkontraktionszahl von 0.5 wäre keine Dehnung mehr vorhanden. In der Regel liegen die Querkontraktionszahlen geschlossenzelliger PUR-Schäume zwischen 0 und 0.3 [7].

Unter der Voraussetzung, daß die durch den Druckgradienten verursachten Schubspannungen senkrecht zur Diffusionsrichtung vernachlässigt werden können, ändert sich an den Bestimmungsgleichungen für den Diffusionskoeffizienten nichts, außer, daß das E-Modul mit dem Faktor

$$E^* = E_m \frac{1}{1 - 2\nu_f} \quad (3.212)$$

korrigiert werden muß. E^* wird im folgenden als scheinbares E-Modul bezeichnet.

Desweiteren ist das E-Modul mancher PUR-Schäume bedingt durch die Elongation der Schaumstoffzellen während des Aufschäumvorgangs stark richtungsabhängig. Auch dieser Umstand kann durch die Annahme eines richtungsabhängigen, scheinbaren E-Moduls ausgeglichen werden.

3.7.3 Zusammenfassung

Bei einer diffusionsbedingten Änderung des Zellinnendruckes im Schaumstoff ändert sich auch dessen innerer Spannungszustand und infolgedessen -wenn die Randbedingungen es zulassen- dessen äußere Abmessungen. Gemäß der Modellbildung kann die Längenänderung in einer Achsrichtung über das Integral

$$\bar{\epsilon} \approx \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} \frac{p_a - p_g(z, t)}{E_m} dz \quad (3.213)$$

berechnet werden. Die zeitliche und örtliche Druckverteilung im Schaumstoff $p_g(z, t)$ ergibt sich dabei aus der Lösung der Differentialgleichungen für den Stofftransport. Für kleine Zeiten und eine Komponente läßt sich die Gesamtdehnung über einen Ansatz der Form

$$\bar{\epsilon}(t) = \frac{(p_a - p_0)}{E_m} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_f t}}{L_0} \right) \quad (3.214)$$

annähern.

Die wirkliche Dehnung des Schaumstoffes bei Zellinnendruckänderungen wird über dessen Querkontraktionszahl festgelegt. Dies wird in der Modellbildung durch eine Anpassung des E-Moduls berücksichtigt.

$$E^* = E_m \frac{1}{1 - 2\nu_f} \quad (3.215)$$

E^* ist dabei für jeden Schaumstoff meßtechnisch zu bestimmen.

3.8 Zusammenfassung Kapitel 3

Über verschiedene Strukturmodelle wurden Kennwerte zum Wärme- und Stofftransport und zum mechanischen Verhalten bei kleinen Dehnungen hergeleitet, welche sich in übergeordneten Kontinuumsmodellen als effektive Größen verwenden lassen. Auf dieser zweiten Stufe der Modellbildung erfolgte desweiteren eine Zusammenführung der Modellbildung des Stofftransports mit Vorgängen des Wärmetransports und der mechanischen Verformung.

In einer dritten Stufe wurden die Effektivwerte über integrale Mittelwertbildungen zu Kenngrößen der Wärmedämmung reduziert, welche einen anwendungsbezogenen Vergleich unterschiedlicher Schaumstoffsysteme erlauben.

Viele der Modellparameter können direkt der Literatur entnommen werden. Wo dies nicht möglich ist, müssen meßtechnisch unterstützte Parameteranpassungen durchgeführt werden. In einigen Fällen können die Meßwerte dafür der Literatur entnommen werden, andernfalls werden eigene Messungen erforderlich. Dies wird in den nächsten beiden Kapiteln diskutiert.

4 Meßtechnik

4.1 Einleitung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen hatten zwei Beweggründe:

- Validierung der Modellbildung
- exemplarische Bestimmung eines vollständigen Parametersatzes für die Simulation

Die Ausführungen beschränken sich in diesem Kapitel auf die technische Ausführung der Meßtechnik. Eine Diskussion der Meßergebnisse erfolgt in Kapitel 5.

Wenn möglich, wurden standardisierte und anerkannte Meßprinzipien, wie z.B. bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit oder der Schaumstoffdichte eingesetzt. In anderen Fällen, wie z.B. bei der Zellgasanalyse konnten bekannte Verfahren modifiziert und an den besonderen Anwendungsfall adaptiert werden. Bei der Messung der effektiven Diffusionskoeffizienten wurde der Weg einer Neuentwicklung gewählt, insbesondere auch in Hinsicht auf die Korrelation von Stofftransport und mechanischer Verformung, für welche bisher kaum Meßwerte existieren.

4.2 Schaumstoffdichte

Die Schaumstoffdichte wurde in Anlehnung an DIN 53420 bestimmt. Hierzu wurden zunächst jeweils 4 Schaumstoffquader mit den Abmessungen 40·40·80 mm zugeschnitten. Die genauen Maße für Höhe H, Breite B und Tiefe T wurden mit Hilfe eines Meßtasters mit definierter Auflagekraft (Genauigkeit 0.1 mm) durch Mittelwertbildung von vier Meßwerten ermittelt. Die Masse der Proben wurde mit einer Waage bestimmt. Beide Messungen wurden bei Normalklima nach DIN 50014 durchgeführt. Die Schaumstoffdichte ergibt sich damit zu :

$$\rho_f = \frac{m_{\text{Probe}}}{(H \cdot B \cdot T)_{\text{Probe}}} \quad (4.1)$$

4.3 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einem Einplattengerät (Holometrix RK 80) nach ANSI C518 bzw. ISO DIS 2581 bestimmt. Mit dem Gerät lassen sich durch einmaliges Ablesen Wärmeleitfähigkeiten mit einer Genauigkeit von 5% des Meßwertes bestimmen. Die Genauigkeit läßt sich durch Aufzeichnung der Meßwerte und anschließende Mittelwertbildung auf 1% erhöhen. Vergleichsmessungen mit einem Zweiplattengerät nach DIN 52612 ergaben Meßwertunterschiede kleiner 1%. Das Gerät wurde mit einem Referenzmaterial (Resin-bonded glass fibre board, BCR JN0 64) der "Commission of the European Communities" in Brüssel kalibriert.

4.4 Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten

4.4.1 Einleitung

Da die Größe des Diffusionskoeffizienten eines Zellgases sich direkt auf den zeitlichen Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit und damit auf die Wärmedämmeigenschaften auswirkt, wurden vielerorts Meßverfahren zur Bestimmung desselben entwickelt. Aufgrund seiner zentralen Bedeutung in dieser Arbeit wird daher im folgenden zunächst auf den Stand bisheriger Arbeiten eingegangen, bevor das hier angewendete Meßverfahren erläutert wird.

4.4.2 Bisherige Arbeiten

Bei Schaumstoffen lassen sich die unterschiedlichen Meßverfahren zur Bestimmung der Diffusions- oder Permeationskoeffizienten zunächst in zwei prinzipielle Ansätze einteilen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Effektivwerte mehr oder weniger direkt an einer Schaumstoffprobe zu bestimmen. Alternativ können zunächst die Stofftransportkoeffizienten des massiven Polymers gemessen und daraus über ein Strukturmodell die effektiven Größen abgeleitet werden.

4.4.2.1 Messungen am Polymer

Bei Schaumsystemen, in denen ein Anteil der Treibwirkung chemisch - wie z.B. durch die Bildung von CO_2 über die Wasser-Isocyanat-Reaktion - erzeugt wird, ist es nicht möglich dasselbe Polymer als Massivmaterial herzustellen. Dies gelingt genaugenommen nur für Schaumsysteme, in denen die Treibwirkung aus einem physikalischen oder mechanischen Treibverfahren - wie z.B. bei R11-Schaumstoffen - kommt. Infolgedessen sind indirekte Verfahren, in welchen die Alterungsbeständigkeit gegen Diffusion aus den Kennwerten für das Polymer abgeleitet wird, nicht sehr verbreitet.

Bartlett e.a. /82/ erzeugten über ein Lösungsmittelverfahren aus unterschiedlichen Rohstoffsystemen dünne PUR-Membranen und führten daran vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen halogenhaltigen Treibmitteln durch. Kaplan e.a. /58/ und McBride e.a. /68/ korrelierten Rohstoffeigenschaften verschiedener Polyurethane mit Stofftransportvorgängen des Polymers anhand dünner PUR-Membranen. In diesen Arbeiten wird davon ausgegangen, daß die optimale Langzeitdämmwirkung dann erreicht wird, wenn der an den Proben bestimmte Permeationskoeffizient des Treibmittels minimal wird. Der zeitliche Verlauf der Wärmeleitfähigkeit und geometrische Randbedingungen werden bei der Optimierung nicht berücksichtigt. Andererseits erhält man mit dem Permeationskoeffizienten für das Polymer eine auf einen Zahlenwert reduzierte Bemessungsgröße, die sich zudem einfach - z.B. mittels Permeationsmeßzellen /83/ - bestimmen läßt. Daher werden die indirekten Meßverfahren gerne zu vergleichenden Untersuchungen verschiedener Rohstoffalternativen eingesetzt. Die Umrechnung der Meßwerte in effektive Transportkoeffizienten des Schaumstoffes erwies sich hingegen als schwierig. Booth e.a. /66/ setzten Meßwerte von Stofftransportkoeffizienten für Polystyrol in ein kubisches Strukturmodell ein und berechneten daraus effektive Größen für

den Schaumstoff. Die Abweichung der so bestimmten Transportkoeffizienten zu direkt am Schaumstoff ermittelten Meßwerten war jedoch sehr groß. Ostrogorsky und Glicksman /84/ bestimmten am MIT die Stofftransportkoeffizienten aufwendig herzustellender PUR-Membranen. Über ein fotografisches Verfahren erstellten sie nachfolgend Folien mit elektrisch leitenden Abbildungen der Zellstruktur und schlossen über ein elektrisches Analogiemodell aus deren Widerstand auf den effektiven Diffusionskoeffizienten. Auch diese Methode wurde - vermutlich aufgrund der Schwierigkeiten bei der Übertragung des zweidimensionalen Ansatzes auf dreidimensionale effektive Kennwerte des Schaumstoffes - nicht weiter verfolgt. Die Gruppe am MIT wechselte zu direkten Meßverfahren an Schaumstoffproben /74/.

4.4.2.2 Messungen am Schaumstoff

Die verschiedenen Meßverfahren von Stofftransportparametern direkt am Schaumstoff unterscheiden sich in der Art und Weise, wie die Änderung der Zellgaszusammensetzung bestimmt wird.

Die einfachste und wohl auch älteste Methode besteht in der Erfassung der effektiven Wärmeleitfähigkeit über der Zeit. Sie wurde schon sehr früh von Norton /1/ angewendet und über die Jahre weiter verbessert. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, daß die Zielgröße, welche man mit der Simulation des Stofftransports vorhersagen will, direkt gemessen wird. Damit lassen sich Ungenauigkeiten und Vereinfachungen der Modellbildung einfach kompensieren. Häufig werden sogar gar keine detaillierten Modellbildungen zum Stofftransport durchgeführt, sondern nur Scalingfaktoren, wie z.B. die Fourierzahl ermittelt.

Zudem existieren für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit standardisierte Meßverfahren, für welche Meßgeräte als Serienprodukte hergestellt werden. Somit kann die Meßtechnik vergleichsweise schnell und günstig gekauft werden, und die Meßergebnisse sind nicht umstritten.

Der Nachteil dieser Vorgehensweise liegt in ihrem großen Zeitbedarf. Betrachtet man ein typisches Schaumsystem mit zwei Treibmitteln (z.B. Pentan und CO₂), in welches Luft (N₂ und O₂) eindringt, so erhält man insgesamt vier Komponenten, die in zeitlich und örtlich unterschiedlicher Konzentration im Schaumstoff vorliegen und dessen Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Aus der Wärmeleitfähigkeitsmessung geht jedoch nur ein Meßergebnis hervor. Die restliche Information muß aus dem zeitlichen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden. Dies ist wiederum nur möglich, wenn die Probe in etwa in demselben Zeitraum vermessen wird, der auch vorhergesagt werden soll. Alterungsuntersuchungen nur über einfache Wärmeleitfähigkeitsmessungen ziehen sich daher über mehrere Jahre hin und sind für die Entwicklung und Optimierung der Schaumstoffe unpraktikabel.

Zur Beseitigung dieser Nachteile sind verschiedene Ansätze zu finden. Ergänzend zu den Wärmeleitfähigkeitsmessungen werden häufig je nach Art der Modellbildung Zellgasanalysen durchgeführt /46/, /85/, /86/, /87/, /88/, /89/, /90/, /31/. Durch diese zusätzliche Information können die Freiheitsgrade der Modellbildung reduziert und somit die Meßdauer verkürzt oder

die Genauigkeit der Vorhersage erhöht werden. Zellgasanalysen sind jedoch mit großen Streuungen behaftet /9/ und nicht zerstörungsfrei. Infolgedessen muß eine vergleichsweise große Menge an Probenmaterial eingelagert und untersucht werden.

Alternativ kann der Stofftransport durch hohe Lagerungstemperaturen beschleunigt werden /11/, /60/, /59/, /59/. Diese auch im ACERMI-Verfahren /55/ und im NORDTEST /56/ angewendete Methode stieß jedoch aufgrund der Probleme bei der Extrapolation der Meßergebnisse auf anwendungsbezogene Temperaturen vermehrt auf Kritik /91/.

In jüngerer Zeit wurden daher verschiedene Meßverfahren entwickelt, die unter dem Namen *thin slicing* bekannt sind /78/, /11/, /92/, /93/, /94/, /95/. Durch dünn geschnittene Schaumproben wird eine beschleunigte Änderung der Zellgaszusammensetzung in der Probe erreicht, ohne daß hohe Temperaturen notwendig sind. Desweiteren beschränkt man sich durch entsprechende Wahl der Randbedingungen auf die gleichzeitige Untersuchung nur einer Zellgaskomponente. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt dabei kontinuierlich bei den untersuchten Randbedingungen für Wärme- und Stofftransport. Hierfür sind speziell angepaßte Meßaufbauten erforderlich. Zusätzlich wird noch eine Bestimmung des angeschnittenen Porenvolumens der Probe benötigt, da dieses im Vergleich zum Probenvolumen nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Alternativ dazu vereinten Bart und du Cauze de Nazelle verschiedene Meßverfahren zu einem Vorschlag für ein normiertes Verfahren zur Bestimmung des Alterungsverhaltens /91/. Aus gemahlenem PUR-Hartschaum bestimmten sie mittels gravimetrischer Verfahren (Sorptionswaage) Diffusionskoeffizient und Löslichkeit des Polymers. Gleichzeitig ermittelten sie den effektiven Diffusionskoeffizienten an einer Schaumstoffprobe aus Zellgasanalysewerten für ein schnell permeierendes Gas (CO_2). Aus dem Verhältnis von Stofftransportparametern für Polymer und Schaumstoff kann ein Geometriefaktor berechnet werden, der als unabhängig von der Art des Zellgases angenommen wird. Dadurch können die effektiven Transportkoeffizienten aller anderen (auch wesentlich langsamer permeierender) Zellgase durch einfache gravimetrische Messungen am Polymer bestimmt werden.

Ebenfalls andere Wege beschritt die Gruppe um Glicksman am MIT. Sie entwickelten verschiedene Sorptionsverfahren /73/, /74/, in denen die Eindiffusion des zu bestimmenden Gases in eine Schaumstoffprobe über Druckänderungen in einem abgeschlossenen Behälter gemessen wird. Mit Hilfe von Näherungslösungen des zweiten Fick'schen Gesetzes lassen sich daraus effektive Stofftransportkoeffizienten ermitteln.

Im Gegensatz zur *thin-slicing* Methode, die in der ASTM STP 1320 aufgenommen wurde, sind weder die Vorschläge von Bart e.a. noch die von Glicksman e.a. bisher in Normen eingeflossen. Somit ist die *thin-slicing* Methode das aktuell anerkannteste Verfahren zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten geschlossenzelliger Schaumstoffe.

4.4.3 Ausdehnungsverfahren

Die in dieser Arbeit gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten wurden anhand der zeitlichen Längenänderung einer Schaumstoffprobe ermittelt, welche wiederum aus einer diffusionsbedingten Änderung des Zellinnendrucks hervorgeht. Der Ansatz ist vergleichbar mit der *thin slicing* Methode, nur daß als Maß für die Zellgaszusammensetzung hier die mechanische Dehnung der Schaumstoffprobe verwendet wird und nicht die Wärmeleitfähigkeit.

Stofftransportbedingte Schrumpfungsvorgänge sind insbesondere bei CO₂-getriebenen Schaumsystemen lange bekannt. Bedingt durch die schnelle Ausdiffusion des Zellgases entsteht ein Unterdruck im Schaumstoff, der zu einer irreversiblen und qualitätsmindernden Schrumpfung führen kann. Insofern liegt die Vermutung nahe, daß effektive Diffusionskoeffizienten durch eine Quantifizierung dieses Vorgangs bei definierten Randbedingungen gemessen werden können.

Die Schaumstoffproben befinden sich dabei in einem Druckbehälter B3 analog Bild 4.1. Durch geeignete Wahl der Gaszusammensetzung im Druckbehälter wird eine treibende Kraft für den Stofftransport einer Komponente in die Schaumstoffproben (oder aus ihnen heraus) induziert.

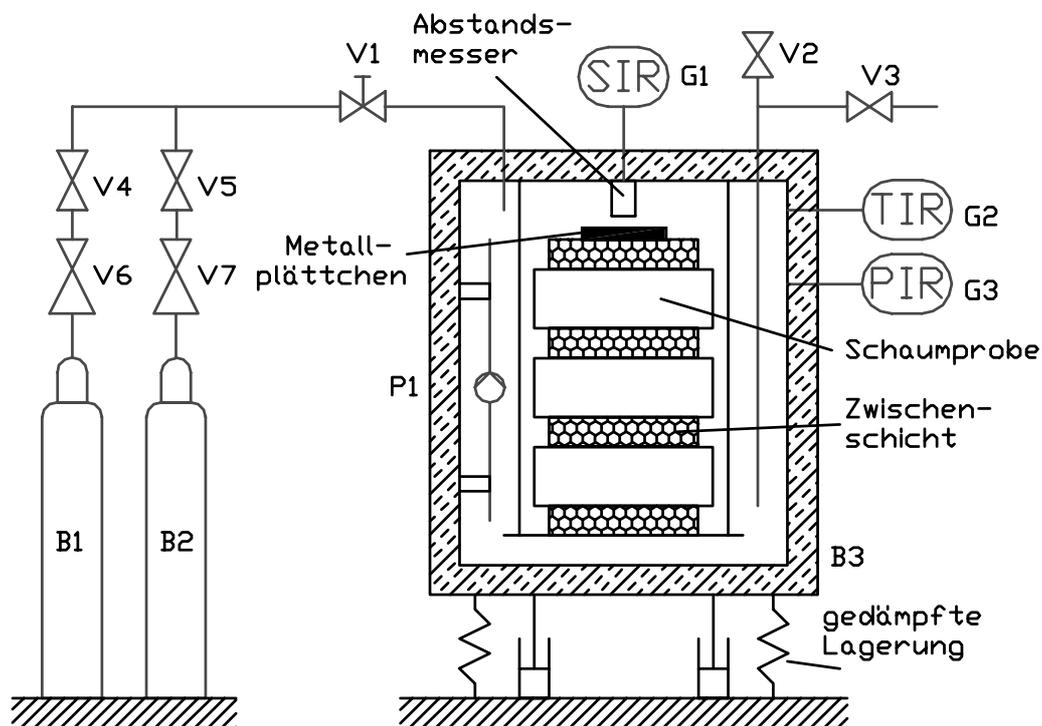


Bild 4.1: Prinzipskizze des Ausdehnungsverfahrens

Dabei ist das Volumen des Druckbehälters so groß gehalten, daß stofftransportbedingte Änderung von Gaszusammensetzung und Druck im Behälter vernachlässigbar klein bleiben gegenüber ihrem absoluten Wert. Die Schaumstoffproben sind auf einem Stativ gestapelt.

Zwischen ihnen befindet sich ein hochporöser Abstandshalter, in diesem Fall retikulierter Schaumstoff. Aufgrund des großen Unterschieds von Gasdiffusionskoeffizienten und effektiven Diffusionskoeffizienten im Schaumstoff ist die Gaszusammensetzung an der Probenoberfläche nahezu gleich der im freien Gasraum. Zur Sicherstellung dieser Randbedingung kann zusätzlich ein kleiner batteriegetriebener Ventilator P1 (CPU-Lüfter, $P=0.9W$) im Behälter angebracht werden, der für eine ständige Umwälzung des Gasraums und damit konvektiven Stofftransport zur Probenoberfläche sorgt. Gleichzeitig wird dadurch ein Entmischen aufgrund unterschiedlichen Molekulargewichts der einzelnen Gaskomponenten vermieden.

Die Probengeometrie wird so gewählt, daß der Stofftransport maßgeblich vertikal entlang der Behälterachse erfolgt. Dies wird durch ebene Platten erreicht, die ein Längen/Dickenverhältnis größer gleich 10 (Abmessungen: $150 \cdot 150 \cdot 15$ mm) haben. Die Unregelmäßigkeiten der Kraftübertragung im Randbereich werden durch entsprechend schmalere Zwischenschichten ausgeblendet. Ergänzend werden die schmalen Ränder zur Sicherstellung des eindimensionalen Stofftransports mit einer weichen permeationshemmenden Schicht versehen. Der Stofftransport erfolgt somit von oben und von unten in die Platten.

Aufgrund des Stofftransports ergibt sich eine zeitliche Änderung des Zellgasinnendruckes. Bei nicht allzu ungünstigen Querkontraktionszahlen im Schaumstoff resultiert hieraus eine Höhenänderung des gesamten Stapels. An dessen Oberseite befindet sich ein dünnes Aluminiumblech, dessen Abstand zum Behälterdeckel über einen induktiven Wegaufnehmer berührungsfrei gemessen wird. Um den Einfluß von druckinduzierten Längenänderungen des Behälters (beispielsweise aufgrund von wetterbedingten Schwankungen des äußeren Luftdrucks) auf den Meßwert möglichst klein zu halten, ist das Stativ ebenfalls am Behälterdeckel befestigt. Durch die Anzahl der Proben im Stapel kann die zu erwartende Höhenänderung an Meßempfindlichkeit und -bereich des Wegaufnehmers angepaßt werden. Erfahrungsgemäß liegt die Probenanzahl zwischen 5 und 10.

Mit diesem Aufbau erfolgt in mehrfacher Hinsicht eine Mittelwertbildung der Schaumdehnung - einerseits über die Zwischenschicht, die viele Auflagepunkte besitzt und durch ihre Struktur eine mittlere Höhenänderung an die nächste Platte weitergibt, andererseits durch die Verwendung mehrerer Proben für einen Meßwert. Da während der Messung keine Regelung des Drucks im Behälter erfolgt, bewirken Temperaturschwankungen im System eine Änderung des Behälterinnendruckes und beeinflussen damit den Meßwert. Deswegen wurde der Behälter in einem klimatisierten Raum aufgestellt und zusätzlich mit einer Wärmedämmung versehen. Hierdurch werden regelungstechnisch bedingte Schwankungen der Kammertemperatur geglättet. Durch den Leistungseintrag des Ventilators erhöht sich dabei die Temperatur im isolierten Behälter konstant um ca. $1^{\circ}C$ gegenüber der Umgebung.

Um eine Beeinträchtigung des Meßergebnisses durch Erschütterungen zu vermeiden, wurde der Behälter auf schwingungsdämpfenden Lagern aufgestellt. Gleichzeitig wurde die Wanddicke überdimensioniert, so daß durch die große Behältermasse zusätzlich eine stabilisierende

Wirkung hinsichtlich Schwingungen, Außendruck und -temperaturschwankungen vorhanden ist.

Die Messung eines Diffusionskoeffizienten hat nun folgenden Ablauf:

Stabilisierungsphase 1

Zusägen und Lagerung der Schaumstoffproben 3-4 Tage unter Normklima.

Stabilisierungsphase 2

Die weitere Probenlagerung erfolgt nun zur Zeitersparnis bei höheren Temperaturen. Für die vorliegenden Messungen wurden die Proben bei 70°C gelagert. Im Idealfall erfolgt die Lagerung bis zum Angleich der Zellgaszusammensetzung an die Umgebungsbedingungen. Bei einigen Zellgasen mit niedrigen effektiven Diffusionskoeffizienten, wie z.B. Pentan oder R11 würden sich hierdurch relativ lange Lagerungszeiten ergeben. In den meisten Fällen sind die effektiven Diffusionskoeffizienten der zu bestimmenden Gase jedoch wesentlich größer. Dann braucht der Schaumstoff nur bis zu einem im Rahmen der Meßzeit quasistationären Zustand konditioniert werden. Infolgedessen liegen die Lagerungszeiten für die Messung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Luftkomponenten und CO₂ bei ca. zwei Wochen. Sie kann durch kleinere Probendicken nochmals verkürzt werden, wodurch jedoch der Einfluß der Randschichten (angeschnittenes Porenvolumen) zunimmt.

Beruhigungsphase

Die Proben werden stapelförmig analog Bild 4.1 im Behälter aufgebaut. Die Meßtemperatur wird eingestellt. Der Behälter ist mit Luft gefüllt und das Entlüftungsventil bleibt geöffnet. In der Regel muß nun noch 12-24h gewartet werden, bis das System gleichmäßig temperiert und keine relevante Änderung der Stapelhöhe mehr meßbar ist.

Messung

Schließen des Entlüftungsventils und Beaufschlagen der Probe mit einem zusätzlichen mechanischen Außendruck durch sprungförmige Erhöhung des Partialdrucks der betrachteten Gaskomponente k , beispielsweise CO₂. Der Schaumstoff verformt sich. Aufgrund von Diffusionsprozessen findet nun im Schaumstoff ein Druckausgleich statt, so daß die Verformung mit der Zeit schwächer wird. Der zeitliche Verlauf der Stapelhöhe wird aufgezeichnet. Die Messdauer richtet sich nach der Größe des effektiven Permeationskoeffizienten und beträgt ca. 2-3 Wochen.

Auswertung

Durch die Druckerhöhung im Behälter wird der Schaumstoff einer dreiachsigen Belastung ausgesetzt. Wie in Kapitel 3 erläutert kann die dabei in Diffusionsrichtung auftretende Dehnung durch einen linearen Ansatz mit nur einem mechanischen Modellparameter (scheinbares E-Modul) beschrieben werden. Dieser wird zusammen mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_k nach Ende der Messung durch eine Parameteranpassung der Modellgleichungen an den gemessenen Verlauf der Dehnung bestimmt.

Für kleine Zeiten bietet sich hierzu die Näherungslösung des Stofftransports im halbunendlichen Körper unter Annahme eines linear elastischen Festkörpers an (Kap 3.7.2):

$$\bar{\epsilon}(t) = \frac{(p_a - p_0)}{E_m} - \frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \frac{(p_a - p_0)}{E_m L_0} \sqrt{t} \quad (4.2)$$

Die zeitliche Dehnung erhält man durch Division der Dehnung des Stapels durch die Anzahl der Probenoberflächen (doppelte Probenanzahl). Die Länge L_0 entspricht damit der halben Probenhöhe abzüglich der angeschnittenen Zellgröße.

Trägt man die Dehnung über der Quadratwurzel der Zeit auf, so müßte sich eine Gerade ergeben. E_m ließe sich für $t=0$ aus der anfänglichen Dehnung ermitteln, der Diffusionskoeffizient ergäbe sich aus der Geradensteigung. Da in der Geradensteigung ebenfalls ein Term des E-Moduls auftritt, müssen für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten immer beide Modellparameter angepaßt werden.

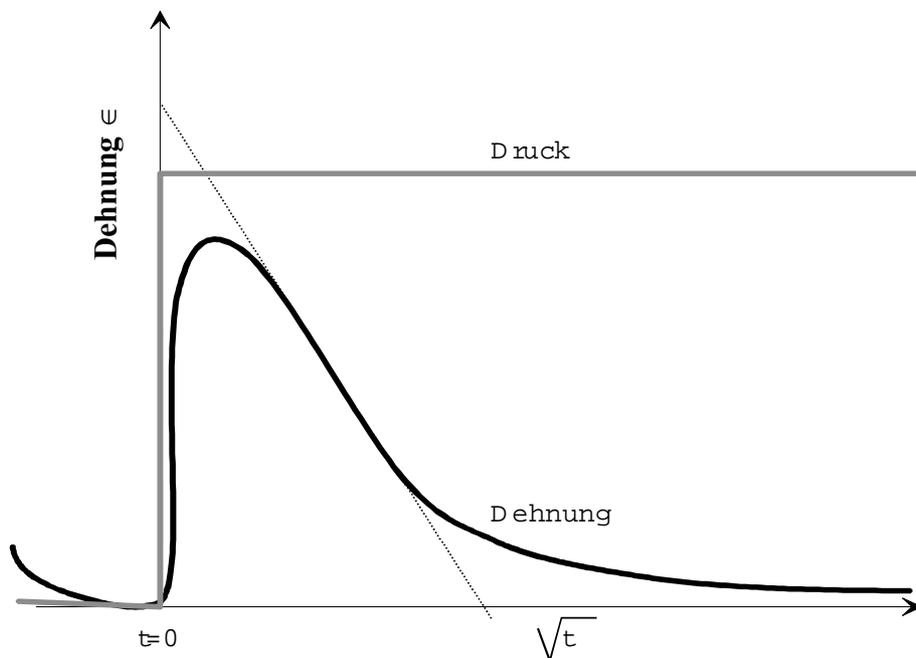


Bild 4.2: Prinzipieller Verlauf einer im Ausdehnungsverfahren gemessenen Dehnungskurve

Wie sich aus den ersten Messungen ergab, ist das elastische Verhalten des Schaumstoffs abhängig von der Belastungsgeschwindigkeit. Unter konstanter Last stellt sich erst nach mehrstündiger Meßdauer ein Gleichgewichtszustand ein. Damit kann E_m nicht aus den Meßwerten für $t=0$ bestimmt werden. Eine Möglichkeit zur Abschätzung von E_m liegt in der rückwärtigen Extrapolation des Kurvenverlaufs aus dem über \sqrt{t} linearen Bereich (Bild 4.2).

Alternativ kann das Dehnungsverhalten durch das in Kapitel 3 aufgeführte Kriechmodell nachgebildet werden. Bei Verwendung des Zener-Modells erhöht sich die Anzahl der aus einer Messung zu bestimmenden Modellparameter auf vier. Dieses verhältnismäßig große Ungleichgewicht zwischen Meßwerten und Modellparametern muß durch Einbezug mehrerer

Messungen mit unterschiedlichen Gasen und einer Erweiterung des betrachteten Zeitbereichs ausgeglichen werden.

Für die Diffusion kann die Näherungslösung des 2. Fick'schen Gesetzes für beidseitige Diffusion in eine ebene Platte verwendet werden:

$$\frac{p_a - p(z, t)}{p_a - p_0} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{(2n+1)L - z}{2\sqrt{D_f t}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{(2n+1)L + z}{2\sqrt{D_f t}} \quad (4.3)$$

Die örtliche Dehnung ergibt sich aus der Lösung der Differentialgleichung des Zener-Modells (Kap. 3.5.4):

$$\dot{\epsilon}(z, t) + \frac{E_2}{\eta_2} \epsilon(z, t) = \frac{1}{E_1} \frac{\partial}{\partial t} (p_a - p(z, t)) + \frac{E_1 + E_2}{E_1 \eta_2} (p_a - p(z, t)) \quad (4.4)$$

Die Gesamtdehnung einer Probe erhält man schließlich durch Integration:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{L} \int_0^L \epsilon(z, t) dz \approx \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} \epsilon(z, t) dz \quad (4.5)$$

Im Unterschied zum ersten Verfahren entspricht die Bezugslänge L_0 durch den andersgearteten Lösungsansatz (beidseitige Diffusion) in Gl. (4.3) nun der ganzen Probenhöhe (abzüglich der doppelten angeschnittenen Zellgröße).

Aufgrund der komplexen Struktur der Modellgleichungen ist eine analytische Lösung nicht mehr möglich. Die Parameterbestimmung erfolgt durch numerische Integration des Zener-Modells oder des linearen Ansatzes sowie der Gesamtdehnung in Kombination mit einem übergeordneten Regressionsverfahren.

4.4.4 Zellgasanalyse

Mit Hilfe der hier beschriebenen Meßmethode kann die Zellgaszusammensetzung in ebenen Schaumstoffplatten bestimmt werden. Die Probennahme des Zellgases erfolgt dabei mittels einer gasdichten Spritze (Bild 4.3). Alternative Verfahren, z.B. durch Auspressen wurden untersucht /9/, führten aber nicht zu reproduzierbaren Meßergebnissen.

Da im Zellgas auch Luftkomponenten vorhanden sein können, darf bei der Probenentnahme keine zusätzliche Luft in die Spritze eindringen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Schutzvorrichtungen hergestellt und erprobt, die eine luftdichte Probenentnahme erlauben. Die besten Ergebnisse konnten mit einer Vorrichtung gemäß Bild 4.4 erzielt werden. Die Schutzgasvorrichtung wird vor der Probenentnahme in den Schaumstoff eingestochen und mit Helium gespült.

An der Unterseite des Konus befindet sich lose ein Hütchen, das beim Einstechen der Spritze durch das Septum und den Kanal im Konus in den Schaumstoff gedrückt wird. Das Hütchen besitzt einen größeren Durchmesser als die Nadel. Somit wird in den Schaumstoff ein relativ breiter Kanal gestochen, der eine ausreichende Gasmenge für die Probenentnahme zur Verfügung stellt. Eine Probenentnahme ohne das Hütchen hat eine geringere Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zur Folge.

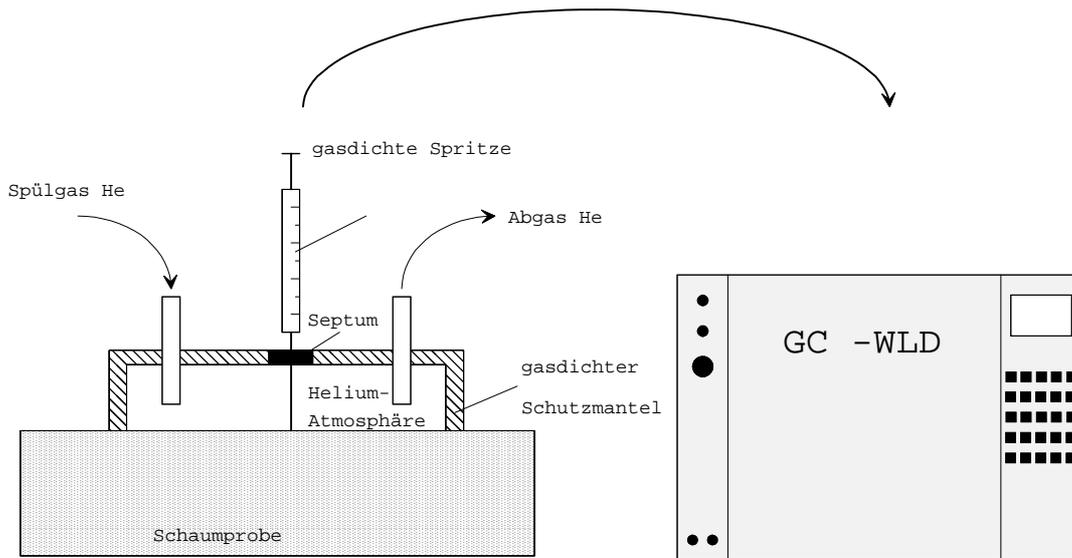


Bild 4.3: Meßprinzip zur Bestimmung der Zellgaskonzentrationen durch direkte Probenentnahme

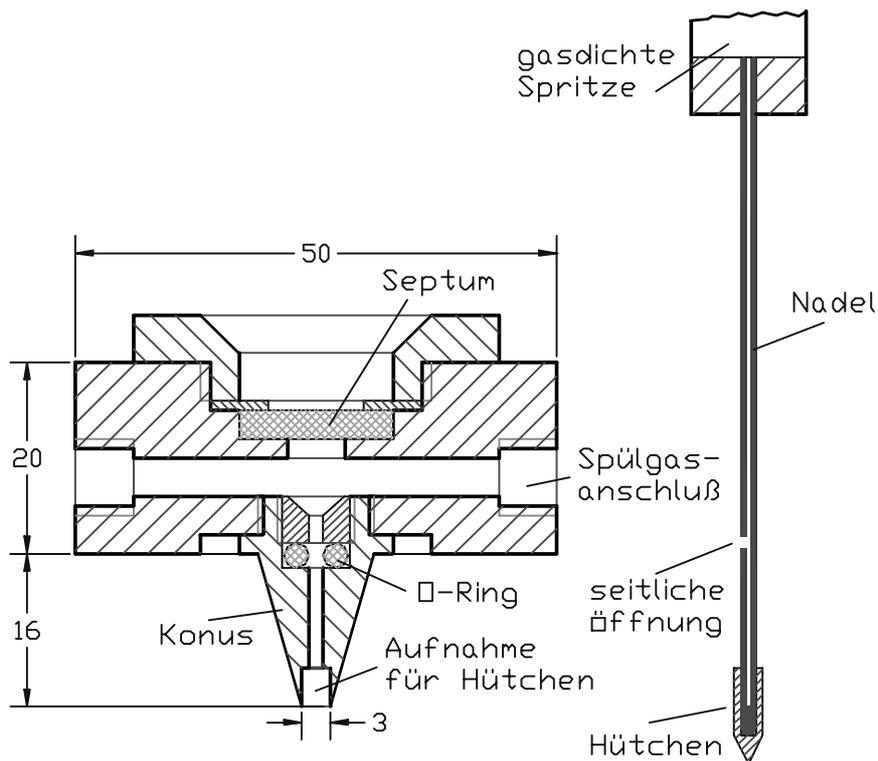


Bild 4.4: Schutzgasvorrichtung zur luftdichten Probenentnahme des Zellgases

Nach oben hin wird der angestochene Raum über einen O-Ring abgedichtet. Damit kann die Probenentnahme im Schaumstoff unabhängig vom Druck des Spülgases erfolgen. Als Nadeln für die gasdichten Spritzen werden Sonderanfertigungen mit seitlicher Öffnung in ca. 15 mm Abstand von der Nadelspitze verwendet. Die Methode mit dem Hütchen wurde von einem Verfahren zur Zellgasanalyse bei der BASF AG in der Gruppe von Volkert e.a. kopiert. Die Schutzgasvorrichtung selbst wurde am IKP entwickelt.

Mit der Vorrichtung können die im Schaumstoff herrschenden Partialdrücke direkt gemessen werden. Bei Verwendung einer Tracersubstanz im Spülgas, die über eine druckfeste Waschflasche eingebracht wird, können sogar Zellgasdrücke größer als der Umgebungsdruck bestimmt werden. Hierbei wird der Spülgasraum unter einen definierten Überdruck gesetzt. Die während des Druckausgleichs nach der Probenentnahme eingedrungene Menge Tracersubstanz kann ebenfalls im GC gemessen werden und dient als Maß für den im Schaumstoff vorliegenden Gesamtdruck. Die Partialdrücke der einzelnen Komponenten werden aus ihrem Verhältnis im analysierten Zellgas bestimmt.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist jedoch eine ausreichende Abdichtung der Probenentnahmevorrichtung zur Spritzennadel und zum umgebenden Schaumstoff. Freie Schaumstoffoberflächen müssen daher an der Probenentnahmestelle eine ebene Geometrie aufweisen und vor dem Einstechen mit einer dichtenden Masse, beispielsweise Silikon beschichtet werden. Es empfiehlt sich auch den Bereich des Septums am Analysegerät mit einem Schutzgas zu spülen, da dort beim Einstechen der Spritze ansonsten Luftkomponenten miteingetragen werden können.

Die Analyse des Zellgases erfolgt in einem Gaschromatographen (HP-8590), der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ausgestattet ist. Um eine möglichst große Anzahl verschiedener Gase mit einer Messung bestimmen zu können, ist in den GC eine Säulenschaltung eingebaut. Hierzu wurde an dem für die Gasanalytik eingesetzten Gerät ein programmierbares und temperierbares Sechswegenventil mit zwei verschiedenen Säulen installiert. Somit ist es möglich, in einer einzigen Messung die Partialdrücke der verschiedenen Luftkomponenten, des CO₂ und der Pentanisomere zu bestimmen.

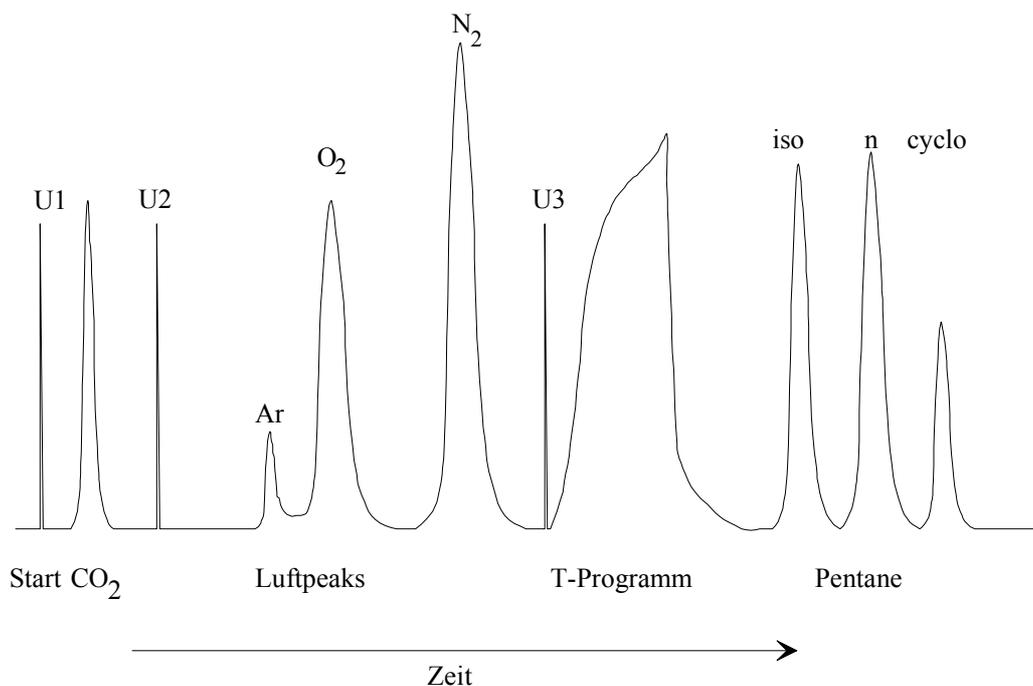


Bild 4.5: Prinzipieller Kurvenverlauf eines Zellgasanalysenchromatogramms, ermittelt mit GC-WLD und Säulenschaltung (Umschaltpeaks U1, U2 und U3)

Eine Messung benötigt mit Temperaturprogramm ungefähr 30 Minuten. Sind nur anorganische Gase (einschließlich CO₂) im Schaumstoff vorhanden, kann die Messung in ca. 15 Minuten durchgeführt werden. Als Ergebnis erhält man ein Chromatogramm analog Bild 4.5, das automatisch von einem angeschlossenen PC mit spezieller Meßwerterfassung und Software ausgewertet wird.

Mit Hilfe des dargestellten Meßaufbaus lassen sich Zellgasanalysen mit einer Wiederholungsgenauigkeit von 1% -5% durchführen.

4.5 Zusammenfassung Kapitel 4

Dieses Kapitel diente der Dokumentation der verschiedenen eingesetzten meßtechnischen Verfahren. Für die Schaumstoffdichte und die Wärmeleitfähigkeit kamen dabei normierte Verfahren zum Einsatz, während bei der Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten und der Zellgaszusammensetzung neue Wege beschritten wurden, welche auf vorangegangenen Arbeiten und Erkenntnissen aufbauten. Alle beschriebenen Verfahren lassen sich mit vergleichsweise kleinem finanziellen Aufwand realisieren und sind damit auch für *low budget* Anwendungen - wie z.B. bei der Qualitätssicherung in kleineren Unternehmen oder in Forschungsprojekten mit begrenztem Finanzrahmen für die Meßtechnik - praktikabel.

5 Parameteranpassung und Modellvalidierung

5.1 Einleitung

Bei der Herleitung der Modellbildung in Kapitel 3 wurden die aus Literaturdaten übernommenen Modellparameter bereits aufgeführt. In den Kapiteln 3 und 4 wurde auch darauf eingegangen, daß die Grundlagen der Einzelmodelle für den Wärme- und Stofftransport bereits mehrfach meßtechnisch verifiziert werden konnten. Infolgedessen beschränken sich die nachfolgenden Ausführungen auf die Parameteranpassung und Modellvalidierung neuer Elemente der Modellbildung.

In der Modellbildung zum Wärmetransport ist die bedeutendste Neuerung die Einführung der Kondensation binärer Mischungen. Die dabei verwendeten Ansätze sind seit langem anerkannt und bedürfen keiner weiteren meßtechnischen Überprüfung. Als weitere Neuerung wurde die Aufteilung des Polymervolumens in drei (und nicht wie verbreitet zwei) Strukturelemente durchgeführt. Zwar können sämtliche Volumenanteile der Strukturelemente Literaturdaten entnommen werden, eine grundsätzliche Nachprüfung des überarbeiteten Modells zum Wärmetransport erscheint jedoch angebracht.

Die Modellbildung zum Stofftransport enthält als bedeutendste Neuerung die Koppelung mit der diffusionsbedingten mechanischen Verformung und die daraus abgeleitete Meßtechnik zur Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten. Meßergebnisse hierzu und ein Vergleich mit Literaturdaten aus alternativen Meßverfahren werden nachfolgend aufgeführt.

Die Parameterbestimmungen in diesem Kapitel können zudem als exemplarische Vorlage für die Anpassung der Freiheitsgrade des Modells an ein bestimmtes Schaumsystem verwendet werden. Hierbei wurden im Hochbau übliche CO₂- oder Pentan-CO₂ getriebene Schaumsysteme zugrunde gelegt, die in Form von Doppelband-Plattenware verarbeitet werden. Die Proben wurden aus der Mitte der Panels entnommen.

5.2 Strukturmodellparameter

Wie in Kapitel 3 geschildert lassen sich die meisten Strukturparameter Literaturdaten entnehmen. Als meßtechnisch zu bestimmende Modellparameter verbleiben nur noch die Schaumstoffdichte ρ_f und der Zelldurchmesser ℓ . Die Bestimmung von ℓ erfolgt dabei gemeinsam mit den Parametern für den Wärmetransport, die von ρ_f nach DIN 53420 durch Vermessen und Wiegen frisch hergestellter und zugesägter quaderförmiger Schaumstoffproben. Es wurden zwei Schaumsysteme mit unterschiedlichen Treibmitteln untersucht.

Tabelle 5.1: Meßwerte der Schaumstoffdichte nach DIN 53420 kurz nach der Herstellung

System	Treibmittel	Schaumstoffdichte
1	rein wassergetrieben	39.2 kg/m ³
2	Pentan/CO ₂ getrieben	34.8 kg/m ³

5.3 Wärmetransport

Die Wärmeleitfähigkeiten von Matrix und Zellgas lassen sich wie in Kapitel 3 beschrieben aus Literaturangaben oder thermodynamischen Grunddaten bestimmen. Es verbleibt der Strahlungsterm, in den als meßtechnisch zu bestimmende Größe der Zelldurchmesser ℓ und der Extinktionskoeffizient der Fenster K_m eingehen. Die Bestimmung beider Größen erfolgte gleichzeitig über eine Parameteranpassung an Meßwerte der effektiven Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Temperaturen. Dabei kam ein Regressionsverfahren nach der Methode der minimalen Fehlerquadrate zum Einsatz.

Für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit muß die Zellgaszusammensetzung bekannt sein. Diese wurde mit dem in Kapitel 4 dokumentierten Verfahren bestimmt. Wieder wurden die beiden Schaumsysteme mit unterschiedlicher Treibmittelzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse der Zellgasanalyse sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2: Zellgaszusammensetzung der betrachteten Schaumstoffe

Komponente	Partialdruck neu [*] System 1 [bar]	Partialdruck neu [*] System 2 [bar]	Partialdruck gealtert System 1 [bar]	Partialdruck gealtert System 2 [bar]
n-Pentan	-	0.02	-	0.02
iso-Pentan	-	0.42	-	0.38
CO ₂	0.72	0.38	0.01	0.02
Sauerstoff	0.03	0.00	0.20	0.18
Stickstoff	0.08	0.01	0.76	0.75

Die diffusive Alterung erfolgte durch Lagerung der zugesägten, allseits diffusionsoffenen Proben an Umgebungsluft, 3 Monate bei 70°C und mehr als 6 Monate bei Umgebungstemperatur. Bild 5.1 enthält eine Grafik der Meß- und Rechenwerte der mittels Regression angepaßten Modellbildung. Die Parameteranpassung erfolgte dabei nur über die gealterten Proben, d.h. die Rechenwerte für die Kurven frisch nach der Herstellung wurden ebenfalls mit den Modellparametern der gealterten Proben bestimmt. Weil mit diesen Parametern bei beiden Kurven eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten vorhanden ist, kann von einer guten Beschreibung der Wärmetransportvorgänge durch die Modellbildung ausgegangen werden. Tabelle 5.3 fasst die Ergebnisse der Parameteranpassung zusammen.

Die Standardabweichung σ_{reg} wird dort aus der Summe der Abweichungen von Meßwerten Y_{mess} und Rechenwerten Y_{rech} , bezogen auf den Mittelwert \bar{Y} der Meßwerte ermittelt:

$$\sigma_{\text{reg}} = \sqrt{\frac{\sum_n (Y_{\text{mess}} - Y_{\text{rech}})^2}{n-1}} / \bar{Y} \quad (5.1)$$

* neu bedeutet hier frisch zugesägt. Die Probe wurde zum Einstellen des Lösungsgleichgewichts zwischen Pentan und Polymer mehrere Wochen diffusionsdicht zwischengelagert.

Die gute Übereinstimmung von Meß- und Rechenwerten wird auch durch die sehr nahe bei 1 liegenden Korrelationskoeffizienten $\chi_{X,Y}$ bestätigt, welche nach der Formel

$$\chi_{X,Y} = \frac{\frac{1}{n} \sum_n (X_{\text{mess}} - \bar{X})(Y_{\text{mess}} - \bar{Y})}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (5.2)$$

berechnet wurden, mit der Temperatur als Bezugswert X zu den Meßergebnissen Y /96/.

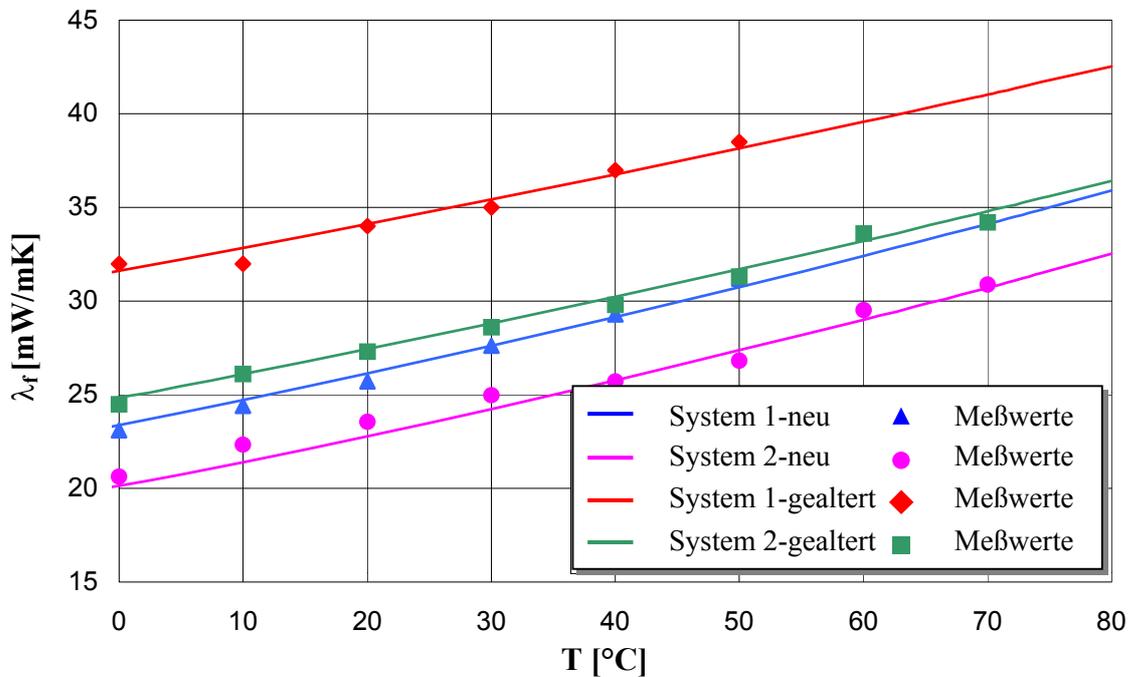


Bild 5.1: Effektive Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für zwei Schaum-systeme kurz nach der Herstellung und an Luft gealtert

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Parameteranpassung zum Wärmetransportmodell

Versuch	ℓ [mm]	K_m [1/m]	σ_{reg}	$\chi_{X,Y}$
System 1 neu	0.96	64343	1.30 %	0.99904
System 1 gealtert	0.96	64343	1.47 %	0.99599
System 2 neu	0.52	42412	3.46 %	0.99351
System 2 gealtert	0.52	42412	1.05 %	0.99966

5.4 Stofftransport

Die Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten erfolgt mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Ausdehnungsverfahren. Wenn die Temperaturabhängigkeit des Stofftransports berücksichtigt werden soll, müssen pro Komponente zwei Modellparameter bestimmt werden, D_f^∞ und E_f^D . Damit müssen auch jeweils mindestens zwei (besser jedoch mehr) Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Weil eine Einzelmessung mehrere

Wochen dauert, beschränken sich die Untersuchungen in dieser Arbeit auf CO_2 und die Luftkomponenten N_2 und O_2 . Zudem ist der Meßaufbau bisher nicht explosionsgeschützt und daher für den Betrieb mit Pentanen nur bedingt geeignet.

Ähnlich wie bei der Parameteranpassung des Wärmetransportmodells kommt ein Regressionsverfahren nach der Methode der minimalen Fehlerquadrate zum Einsatz. Im folgenden werden die Meßergebnisse exemplarisch für das Gas CO_2 erläutert.

Nach der Stabilisierung der Proben mit Luft wird im Behälter mit CO_2 sprunghaft ein Überdruck von ca. 0.3 bar aufgebracht. Die Schaumstoffprobe wird kurzfristig zusammengedrückt. Durch die Eindiffusion des CO_2 wird der Druckunterschied zur Umgebung langsam abgebaut und die anfängliche Dehnung nimmt langsam wieder ab. Diesem Vorgang überlagert ist ein Kriechvorgang im Zellgerüst des Schaumstoffes.

Die daraus resultierenden Dehnungskurven sind für drei verschiedene Temperaturen in den Bildern 5.2 - 5.4 dargestellt. Die eingezeichneten Geraden beinhalten den rechnerischen Verlauf bei ideal linear elastischem Verhalten. Bei der Regression an das linear elastische Modell wird nur ein Ausschnitt der Kurve betrachtet. Alternativ kann die Anpassung grafisch über einen Wurzel (t)-Plot oder durch eine Parameteranpassung des gesamten Verlaufs an das Zener-Modell erfolgen. In der hier gewählten Alternative läßt sich aus Steigung und Schnittpunkt mit der Ordinate der effektive Diffusionskoeffizient für jede Temperatur ermitteln.

Eine logarithmische Darstellung der so ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten über dem Kehrwert der Temperatur muß bei Gültigkeit des Arrheniusansatzes eine Gerade ergeben. Über ein einfaches Regressionsverfahren können somit in einem zweiten Schritt die Koeffizienten des Arrheniusansatzes bestimmt werden.

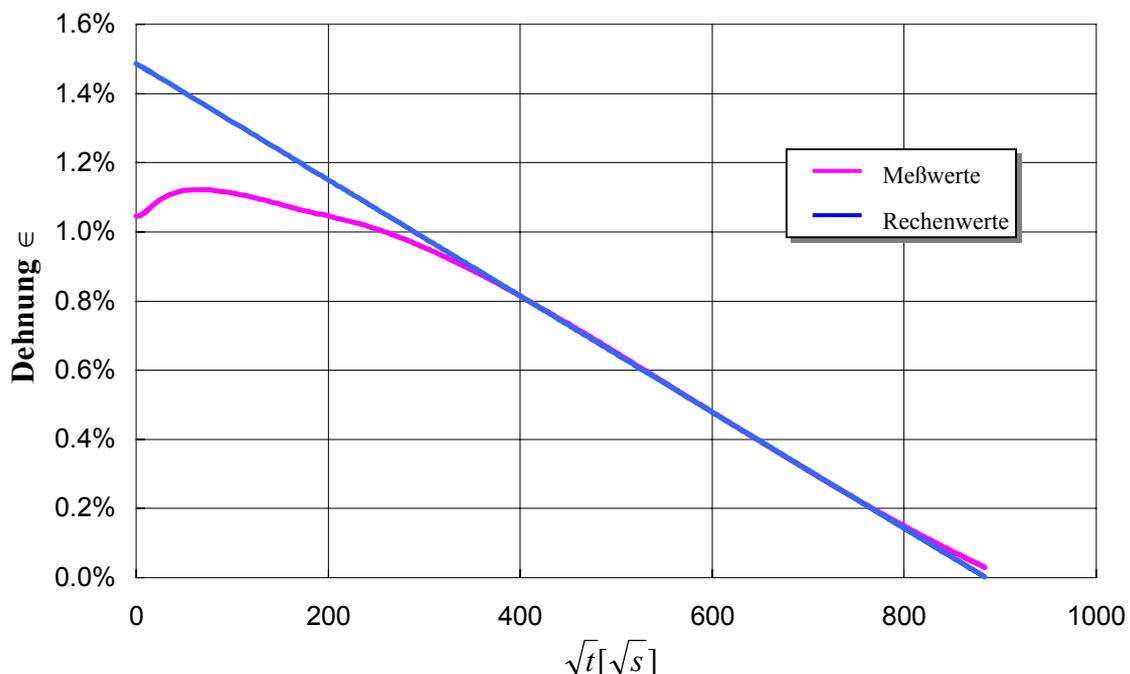


Bild 5.2: Zeitliche Dehnung der Schaumstoffproben nach sprunghafter Erhöhung des CO_2 -Partialdruckes im Behälter bei 20°C , Dehnung quer zur Aufschäumrichtung

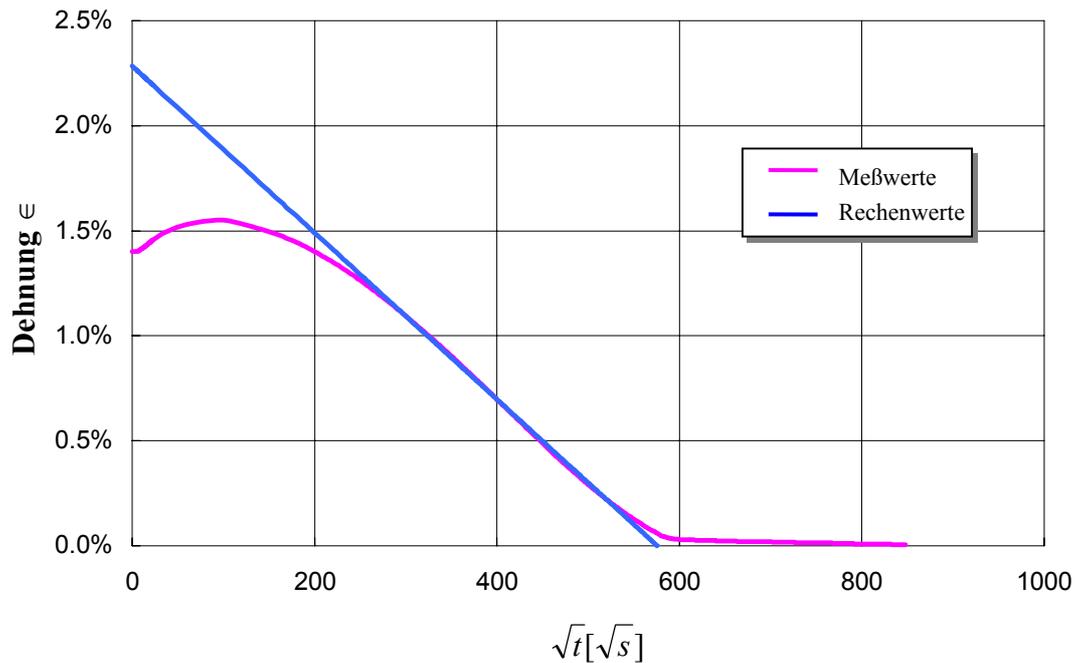


Bild 5.3: Zeitliche Dehnung der Schaumstoffproben nach sprungförmiger Erhöhung des CO₂-Partialdruckes im Behälter bei 40°C, Dehnung quer zur Aufschäumrichtung

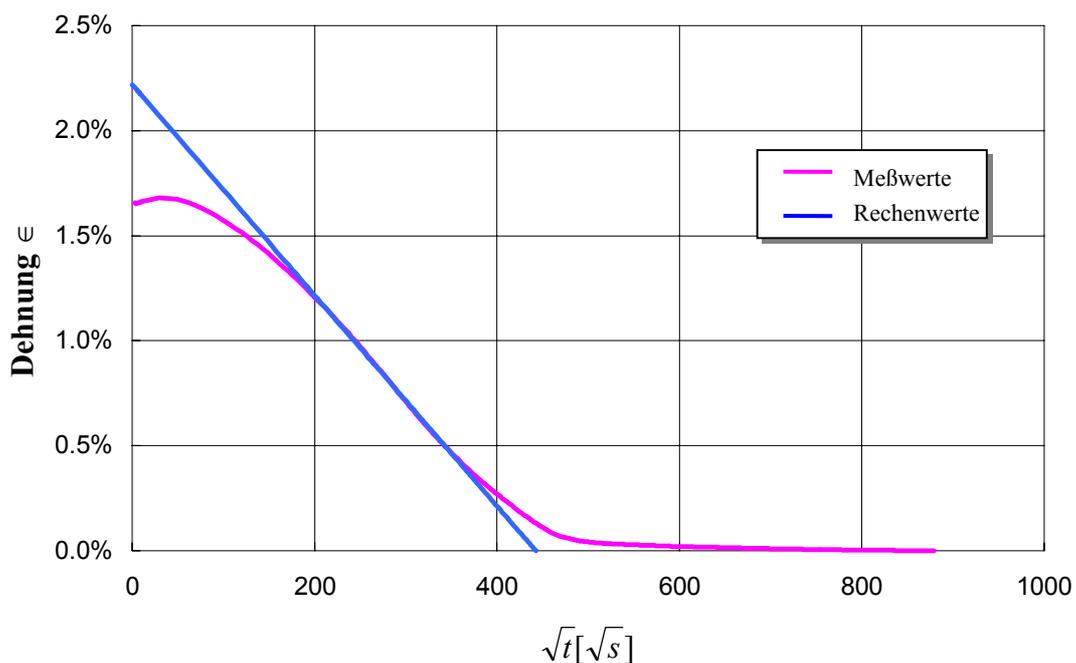


Bild 5.4: Zeitliche Dehnung der Schaumstoffproben nach sprungförmiger Erhöhung des CO₂-Partialdruckes im Behälter bei 60°C, Dehnung quer zur Aufschäumrichtung

Das beschriebene Verfahren wurde analog für die Luftkomponenten Stickstoff und Sauerstoff durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse ist in Bild 5.5 dargestellt. Tabelle 5.4 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse mit statistischen Kenngrößen für die Güte der Parameteranpassung. Die hier angegebenen Standardabweichungen entsprechen den Genauigkeitsangaben bei der Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten durch Fan und Kokko in Finland /97/.

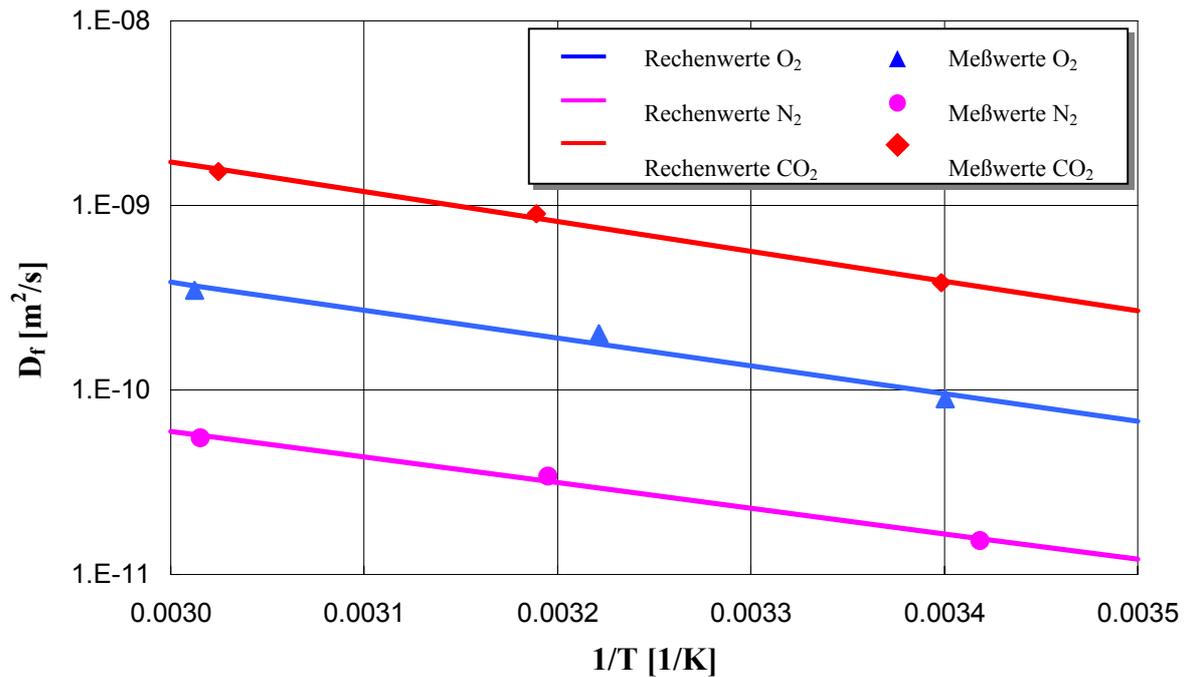


Bild 5.5: Arrhenius-Plot mit einer Zusammenfassung der Meßergebnisse des effektiven Diffusionskoeffizienten

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Messung effektiver Diffusionskoeffizienten über das Ausdehnungsverfahren

Komp.	D_f^∞ [m ² /s]	E_f^D [kJ/kmol]	σ_{reg}	$\chi_{x,y}$
CO ₂	1.2351E-04	30981	5.17%	0.99738
O ₂	1.3039E-05	28915	10.61%	0.98892
N ₂	8.7067E-07	26571	6.04%	0.99569

In Tabelle 5.5 wird abschließend ein Vergleich zu anderen Literaturstellen durchgeführt. Die Anzahl Veröffentlichungen mit gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten ist zwar sehr groß, häufig wird jedoch keine Temperaturangabe gemacht oder die Messungen beschränken sich auf eine einzige Temperatur. Damit können die Koeffizienten des Arrhenius-Ansatzes nur aus vergleichsweise wenigen Literaturangaben ermittelt werden.

Die mit dem Ausdehnungsverfahren bestimmten Diffusionskoeffizienten sind zwar grundsätzlich größer als der Durchschnitt aus der Literatur, sie liegen jedoch durchaus in der Bandbreite der bisherigen Veröffentlichungen. Dies - und auch die relativ großen Schwankungen der verschiedenen Veröffentlichungen - läßt sich dadurch erklären, daß die untersuchten Schaumstoffe eine unterschiedliche Geschlossenheit aufweisen.

Tabelle 5.5: Gegenüberstellung der Meßergebnisse des Ausdehnungsverfahrens (IKP) mit aus Literaturgaben anderer Meßstellen berechneten Werten für Schaumstoffdichten um 30 kg/m³

Lit	Verfasser	Stoff	ρ_f [kg/m ³]	D_f^∞ [m ² /s]	E_f^D [kJ/kmol]	D_f [m ² /s] (20°C)
	IKP	CO ₂	35	1,235E-04	30981	3,726E-10
/91/	Bart, Nazelle	CO ₂	-	7,323E-06	26845	1,205E-10
/73/	Glicksman, Page	CO ₂	28	1,609E-05	25516	4,569E-10
/98/	Glicksman, Brehm	CO ₂	32	4,880E-06	26404	9,629E-11
/74/	Glicksman, Ostrog.	CO ₂	25	5,126E-05	30847	1,634E-10
	IKP	N ₂	35	8,707E-07	26571	1,604E-11
/91/	Bart, Nazelle	N ₂	-	5,478E-07	28453	4,662E-12
/73/	Glicksman, Page	N ₂	28	3,096E-03	48091	8,347E-12
/98/	Glicksman, Brehm	N ₂	32	1,417E-07	25884	3,460E-12
/74 /	Glicksman, Ostrog.	N ₂	25	1,154E-04	41019	5,661E-12
/96/	Ball	N ₂	30	8,602E-05	38985	9,723E-12
	IKP	O ₂	35	1,304E-05	28915	9,182E-11
/46/	Bart, Nazelle	O ₂	-	1,408E-06	26171	3,055E-11
/73/	Glicksman, Page	O ₂	28	1,657E-05	29464	9,313E-11
/98/	Glicksman, Brehm	O ₂	32	2,687E-05	34672	1,783E-11
/74/	Glicksman, Ostrog.	O ₂	25	1,043E-04	36234	3,647E-11
/96/	Ball	O ₂	30	2,761E-03	46904	1,211E-11

5.5 Zusammenfassung Kapitel 5

Die Modellbildung zum Wärme- und Stofftransport wurde anhand von Meßwerten validiert, wenn dies nicht schon aus Literaturdaten oder theoretischen Überlegungen möglich war. Über die Meßtechnik zur Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten wurde gleichzeitig eine Brücke zur stofftransportbedingten mechanischen Verformung gebildet.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten haben im Vergleich zu den anderen Modellparametern eine große Schwankungsbreite. Dies liegt in den relativ hohen Meßungenauigkeiten und den individuellen Schwankungen der Schaumstoffeigenschaften - wie deren Geschlossenheit - begründet. Inwiefern sich diese Schwankungen auf die Eigenschaften der Wärmedämmung auswirken, kann anhand der in Kapitel 7 durchgeführten Parametervariationen untersucht werden.

6 Simulationsprogramme

6.1 Einleitung

Die nachfolgend beschriebenen Simulationsprogramme bilden neben den Modellgleichungen und der Meßtechnik das dritte Standbein für die Simulation der Schaumstoffeigenschaften und damit auch für die beabsichtigten Optimierungen. In ihnen ist nicht zuletzt ein maßgeblicher Anteil des Aufwands für diese Arbeit enthalten, so daß eine kurze Beschreibung der verwendeten Software gerechtfertigt erscheint.

Die Berechnung gekoppelter Wärme- und Stofftransportprobleme mit komplexen Geometrien kann heute mit verschiedenen FEM-Programmen durchgeführt werden. Der Autor selbst hat am IKP den Aufbau eines solchen Simulationsprogrammes unter Verwendung der Software MARC/MENTAT auf einer Silicon Graphics Plattform bewirkt /99/ /100/. Es gelang bisher jedoch nicht, die komplexen Vorgänge der Kondensation des Treibmittels und die damit verbundenen Auswirkungen auf Wärme- und Stofftransport in die FEM-Software zu implementieren. Dies liegt in dem nicht stetig glatten Verhalten der Materialfunktionen um den Kondensationspunkt begründet, was Probleme mit dem Integrationsverfahren aufwirft. Somit können mit den FEM-Programmen am IKP bisher nur Schaumstoffe mit nicht kondensierenden Zellgaskomponenten gerechnet werden.

Zur Berechnung des gekoppelten Wärme- und Stofftransports auch kondensierender Zellgase und zur Ausgabe der Simulationsergebnisse mußten daher eigene Wege begangen werden. Hierzu wurden verschiedene Programmodule entwickelt, die zwar nur die Berechnung einfacher Geometrien und Randbedingungen erlauben, dafür jedoch transparent und variabel in ihrer Numerik sind und letztendlich alle in Kapitel 3 hergeleiteten Modellgleichungen berücksichtigen. Durch die Verwendung der Programmiersprache C und die Beschränkung auf ANSI-konforme Befehle ist eine einfache lizenzkostenfreie Übertragung auf verschiedene Rechnerplattformen möglich.

6.2 Simulationsprogramm für gekoppelten Wärme- und Stofftransport

Die Simulationsrechnungen werden für einen ebenen Quader analog Bild 6.1 mit den Achsen x, y, z durchgeführt. Der Temperaturgradient und damit der Wärmestrom liegt immer in x -Richtung. Wärmeströme in y - oder z -Richtung werden vernachlässigt. Alle Oberflächen können entweder diffusionsoffen oder -dicht sein.

Die Integration der instationären Transportgleichungen wird nach der Methode der finiten Differenzen mit dem Crank-Nicholson-Verfahren /101/ durchgeführt. In jedem Zeitschritt werden somit die partiellen Differentialgleichungen für den Stofftransport von n Komponenten des Zellgases in je drei Richtungen sowie für den Wärmetransport in eine Richtung integriert und nachfolgend alle Transportkoeffizienten sowie die Kondensation der binären

Mischung berechnet. Bei fünf Stoffkomponenten sind damit 16 partielle Differentialgleichungen zu integrieren, was bei einer Simulationszeit von 20 Jahren und $100 \cdot 100 \cdot 100$ Stützstellen einen PC mit 600 MHz Taktfrequenz durchaus mehrere Stunden beschäftigt und dabei einen Speicherplatz von über 150 MByte erfordert. Die dabei anfallende Datenmenge beträgt je nach Problemstellung von 2 bis mehrere 100 MByte.

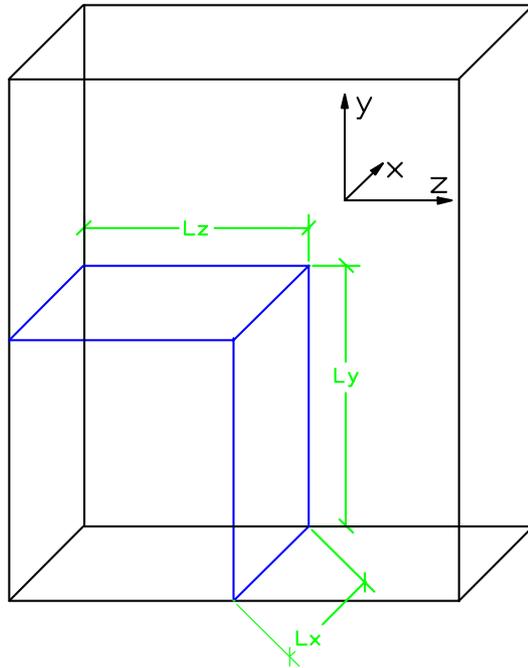


Bild 6.1: Geometrie des Simulationsobjektes

Um auch komplexere Problemstellungen rechnen zu können wurden zwei nachfolgend noch beschriebene Strategien verfolgt:

1. Suche nach Möglichkeiten die Problemstellung zu parallelisieren, so daß mehrere Rechner gleichzeitig an einem Problem arbeiten können
2. Suche nach Vereinfachungen, um somit den Rechenaufwand zu reduzieren

Die Ausgabe der Simulationsergebnisse schließlich erfolgt - sofern es sich um Zahlenwerte handelt - in ASCII-Dateien, so daß sie einfach in Tabellenkalkulationsprogramme wie MS-Excel eingelesen werden können. Desweiteren bietet es sich an, flächenbezogene, mehrdimensionale Rechenergebnisse farbcodiert in Bildern darzustellen. Auch hierzu wurden verschiedene Werkzeuge entwickelt und in die Software implementiert. Man erhält damit z.B. die Möglichkeit, die zeitliche Änderung der Wärmeleitfähigkeit oder Zellgaszusammensetzung in Form von vielen Einzelbildern darzustellen und später als Film zeitgerafft ablaufen zu lassen. Die Dreiecksgrafiken und Draufsichten in den Kapiteln 7 und 8 wurden sämtlich mit der hier beschriebenen Software erstellt.

Zur Absicherung gegen Programmierfehler wurden die Modellgleichungen für einfache Randbedingungen in MS-Excel programmiert und mit den Ergebnissen der C-Programme verglichen.

6.2.1 Parallelisierung der Problemstellung

Dieses Verfahren bietet sich bei der Berechnung von Dreiecksdiagrammen an. In diesen Diagrammen werden ca. 200.000 Bildpunkte dargestellt. Bei den meisten der nachfolgenden Diagramme repräsentiert jeder der Bildpunkte eine Simulationsrechnung entsprechend der obigen Beschreibung. Durch Interpolation von Zwischenwerten läßt sich die Problemstellung auf ca. 2000 Simulationsrechnungen reduzieren. Immer noch ein großer Rechenaufwand, so daß sich ein erhöhter Programmieraufwand für die Parallelisierung schnell rentiert. Hierzu werden die Eckdaten und Ergebnisse der einzelnen Simulationsrechnungen in eine zentrale, in einem Netzwerk abgespeicherte Jobliste eingetragen. In dem Netzwerk startet nun jeder der Rechner eine eigene ausführbare Pogrammdatei und rechnet separat einen Job aus der Jobliste. Die Parallelisierung wurde für diese Arbeit an lokalen Netzwerken mit Betriebssystem Windows 98 genutzt. Eine Übertragung des Verfahrens auf größere Einheiten wie das Internet ist denkbar.

6.2.2 Vereinfachung der Problemstellung durch Symmetriebetrachtungen

Als erste Maßnahme zur Vereinfachung des Rechenproblems bietet es sich bei symmetrischen Geometrien an, nur ein Viertel des Quaders (blauer Bereich $L_x \cdot L_y \cdot L_z$ in Bild 6.1) zu berechnen und darzustellen, da sich die Eigenschaften der restlichen drei Bereiche durch Spiegelung an Symmetrieachsen ergeben. Damit läßt sich auch der Rechenaufwand auf ein Viertel begrenzen.

6.2.3 Vereinfachungen der Berechnung des Wärmetransports

6.2.3.1 STEADY STATE Verfahren

Da der Wärmetransport wesentlich schneller verläuft als der Stofftransport, kann von quasistationären Temperaturverteilungen ausgegangen werden. Eine Vereinfachung besteht daher darin, diesen Temperaturgradienten nur ab und zu für stationäre Bedingungen zu berechnen und somit größere Zeitschrittweiten für die Stofftransportrechnung zu ermöglichen und die Integration der Wärmetransportgleichung über das Crank-Nicholson-Verfahren zu umgehen. Dies geschieht iterativ über ein Newton-Verfahren. Dabei wird ausgehend von einem Randwert die Temperatur der jeweils nächsten Stützstelle mit konstantem Wärmestrom berechnet, bis die gegenüberliegende Randtemperatur errechnet ist. Diese wird mit der eigentlichen Randbedingung verglichen. Der Wärmestrom wird nun solange variiert, bis die Differenz zwischen errechneter und eigentlicher Randbedingung einen bestimmten Grenzwert unterschreitet. Dieses auch als STEADY STATE Methode bekannte Vorgehen ist numerisch einfacher und weniger rechenaufwendig als das Crank-Nicholson-Verfahren und stabiler als explizite Verfahren wie z.B. Method of Lines.

6.2.3.2 Linearer Temperaturgradient

Eine weitere Möglichkeit, die Simulationsrechnungen zu vereinfachen, ist die Annahme eines linearen Temperaturgradienten im Schaumstoff. Die effektive Wärmeleitfähigkeit muß in diesem Fall nur zur Ausgabe der Simulationsergebnisse berechnet werden, die Wärmetransportrechnung kann komplett entfallen und die effektiven Diffusionskoeffizienten müssen nur einmal berechnet werden, da sie nur von der Temperatur abhängen. Eine Abschätzung der sich durch diese Vereinfachung ergebenden Fehler läßt sich numerisch durchführen. Der maximale Fehler beträgt bei einem Temperaturgradienten von 40°C ca. 1°C . Der daraus resultierende Fehler in der Wärmeleitfähigkeit ist unter Berücksichtigung des anders verlaufenden Stofftransports bei einer Simulationszeit von 20 Jahren nie größer als ca. 0.5%. Somit erscheint die Annahme eines linearen Temperaturgradienten eine zulässige Vereinfachung bei der Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit zu sein.

6.2.3.3 Konstante Mittentemperatur

Die einschneidendste Möglichkeit zur Vereinfachung der Temperaturrandbedingungen ist die Rechnung mit einer konstanten Mittentemperatur. Dies würde z.B. bedeuten, daß anstelle eines Temperaturgradienten von -20°C bis 20°C konstant mit 0°C gerechnet würde. Somit könnte eine Dimension der Simulationsrechnungen entfallen, und die in Kapitel 3 angeführte dimensionslose Fo-Zahl könnte auch bei Existenz eines Temperaturgradienten als Scaling-Faktor verwendet werden. Der Fehler gegenüber einer Berechnung mit linearem Temperaturgradienten liegt für eine Simulationszeit von 20 Jahren bei 10 cm Abstand vom offenen Ende für alle Mischungen unter 2 %. Betrachtet man alle simulierten Horizonte und Simulationszeiten, so ergibt sich eine maximale Abweichung von ca. 6% oder ca. 1 mW/m K . Demgegenüber steht eine Reduktion der Rechenzeit um etwa den Faktor 100.

6.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Berechnung des gekoppelten Wärme- und Stofftransports und zur Auswertung und Ausgabe der Simulationsergebnisse ein Programmpaket entwickelt. Um praktikable Rechenzeiten zu ermöglichen, wurde der Softwareaufbau parallelisiert, so daß gleichzeitig mehrere Computer an einem Problem arbeiten können.

Desweiteren kann über Symmetriebedingungen und die Annahme eines linearen Temperaturgradienten mit vertretbaren Einbußen in der Genauigkeit eine Reduktion der Rechenzeit erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, isotherm mit der Mittentemperatur zu rechnen, jedoch betragen hier die Genauigkeitsverluste bis zu 6%. Die Vertretbarkeit eines Einsatzes der isothermen Bedingung muß daher für den Einzelfall geprüft werden, erscheint aber aufgrund der erheblichen Reduktion der Rechenzeit beim aktuellen technischen Stand der Computersysteme hochinteressant.

7 Folgerungen aus der Modellbildung

7.1 Einleitung

Mit Hilfe der in den vorangegangenen Kapiteln aufgestellten Modellbildung lassen sich nun Parametervariationen durchführen. Dies geschieht mit dem Ziel, die Sensibilität der Zielgrößen gegenüber den Modellparametern abzuschätzen, Tendenzen zu erkennen oder aber auszuschließen. Wenn ein eindeutiger und in einem ausreichend großen Parameterraum gültiger Einfluß eines Modellparameters auf die Zielgrößen gefunden werden kann, ist damit die Optimierung eigentlich abgeschlossen. Somit kann die Anzahl der Freiheitsgrade der Modellbildung reduziert werden, eine Fortführung der Strategie, die schon bei der Überleitung von Strukturmodellen auf Kontinuumsmodelle angewendet wurde.

Die Untersuchungen dieses Kapitels beziehen sich maßgeblich auf die effektive Wärmeleitfähigkeit. Ergänzend werden mechanische Eigenschaften betrachtet, welche aus den diffusiven Alterungsprozessen und der Kondensation des Treibmittels resultieren. Die Anzahl Freiheitsgrade, die für eine Parametervariation in Frage kommen, ist in der Tat groß. Es stehen insgesamt vier Strukturparameter bei acht verschiedenen Zellgasen zur Auswahl. Dies zudem bei unterschiedlichen Temperaturen, Geometrien und Anfangsbedingungen. Um die Anzahl nicht noch weiter zu erhöhen, werden materialspezifische Kenngrößen wie Diffusionskoeffizienten, Löslichkeiten oder die Polymerdichte als systemgegeben betrachtet.

Der größte Teil der Parameter wird über die Definition eines Standardschaumstoffs (siehe Anhang) festgelegt. Die Simulationstemperatur ist, wenn nicht anders angegeben, 20°C. Als geometrische Randbedingung für den Stofftransport wird eine 5 cm dicke Platte der Größe 50 · 50 cm mit zwei diffusionsoffenen Schnittkanten verwendet, wie sie in Kapitel 6 dargestellt ist.

7.2 Wärmetransport

7.2.1 Einleitung

Die Modellparameter des Wärmetransports lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, die sich in Hinsicht auf die effektive Wärmeleitfähigkeit gegenseitig kaum beeinflussen. Zunächst existiert die Gruppe der Zellstrukturparameter, die in Kombination mit den Polymereigenschaften die Größe des Terms der Matrixwärmeleitfähigkeit und der Wärmeübertragung durch Strahlung bestimmen. Davon nahezu unabhängig ist die effektive Wärmeleitfähigkeit des Zellgases, die sich hauptsächlich aus der Zellgaszusammensetzung ergibt. Aufgrund des hohen Gasvolumenanteils in Wärmedämmungen haben Änderungen in Zellstruktur und Schaumstoffdichte bei den hier betrachteten Schaumstoffen nahezu keinen Einfluß auf den Volumenanteil des Zellgases und damit auch nicht auf den Term der effektiven Zellgaswärmeleitfähigkeit (siehe auch Kapitel 3).

7.2.2 Wärmetransport durch Matrix und über Strahlung

7.2.2.1 Einleitung

In den nachfolgenden Untersuchungen werden verschiedene Parameter als systemgegeben betrachtet und nicht variiert:

- Polymerdichte ρ_p
- Wärmeleitfähigkeit des Polymers λ_p
- Extinktionskoeffizient der Fenster K_m

Zudem ist die Anzahl unabhängiger Modellparameter wesentlich kleiner als deren Gesamtmenge. Aus diesem Grund beschränken sich die Untersuchungen auf folgende Parameter:

- Schaumstoffdichte ρ_f
- Volumenanteil der Fenster im Polymer ϕ_w
- Verhältnis Volumenanteil Stäbchen/Verdickungen ϕ_s/ϕ_v
- Zelldurchmesser (kubisches Modell) ℓ

Alle anderen Parameter lassen sich aus diesen sieben eindeutig berechnen.

Die Schaumstoffdichte ρ_f kann durch den chemisch oder physikalisch gebundenen Treibmittelgehalt oder aber durch entsprechende Herstellungsverfahren /9/ in einem großen Wertebereich verändert werden. Auch die Polymermassenverteilung auf einzelne Strukturelemente läßt sich durch Wahl der Rohstoffe, insbesondere des Polyols und darin enthaltener Additive (Polysiloxane) beeinflussen /15/. Desweiteren hat die Art des Treibmittels und die Schaumstoffdichte einen Einfluß auf die Polymermassenverteilung /24/. Der Zelldurchmesser kann ebenso über die Polyolseite und gesonderte Herstellungsverfahren beeinflußt werden, in der Regel haben jedoch Schaumstoffe mit kleinerer Schaumstoffdichte durch den Schaumstoffentstehungsprozeß (Nukleierung, Zusammenlagerung von Blasen) bedingt größere Zelldurchmesser. Inwiefern sich die betrachteten Schaumstoffeigenschaften unabhängig voneinander einstellen lassen, kann im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der sehr komplexen Problemstellung nicht geklärt werden.

Interessanterweise existiert keiner der variierten Parameter, der einen gleichsinnigen Einfluß auf Matrix- und Strahlungsterm ausübt, d.h. bei dessen Änderung sich beide Terme gleichzeitig erhöhen oder erniedrigen würden. Entweder einer der Terme bleibt von der Parametervariation unberührt, oder aber die beiden Terme ändern sich gegenläufig. In diesem Fall besteht die Möglichkeit eines lokalen Extrempunktes der Wärmeleitfähigkeit.

7.2.2.2 Variation des Volumenanteils der Fenster im Polymer (ϕ_w)

Wie schon in Kapitel 3 erläutert, steigt die Matrixwärmeleitfähigkeit mit wachsendem Volumenanteil der Fenster im Polymer an. Gleichzeitig sinkt der Effektivwert für die Strahlung (Bild 7.1). Der kleiner werdende Anteil an Stäbchen und Verdickungen wird von dem erhöhten Filtereffekt der Fenster zunächst mehr als ausgeglichen. Erst bei einem sehr großen Volumenanteil der Fenster steigt der Strahlungsterm wieder an.

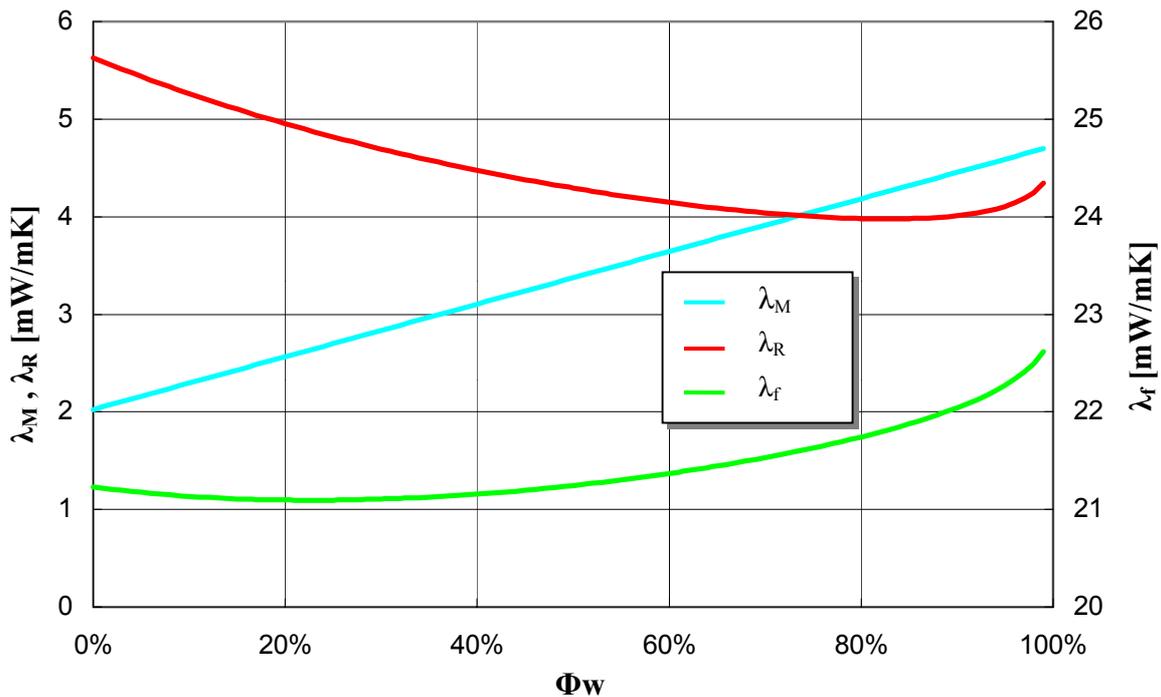


Bild 7.1: Variation des Volumenanteils der Fenster im Polymer ($T=20^\circ\text{C}$)

Insgesamt ergibt sich ein Minimum der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei einem ϕ_w von ca. 23%. Die Lage des Minimums verschiebt sich bei kleineren Temperaturen T , größeren Schaumstoffdichten ρ_f und kleineren Zelldurchmessern ℓ in Richtung niedriger Werte von ϕ_w , wobei der Einfluß von ℓ oder T so groß sein kann, daß kein lokales Minimum mehr existiert und somit der Randwert für $\phi_w=0$ ($\ell \leq 0.46$ mm bzw. $T \leq -15^\circ\text{C}$) oder $\phi_w=1$ ($\ell \geq 9.0$ mm !) minimal wird.

Daher kann keine allgemeingültige Aussage für eine optimale Polymervolumenverteilung hinsichtlich der effektiven Wärmeleitfähigkeit getroffen werden. Die Optimierung ist vielmehr von anderen Parametern, wie dem Zelldurchmesser abhängig und muß infolgedessen experimentell unterstützt werden.

7.2.2.3 Volumenanteil der Verdickungen im Polymer

Bei konstantem Polymervolumenanteil der Fenster ($\phi_w=\text{const}$) hat das Verhältnis ϕ_s/ϕ_v nur einen geringen Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes. Grundsätzlich steigt der Matrixterm mit steigendem Anteil von ϕ_s aufgrund der damit verbundenen Erhöhung der Stäbchenquerschnittsfläche, jedoch bleiben die Änderungen im technisch interessanten Bereich klein. So erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit bei einer Änderung des Verhältnisses ϕ_s/ϕ_v von 3 auf 12 um nur 0.3 mW/m K.

Der Anstieg wird mit größer werdendem Anteil der Fenster (ϕ_w) kleiner. Der grundsätzliche Verlauf und die Spannweite der erzielbaren Wärmeleitfähigkeitsänderungen ändern sich nur geringfügig bei anderen Zelldurchmessern oder Schaumstoffdichten.

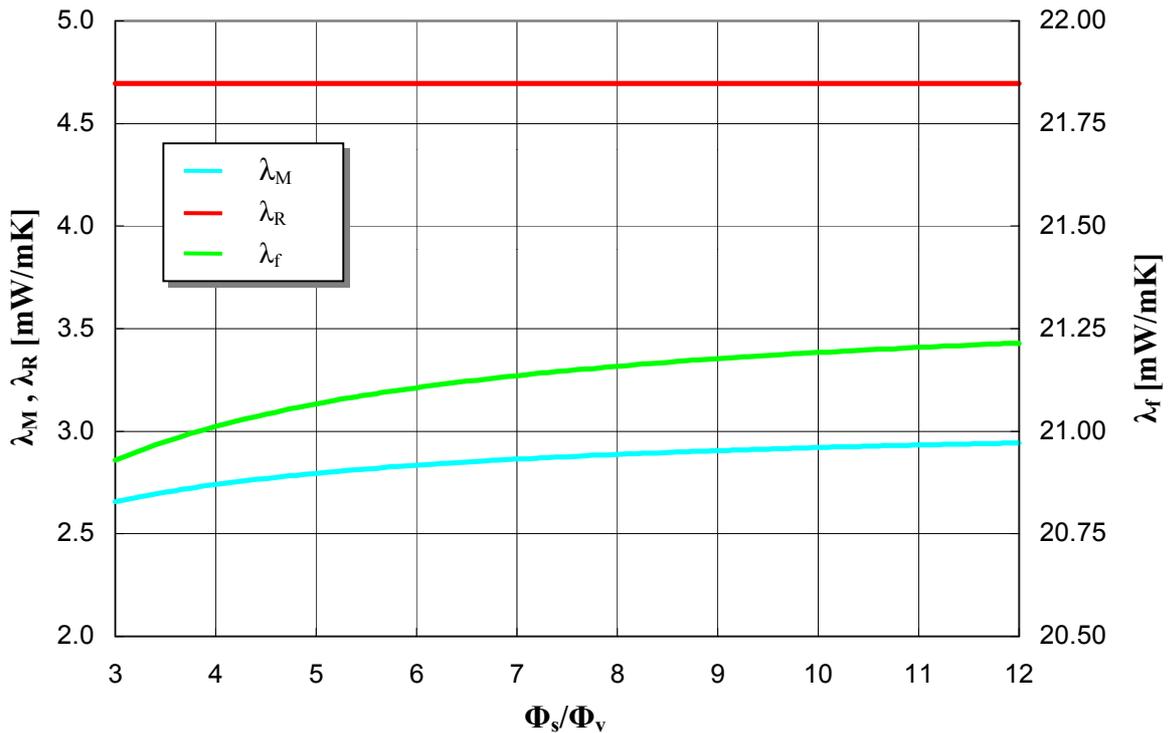


Bild 7.2: Variation des Verhältnisses ϕ_s/ϕ_v bei konstantem ϕ_w ($T=20^\circ\text{C}$)

7.2.2.4 Schaumstoffdichte ρ_f

Auch bei der Variation der Schaumstoffdichte ergibt sich aus dem gegensinnigen Verlauf des Matrix- und des Strahlungsterms ein lokales Minimum der effektiven Wärmeleitfähigkeit (Bild 7.3).

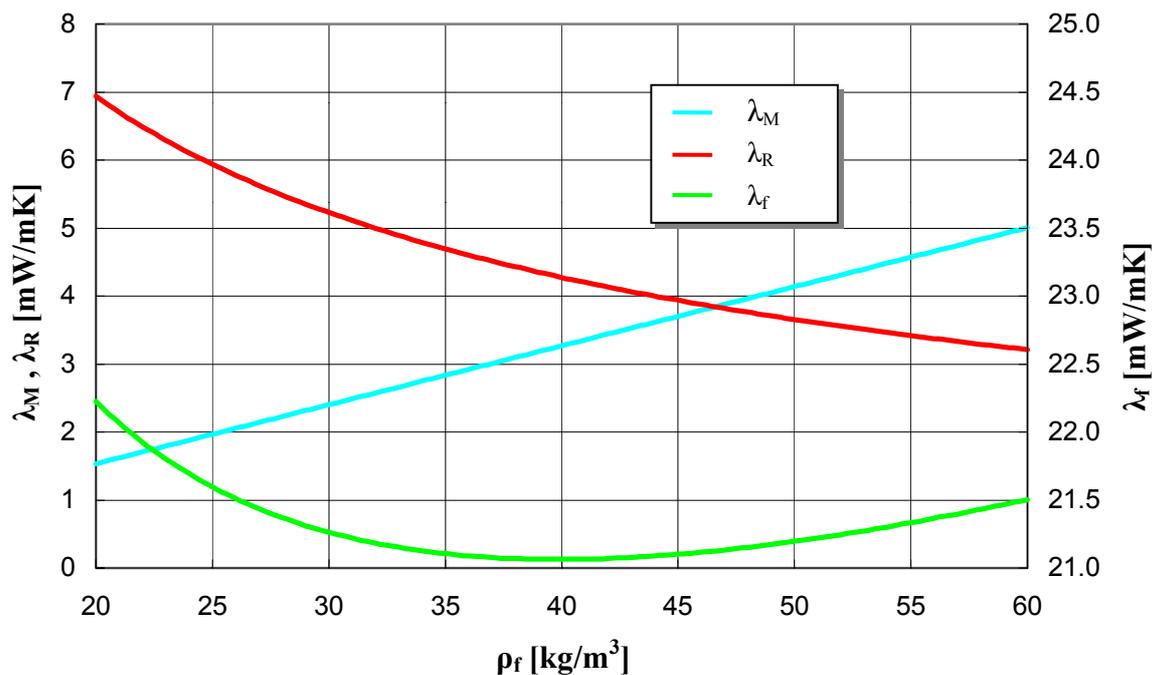


Bild 7.3: Variation der Schaumstoffdichte ($T=20^\circ\text{C}$, konstanter Zelldurchmesser)

Aufgrund des wachsenden Polymergehalts ε_p im Schaumstoff steigt bei größer werdender Schaumstoffdichte ρ_f die Absorption der Wärmestrahlung, wodurch der Strahlungsterm λ_R kleiner wird. Aus demselben Grund steigt jedoch die Matrixwärmeleitfähigkeit λ_M an. Bei hohen Schaumstoffdichten überwiegt der Einfluß der Matrixwärmeleitfähigkeit, so daß es zur Ausbildung eines lokalen Minimums für λ_f kommt. Der Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit links vom Minimum ist stärker und beträgt bei einer Senkung der Schaumstoffdichte von 35 kg/m^3 auf 20 kg/m^3 mehr als 1 mW/m K . Die Lage des Minimums verschiebt sich bei kleinerem Polymeranteil der Fenster ϕ_w , größeren Temperaturen T und größeren Zelldurchmesser ℓ in Richtung größerer Schaumstoffdichten.

Das lokale Minimum für λ_f wurde auch experimentell in diesem Bereich nachgewiesen und in der Literatur diskutiert [8/ /102/]. Glicksman e.a. geben für einen mit R11 getriebenen Schaumstoff mit einem mittleren Zelldurchmesser von 0.5 mm ein Minimum von ca. 32 kg/m^3 an [24/], was bei gleichen Randbedingungen gut mit den Ergebnissen der Simulationsprogramme übereinstimmt.

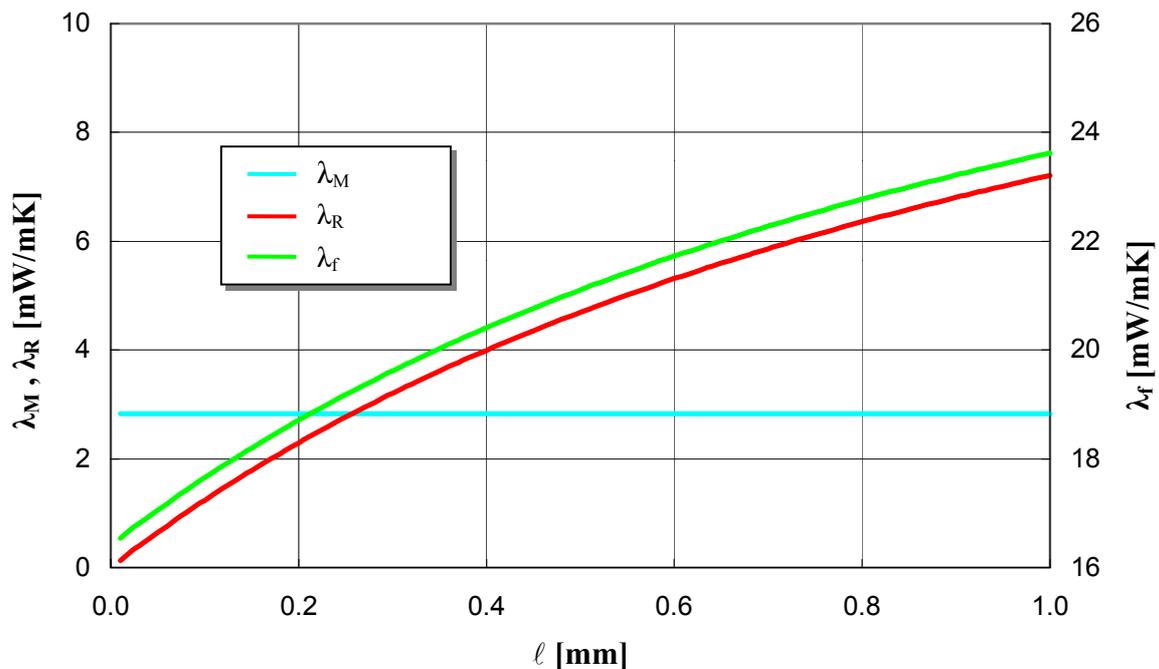


Bild 7.4: Variation des Zelldurchmessers ($T=20^\circ\text{C}$)

7.2.2.5 Zelldurchmesser ℓ

Den weitaus größten Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_f hat der Zelldurchmesser ℓ (Bild 7.4). Eine alleinige Änderung von ℓ (wenngleich dies technisch nicht einfach umgesetzt werden kann, da mit Zelldurchmesseränderungen real auch Umverteilungen des Polymeranteils der verschiedenen Strukturkomponenten verbunden sind) hat keinen Einfluß auf die Matrixwärmeleitfähigkeit. Der Strahlungsterm sinkt mit kleiner werdendem Zelldurchmesser beträchtlich, beispielsweise bei einer Zelldurchmesseränderung von 1.0 mm auf

0.1 mm um ca. 6 mW/m K bei 20°C und um ca. 12 mW/m K bei 100°C. Diese Spanne wird mit zunehmender Schaumstoffdichte, abnehmender Temperatur und steigendem Polymervolumenanteil der Fenster ϕ_w kleiner. Der Verlauf wird mit wachsendem ϕ_w im Bereich kleinerer Durchmesser zunehmend steiler.

Der große Einfluß des Zelldurchmessers auf die effektive Wärmeleitfähigkeit wurde mehrfach experimentell nachgewiesen und ausführlich untersucht /46/, /48/, /103/, /104/, /105/ .

7.2.2.6 Zusammenfassung

Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffe kann durch Verkleinerung des Zelldurchmessers und durch Optimierung der Dichte reduziert werden. Änderungen an der Polymermassenverteilung haben keinen bedeutenden Einfluß oder ihre Auswirkungen sind nicht allgemeingültig prognostizierbar.

Eine Verkleinerung des Zelldurchmessers ist mit dem heute vorhandenen technischen Stand, beispielsweise durch geeignete Wahl von Additiven, Nukleierung mit Gasbeladung oder Überwälzung des Reaktionsgemisches, möglich. Begrenzend wirken hier in erster Linie mechanische Anforderungen an die Produkte, wie die Druckfestigkeit. Bei einer Verkleinerung des Zelldurchmessers durch bessere Nukleierung oder Additive erhöht sich der Polymeranteil in den Fenstern. Beim Überwälzen (Doppelbandware) werden die Zellen quer zur späteren Wärmestromrichtung gedehnt. Dadurch sinkt der effektive Zelldurchmesser in Wärmestromrichtung (senkrecht zur Plattenebene) und damit der Strahlungsterm. Beide Maßnahmen senken jedoch gleichzeitig die Druckfestigkeit des Schaumstoffs, so daß die Optimierung in Richtung kleinerer Zelldurchmesser begrenzt wird. Durch verbesserte Additive und Optimierung der Rohstoffe können jedoch weiterhin Verbesserungen erzielt werden. Beispielsweise führten Glicksman e.a. /106/ Versuche zur Verminderung des Strahlungsterms über Hinzugabe feiner, strahlungsdichter Partikel in die Polyolkomponente durch. Dadurch wird der effektive Extinktionskoeffizient der Fenster erhöht. Infolgedessen konnte die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffe nochmals um ca. 1mW/m K gesenkt werden.

Bei der Optimierung der Schaumstoffdichte muß die Anwendungstemperatur berücksichtigt werden. Höhere Temperaturen bedingen auch höhere optimale Schaumstoffdichten. Der anwendungsbezogenen Optimierung der Schaumstoffdichte stehen hauptsächlich betriebswirtschaftliche Beweggründe entgegen. Eine Verminderung der Dichte bedeutet gleichzeitig eine Verminderung der Rohstoffkosten. Wärmedämmungen aus Schaumstoffen liegen daher immer rechtsseitig des Minimums (bei kleineren Dichten), es sei denn es bestehen zusätzliche Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften. Gibt es in der Anwendung keine geometrischen Einschränkungen, wird eine Optimierung nach der Schaumstoffdichte fragwürdig, da bei konstantem Materialeinsatz auch eine Erhöhung der Isolierdicke durchgeführt werden kann. Dieser Vergleich wird in den nachfolgenden Kapiteln unter Berücksichtigung der stofftransportgebundenen Alterung nochmals aufgegriffen.

7.2.3 Zellgas

7.2.3.1 Einleitung

Die Wärmeleitfähigkeit von CO_2 ist um ca. 35% niedriger als die von Luft, die von cyclopentan sogar um ca. 62% (siehe auch Anhang). Wenn das ursprüngliche Treibmittel durch Diffusion den Schaumstoff verläßt und gleichzeitig Luft eindringt, ändert sich die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffe dadurch maßgeblich. Eine Parametervariation des Zellgases sollte infolgedessen nicht nur verschiedene Treibmittelrezepturen zum Gegenstand haben, sondern auch verschiedene Grade der Alterung durch Stofftransport berücksichtigen. Will man zunächst von Randbedingungen des Stofftransports unabhängig bleiben, erscheint die Untersuchung folgender vier Alterungsstufen als zweckmäßig:

1. Alterungsstufe 0: direkt nach der Herstellung: organisches Treibmittel und CO_2 im Zellgas vollständig vorhanden
2. Alterungsstufe 1: CO_2 ist vollständig ausdiffundiert, organisches Treibmittel unverändert
3. Alterungsstufe 2: Luft ist vollständig eindiffundiert, organisches Treibmittel unverändert
4. Alterungsstufe 3: Organisches Treibmittel ist vollständig ausdiffundiert, Zellgaszusammensetzung ist gleich der Umgebungsluft.

Diese Alterungsstufen liegen genaugenommen nie exakt vor. Durch die mehrere Zehnerpotenzen auseinanderliegenden effektiven Diffusionskoeffizienten von CO_2 , den Luftkomponenten und den Pentanen (siehe Kapitel 5 und Anhang) und den daraus resultierenden Geschwindigkeitsunterschied bei der Diffusion wird jedoch ein annähernd stufenförmiger Verlauf der Alterungskurve erreicht /107/, dessen einzelne Plateaus obigem Stufenmodell sehr nahe kommen. Der Zeitpunkt, wann sich die jeweilige Alterungsstufe einstellt, ergibt sich aus den Randbedingungen für den Stofftransport, wie Geometrie und Anwendungstemperatur der Anwendung.

Mit diesem Ansatz läßt sich aus der Modellbildung zum Wärmetransport einfach abschätzen, wo grundsätzlich allgemeingültige Trends vorhanden sind und bei welchen Modellparametern komplexere Simulationsrechnungen erforderlich werden.

7.2.3.2 Alterungsstufen

In Bild 7.5 sind die effektiven Wärmeleitfähigkeiten des Standardschaumstoffs (Stufe 0) über der Temperatur aufgetragen. Es wird deutlich, daß der Beitrag des Zellgases zum Wärmetransport weit über 50% liegt. Sowohl Matrix- als auch Strahlungsterm sind in allen Alterungsstufen gleich. Die Temperaturverläufe der Zellgaswärmeleitfähigkeit sind in Bild 7.6 dargestellt. Erwartungsgemäß hat Stufe 1 die niedrigste Wärmeleitfähigkeit, da CO_2 eine größere Wärmeleitfähigkeit besitzt als die organischen Treibmittel.

Bei den Stufen 1 bis 3 ist der Eintritt der Kondensation am Abknicken der Kurve unterhalb von ca. 13°C gut sichtbar. Dies führt in Stufe 2 zu einem leichten Anstieg des Zellgasterms

bei sinkenden Temperaturen. Dieser Effekt wird jedoch durch den kleiner werdenden Strahlungsterm nahezu vollständig kompensiert, weshalb die effektive Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffs (Bild 7.7) nur geringfügig ansteigt. Alterungsstufe 3, d.h. organisches Treibmittel vollständig ausdiffundiert und nur Luft als Zellgas ist für alle Treibmittelvariationen gleich und stellt im Sinne einer guten Dämmwirkung grundsätzlich den ungünstigsten Fall dar.

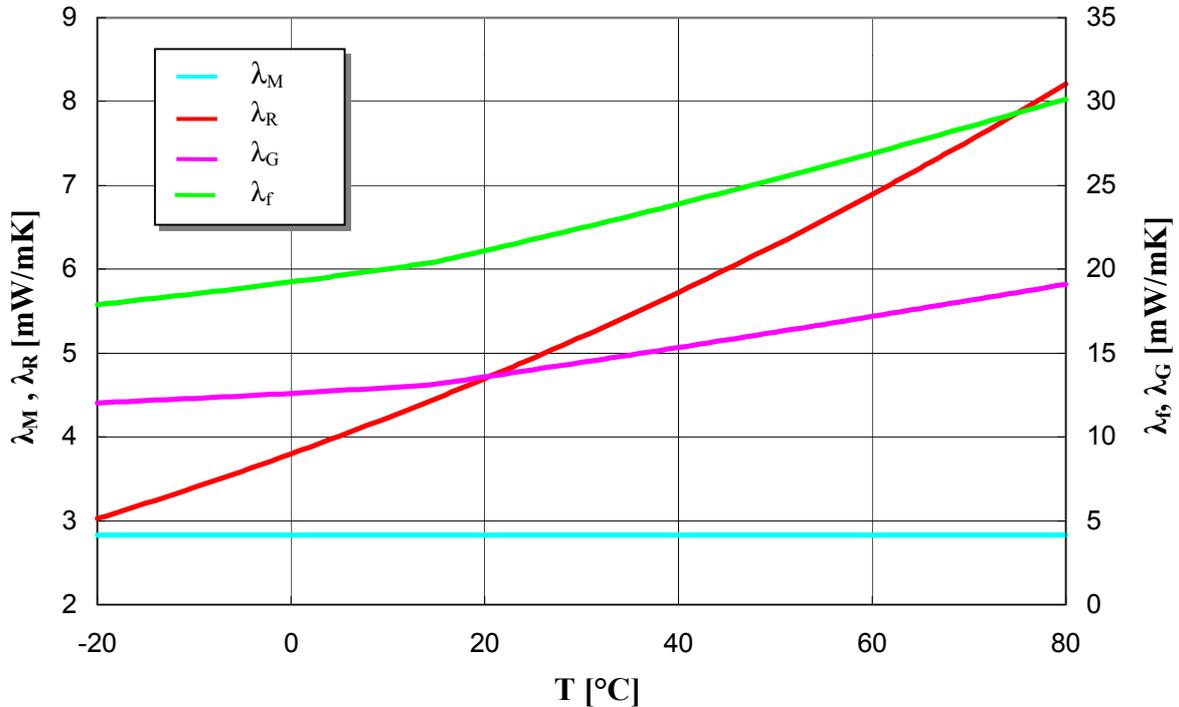


Bild 7.5: Effektive Wärmeleitfähigkeiten des Standardschaumstoffs in Stufe 0

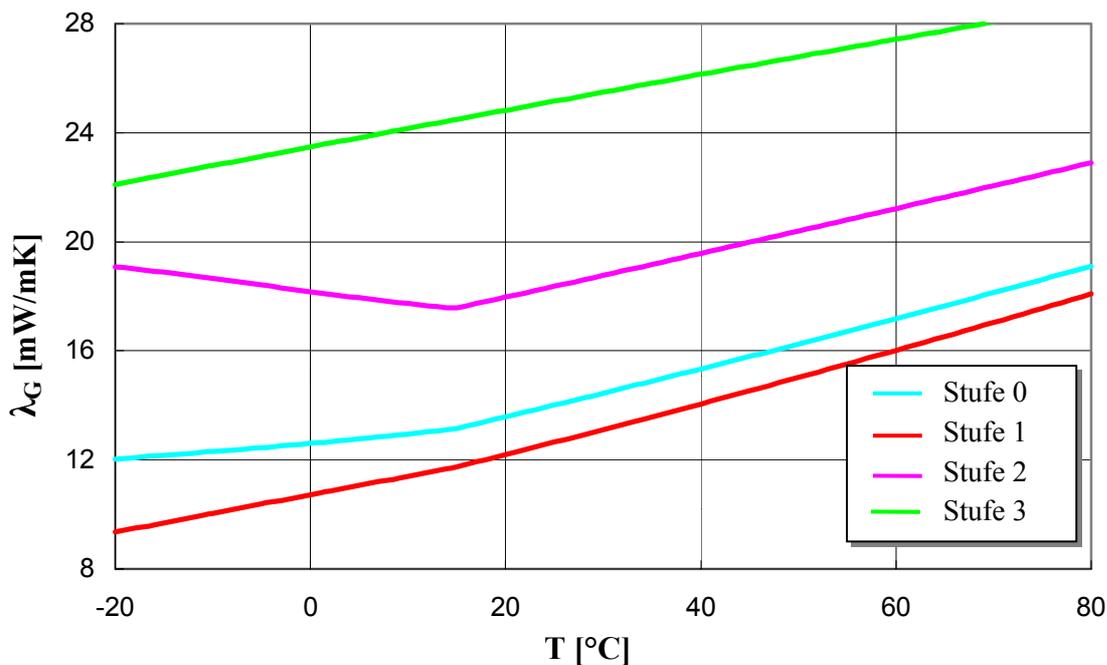


Bild 7.6: Effektive Zellgaswärmeleitfähigkeiten des Standardschaumstoffs in verschiedenen Alterungsstufen

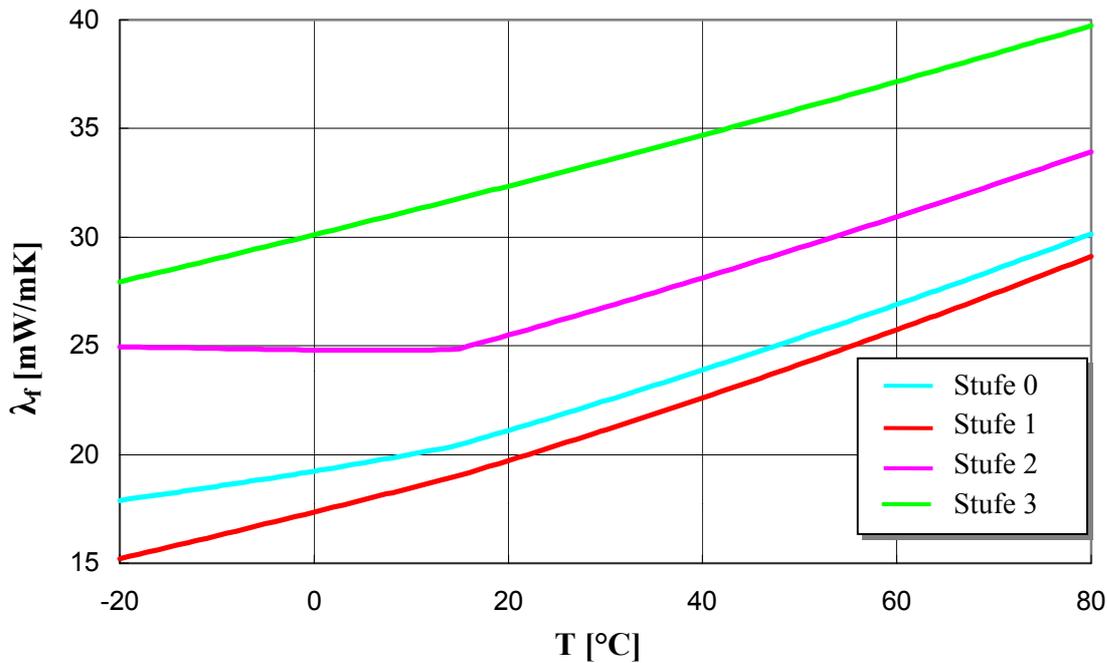


Bild 7.7: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_f des Standardschaumstoffs in verschiedenen Alterungsstufen

7.2.3.3 Organisches Treibmittel

Aus Übersichtsgründen werden im weiteren nur die praxisnahen Stufen 0 und 2 betrachtet. Stufe 0 steht dabei für den ideal diffusionsdicht verpackten Schaumstoff, Stufe 2 für die mittlere Alterungsstufe bei ausreichendem Kontakt zur Umgebungsluft. Bild 7.8 und Bild 7.9 zeigen die Temperaturverläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit verschiedener organischer Treibmittel. Man erkennt, daß im Temperaturbereich unterhalb 24°C (CO_2 +cyclo-Pentan) die Kondensation wirksam wird.

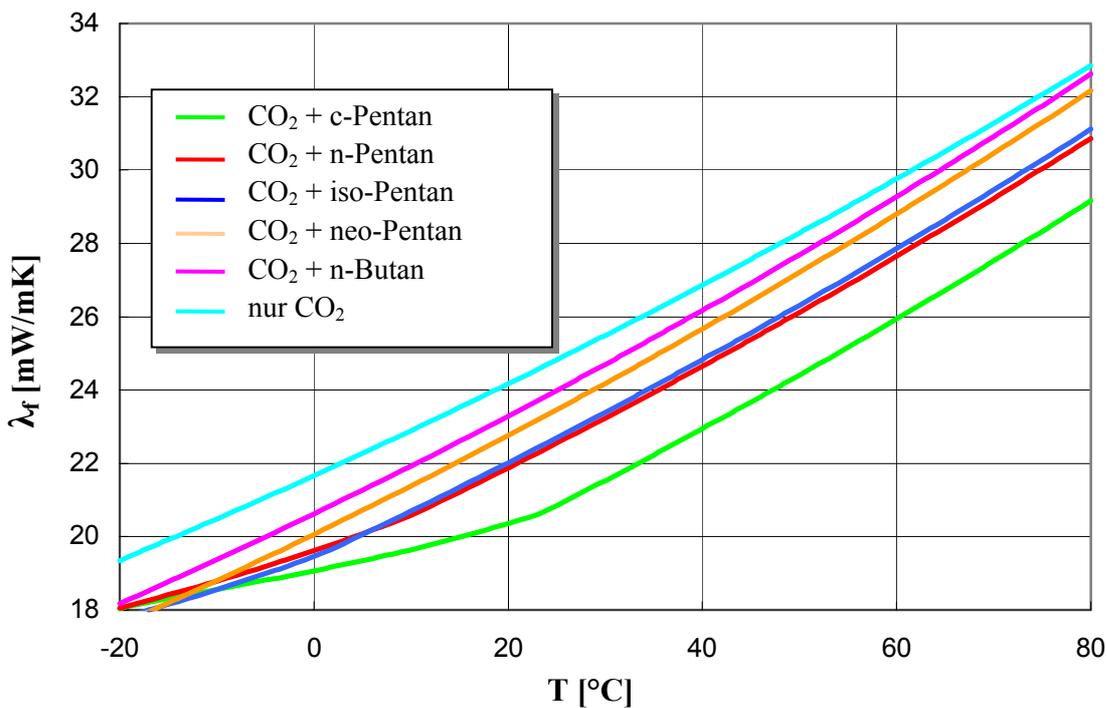


Bild 7.8: λ_f für verschiedene Treibmittelsysteme, Alterungsstufe 0

Dies führt bei Alterungsstufe 2 dazu, daß Treibmittel mit einem höheren Sättigungsdampfdruck vorteilhafter sind, auch wenn sie gleichzeitig eine höhere Reingaswärmeleitfähigkeit aufweisen.

Oberhalb von 15 °C ist cyclo-Pentan aus technischer Sicht die beste Lösung. Hier könnte allein der relativ hohe Preis des Treibmittels Alternativen interessant erscheinen lassen.

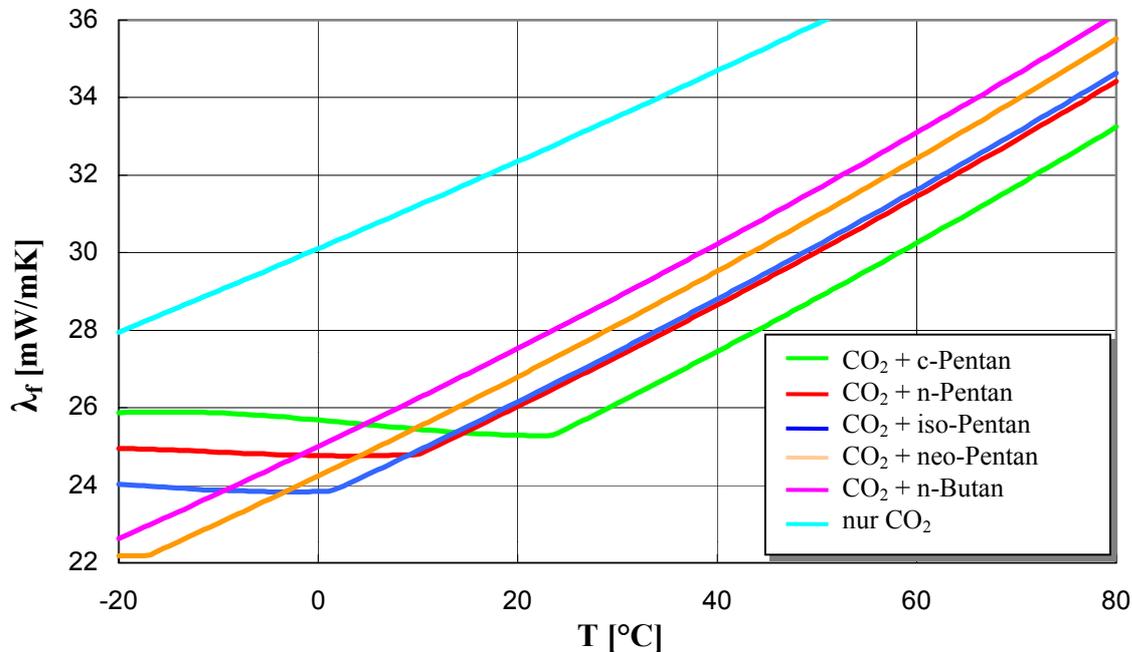


Bild 7.9: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_f für verschiedene Treibmittelsysteme, Alterungsstufe 2

7.2.3.4 Gesamtdruck und Anteil CO₂

Als weitere Modellparameter des Zellgasterms werden der Anfangsdruck bei der Herstellung und das Verhältnis von organischem Treibmittel zu CO₂ variiert (Bild 7.10).

Der Anfangsdruck im Schaumstoff kann nur in geschlossenen Formen, wie es z.B. bei der Herstellung von Sandwich-Panels der Fall ist, maßgeblich über 1 bar (absolut) hinaus erhöht werden. Niedrige Schaumstoffdichten sind dann insbesondere bei großflächigen Bauteilen aufgrund der hohen Druckkräfte nicht mehr praktikabel, so daß die hier simulierte Schaumstoffdichte von 35 kg/m³ eher von theoretischem Wert ist. Der grundsätzliche Einfluß der Anfangsdruckerhöhung auf die Wärmeleitfähigkeit bleibt jedoch auch bei größeren Schaumstoffdichten derselbe.

Der Taupunkt verschiebt sich von etwa 13°C beim Standardschaumstoff (Anfangsdruck 1 bar bei 100°C) auf ca. 36°C bei einem Anfangsdruck von 2 bar. Oberhalb des Taupunktes hat der Anfangsdruck in Stufe 0 keinen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit, da sich die molaren Anteile der Zellgaskomponenten nicht ändern und die Gaswärmeleitfähigkeiten druckunabhängig sind (siehe Kap. 3). In Stufe 2 wirkt sich der nunmehr höhere Pentananteil positiv aus. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird um nahezu 2 mW/m K gesenkt.

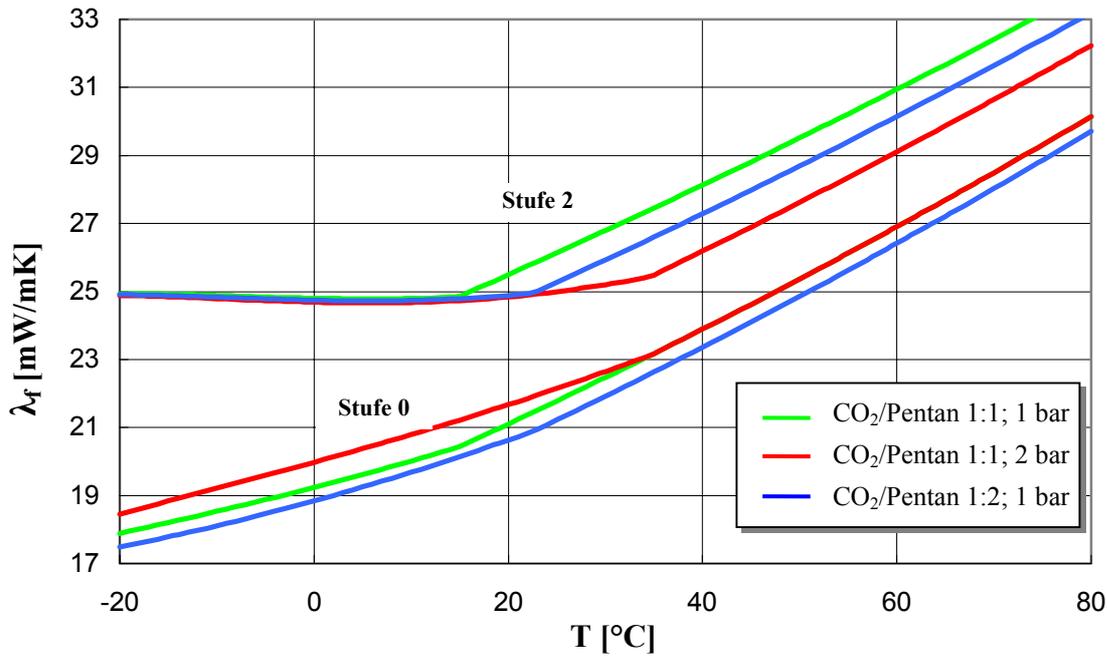


Bild 7.10: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_f bei einer Variation des Anfangsdrucks und des Anteils CO₂

Unterhalb des Taupunktes wird die effektive Wärmeleitfähigkeit in Stufe 0 aufgrund des nunmehr doppelten CO₂-Partialdrucks geringfügig erhöht. In Stufe 2 nähern sich die verschiedenen Kurven asymptotisch an, da die noch in der Gasphase vorhandene Pentanmenge zunehmend sinkt und somit der Unterschied in Sättigungsdampfdruck und Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Pentankomponenten vernachlässigbar klein wird.

Derselbe Effekt tritt sinngemäß bei einer Veränderung des CO₂-Anteils im Treibmittel auf. Eine Erhöhung des Pentananteils verschiebt den Taupunkt in Richtung höherer Temperaturen. Der kleinere CO₂-Partialdruck in Stufe 0 bewirkt eine geringfügig niedrigere effektive Wärmeleitfähigkeit, da die Reingaswärmeleitfähigkeit von CO₂ größer ist.

7.2.3.5 Zusammenfassung

Im Gegensatz zu Strukturparametern wie z.B. der Zelldurchmesser lassen sich für die Wahl der Zellgaskomponenten mit dem Ziel einer möglichst niedrigen effektiven Wärmeleitfähigkeit nur wenige allgemeingültige Empfehlungen treffen. Vielmehr hängt die Wahl der Art und Menge des Treibmittels hauptsächlich von der für die Anwendung maßgeblichen Temperatur und Alterungsstufe ab.

Bei hohen Anwendungstemperaturen und bei diffusionsoffenen Geometrien kann die Dämmwirkung durch Überfüllen verbessert werden. Die Absenkung des CO₂-Anteils im Zellgas bringt nur geringfügige Verbesserungen.

Grundsätzlich läßt sich bei den untersuchten halogenfreien Varianten der Trend erkennen, daß bei höheren Temperaturen cyclo-Pentan aus technischer Sicht das optimale Treibmittel darstellt. Bei niedrigen Temperaturen ist cyclo-Pentan in Reinform schon aufgrund der

niedrigen Zellinnendrucke nur mit entsprechend großen Schaumstoffdichten realisierbar. In jedem Fall wird eine weitere Zellgaskomponente benötigt, welche den durch die Kondensation entstehenden Unterdruck mildert. Dies kann durch CO_2 geschehen, jedoch sollten dann zumindest teilweise dichte Deckschichten gewährleistet sein. Alternativ bieten sich organische Treibmittel mit höheren Sättigungsdampfdrücken, wie z. B. Methylbutan an.

Mischungen aus cyclo-Pentan und einem leichter siedenden organischen Treibmittel sind daher bei niedrigen Temperaturen aus technischer Sicht - d.h. im Sinne niedriger Wärmeleitfähigkeit und guter Alterungsbeständigkeit - interessant. Die genaue Zusammensetzung des Treibmittels wird dabei maßgeblich von der Anwendungstemperatur, den geometrischen Randbedingungen (diffusionsdichte Deckschichten, Diffusionswege) und der Festigkeit der Schaumstoffmatrix bestimmt.

7.3 Stofftransport

7.3.1 Einleitung

Hinsichtlich des Stofftransports existieren zwei relevante Transportkoeffizienten, der effektive Diffusionskoeffizient und die effektive Löslichkeit des Schaumstoffs. Die effektive Löslichkeit ergibt sich aus den Löslichkeiten für den mit Gas gefüllten Hohlraum S_g und dem Wert für das Polymer S_p sowie aus dem Hohlraumanteil im Schaumstoff ε_g .

$$S_f = \varepsilon_g S_g + (1 - \varepsilon_g) S_p \quad (7.1)$$

S_p ist stoffabhängig und ε_g ändert sich bei den hier betrachteten Dichtebereichen nur um wenige Prozentpunkte. S_g schließlich ergibt sich direkt aus der Temperatur. Bei einer Parametervariation der Strukturparameter sind daher hinsichtlich S_f keine neuen Erkenntnisse zu erwarten.

Der effektive Diffusionskoeffizient ist eine Funktion der Transportkoeffizienten des Polymers D_p und S_p , der effektiven Löslichkeit S_f und der Strukturparameter τ und k .

$$D_f = \frac{D_p S_p}{S_f} \frac{(1 - 2\tau)}{k \tau} \quad (7.2)$$

Hier bietet sich analog zu den Untersuchungen in Kap. 7.1 eine Variation der folgenden Parameter an:

- Schaumstoffdichte ρ_f
- Volumenanteil der Fenster im Polymer ϕ_w

Die bei der Betrachtung der Matrixwärmeleitfähigkeit variierten Parameter

- Verhältnis Volumenanteil Stäbchen/Verdickungen ϕ_s/ϕ_v
- Zelldurchmesser (kubisches Modell) ℓ

haben auf die Stofftransportkoeffizienten keinen Einfluß, da sie weder explizit noch indirekt in deren Bestimmungsgleichungen eingehen.

Der Einfluß des Zellgases auf die Transportkoeffizienten beschränkt sich darauf, daß S_p und D_p und somit auch S_f und D_f stoffabhängig sind. Die Konzentration der Zellgaskomponenten wirkt sich gemäß der Modellbildung nicht auf die Stofftransportkoeffizienten aus.

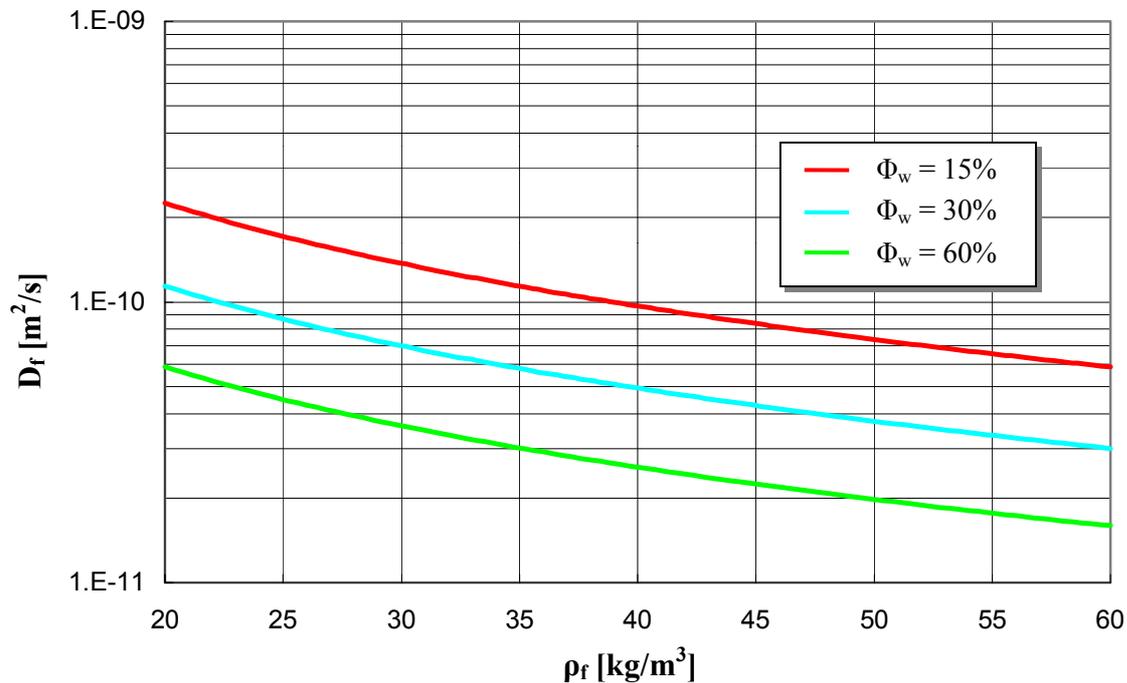


Bild 7.11: Verlauf des effektiven Diffusionskoeffizienten D_f als Funktion der Schaumstoffdichte ρ_f bei unterschiedlichen Fenstervolumenanteilen ϕ_w .

7.3.2 Variation des Polymeranteils ϕ_w und der Schaumstoffdichte ρ_f

Eine Verdopplung des Volumenanteils der Fenster hat bei konstanter Schaumstoffdichte im kubischen Modell ungefähr eine Verdoppelung der Fensterdicke zur Folge. Dies entspricht im elektrischen Analogiemodell einer Hintereinanderschaltung zweier gleicher Widerstände sprich einer Verdoppelung des Widerstandes. Entsprechend halbiert sich hier der effektive Diffusionskoeffizient. Das Verhalten bei unterschiedlichen Schaumstoffdichten ist vergleichbar. Eine Verdoppelung der Schaumstoffdichte von 30 kg/m³ auf 60 kg/m³ erniedrigt im kubischen Modell den effektiven Diffusionskoeffizienten um etwa den Faktor 2.3. Die Ergebnisse der Parametervariation sind in Bild 7.11 dargestellt. Die Genauigkeit dieser Vorhersagen ist aufgrund der in Kapitel 3 geschilderten Problematik bei der Herleitung von Stofftransportkoeffizienten aus Strukturparametern und der mit Strukturänderungen verbundenen Änderung der Polymereigenschaften begrenzt.

7.3.3 Zusammenfassung

Die Einflußnahmemöglichkeiten auf die Transportkoeffizienten sind beim Stofftransport wesentlich geringer als beim Wärmetransport, jedoch dafür eindeutig in ihrer Wirkung. Die Erhöhung der Fensterdicke - sei es durch eine Erhöhung der Schaumstoffdichte oder durch besondere Additive oder Herstellungsverfahren - hat eine Verkleinerung des effektiven

Diffusionskoeffizienten zur Folge. Damit wird der Schaumstoff, sofern diffusionsoffene Schnittkanten existieren, beständiger gegen diffusive Alterungsprozesse, und die effektive Wärmeleitfähigkeit bleibt länger auf niedrigem Niveau. Sieht man von einer Verbesserung der Geschlossenenzelligkeit ab, so bestehen weitere Möglichkeiten zur Senkung des Stofftransports im Schaumstoff nur noch in der Optimierung der physikalischen Eigenschaften des Polymers (D_p , S_p).

Inwieweit sich die Senkung des effektiven Stofftransportkoeffizienten in eine Verbesserung der Langzeitwärmedämmwirkung umsetzen lässt, hängt von der Geometrie der Anwendung und den Temperaturen in der Nutzungsphase ab. Dies wird im folgenden Kapitel untersucht.

7.4 Korrelation von Wärme- und Stofftransport

7.4.1 Einleitung

Die Korrelation der beiden Transportmechanismen erlaubt eine genaue Vorhersage der Schaumstoffeigenschaften Wärmeleitfähigkeit und Zellinnendruck unter Berücksichtigung der Anwendungstemperatur und des Eindringens von Luftkomponenten. Im Gegensatz zu Kapitel 7.2 werden örtlich variable Stoffeigenschaften berechnet und über eine definierte Fläche und Zeit gemittelt. Die Untersuchungen werden an einer ebenen Platte mit zwei diffusionsoffenen Schnittkanten (in Bild 7.12 links und unten) durchgeführt. Die simulierte Wärmeleitfähigkeitsverteilung in der Platte nach 20 Jahren verdeutlicht Bild 7.12.

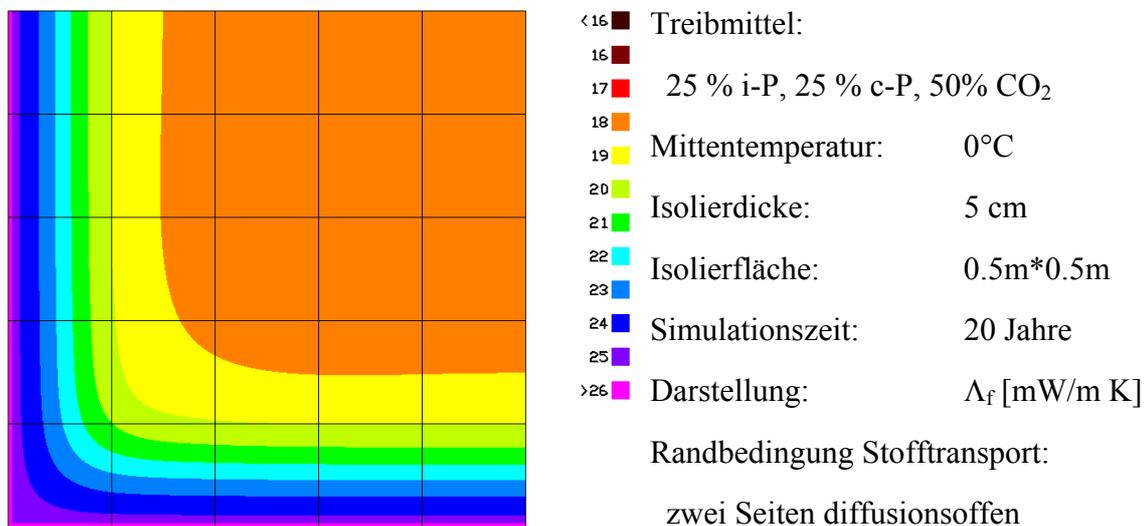


Bild 7.12: Verteilung der integralen Wärmeleitfähigkeit Λ_f des Standardschaumstoffs in einer ebenen Schaumstoffplatte nach einer Alterung von 20 Jahren

7.4.2 Zeitlicher Verlauf der integralen Wärmeleitfähigkeit

In Bild 7.13 ist die aktuelle flächengemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit Λ_f^{Aq} des Standardschaumstoffs für verschiedene quadratische Flächen als Funktion der Zeit angezeigt. Die Flächenintegration beginnt immer an der linken unteren Ecke, wo sich die beiden diffusionsoffenen Schnittkanten berühren (Bild 7.12).

Die Kantenlänge des Quadrats wird im folgenden als Horizont bezeichnet. Kleinere Integrationsflächen (oder Horizonte) haben wegen der dort weiter fortgeschrittenen Alterung auch größere Λ_f^{Aq} . Da - abgesehen von der anfänglichen kurzen Phase des Ausdiffundierens von CO_2 - Λ_f^{Aq} selbst mit der Zeit ansteigt, ist der seit der Herstellung berechnete zeitliche Mittelwert $\bar{\Lambda}_f^{\text{Aq}}$ zudem immer kleiner als der aktuelle Wert von Λ_f^{Aq} .

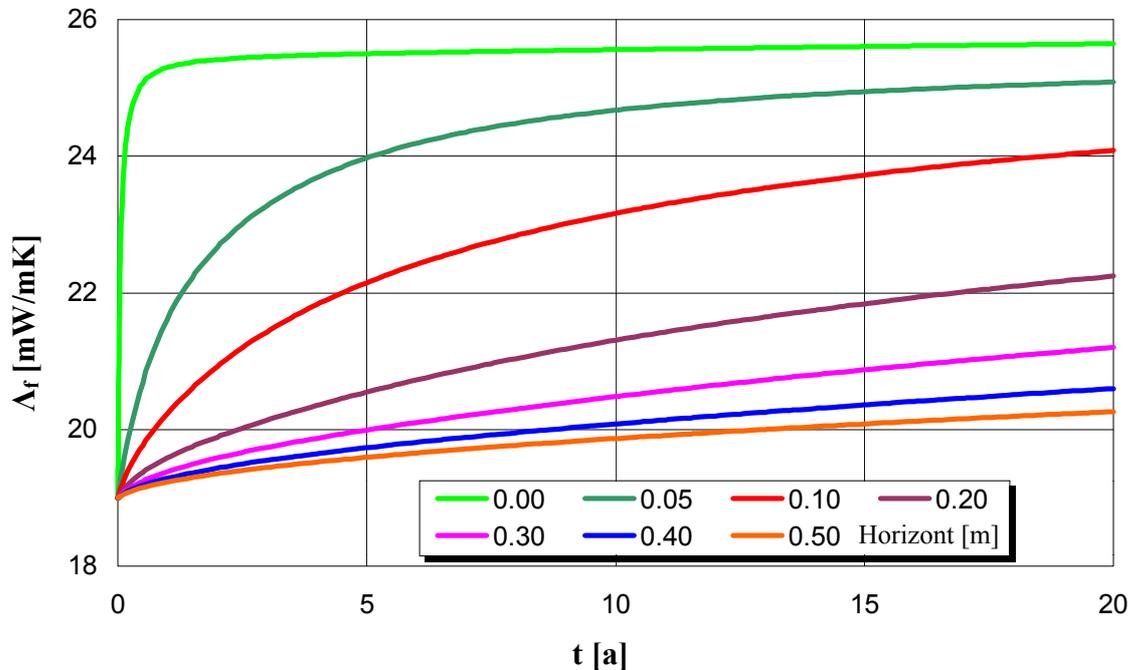


Bild 7.13: Aktuelle flächengemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit Λ_f^{Aq} des Standardschaumstoffs bei unterschiedlichen Abständen vom offenen Ende (Horizonten) als Funktion der Zeit

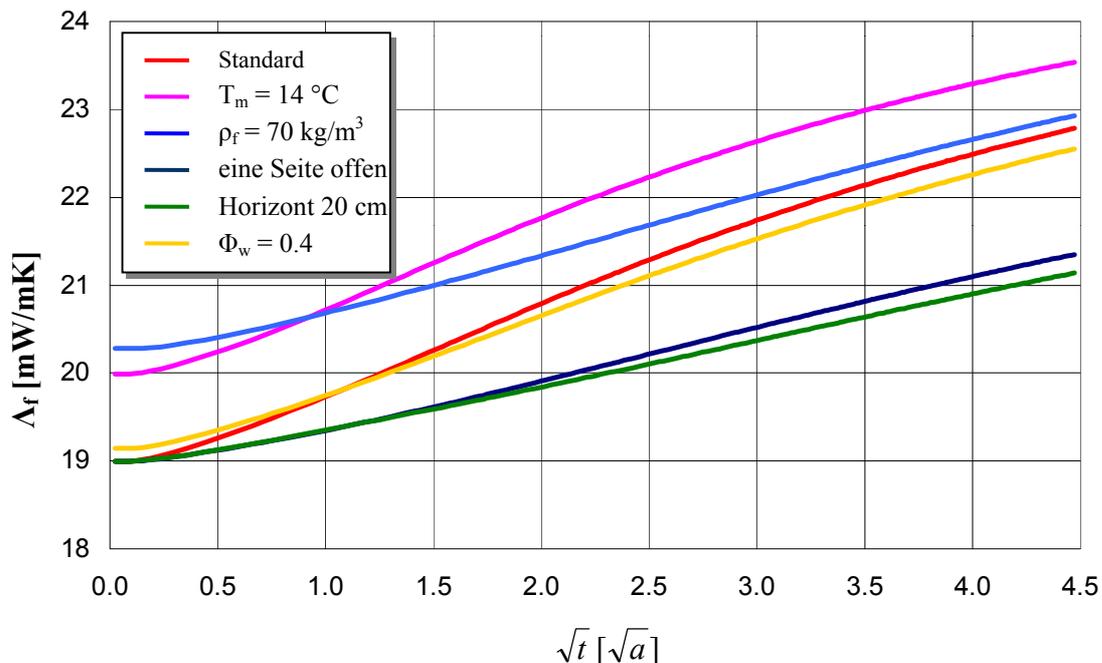


Bild 7.14: $\bar{\Lambda}_f^{\text{Aq}}$ unterschiedlicher Parametervariationen des Standardschaumstoffs mit Horizont 10 cm bei zwei diffusionsoffenen Schnittkanten und einer Mitteltemperatur T_m von 0°C (Randtemperaturen -20°C , $+20^\circ\text{C}$).

In Bild 7.14 sind die $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ verschiedener Parametervariationen über der Quadratwurzel der Zeit aufgetragen. Eine Verdoppelung des betrachteten Horizonts auf 20 cm und damit auch der Diffusionswege hat in etwa dieselbe Wirkung wie die Reduktion auf nur eine offene Schnittkante. Durch die Verdoppelung der Dichte und die damit verbundene langsamere Alterung verringert sich der Anstieg von $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ etwa auf denselben Wert wie bei einem Horizont von 20 cm, der Absolutwert ist jedoch aufgrund der höheren Matrixwärmeleitfähigkeit größer. Die Änderung der Fensterdicke über ϕ_w hat einen gleichartigen aber geringeren Einfluß auf $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$. Eine höhere Mittentemperatur bewirkt ebenfalls einen höheren Absolutwert. Auch hier ist der Anstieg geringfügig kleiner, da weniger organisches Treibmittel auskondensiert ist und somit ein besserer Ausgleich der eindringenden Luftkomponenten ermöglicht wird. Dieser Effekt überwiegt die an sich bei höheren Temperaturen schnelleren Alterungsprozesse.

7.4.3 Anfängliche Zellgaszusammensetzung und Wärmeleitfähigkeit

In Kapitel 7.2 ergab sich, daß cyclo-Pentan für alle Anwendungen oberhalb des Taupunktes unabhängig vom Luftgehalt im Schaumstoff und damit Alterungszustand das günstigste der betrachteten Treibmittel darstellt. Demgegenüber sind im Bereich um 0°C bei hohen Luftkonzentrationen organische Treibmittel mit höherem Sättigungsdampfdruck, wie z.B. iso-Pentan dem cyclo-Pentan überlegen. Bei niedrigerem Luftgehalt ist jedoch auch hier cyclo-Pentan die günstigste Alternative. Es ist daher mit einer zeit- und geometrieabhängigen optimalen Treibmittelzusammensetzung zu rechnen.

Bild 7.15 und 7.16 zeigen die aktuelle flächengemittelte Wärmeleitfähigkeit Λ_f^{Aq} einer Schaumstoffplatte kurz nach der Herstellung und nach einer Alterung von 20 Jahren für alle möglichen Kombinationen der drei Treibmittel cyclo-Pentan, iso-Pentan und CO₂.

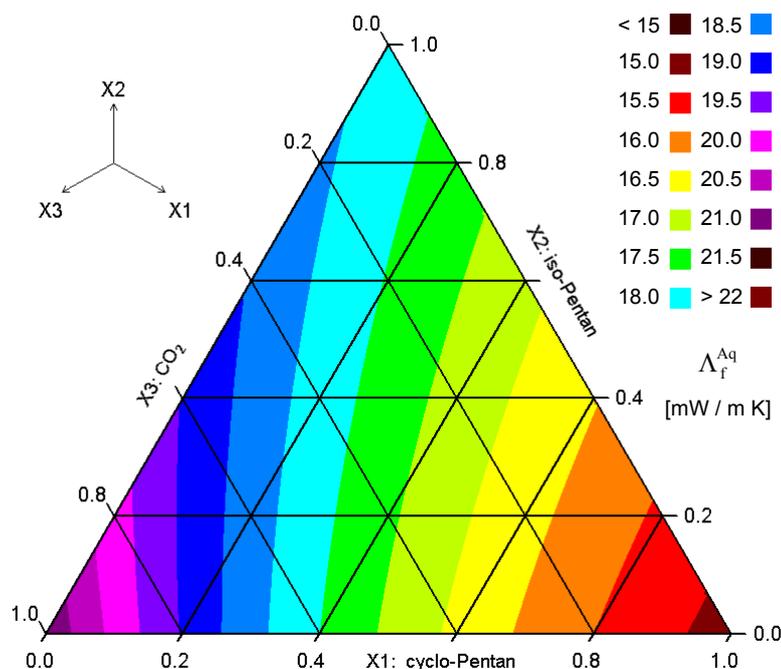


Bild 7.15: Λ_f^{Aq} des Standardschaumstoffs direkt nach der Herstellung für verschiedene Treibmittelsysteme. Mittentemperatur 0°C, Horizont 10 cm.

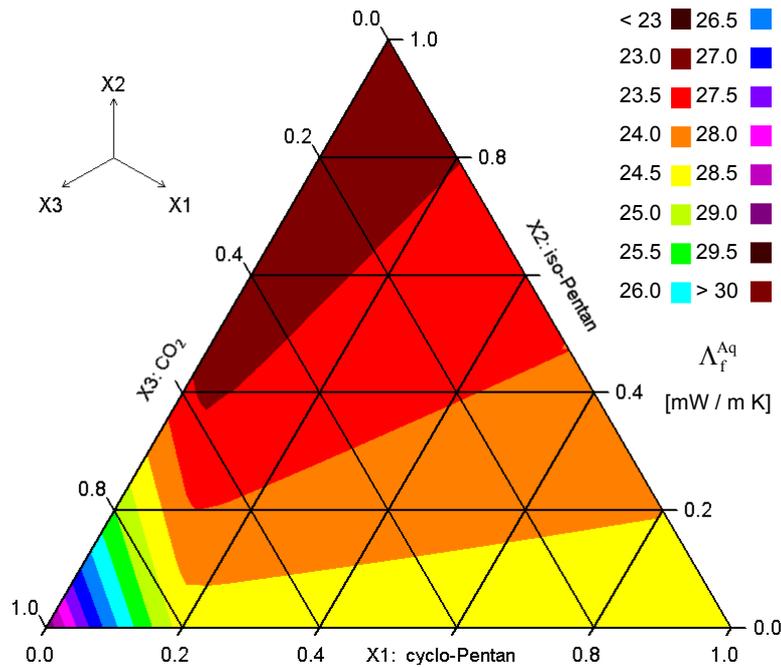


Bild 7.16: Λ_f^{Aq} des Standardschaumstoffs nach 20 a für verschiedene Treibmittelsysteme. Mittentemperatur 0°C , Horizont 10 cm, zwei diffusionsoffene Schnittkanten.

Man kann gut erkennen, daß bei einem Horizont von 10 cm nach einer Alterung von 20 Jahren das Minimum der aktuellen Wärmeleitfähigkeit in der oberen Ecke bei iso-Pentan liegt, während der niedrigste Wert zu Beginn rechts unten bei cyclo-Pentan lag. Die Frage ist nun, wie sich dieser Wechsel des Minimums auf die über die Jahre gemittelte Wärmeleitfähigkeit auswirkt. In den Bildern 7.17 - 7.19 ist daher der zeitliche Mittelwert von Λ_f^{Aq} über den Zeitraum von 5, 10 und 20 Jahren dargestellt.

Bei einer Simulationszeit von 5 Jahren ist bei dem betrachteten Horizont noch knapp cyclo-Pentan die optimale Lösung. Es existiert zwar ein weiteres Minimum im oberen Eck bei iso-Pentan, dessen Absolutwert ist jedoch noch größer. Nach 10 Jahren hat sich das Bild gewandelt. Das Minimum bei cyclo-Pentan ist verschwunden und somit ist iso-Pentan das günstigste Treibmittel. Ein ähnliches Bild ergibt auch bei einer Simulationszeit von 20 Jahren (Bild 7.19), wobei die Absolutwerte von $\bar{\Lambda}_f^{\text{Aq}}$ ca. 1.5-2 mW/m K höher liegen. Verdoppelt man den Horizont auf 20 cm, so ergibt sich bei einer Zeit von 20 Jahren in ungefähr dasselbe Bild wie bei einem Horizont von 10 cm nach 5 Jahren. Der Trend, daß bei kleinen Zeiten cyclo-Pentan und bei großen Zeiten iso-Pentan günstiger ist, kann aber auch beobachtet werden, wenn im ursprünglichen Zellgas CO_2 enthalten ist. Erst bei CO_2 -Anteilen über ca. 60 % ändert sich der grundsätzliche Verlauf der Höhenlinien, da der Pentangehalt dann in den Bereich des Taupunktes gerät.

Grundsätzlich ist CO_2 im Schaumstoff hinsichtlich der Wärmedämmung als ungünstig zu bewerten. Der Nachteil gegenüber organischen Treibmitteln ist insbesondere für kleine Zeiten beachtlich. Bei größeren Zeiten verlaufen die Höhenlinien der Wärmeleitfähigkeit (Bild 7.19) in Richtung der unteren linken Ecke (100% CO_2), und ein wesentlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit ist erst ab einen CO_2 -Gehalt von ca. 80% sichtbar. Der anfängliche Gehalt von

CO₂ ist daher für große Zeiten in einem weiten Bereich nicht maßgeblich für das Wärmedämmvermögen des Schaumstoffes. Der Grund dafür liegt in der großen Flüchtigkeit des Treibmittels aus dem Schaumstoff. Es hat dann, wenn die Luftkomponenten eindringen, den Schaumstoff schon lange verlassen und kann somit nicht mehr stabilisierend (oder aber auch nachteilig) wirken.

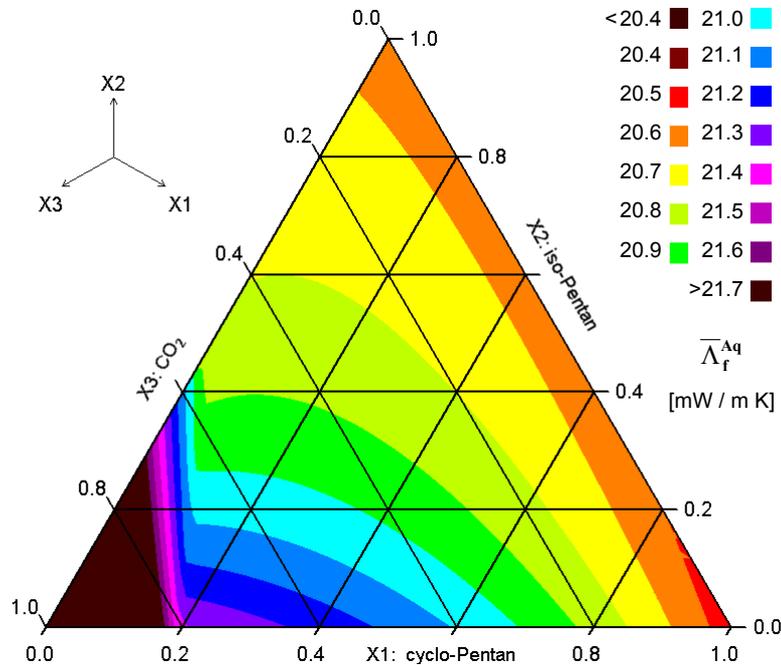


Bild 7.17: $\bar{\Lambda}_r^{Aq}$ des Standardschaumstoffs nach 5 a für verschiedene Treibmittelsysteme. Mittentemperatur 0°C, Horizont 10 cm, zwei diffusionsoffene Schnittkanten.

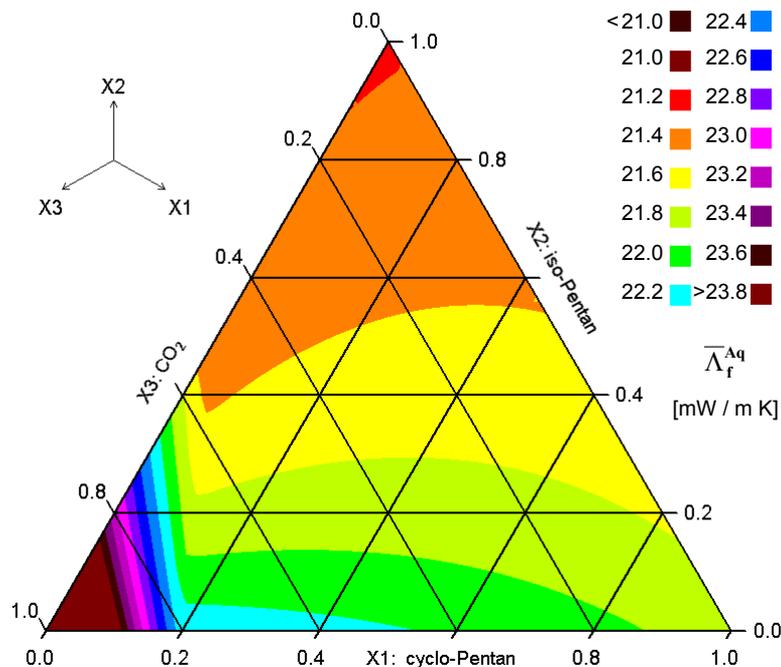


Bild 7.18: $\bar{\Lambda}_r^{Aq}$ des Standardschaumstoffs nach 10 a für verschiedene Treibmittelsysteme. Mittentemperatur 0°C, Horizont 10 cm, zwei diffusionsoffene Schnittkanten.

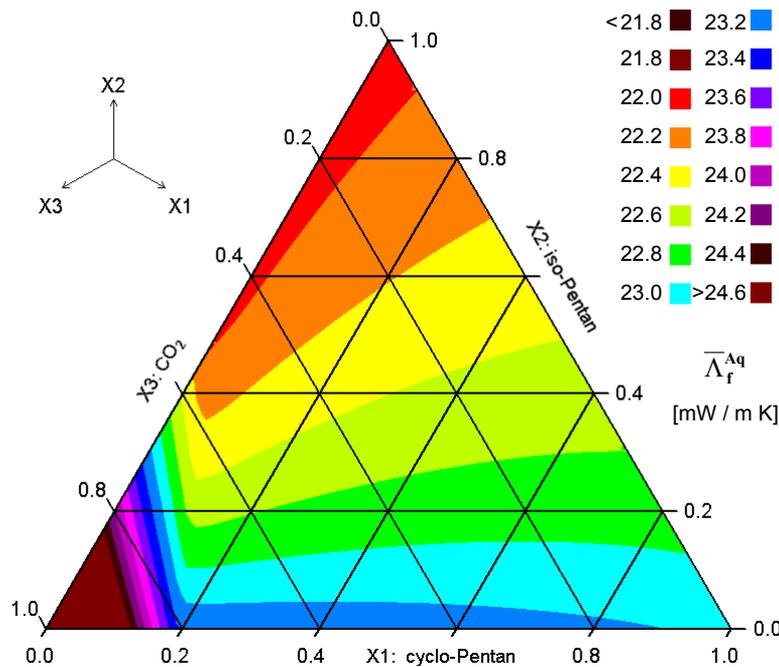


Bild 7.19: $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ des Standardschaumstoffs nach 20 a für verschiedene Treibmittelsysteme..
Mittentemperatur 0°C, Horizont 10 cm, zwei diffusionsoffene Schnittkanten

Bei den beiden organischen Treibmitteln ist die Lage des Optimums offensichtlich zeitabhängig. Die hier für den Horizont von 10 cm dargestellten Verläufe treten grundsätzlich genauso auch bei anderen Horizonten auf, jedoch bei größer werdendem Horizont entsprechend später. Somit ist die Entscheidung für das optimale Treibmittel geometrieabhängig.

Man kann nun aus den Simulationsergebnissen für jeden Zeitschritt den Horizont ermitteln, bei welchem ein organisches Treibmittelgemisch (cyclo/iso) mit sehr kleinem Gehalt an iso-Pentan gerade noch günstiger ist (d.h. minimales $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ über die gesamte Lebensdauer betrachtet) als die Alternative mit reinem cyclo-Pentan. Bei größeren Horizonten (d.h. oberhalb dieser Linie) wäre dann durchweg reines cyclo-Pentan das beste Treibmittel. Genauso läßt sich eine Grenzlinie ermitteln, welche den größtmöglichen Horizont angibt, bei dem reines iso-Pentan noch am günstigsten ist. Unterhalb dieser Linie wäre grundsätzlich iso-Pentan die beste Lösung. In Bild 7.20 sind diese Grenzlinien für den Standardschaumstoff dargestellt. Zur weiteren Veranschaulichung ist über die Sekundärachse für die Horizonte 10 cm und 20 cm der jeweils optimale cyclo-Pentangehalt im Treibmittel (bei einem konstanten CO₂-Anteil von 50%) eingetragen. Offensichtlich existiert hier - wie schon bei den Parametervariationen des Zellgases vermutet - ein Übergangsbereich zwischen den beiden Grenzlinien, in welchem das optimale Treibmittel eine Mischung ist. Genaugenommen gibt es bei fester Geometrie für jede Mischung nur einen einzigen Zeitpunkt und damit eine feste Lebensdauer, an dem sie bzgl. $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ optimal ist. Diese Vergänglichkeit des Optimums ist für die Reingase geringer, da hier das Optimum in einem zeitlich und örtlich großen Bereich gilt.

In der Umgebung der Parameterwerte des Standardschaumstoffs ist der Verlauf der Grenzlinien dem in Bild 7.20 grundsätzlich ähnlich. Wenn nur eine Seite diffusionsoffen ist, ist der Anstieg der Grenzlinien kleiner, d.h. iso-Pentan ist erst zu einen späteren Zeitpunkt optimal.

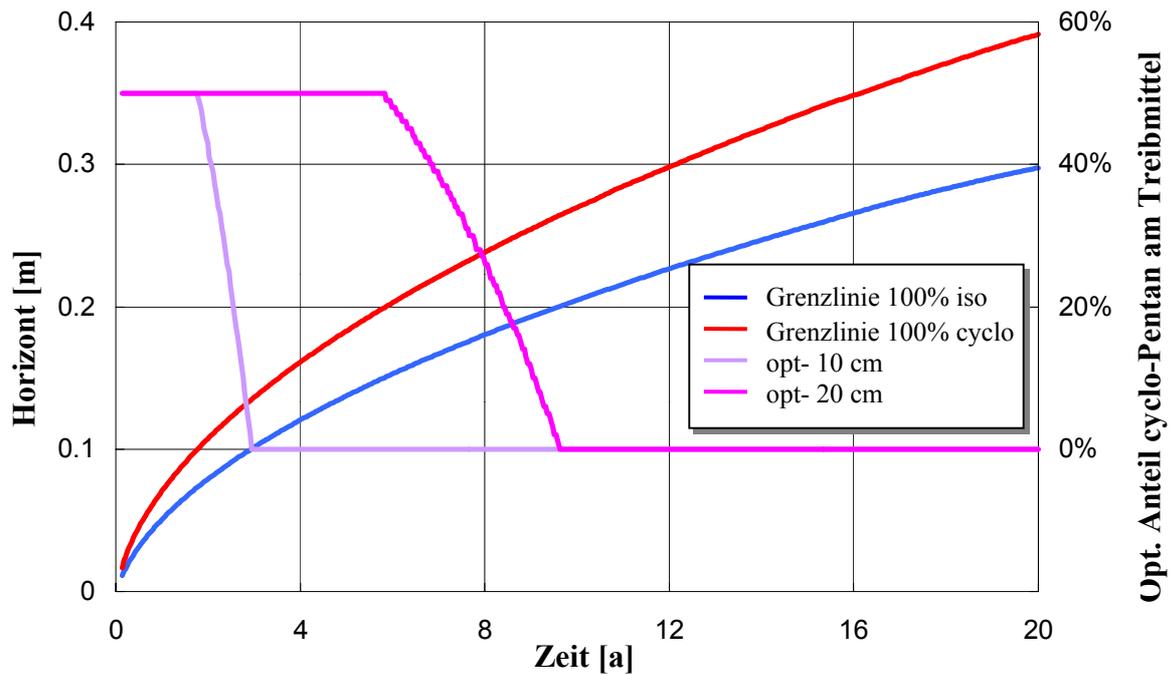


Bild 7.20: Grenzhorizonte und Zusammensetzung für optimales Treibmittel (d.h. minimales $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$) für den Standardschaumstoff bei einer Mittentemperatur $T=0^\circ\text{C}$, zwei diffusionsoffenen Schnittkanten und einem CO_2 -Gehalt im Treibmittel von 50%.

Die Grenzlinien liegen zum gleichen Zeitpunkt bei etwa 56% des Horizonts von zwei diffusionsoffenen Schnittkanten (Bild 7.20). Bei einer Mittentemperatur von 14°C ist der kondensationsbedingte Nachteil des cyclo-Pentan geringfügiger. Dies hat zur Folge, daß die iso-Pentan-Grenzlinie für alle Zeiten gleich der Nulllinie ist, d.h. es gibt für keine Lebensdauer der Anwendung eine optimale Treibmittelzusammensetzung, welche als organisches Treibmittel nur iso-Pentan enthält. Die cyclo-Pentan-Grenzlinie liegt bei etwa 45% des Horizonts in Bild 7.20 und erreicht nach 20 Jahren einen Horizont von ca. 18 cm. Wenn also nicht extrem diffusionsoffene Geometrien vorhanden sind, ist reines cyclo-Pentan dann auch in Hinsicht auf die langfristige Wärmedämmwirkung das optimale Treibmittel. Für sehr langlebige Anwendungen ohne Deckschichten bieten sich Mischungen aus cyclo- und iso-Pentan an, wobei der optimale Gehalt an iso-Pentan mit der Lebensdauer der Anwendung ansteigt.

Bei sehr kleinen CO_2 -Konzentrationen entlang der Verbindungslinie 100% cyclo-Pentan - 100% iso-Pentan (rechte Dreiecksseite in Bild 7.17), wo ja auch die niedrigsten $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ aller Treibmittelvarianten liegen, zeigt sich eine andere Lage der Grenzlinien (Bild 7.21.). Die cyclo-Pentan-Linie, oberhalb welcher sich definitionsgemäß keine Mischung mit iso-Pentan befindet, die über den Zeitraum betrachtet ein niedrigeres $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ hat, verläuft nun unterhalb der iso-Pentan-Linie. Dieses auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnis läßt sich durch den konvexen Verlauf von $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ entlang der Verbindungslinie erklären (Bild 7.17). An den Eckpunkten für die Reingase der beiden Pentane kommt es wie zuvor beschrieben zur Ausbildung lokaler Minima, so daß alle Mischungen der beiden organischen Treibmittel größere $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ haben als die Reingase. Bei größeren CO_2 -Konzentration, wie z.B. beim

Standardschaumstoff, ist der Verlauf von $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ im Bereich zwischen den Grenzlinien hingegen konkav, d.h. dort ist das $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ aller Mischungen kleiner als dasjenige der Reingase. Die beiden lokalen Minima für $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ bei einem CO₂-Gehalt von 0% resultieren aus der zeitlichen Mittelwertbildung. Die Wärmeleitfähigkeit $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ des cyclo-Pentan-Schaumstoffs ist anfänglich kleiner, steigt mit zunehmender Zeit jedoch stärker an, so daß sie bei einem Horizont von 10 cm ab ca. 6.3 Jahren größer wird als diejenige des iso-Pentan-Schaumstoffs (Bild 7.21). Bei einem Horizont von 20 cm ist der Umschlagpunkt jenseits von 20 Jahren.

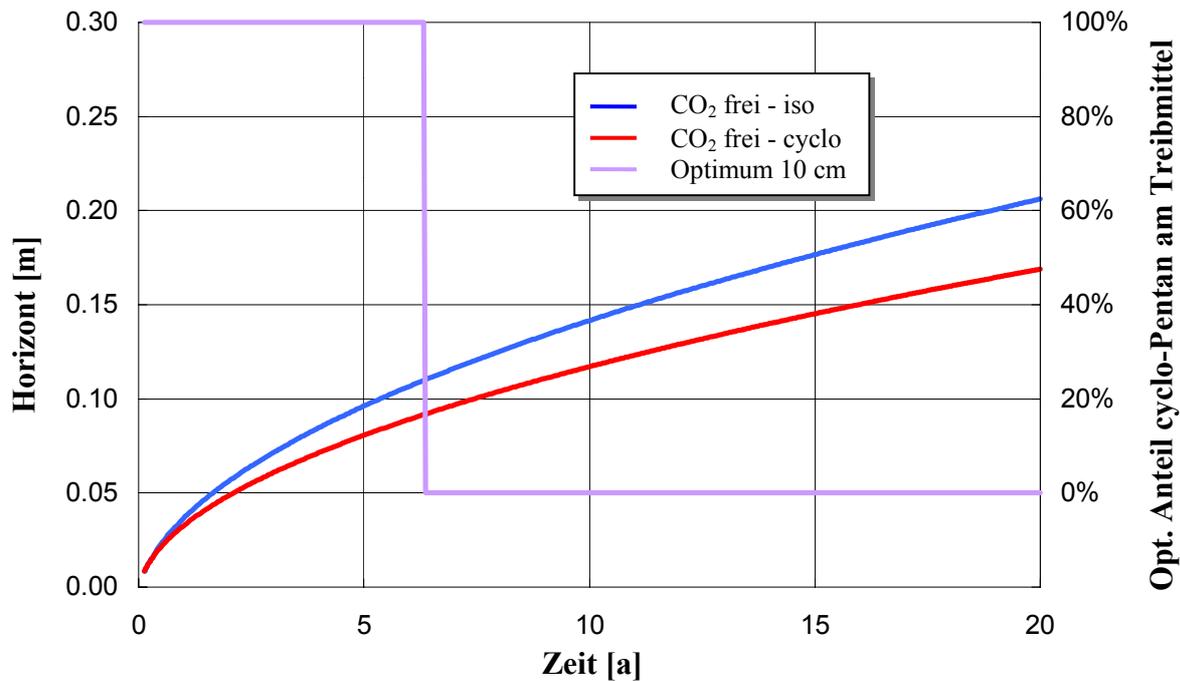


Bild 7.21: Grenzhorizonte und Zusammensetzung für optimales Treibmittel (d.h. minimales $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$) für einen CO₂-Gehalt von 0 im Treibmittel bei einer Mittentemperatur $T=0^\circ\text{C}$ und zwei diffusionsoffenen Schnittkanten

Der Zeitpunkt des Wechsels der optimalen Treibmittelzusammensetzung eines bestimmten Horizonts von cyclo- nach iso-Pentan ergibt sich aus der unterschiedlichen Lage und Anstiegsgeschwindigkeit der lokalen Minima, er liegt jedoch in jedem Fall zwischen den beiden Grenzlinien. Dieses grundsätzliche Verhalten findet man auch für andere organische Treibmittel als iso-Pentan, wie z.B. n-Pentan, neo-Pentan (Dimethylpropan) oder n-Butan, jedoch bedingt durch unterschiedliche Werte von Sättigungsdampfdruck und Wärmeleitfähigkeit bei anderen Horizonten und Zeiten und mit anderen Absolutwerten.

7.4.4 Schaumstoffdichte

In Kapitel 7.2 wurde nachgewiesen, daß bei ansonsten konstanten Bedingungen für die Schaumstoffdichte ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit existiert. Die Schaumstoffdichte beeinflusst desweiteren den Stofftransport, da bei erhöhter Dichte die Dicke der Fenster zunimmt und somit die effektiven Diffusionskoeffizienten kleiner werden (Kap. 7.3). Hieraus lassen sich zwei unterschiedliche Problemstellungen ableiten. Die Schaumstoffdichte kann einerseits bei konstanter Isolierdicke, d.h. bei vorgegebener Geometrie, oder bei konstantem

Rohstoffeinsatz, d.h. bei variabler Isolierdicke optimiert werden. Es läßt sich nun durch Parametervariationen belegen, daß bei konstantem Rohstoffeinsatz in jedem Fall, d.h. unabhängig vom Eindringen der Luftkomponenten oder von der Art des Zellgases bei niedrigen Schaumstoffdichten eine Erhöhung der Isolierdicke immer besser ist als eine Erhöhung der Dichte.

Die grundsätzliche Gültigkeit dieses Zusammenhangs kann auch anhand theoretischer Überlegungen nachvollzogen werden. Bei konstantem Rohstoffeinsatz bewirkt eine Dichteerhöhung proportional eine Reduktion der Isolierdicke. Andererseits ist die Steigung der Wärmeleitfähigkeit am Punkt des dichtebezogenen Minimums definitionsgemäß gleich null. Infolgedessen hat eine Dichteänderung in diesem Bereich nur eine kleine Änderung der Wärmeleitfähigkeit und damit des Wärmeverlustes zur Folge, währenddessen der Wärmeverlust umgekehrt proportional zur Isolierdicke ist. Daher ist im Bereich des dichteoptimierten Minimums immer eine Erhöhung der Isolierdicke und somit Erniedrigung der Dichte günstig. Desweiteren ist die diffusionsbedingte Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit bei konstantem Rohstoffeinsatz nahezu unabhängig von der Schaumstoffdichte, da die Zellgase eine nahezu konstante Diffusionslänge durch das Polymer haben.

Bei vorgegebener Isolierdicke stellt sich die Sachlage anders dar. Es ergibt sich ein zeit- und ortsabhängiges Minimum für die Wärmeleitfähigkeit, wie Bild 7.22 zeigt. Für kleinere Diffusionswege, größere Zeiten, höhere Temperaturen und höhere Zelldurchmesser liegt das Minimum bei höheren Dichten. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit in der Nähe des Minimums ist sehr klein. Beim Standardschaumstoff bewirkt eine Dichteerhöhung um 10% eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit um ca. 0.2%. Die Optimierung der Dämmwirkung im hier interessierenden Dichtebereich von 20-100 kg/m³ ist somit eher von untergeordneter Bedeutung.

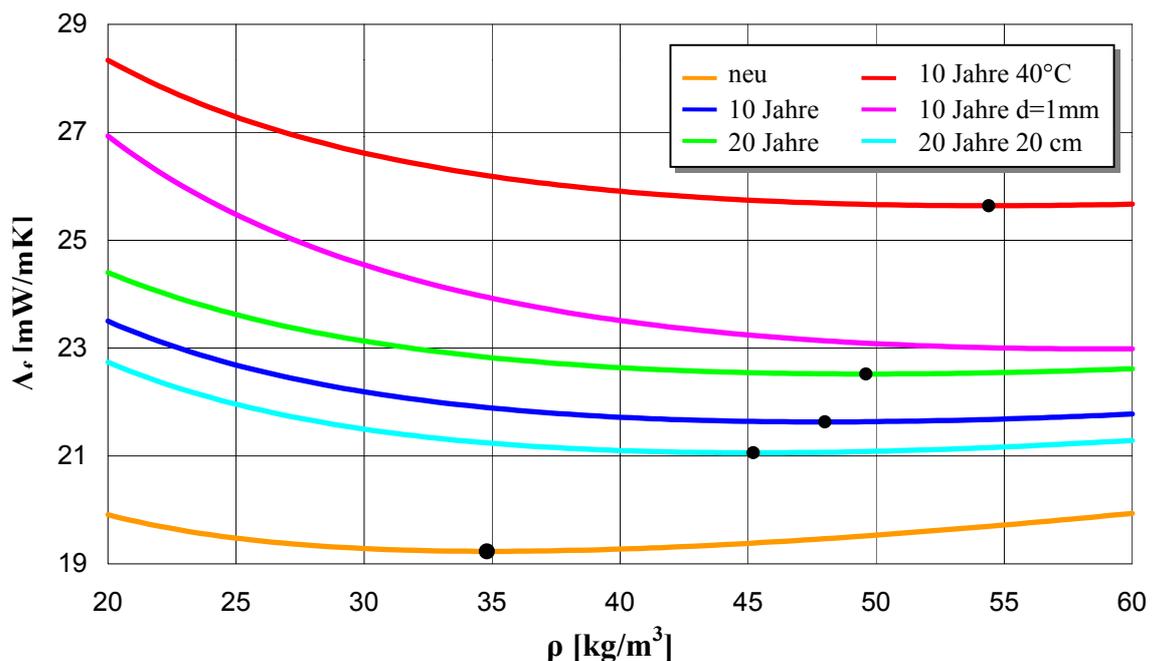


Bild 7.22: $\bar{\lambda}_f^{Aq}$ des Standardschaumstoffs über der Schaumstoffdichte bei verschiedenen Parametervariationen. Die jeweiligen Minima sind durch Punkte gekennzeichnet.

7.4.5 Zusammenfassung

Bei der Variation der Treibmittelzusammensetzung zeigte sich bzgl. der Wärmedämmeigenschaften, daß cyclo-Pentan in vielen Fällen die günstigste Treibmittellösung ist. Dies trifft grundsätzlich für alle Anwendungstemperaturen zu, welche oberhalb des Taupunktes liegen und für Anwendungen im Naßdampfgebiet mit gutem Abschluß durch diffusionsdichte Deckschichten oder einer begrenzten Lebensdauer. Wenn ein geringer Abschluß gegenüber der Umgebungsluft besteht und zudem kurze Diffusionswege vorhanden sind oder Wert auf eine langfristig gute Dämmwirkung gelegt wird, eignen sich andere organische Treibmittel mit entsprechend höherem Sättigungsdampfdruck besser. Der vielversprechendste Kandidat hierbei ist iso-Pentan, da es bei geringfügig größerer Wärmeleitfähigkeit einen höheren Sättigungsdampfdruck als n-Pentan hat und derzeit günstiger zu beziehen ist als neo-Pentan. Betrachtet man die Unterschiede der verschiedenen Alternativen, so fällt auf, daß sich die Lagen verschiedener Lösungen oft nur um weniger als 1 mW/m K unterscheiden. Dieser Vorsprung, umgerechnet auf die Simulationszeit von 20 Jahren, ergibt natürlich auch nur begrenzte Einsparungen an Energie und damit Betriebskosten. Infolgedessen kann ein erhöhter Aufwand bei der Herstellung den Vorteil der Nutzungsphase mehr als aufwiegen. Desweiteren wurden mechanische Anforderungen, wie die Festigkeit gegenüber diffusions- oder kondensationsbedingtem Unterdruck im Schaumstoff bisher nicht untersucht. Gerade kondensierende Treibmittel können aber eine Reduktion der Dichte limitieren.

7.5 Korrelation von Stofftransport und mechanischen Eigenschaften

7.5.1 Schädigung aufgrund von Unterdruck im Schaumstoff

Um die zuletzt genannte Unsicherheit bei cyclo-Pentan als Treibmittel genauer zu betrachten, werden im folgenden die Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften bei verschiedenen Treibmittelzusammensetzungen untersucht.

Ein Risiko mechanischen Versagens ist, abgesehen von der unzulässigen makroskopischen Verformung, daß die Fenster in den Schaumstoffzellen durch ein starkes Druckgefälle oder innere Spannungen aufreißen und somit die Luft ungehindert in den Schaumstoff eindringt. Damit wäre der Schaumstoff quasi offenzellig und die günstige Wirkung des ursprünglichen Treibmittels auf die Wärmedämmung ginge rasch verloren. Eine weitere bekannte Versagensart ist das Aufreißen von Schaumstoffplatten direkt an den (häufig metallenen und damit diffusionsdichten) Deckschichten mit einhergehender Schädigung oder sogar Bruch des Zellgerüsts, d.h. Stäbchen und Fenster /108//97/. Dadurch kann die Luft entlang der Risse und somit entlang der Deckschicht tief in den Schaumstoff eindringen, und die Alterung beschleunigt sich erheblich.

Aus der mechanischen Modellbildung in Kapitel 3 ergab sich, daß der Gesamtdruck p im Schaumstoff ein Maß für die das Zellgerüst belastende Matrixspannung ist:

$$p + \sigma_m = p_a \quad (7.3)$$

Diffusionsbedingte Schäden können immer dann auftreten, wenn an einer Stelle der Druck zu niedrig wird und damit die Matrixspannung den zulässigen Grenzwert überschreitet. Somit ist hierfür der kleinste örtliche Zellinnendruck, welcher in der gesamten Nutzungsphase auftritt, eine charakteristische Kenngröße.

Der Druck wird im folgenden für die senkrecht zur Wärmestromrichtung mittlere Ebene, d.h. bei Mittentemperatur dargestellt. Bild 7.23 zeigt die Druckverteilung im Standardschaumstoff nach 20 Jahren. Bei gegebener Treibmittelzusammensetzung wird der örtliche Druck in der Schaumstoffplatte durch zwei Einflußgrößen bestimmt:

1. Durch die Temperatur, welche proportional den Gasdruck beeinflusst und gegebenenfalls verstärkte Druckänderungen durch Kondensation bewirken kann.
2. Durch Druckänderungen, welche aus den unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der austretenden Zellgase und der eindringenden der Luft resultieren.

Am diffusionsoffenen Rand entsteht ein Bereich partiellen Überdrucks, da die Luftkomponenten schneller eindringen, als das organische Treibmittel den Schaumstoff verläßt. Blickt man geradlinig weiter nach innen, sinkt der Druck rapide ab, bis auf einen Minimalwert weit unterhalb des Anfangswertes bei ca. 800 mbar. Dies läßt sich durch den Verlust des schnell ausdiffundierenden Treibmittels CO₂ erklären, der noch nicht von den langsamer eindringenden Luftkomponenten ausgeglichen worden ist. Bewegt man sich von der linken unteren Ecke diagonal nach innen, so ist der Druckverlauf gleichartig aber wesentlich ausgeprägter als an einer der Symmetrielinien oben oder rechts, da der Stofftransport hier von zwei Seiten erfolgt. Bei Existenz solcher geometrischer Randbedingungen ist daher immer in der Nähe der Ecke mit dem ersten Auftreten von druckbedingten Verformungen und Schäden zu rechnen.

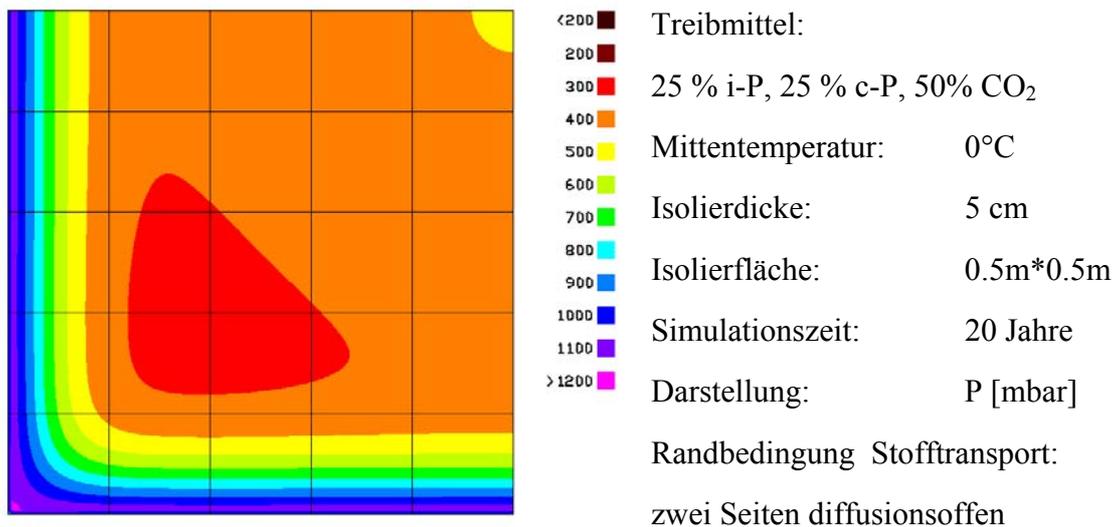


Bild 7.23: Druckverlauf in der Isolierplatte bei Mittentemperatur nach 20 Jahren

Bild 7.24 zeigt eine Parametervariation des Innendrucks für verschiedene Treibmittel. Dargestellt ist der minimale im Schaumstoff auftretende Druck, also der Punkt des Minimums links unterhalb der Mitte in Bild 7.23.

Bei nicht zu großen Konzentrationen wirkt sich CO_2 als Treibmittel grundsätzlich positiv auf den Zellinnendruck aus. Gemäß der Modellbildung existiert auf der linken Dreiecksseite ein lokales Maximum, welches in diesem Fall bei einem Treibmittel von ca 52% CO_2 und 48% iso-Pentan liegt.

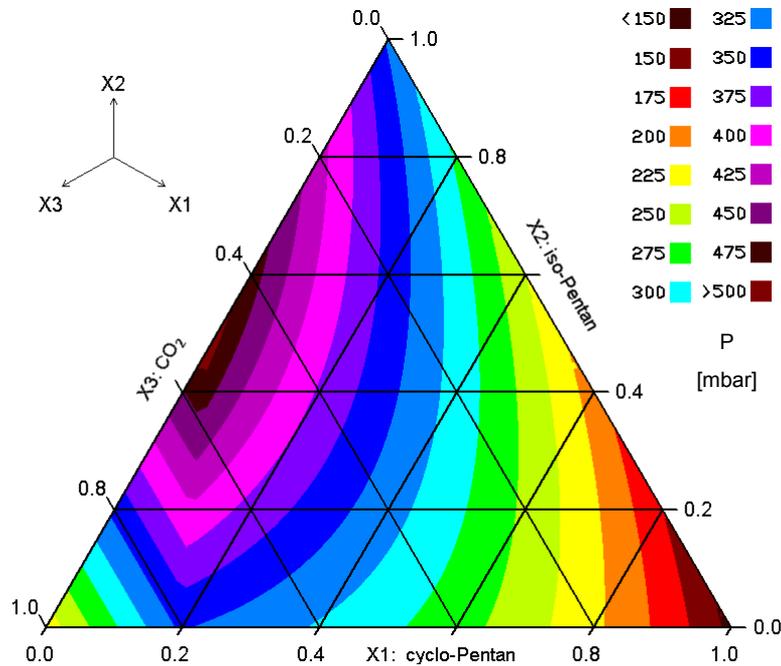


Bild 7.24: Minimaler örtlicher Absolutdruck im Standardschaumstoff bei einer Simulationszeit von 10 Jahren für verschiedene Treibmittelsysteme. Mittentemperatur 0°C , Horizont 10 cm, zwei diffusionsoffene Schnittkanten.

Dieses Maximum stellt den in Hinsicht auf minimale innere Spannungen günstigsten Fall dar. Die Lage des Optimums (nicht der Absolutwert) ist nahezu zeitkonstant und ändert sich auch bei einer Variation der geometrischen Randbedingungen (nur eine Seite diffusionsoffen) oder bei Verdoppelung des Diffusionskoeffizienten einer Komponente im Rahmen der Rechengenauigkeit nicht.

Vielmehr ist der Sättigungsdampfdruck der organischen Komponenten der maßgebliche Einflußfaktor. Dies erklärt auch den Umstand, daß sich das Maximum an der linken Kante des Dreiecks befindet, wo der Anteil der Komponente cyclo-Pentan 0 ist und somit der größte Sättigungsdampfdruck aller möglichen binären Mischungen erreicht wird. Bild 7.25 zeigt die Lage des Optimums für verschiedene Zellgase und Temperaturen, aufgetragen über dem Sättigungsdampfdruck der jeweiligen Mischung. Für die Lage der Wertepaare "Sättigungsdampfdruck" zu "optimaler CO_2 -Anteil" lassen sich Isothermen angeben, auf denen alle Treibmittel liegen. Die Schnittpunkte der Isothermen mit Abszisse und Ordinate leuchten sofort ein: Bei einem Sättigungsdampfdruck von 0 mbar ist das organische Treibmittel nicht mehr vorhanden und infolgedessen 100% CO_2 grundsätzlich optimal. Somit schneiden sich alle Isothermen in diesem Punkt.

Bei einem Sättigungsdampfdruck größer als dem Zellinnendruck kann aufgrund der eingesetzten Treibmittelmenge keine Kondensation im Schaum mehr auftreten. Dagegen überwiegt

nun der durch den verhältnismäßig großen Diffusionskoeffizienten bedingte schnelle Verlust des CO₂, und organische Treibmittel sind infolgedessen die bessere Lösung. Somit ist der optimale CO₂-Gehalt erst dann gleich Null, wenn das organische Treibmittel bei der Nutzungstemperatur gerade nicht mehr auskondensiert. Der Sättigungsdampfdruck, und damit der Schnittpunkt der Isotherme mit der Abszisse, entspricht dann dem Zellinnendruck, welcher sich aus der isochoren Abkühlung nach der Herstellung (bzw. von der Referenztemperatur 100° C) auf die Nutzungstemperatur ergibt.

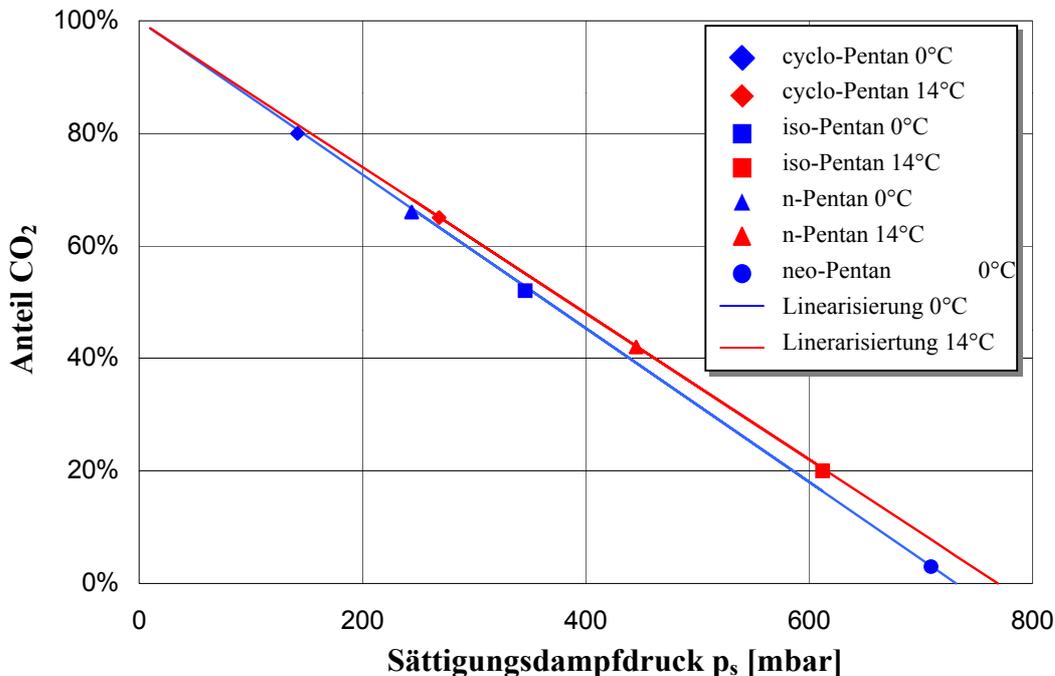


Bild 7.25: Optimaler CO₂-Gehalt bzgl. Zellinnendruck bei einer Mischung von CO₂ mit versch. Treibmitteln, aufgetragen über dem Sättigungsdampfdruck der Treibmittel.

Die Isothermen höherer Nutzungstemperaturen schneiden somit die Abszisse bei größeren Sättigungsdampfdrücken. Gemäß der Modellbildung ist der Verlauf der Isothermen linear, d.h. alle optimalen CO₂-Konzentrationen liegen auf einer Geraden zwischen den beiden Schnittpunkten. Die technische Bedeutung der Bilder Bild 7.24 und 7.25 liegt darin, daß ein höherer Minimalwert des Zellinnendrucks geringere Festigkeitsanforderungen an den Schaumstoff bewirkt und somit die Schaumstoffdichte reduziert werden kann.

In Kapitel 3 wurde nach der Modellbildung von Gibson und Ashby ein Zusammenhang zwischen Schaumstoffdichte, Innendruck und Fließgrenze zitiert:

$$\sigma_{el} = 0.03 E_p \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^{0.5} \right)^2 + (p_i - p_a) \quad (7.4)$$

Wenn der Schaumstoff nur durch den diffusionsbedingten Unterdruck anfängt zu schrumpfen, muß gelten:

$$\sigma_{el} = 0 \quad (7.5)$$

d.h. die Differenz zwischen Innen- und Außendruck ist gleich der Spannung für die Streckgrenze bei 3 % .

Bei konstantem E_p und ρ_p ist daher jedem Unterdruck im Schaumstoff und damit jedem Treibmittelsystem eine definierte Schaumstoffdichte zugeordnet, unterhalb derer der Schaumstoff zu Schrumpfung neigt. Bei 100% CO_2 als Treibmittel ergibt sich bei einer Mittentemperatur von 0°C ein minimaler Absolutdruck von ca. 235 mbar (Bild 7.24), woraus man mit Gleichung (7.4) eine minimale Schaumstoffdichte von ca. 40 kg/m^3 erhält. Diese Vorhersage entspricht genau den bei der Umstellung von R11 auf wassergetriebene Systeme gemachten Erfahrungen, wo bei den für R11 üblichen Schaumstoffdichten um 32 kg/m^3 Schrumpfung auftrat und infolgedessen die Schaumstoffdichte anfänglich auf ca. 40 kg/m^3 erhöht werden mußte. Die Gleichung von Gibson und Ashby kann somit auch näherungsweise zur Ermittlung der minimal zulässigen Schaumstoffdichte bei diffusiven Alterungsprozessen verwendet werden. Hierbei wurden für E_p die damaligen Literaturwerte FCKW-getriebener Schaumssysteme verwendet. Zwischenzeitlich konnte die Festigkeit der Schaumstoffe gegenüber Unterdruck im Schaumstoff durch Anpassung der Rohstoffe /109/ /86/ verbessert werden, so daß nunmehr ca. 10-15% niedrigere Schaumstoffdichten möglich sind.

Bild 7.26 zeigt die Verteilung der minimal möglichen Schaumstoffdichte. Die Berechnung erfolgte auf der Basis des jeweils minimalen Drucks in Plattenmitte über die gesamte Simulationszeit und über die komplette Schaumstoffplatte.

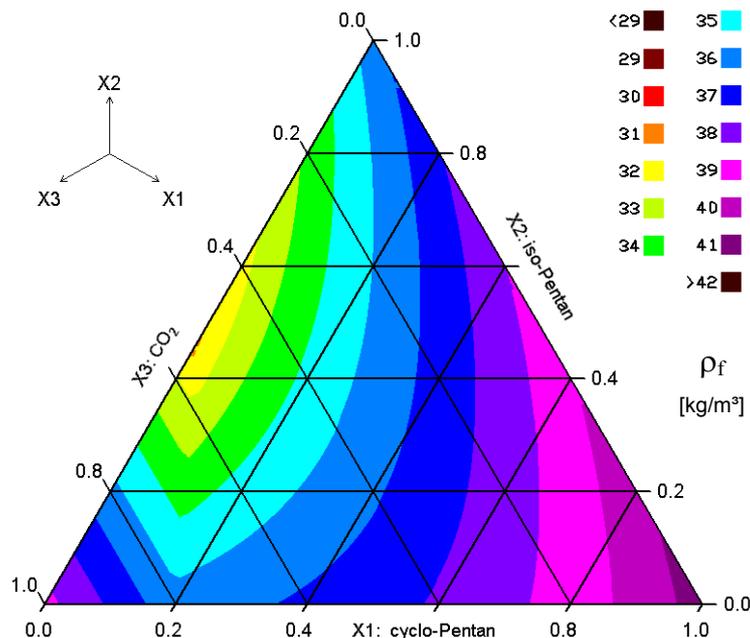


Bild 7.26: Minimale Dichte des Standardschaumstoffs für verschiedene Treibmittelsysteme. Mittentemperatur 0°C , zwei diffusionsoffene Schnittkanten.

Das Bild gleicht im Verlauf der Druckverteilung bei einer Simulationszeit von 10 Jahren, was das Untersuchungsergebnis, daß die Lage des Maximums geometrie- und zeitunabhängig ist, nochmals verdeutlicht. Der hier dargestellte Verlauf gilt genaugenommen nur für ein bestimmtes Rohstoffsystem, stimmt jedoch mit derzeitigen marktüblichen Schaumssystemen gut überein. Wenn erhöhte Anforderungen an die Genauigkeit bestehen oder andere Randbedingungen gefordert sind, kann über einen oder mehrere meßtechnisch ermittelte Grenzdichten eine Parameteranpassung von E_p durchgeführt werden.

7.5.2 Zusammenfassung

Bei der Untersuchung diffusionsbedingter Schrumpfungsvorgänge wurde aus der Fließgrenze ein Zusammenhang zwischen Zellgaszusammensetzung, Anwendungstemperatur und minimal einsetzbarer Schaumstoffdichte abgeleitet. Wenn das Treibmittel aus reinem CO₂ oder cyclopentan (im Naßdampfbereich) besteht, treten bei Existenz diffusionsoffener Schnittkanten lokal sehr niedrige Zellinnendrucke auf, so daß hohe Schaumstoffdichten erforderlich werden. Im Naßdampfgebiet ergibt sich die hinsichtlich Schrumpfung robusteste Treibmittelzusammensetzung aus einer Mischung von CO₂ und der organischen Treibmittelkomponente mit dem höchsten Sättigungsdampfdruck. Der optimale CO₂-Gehalt kann dabei aus dem Sättigungsdampfdruck der organischen Komponente ermittelt werden.

7.6 Zusammenfassung Kapitel 7

In diesem Kapitel wurden verschiedene Modellparameter variiert, mit dem Ziel einer Reduktion der Freiheitsgrade bei der Optimierung der Wärmeleitfähigkeit und der Erwartung erste Optima schon über die Parametervariationen aufzudecken.

Unter den Strukturparametern ist der Zelldurchmesser die wichtigste Einflußgröße auf die Wärmeleitfähigkeit. Durch eine alleinige Senkung des Zelldurchmessers kann der Strahlungsterm reduziert werden, ohne daß Einbußen der Wärmeleitfähigkeit, der Alterungsbeständigkeit oder in den mechanischen Eigenschaften auftreten. Durch eine Erhöhung der Fensterdicke kann ebenfalls eine Verbesserung erzielt werden, da der Strahlungsterm kleiner und die Diffusion verlangsamt wird. Der Vorteil wird jedoch teilweise durch einen erhöhten Term der Matrixwärmeleitfähigkeit kompensiert.

Eine Erhöhung der Schaumstoffdichte (bei kleinen Schaumstoffdichten) bringt für die Wärmedämmung keine großen Vorteile. Der erhöhte Materialaufwand wäre wesentlich wirksamer, wenn er zur Vergrößerung der Isolierdicke eingesetzt würde. Da die Schaumstoffdichte nahezu proportional die Rohstoffkosten widerspiegelt, sollte sie - wenn keine geometrischen Einschränkungen vorliegen - bis an die Grenze der mechanischen Anforderungen minimiert werden, auch bei diffusionsoffenen Anwendungen. Infolgedessen wird die Schaumstoffdichte primär durch die mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Hinsichtlich des Zellgases ist eine differenzierte Betrachtung notwendig. Grundsätzlich haben cyclopentan getriebene Schaumsysteme große Vorteile. Eine aus technischer Sicht sehr gute Wärmedämmung ist ein cyclopentan/CO₂-getriebenes System mit leicht erhöhter Schaumstoffdichte, um den kondensationsbedingten Unterdruck abzufangen. Dies ist jedoch auch ein teures System, da sowohl Treibmittel- als auch PUR-Rohstoffkosten groß sind. Bei hohen Lebensdauern der Anwendung, diffusionsoffenen Geometrien und niedrigen Anwendungstemperaturen verschwinden die Vorteile des cyclopentan und Schaumsysteme mit niedrigerer Schaumstoffdichte und Treibmitteln mit höherem Sättigungsdampfdruck wie z.B. iso-Pentan bieten eine ernstzunehmende Alternative.

8 Optimierungen

8.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel wurden möglichst allgemeingültige Randbedingungen für die Lage eines Optimums in Hinsicht auf diffusionsbedingte Alterung von Wärmedämmung und Dimensionsstabilität abgeleitet. Anhand der durchgeführten Parametervariationen konnte die Anzahl unbestimmter Modellparameter reduziert werden.

In dem nun folgenden Kapitel wird diese Reduktion durch Einführung monetärer Bewertungskriterien fortgesetzt. Damit kann die bisher in mechanische und thermische Gesichtspunkte aufgeteilte Problemstellung vereinheitlicht und als zentrale Zielfunktion für die Optimierung definiert werden. Zudem werden reale Anwendungsfälle betrachtet, um die Geometrie-, Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Optimums der Zielfunktion zu berücksichtigen.

8.2 Kostenfunktionen

8.2.1 Rohstoffkosten

Die hier angewendeten Kostenfunktionen beschränken sich auf den Vergleich unterschiedlicher Schaumstoffdichten und Treibmittel. Damit können bei der Betrachtung der Herstellkosten alle Fixkosten, wie z.B. Abschreibungen für Maschinen, und auch der gleichbleibende Anteil der variablen Kosten, wie z.B. der Aufwand für elektrische Energie vernachlässigt werden. Betrachtet werden einzig die Rohstoffkosten K_R , die sich aus den Kosten K_P für die Erstellung der Polymermatrix und den Kosten K_T für das Treibmittel ergeben :

$$K_R = K_P + K_T \quad (8.1)$$

Die Kosten für das Polymer ergeben sich aus einer Massenbilanz. Polymermasse ist:

$$m_P = m_{\text{Polyol}} + m_{\text{Isocyanat}} = \varepsilon_P \rho_P V_F \quad (8.2)$$

Mit dem Mischungsverhältnis

$$\Psi = \frac{m_{\text{Isocyanat}}}{m_{\text{Polyol}}} \quad (8.3)$$

erhält man mit Hilfe der massebezogenen Rohstoffpreise k_{Polyol} und $k_{\text{Isocyanat}}$

$$K_P = \varepsilon_P \rho_P A_f \delta_f \left(\frac{1}{1 + \Psi} k_{\text{Polyol}} + \frac{\Psi}{1 + \Psi} k_{\text{Isocyanat}} \right) \quad (8.4)$$

Die Kosten der Polyolkomponente ergeben sich dabei aus den Einzelpreisen der Bestandteile, wie Polyole, Aktivatoren, Stabilisatoren und Flammschutzmittel:

$$k_{\text{Polyol}} = \sum_{i=1}^N w_i k_i \quad (8.5)$$

In der Polyolkomponente sind somit alle Additive, nicht aber Wasser und organische Treibmittel eingerechnet. Bei den hier betrachteten Schaumsystemen muß für k_{Polyol} nur hinsicht-

lich des Flammschutzmittels eine differenzierte Betrachtung nach Gl. (8.5) durchgeführt werden. Die übrigen Bestandteile unterscheiden sich für verschiedene Rohstoffsysteme im Preis und Anteil nicht maßgeblich, oder sie werden nur in sehr kleiner Menge zugesetzt. Somit kann hierfür ein fester Wert für k_{Polyol} angesetzt werden.

Der Flammschutzmittelanteil für pentangetriebene Systeme ist bei gleicher Flammschutzklasse höher als derjenige für rein wassergetriebene Systeme. Da das Flammschutzmittel wesentlich teurer ist als Polyol, ergibt sich infolgedessen ein Kostenvorteil für das CO_2 , der über ein niedrigeres k_{Polyol} in der Kostenrechnung berücksichtigt werden muß. Der Flammschutzmittelgehalt wird in dieser Arbeit bei Anwendungen im Baubereich, wo eine besonders hohe Flammschutzklasse erforderlich ist, über einen linearen Zusammenhang der Form

$$w_{\text{Flamm}} = A_{\text{Flamm}} + B_{\text{Flamm}} p_{\text{org}} \quad (8.6)$$

berücksichtigt. Dabei ist p_{org} die Summe der Partialdrücke aller organischen Treibmittel bei Referenztemperatur T_{ref} .

Genaugenommen verändert sich während der Wasser-Isocyanatreaktion das Mischungsverhältnis. Da bei der CO_2 -Bildung ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom aus der Isocyanatkomponente verbraucht und nur die beiden Wasserstoffatome aus dem Wasser ins Polymergerüst eingebunden werden, wird das Mischungsverhältnis im Polymer kleiner. Dieser Umstand wird in Gl. (8.4) vernachlässigt, da der Wasseranteil in der Regel bei ca. 2% liegt und somit nur ein geringer Anteil des Isocyanats in CO_2 umgewandelt wird.

Desweiteren ändert sich das Mischungsverhältnis Ψ , wenn man den Wassergehalt und damit den Anteil CO_2 im Zellgas ändert. Der Zusammenhang von Mischungsverhältnis und Wassergehalt ist eine Funktion von Hydroxylzahl und NCO-Gehalt und damit rohstoffabhängig. Für diese Arbeit wurde ein linearer Zusammenhang angenommen, der mit den Angaben verschiedener Rohstoffhersteller ausreichend übereinstimmt /109/:

$$\Psi = A_{\Psi} + B_{\Psi} w_{\text{wasser}} \quad (8.7)$$

Mit dem Gesetz idealer Gase und der in Kapitel 3 eingeführten effektiven Löslichkeit S_f erhält man den Wassergehalt in Abhängigkeit vom anfänglichen CO_2 -Druck:

$$w_{\text{wasser}} = \frac{M_{\text{Wasser}}}{M_{\text{CO}_2}} \frac{1 + \Psi}{\varepsilon_p \rho_p} \frac{p_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} S_{f,\text{CO}_2}}{\eta_H} \left[\frac{\text{kg}_{\text{Wasser}}}{\text{kg}_{\text{Polyol}}} \right] \quad (8.8)$$

Hierbei ist η_H ein Wirkungsgrad zur Berücksichtigung des Treibmittelverlusts bei der Herstellung. Setzt man Gl (8.8) in G (8.7) ein und löst nach Ψ auf, so ergibt sich:

$$\Psi = \frac{A_{\Psi} \eta_H \varepsilon_p \rho_p + B_{\Psi} M_{\text{Wasser}} p_{\text{CO}_2} S_{f,\text{CO}_2}}{\eta_H \varepsilon_p \rho_p - B_{\Psi} M_{\text{Wasser}} p_{\text{CO}_2} S_{f,\text{CO}_2}} \quad (8.9)$$

Die Treibmittelkosten ergeben sich durch Summenbildung über N Treibmittelkomponenten:

$$K_T = \frac{A_f \delta_f}{\eta_H} \sum_{i=1}^N p_i S_{f,i} M_i k_i = \frac{A_f \delta_f}{\eta_H} \sum_{i=1}^N p_i \left(\frac{\varepsilon_g}{RT} + (1 - \varepsilon_g) S_{p,i} \right) M_i k_i \quad (8.10)$$

Im Anhang sind die bei der Kostenrechnung eingesetzten Rohstoffpreise aufgelistet. Dabei nimmt der Preis für das Treibmittel CO_2 eine Sonderrolle ein, da CO_2 chemisch gebildet wird:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} k_{\text{Wasser}} + \frac{M_{\text{C}} + M_{\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} k_{\text{Isocyanat}} \quad (8.11)$$

Die Kosten für das Wasser können dabei (zumindest für den Rohstoffhersteller) vernachlässigt werden, woraus folgt

$$k_{\text{CO}_2} \approx \frac{28}{44} k_{\text{Isocyanat}} \quad (8.12)$$

8.2.2 Energiekosten

Der zweite Block der für vergleichende Untersuchungen maßgeblichen Kosten sind die Aufwendungen während der Nutzungsphase. Da es sich bei dem hier betrachteten Anwendungsfällen immer um Wärmedämmungen handelt, reduzieren sich die Betrachtungen auf den Wärmetransport durch den Schaumstoff und die damit verbundenen Energiekosten. Diese ergeben sich zu:

$$K_{\text{E}} = \bar{\Lambda}_{\text{f}}^{\text{A}} \bar{\Theta}_{\text{f}} t_{\text{nutz}} \frac{A_{\text{f}}}{\delta_{\text{f}}} \frac{k_{\text{e}}}{\eta_{\text{e}}} \quad (8.13)$$

$\bar{\Lambda}_{\text{f}}^{\text{A}}$ ist die über die Nutzungsdauer t_{nutz} flächen- und zeitgemittelte integrale Wärmeleitfähigkeit, $\bar{\Theta}_{\text{f}}$ die zugehörige Temperaturdifferenz, η_{e} ist ein anwendungsbezogener Wirkungsgrad bei der Wärme- oder Kälteerzeugung und k_{e} sind die dafür anfallenden Kosten pro kW h.

8.2.3 Entsorgungskosten

Nach Beendigung der Nutzungsphase müssen die Wärmedämmungen einer Entsorgung zugeführt werden. Dies kann in Form einer Deponierung, thermischen Entsorgung oder über ein Recyclingverfahren wie die Alkoholyse geschehen. In jedem Fall unterscheiden sich die verschiedenen untersuchten Treibmittelsysteme und Schaumstoffdichten nach aktueller Gesetzgebung nicht in den Entsorgungskosten, da keine halogenhaltigen Treibmittel wie z.B. R11 oder R141b betrachtet werden, welche aufwendig rückgewonnen werden müssten. Daher kann für die Schaumstoffoptimierung auf eine Bilanzierung der Entsorgungskosten verzichtet werden.

8.2.4 Kostenfunktion

Die für die nachfolgenden Optimierungen erforderliche Zielfunktion ergibt sich aus den Rohstoffkosten bei der Herstellung und den Energiekosten während der Nutzungsphase

$$K_{\text{Z}} = K_{\text{R}} + K_{\text{E}} = K_{\text{p}} + K_{\text{T}} + K_{\text{E}} \quad (8.14)$$

Die Einheit der Zielfunktion ist €, bezogen auf ein Bauteil oder einen m² Isolierfläche.

8.3 Kostenoptimierung

8.3.1 Einleitung

Aufgrund der Umkehrung des Wärmeleitfähigkeitsverlaufs pentantriebener Systeme unterhalb des Taupunktes bei Eindiffusion von Luft (Bild 3.11) erscheint dieser Temperaturbereich von besonderem Interesse. Daher wurden die nachfolgenden Kostenoptimierungen für

Kühlmöbel und Dachisolierungen durchgeführt, beides Anwendungen, wo eine Kondensation des Treibmittels möglich ist und eingeschränkt diffusionsoffene Geometrien vorliegen. Bei den Kühlmöbeln wurde dabei mit derselben Argumentation nochmals unterschieden zwischen vergleichsweise niedrigen (Gefriertruhe) und hohen (Kühlschrank) Anwendungstemperaturen. Wie sich nachfolgend zeigen wird, lassen sich die Untersuchungsergebnisse auch auf andere Temperaturbereiche, wie z.B. Wärmedämmungen für Warmwasserbehälter übertragen.

8.3.2 Kühlmöbel

8.3.2.1 Simulationsobjekt Gefriertruhe

In dieser Arbeit ist die Gefriertruhe das Beispiel mit der niedrigsten Anwendungstemperatur in der Wärmedämmung. Insofern ist hier mit dem größten Einfluß kondensationsbedingter Verschlechterungen der Wärmedämmwirkung zu rechnen. Die Randbedingungen für die Simulationsrechnungen sind in Tabelle 8.6 zusammengefaßt und werden nachfolgend kurz erläutert.

Gefriertruhen werden im sogenannten Hohlraumverschäumungsverfahren hergestellt. Das Gehäuse besteht aus einem Hohlkörper, der von unten mit dem PUR-Reaktionsgemisch gefüllt wird. Der entstehende Schaumstoff dehnt sich aus und füllt den Hohlkörper von unten nach oben. An der Oberseite befinden sich Entlüftungsöffnungen, so daß die Luft aus dem Hohlraum entweichen kann. Herstellungsbedingt tritt beim Hohlraumverschäumen ein Überdruck auf [8/], der hier konstant für alle Variationen mit 0.3 bar angesetzt wird.

Je nach Ausführung kann durch das Material des Gehäuses ein mehr oder weniger großer diffusiver Austausch stattfinden. Daher werden im folgenden zwei Varianten gerechnet. In der ersten Variante wird von absolut diffusionsdichten Wänden ausgegangen, so daß ein Stoffaustausch mit der Luft einzig durch die Entlüftungsöffnungen erfolgen kann. Bei der zweiten Variante wird von einer reduzierten Diffusionsdichtigkeit der Deckschichten und des Verbundes von Schaumstoff und Deckschicht ausgegangen.

Die Gefriertruhe wird vereinfacht durch einen Quader mit sechs ebenen Dämmflächen konstanter Dicke nachgebildet. Als Randbedingung für den Stofftransport wird an der Stelle, wo die Entlüftungsöffnungen sind, eine diffusionsoffene Randfläche angesetzt. Dies gilt für alle Seitenwände und den Deckel. Die Bodenplatte wird aufgrund der großen Entfernung zu den Entlüftungsöffnungen als diffusionsdicht betrachtet. Das Oberflächenmaterial wird aufgrund der wesentlich größeren Wärmeleitfähigkeit bei der Betrachtung des Wärmetransports nicht berücksichtigt.

Die Temperaturrandbedingungen entstammen im Grundsatz der EN 153. Dort wird für die Bestimmung des Energieverbrauchs eine Innentemperatur von -18°C und eine Außentemperatur von $+25^{\circ}\text{C}$ vorgeschrieben. Ausgehend davon wird für die äußere Seitenwand der Wärmedämmung eine um 1 K erhöhte Temperatur angenommen. Da in modernen Gefriertruhen die Kondensationswärme der Kältemaschine über gleichmäßig verteilte Rohrschlangen unter der Außenwand des Seitengehäuses abgegeben wird, muß die Temperatur der Seiten-

wand größer sein als die Umgebungstemperatur. Bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von $7 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ /110/ ergibt sich damit eine Temperaturerhöhung von ca. 1 K. Durch den Wärmeübergang ändert sich auch an den anderen Oberflächen die Temperaturrandbedingung um ca. 1 K, hier jedoch in Richtung kleinerer Temperaturdifferenzen.

Table 8.6: Parametersatz der simulierten Gefriertruhe. Vorlage: Bosch GTS 3303 "economic super", Energieeffizienzklasse A, Energieverbrauch 259 kWh/a /111/.

Parameter Gefriertruhe	Wert
Höhe (ohne Füße)	84 cm
Breite	156 cm
Tiefe	61 cm
Wanddicke PUR-Schaumstoff	9.5 cm
Umgebungstemperatur	25°C
Außentemperatur Isolierung Deckel, Boden	+24°C
Außentemperatur Isolierung Seitenwand	+26°C
Innentemperatur	-18°C
Innentemperatur Isolierung	-17°C
Wärmeübergangskoeffizient innen und außen	7 W/m ² K
Leistungsfaktor der Kälteanlage η_e	1.15
Nutzungsdauer	20 a
Überdruck in der Form beim Ausschäumen	0.3 bar

8.3.2.2 Gefriertruhe mit diffusionsdichten Deckschichten

Setzt man voraus, daß die Verkleidung der Wärmedämmung bis auf die Entlüftungsöffnungen absolut diffusionsdicht ist, ergibt sich insbesondere auch aufgrund der niedrigen Temperaturen und der daraus resultierenden kleinen Diffusionskoeffizienten eine sehr gute Alterungsbeständigkeit gegen diffusives Eindringen von Luftkomponenten. Bei den durchgeführten Parametervariationen lag die integrale flächen- und über 20 a zeitgemittelte Wärmeleitfähigkeit $\bar{\Lambda}_f^{\text{Aq}}$ - verglichen mit dem Startwert - im Mittel um nur 0.3 mW/m K über dem Anfangswert kurz nach der Herstellung.

Hierbei wurde bei den einzelnen Varianten nicht mit derselben Schaumstoffdicke gerechnet, sondern im Sinne niedriger Rohstoffkosten über Gl. 7.4 die minimal zulässige Dichte ermittelt. Da eine Veränderung der Schaumstoffdicke sich auf die Größe der effektiven Diffusionskoeffizienten auswirkt, werden auch die Zellinnendruckwerte und damit wiederum der Wert für die minimale Dichte beeinflusst. Somit muß das Minimum iterativ ermittelt werden. Es ergibt sich eine Dichteverteilung analog Bild 7.26, wobei die Absolutwerte aufgrund der Überfüllung (0.3 bar Überdruck) und der nur eindimensionalen Diffusionswerte geringfügig niedriger sind.

Aus den Dichtewerten und den Abmessungen der Gefriertruhe lassen sich die Kosten für das Polymer ermitteln. Fügt man die Kosten für das jeweilige Treibmittel hinzu, so erhält man die Rohstoffkosten für den PUR-Schaumstoff (Bild 8.1). Der Verlauf ist gleichartig wie der der minimalen Dichte. Dies liegt hauptsächlich an den im Vergleich zu den Polymerkosten niedrigen Treibmittelkosten.

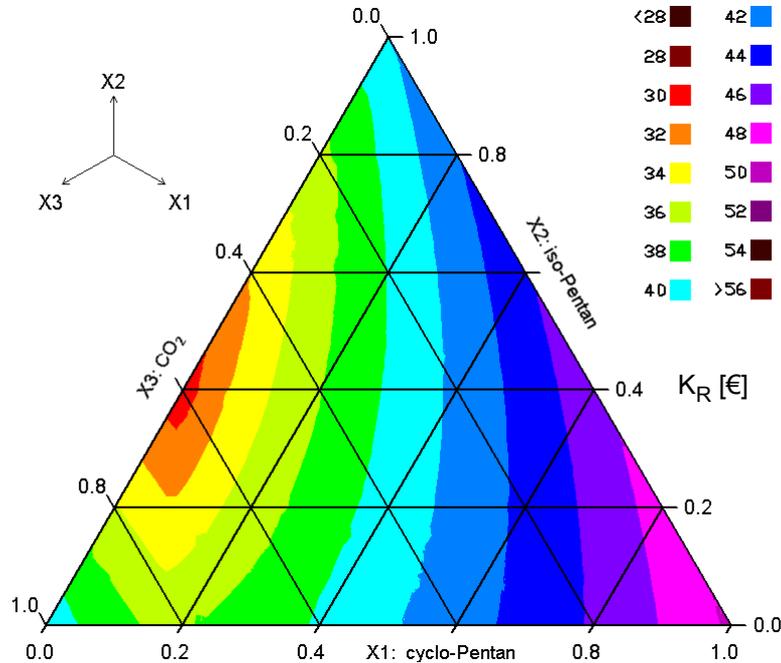


Bild 8.1: Rohstoffkosten des PUR-Schaumstoffs in der Gefriertruhe für verschiedene Treibmittelsysteme.

So liegen beispielsweise die Gesamtkosten für das Treibmittel bei reinem cyclo-Pentan - dem teuersten Treibmittel - bei ca. 3.50 € im Vergleich zu ca. 47 € für die Polymerrohstoffe Polyolmischung und Isocyanat. In der rechten Ecke treten zusätzlich die höchsten Dichtewerte auf, da reines cyclo-Pentan als Treibmittel den kleinsten Sättigungsdampfdruck und bei der vorgegebenen Geometrie auch den kleinsten Minimaldruck aller Varianten hat.

Betrachtet man den über 20 Jahre gemittelten Energieverbrauch, so ergibt sich ein anderes Bild (Bild 8.2). Aufgrund der bis auf die Entlüftungsöffnungen diffusionsdichten Konstruktion dringen die Luftkomponenten nur langsam in den Schaumstoff ein, und die Dämmwirkung des cyclo-Pentan-Schaumstoffs verschlechtert sich nur geringfügig. Der Vorteil gegenüber reinem iso-Pentan liegt bei ca. 15 % - gemittelt über den Zeitraum von 20 Jahren oder bei ca. 4 €/a. Demgegenüber stehen die um in etwa denselben Betrag höheren Kosten für die Rohstoffe, so daß sich schon nach einem Jahr ein break even für das cyclo-Pentan ergibt. Zwar liegt das Minimum der Rohstoffkosten nicht bei reinem iso-Pentan, sondern bei einer Mischung aus ca. 40% iso-Pentan und ca. 60% CO₂. Jedoch ist auch hier der break even nach weniger als zwei Jahren erreicht. In Bild 8.3 ist die Summe aus Rohstoffkosten und Energiekosten über einen Zeitraum von 20 Jahren zusammengefaßt. Der Verlauf der Kosten ist gleichartig wie der Verlauf des Energieverbrauchs in Bild 8.2. Dies veranschaulicht nochmals die Dominanz der Energiekosten gegenüber den Rohstoffkosten.

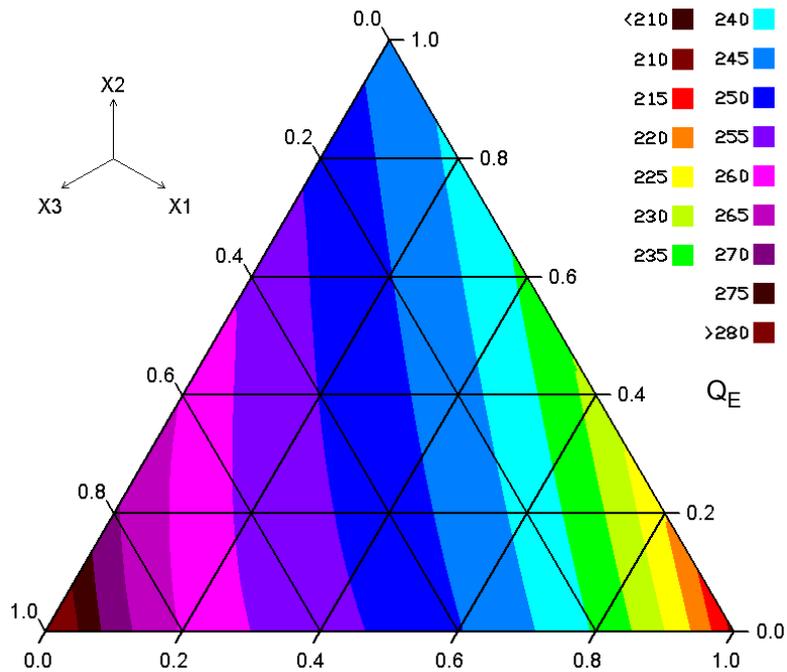


Bild 8.2: Mittlerer Energieverbrauch der Gefriertruhe für verschiedene Treibmittelsysteme bei einer Lebensdauer von 20 a

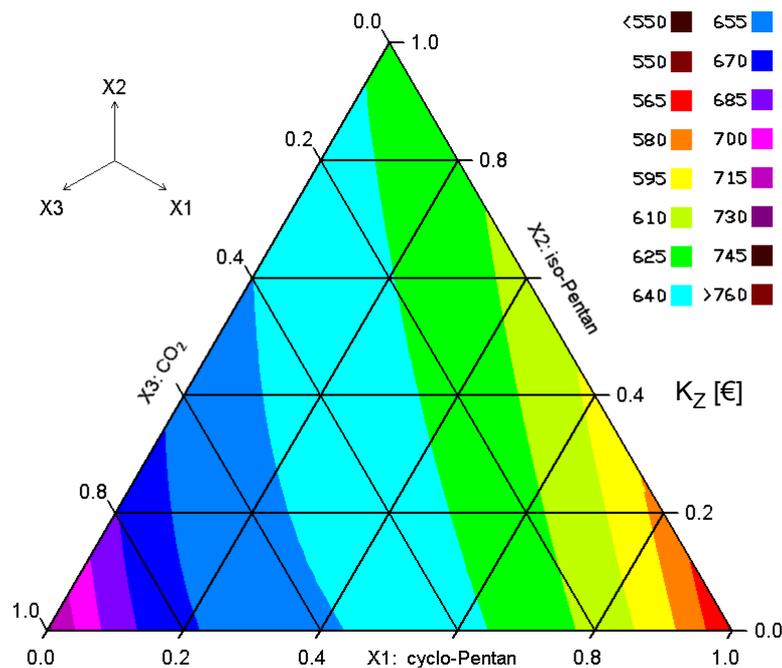


Bild 8.3: Summe aus Rohstoffkosten und Energiekosten der Gefriertruhe für verschiedene Treibmittelsysteme über die Lebensdauer von 20 a. Diffusionsdichte Verkleidung.

8.3.2.3 Gefriertruhe mit eingeschränkt diffusionsdichten Deckschichten

Wenn die Verkleidung der Gefriertruhe aus einem Polymerwerkstoff besteht, ist keine absolute Diffusionsdichtigkeit mehr gegeben. Mit Sicherheit bietet das massive Polymer einen vielfach besseren Schutz gegen das Eindringen der Luftkomponenten als der Schaumstoff. Zwischen den Deckschichten befindet sich jedoch nur eine im Vergleich zu den Bauteilabmessungen kleine Schaumstoffschicht. Die Diffusionswege im Schaumstoff sind

somit klein und damit ist eine diffusionsbedingte Verschlechterung der Wärmedämmung anzunehmen. Zur Abschätzung dieses Risikos wurde beidseitig eine 1 mm dicke Randschicht aus dem massiven Polymer des Schaumstoffes angenommen. Der Diffusionskoeffizient des massiven Polymers läßt sich damit einfach aus dem Geometriefaktor F_f (siehe Kapitel 3) des effektiven Diffusionskoeffizienten ermitteln. Moderne Kühlmöbelverkleidungen sind zwar in der Regel aus anderen Werkstoffen wie ABS oder PS, jedoch sollte die Verwendung der Stofftransportkoeffizienten von PUR zumindest Tendenzen aufzeigen können.

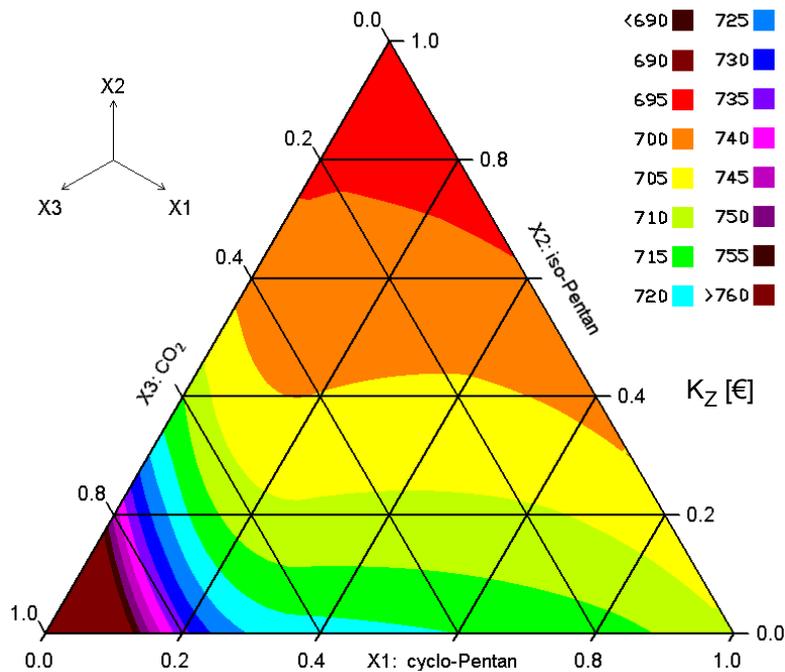


Bild 8.4: Summe aus Rohstoffkosten und Energiekosten der Gefriertruhe für verschiedene Treibmittelsysteme über die Lebensdauer von 20 a. Eingeschränkt diffusionsdichte Verkleidung

Bild 8.4 zeigt die Gesamtkosten der Gefriertruhe bei einer Nutzungsdauer von 20 a unter diesen Randbedingungen. Der Verlauf entspricht in etwa dem der integralen Wärmeleitfähigkeit $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ in Bild 7.17 und Bild 7.18. Offensichtlich ist die 1mm dicke Deckschicht nicht in der Lage, den Alterungsprozeß ausreichend zu verzögern. Bei Nutzungsdauern größer 15 Jahre ist die iso-Pentan Variante im Mittel günstiger. Der Unterschied in den Gesamtkosten ist jedoch marginal und beträgt bei einer Nutzungsdauer von 20 Jahren ca. 15 € d.h. weniger als 1 € pro Jahr. In jedem Fall hätte man die ca. 5 €, welche das cyclo-Pentan System teurer kommt, besser in eine gute Deckschicht investiert, die den Alterungsprozeß wirkungsvoll verzögert.

8.3.2.4 Kühlschränk

Der Kühlschrank ähnelt der Gefriertruhe in den Randbedingungen der Simulationsrechnung. Aufgrund der höheren Anwendungstemperaturen ist mit einem geringeren Einfluß der Kondensation, dafür aber mit einer schnelleren Alterung zu rechnen. Letzteres wird zudem noch durch die kleineren Isolierwanddicken bei Kühlschränken begünstigt.

Tabelle 8.7: Parametersatz des simulierten Kühlschranks. Vorlage: Liebherr Tischkühlschrank KTe 1840, Energieeffizienzkl. A, Energieverbrauch 153 kWh/a /112/

Parameter Kühlschrank	Wert
Höhe (ohne Füße)	84 cm
Breite	60 cm
Tiefe	61 cm
Wanddicke PUR-Schaumstoff	3.8 cm
Umgebungstemperatur	25°C
Außentemperatur Isolierung Deckel, Boden, Tür, Seitenwände	+24°C
Außentemperatur Isolierung Rückwand	+27°C
Innentemperatur	8°C
Innentemperatur Isolierung	9°C
Wärmeübergangskoeffizient innen und außen	7 W/m ² K
Leistungsfaktor der Kälteanlage η_e	1.15
Nutzungsdauer	20 a
Überdruck in der Form beim Ausschäumen	0.3 bar

Kühlschränke werden ebenso wie Gefriertruhen im Hohlraumverschäumungsverfahren hergestellt, und auch die Werkstoffe für die Verkleidung sind vergleichbar. Daher werden nahezu dieselben Randbedingungen für den Stofftransport angesetzt* und wieder zwei Varianten gerechnet - eine mit absolut dichten Deckschichten und eine mit bedingt durchlässigen. Der Kühlschrank wird ebenfalls vereinfacht durch einen Quader mit sechs ebenen Dämmflächen konstanter Dicke nachgebildet. Die Temperatur-Randbedingungen entstammen wieder der EN 153. Darüber hinaus wird an der Rückwand aufgrund der Nähe zum Kondensator eine um 3°C erhöhte Randtemperatur angesetzt /113/.

8.3.2.5 Kühlschrank mit diffusionsdichten Deckschichten

Das Bild der Rohstoffkostenverteilung ist beim Kühlschrank ähnlich wie bei der Kühltruhe. Aufgrund des geringeren Rohstoffeinsatzes sind die Kosten grundsätzlich niedriger. Das Minimum liegt dabei wegen der höheren mittleren Temperatur näher bei iso-Pentan (Bild 8.5). Aus demselben Grund und wegen der kürzeren Diffusionswege ist der Anstieg der Rohstoffkosten, wenn man sich in Richtung cyclo-Pentan in der rechten Ecke bewegt, größer. Der Unterschied zwischen Minimum und Maximum beträgt bei der Kühltruhe ca. 65%, während er beim Kühlschrank bei über 100% liegt. Der alterungsbedingte Anstieg von $\bar{\Lambda}_f^{Aq}$ ist etwas größer als bei der Kühltruhe, aber immer noch in derselben Größenordnung. Dies führt auch beim Kühlschrank dazu, daß die Gesamtkosten durch den Energieverbrauch

* einziger Unterschied in den Randbedingungen: Deckel und Boden werden als diffusionsdicht angenommen.

während der Nutzungsphase maßgeblich beeinflusst werden (Bild 8.6) und daß cyclo-Pentan das günstigste Treibmittel darstellt.

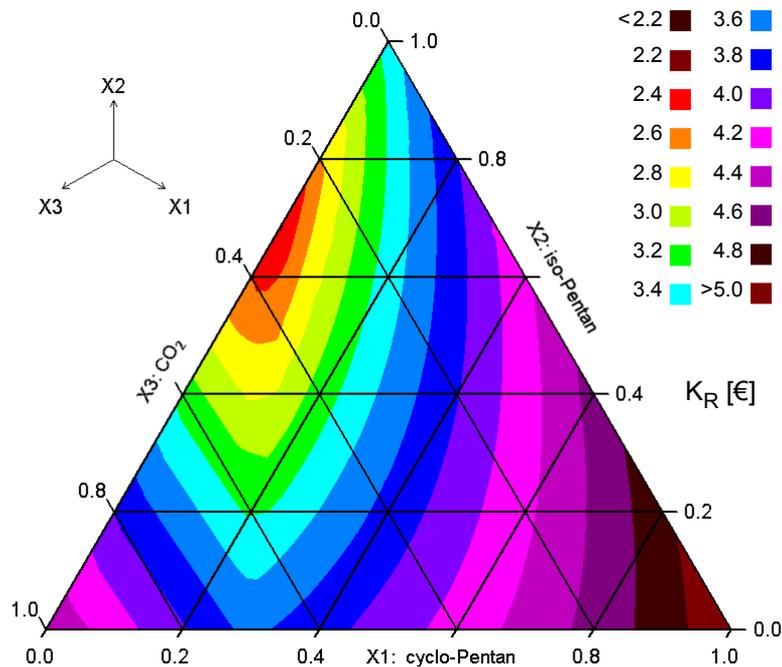


Bild 8.5: Rohstoffkosten für den PUR-Schaumstoff im Kühlschrank für verschiedene Treibmittelsysteme. Diffusionsdichte Deckschichten.

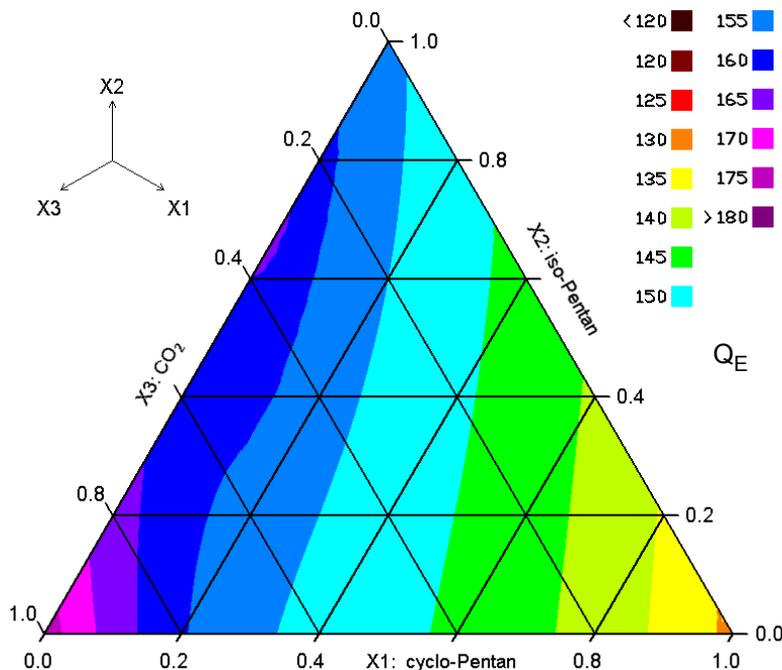


Bild 8.6: Mittlerer Energieverbrauch des Kühlschranks für verschiedene Treibmittelsysteme bei einer Lebensdauer von 20 a. Diffusionsdichte Deckschichten.

Der Vorteil in den Gesamtkosten über 20 Jahre von cyclo-Pentan gegenüber iso-Pentan liegt bei ca. 16% - gemittelt über den Zeitraum von 20 Jahren oder bei ca. 2.6 €/a und ist damit in seiner Relation zu den Gesamtkosten vergleichbar mit dem der Kühltruhe.

8.3.2.6 Eingeschränkt diffusionsdichte Deckschichten

Auch beim Kühlschrank wurde eine 1 mm dicke Deckschicht aus massivem Polymer als eingeschränkte Diffusionssperre angesetzt. Aufgrund der im Vergleich zur Kühltruhe größeren Temperaturen und der kleineren Wanddicke wird das diffusionsbedingte Eindringen der Luftkomponenten noch weiter begünstigt. Demgegenüber steht die geringere Kondensation des Treibmittels bei den höheren Temperaturen. Bei der hier betrachteten Lebensdauer von 20 Jahren kompensieren sich beide Effekte in etwa, so daß auch hier nur ein kleiner Unterschied zwischen mit cyclo- und mit iso-Pentan getriebenen Schaumsystemen auftritt. Insgesamt hat der cyclo-Pentan getriebene Schaumstoff einen Kostennachteil von in Summe ca. 10 € (Bild 8.7). Bemerkenswert an diesem Schaubild ist der zweimalige Knick in den Höhenlinien. Die erste Richtungsänderung bei größeren CO₂-Gehalten ist durch die Kondensation begründet, die zweite durch die Vorgabe einer minimalen Schaumstoffdichte von 30 kg/m³. Aufgrund der kurzen Diffusionswege bildet sich kein so großer Unterdruck im Schaumstoff aus wie bei diffusionsdichten Deckschichten. Daher sind prinzipiell Schaumstoffdichten weit unter 30 kg/m³ möglich, was sich jedoch aufgrund der dann zu geringen mechanischen Festigkeit verbietet.

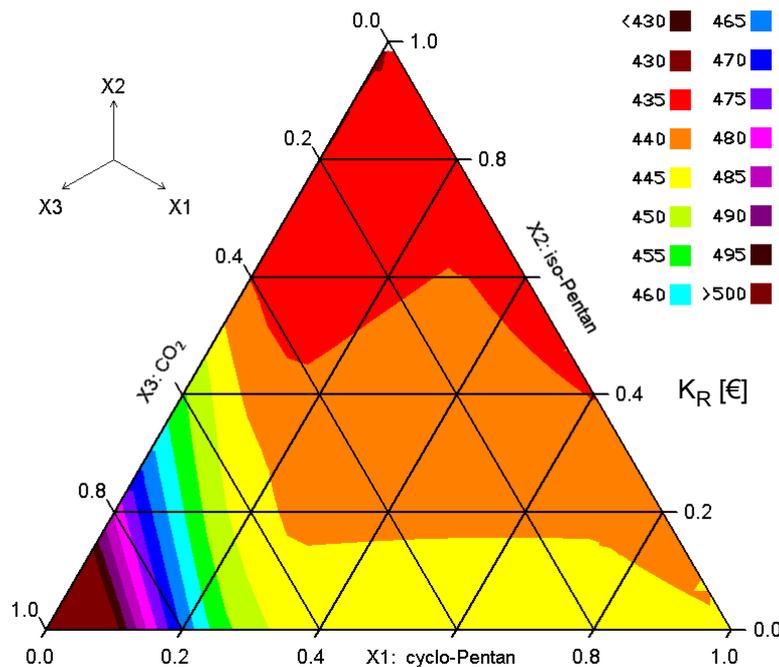


Bild 8.7: Summe aus Rohstoff- und Energiekosten des Kühlschranks für verschiedene Treibmittelsysteme über die Lebensdauer von 20 a. Eingeschränkt diffusionsdichte Verkleidung

Die Begrenzung der Schaumstoffdichte begünstigt Schaumsysteme, welche eine niedrige Wärmeleitfähigkeit haben und kondensationsbedingt ohnehin eine größere Schaumstoffdichte benötigen. Damit läßt sich der zweite Knick in Richtung cyclo-Pentan erklären.

8.3.2.7 Sandwichkonstruktionen für Kühlmöbel

Als Konsequenz aus den Simulationsrechnungen für die Kühlmöbel ergibt sich unter anderem, daß bei niedrigen Temperaturen und hohem Luftgehalt im Schaumstoff iso-Pentan

gegenüber cyclo-Pentan zu bevorzugen ist. Die Sandwichkonstruktion bietet nun die Möglichkeit, diese Erkenntnis in eine technische Verbesserung umzuwandeln. Durch gezielte Anordnung (beispielsweise) eines cyclo-Pentan- und eines iso-Pentan getriebenen Schaumstoffes sollte es möglich sein, die Wärmedämmwirkung gegenüber beiden mit dem Reingas getriebenen Schaumstoffen weiter zu verbessern (Bild 8.8). In diesem Beispiel wird der iso-Pentan-Schaumstoff auf der kalten Seite (Variante 1) oder in der Nähe des diffusionsoffenen Endes (Variante 2) plaziert. Variante 1 ist dabei für hochgradig diffusionsdichte, metallische Deckschichten und Variante 2 für eingeschränkt dichte Deckschichten aus Kunststoffen gedacht. Für die in Bild 8.8 dargestellten Sandwichkonstruktionen ergeben sich nun zwei Fragestellungen:

1. Wie ist die optimale Treibmittelzusammensetzung der beiden Schaumsysteme ?
2. Wie ist die optimale geometrische Anordnung der beiden Schaumsysteme ?

Frage 1 läßt sich anhand der bisherigen Simulationsrechnungen abschätzen, in denen das Optimum immer bei einem der beiden organischen Treibmittel lag. Daher kann man davon ausgehen, daß beide Schaumsysteme einen optimalen CO₂-Gehalt von 0% aufweisen. Über Simulationsrechnungen mit verschiedenen Dicken der iso-Pentan und der cyclo-Pentan-Dämmung läßt sich für beide Varianten die optimale Aufteilung ermitteln (Tabelle 8.8).

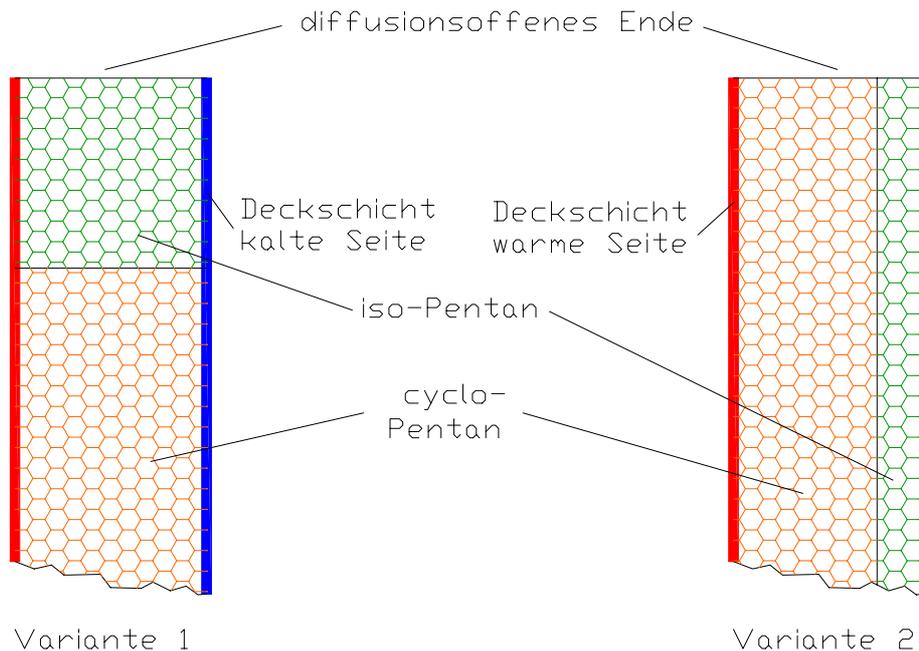


Bild 8.8: Querschnitte möglicher Sandwichkonstruktionen aus mehreren Lagen PUR-Schaumstoff mit unterschiedlichem Treibmittel

Danach lassen sich in den meisten Anwendungsbeispielen durch Sandwichkonstruktionen die Gesamtkosten senken. Einzig bei der Gefriertruhe mit eingeschränkt diffusionsdichten Deckschichten liegt das Optimum bei reinem iso-Pentan. Insgesamt ist das Einsparpotential jedoch sehr klein und dürfte den Zusatzaufwand für die Sandwichkonstruktion kaum rechtfertigen.

Tabelle 8.8: Ergebnisse des Vergleichs von Sandwichkonstruktionen mit homogenen Wärmedämmungen. Dargestellt ist die Summe aus Rohstoffkosten und Energiekosten über 20 Jahre für Wärmedämmungen aus reinem iso- und cyclo-Pentan-Schaumstoff sowie aus der Sandwichkonstruktion nach Variante 1 oder 2 mit den jeweils niedrigsten Gesamtkosten.

Anwendung	100% iso-Pentan	100% cyclo-Pent.	Kosten Optimum	Anteil iso Optimum
Gefriertruhe diffusionsdichte Deckschichten	616.00 €	537.90 €	536.30 € (Var. 1)	7%
Gefriertruhe eingeschr. diffusionsd. Deckschichten	712,60 €	738.00 €	712,60 € (Var. 2)	100%
Kühlschrank diffusionsdichte Deckschichten	326.30 €	374.00 €	325.80 € (Var. 1)	5%
Kühlschrank eingeschr. diffusionsd. Deckschichten	453.20 €	443.30 €	440.70 € (Var. 2)	89%

8.3.3 Steildach

Die Randbedingungen bei der Simulation des Steildaches unterscheiden sich maßgeblich von denen der Kühlmöbel, da hier die Außentemperatur nicht konstant ist. Bei konstanter Innentemperatur schwankt die Außentemperatur jahreszeitbedingt, wobei nur in den kalten Monaten geheizt werden muß und somit Kosten auftreten. Zur Berücksichtigung dieser Faktoren wurden die monatlichen, über fünf Jahre gemittelten Gradtagszahlen des Wetteramtes Frankfurt verwendet. Die Gradtagszahlen wurden auf den für Vergleiche üblichen Wert von 3500 normiert und für die Simulation auf eine mittlere Monatslänge von 30.42 Tagen korrigiert (siehe Anhang). Die Energiekosten pro Quadratmeter Wärmedämmung ergeben sich damit abweichend von Gl. (8.13) aus der Formel:

$$K_E = \bar{q}_f^A \frac{k_h}{\eta_h} \quad (8.15)$$

mit

$$\bar{q}_f^A = 0.0024 \eta_D \sum_{\text{Monat } i=1}^N \text{GTZ}_i k_{f,i}^A \cdot \frac{12}{N} \quad \left[\frac{\text{kW h}}{\text{a}} \right] \quad (8.16)$$

Hierbei ist η_D ein für Steildächer üblicher Reduktionsfaktor /114/ und GTZ_i die für den Monat gültige Gradtagszahl. $k_{f,i}^A(t)$ ist der über die Fläche der Dämmplatte und über einen Monat gemittelte aktuelle Wärmedurchgangskoeffizient:

$$k_{f,i}^A = \left[\frac{1}{\alpha_i} + \frac{\delta}{\Lambda_f^A(t)} + \frac{1}{\alpha_a} \right] \quad (8.17)$$

Als Temperatur für die Berechnung von Λ_f^A wird der 5jährige Mittelwert der durchschnittlichen Monatstemperatur des Wetteramtes Frankfurt verwendet. Die Simulationsrechnungen erfolgen somit im Monatsraster.

Tabelle 8.9: Parametersatz der simulierten Steildachwärmedämmung

Parameter Steildachdämmung	Wert
Plattenlänge	240 cm
Plattenbreite	100 cm
Wanddicke (Standardschaumstoff mit Dichte 35 kg/m ³)	10.5 cm
Innentemperatur	20°C
Außentemperatur	monatl. mittl. Außentemperatur
Wärmeübergangskoeffizient innen und außen	7 W/m ² K
Wirkungsgrad der Heizung η_h	0.9
Reduktionsfaktor für Steildach η_D	0.8
Nutzungsdauer	20 a
Überdruck beim Schäumen	0 bar

Als Simulationsobjekt wird eine handelsübliche aluminiumkaschierte Dämmplatte mit den Abmessungen 2.4 · 1.0 m verwendet /115/. Die diffusionsbedingte Alterung erfolgt damit zweidimensional über die vier Schnittkanten der Platte, während die großen Flächen aufgrund der Aluminiumfolie (typische Dicke 50 µm) als diffusionsdicht betrachtet werden. Die Simulationsdaten sind nochmals in Tabelle 8.9 zusammengefaßt.

In einem ersten Schritt wird analog zu den Kühlmöbeln die minimale Schaumstoffdicke ermittelt. Es ergibt sich der aus Bild 7.26 bekannte Dichteverlauf, wobei aufgrund der geringeren Überfüllung und dem aus der zweidimensionalen Diffusion resultierenden größeren Unterdruck in den Ecken die Absolutwerte größer werden.

Im Unterschied zu den Kühlmöbeln liegen bei Dachisolierungen keine geometrischen Vorgaben, wie z.B. Außenabmessungen vor. Es macht daher keinen Sinn, mit fester Isolierdicke zu rechnen. Vielmehr bietet es sich an, bei bekannter minimaler Dichte einen konstanten Materialeinsatz vorzugeben. Alternativ kann man als Ausgangspunkt konstante Rohstoffkosten ansetzen, d.h. man sucht bei vorgegebenem Invest für die Wärmedämmung nach den geringsten laufenden Heizkosten.

Da bei Dachisolierungen erhöhte Anforderungen an den Flammenschutz existieren, werden bei der kostenorientierten Sichtweise wassergetriebene Schaumsysteme gegenüber pentangetriebenen geringfügig bevorzugt. Bild 8.9 zeigt die Gesamtkosten (Rohstoffkosten + Energiekosten über 20 a) für konstante Rohstoffkosten. Bezugspunkt ist der Standardschaumstoff (Dichte 35 kg/m³) mit der handelsüblichen Dämmschichtdicke von 105 mm. Die Dämmschichtdicke der anderen Treibmittelvarianten wird so angepaßt, daß die Rohstoffkosten gleich bleiben.

Im Gegensatz zu den Kühlmöbeln ist cyclo-Pentan nun nicht mehr das optimale Treibmittel. Vielmehr werden die Gesamtkosten maßgeblich durch die Rohstoffkosten beeinflusst und Treibmittelsysteme, welche eine niedrige Schaumstoffdicke ermöglichen, sind günstiger.

Dies hat mehrere Ursachen:

- die Kosten für die Bereitstellung der Heizenergie (Öl, Gas) sind kleiner als die für elektrische Energie.
- in den warmen Jahreszeiten treten kaum Heizkosten auf, so daß die Nutzungsphase bezogen auf die Lebensdauer kleiner wird.
- die Rohstoffkosten sind größer, da Flammschutzmittel benötigt wird und unterdruckbedingt größere Dichten erforderlich werden.
- Es bestehen keine Restriktionen bei der Dämmschichtdicke, daher werden im Sinne niedriger Energiekosten grundsätzlich solange größere Dicken – und damit pro Quadratmeter ein größerer Rohstoffeinsatz - bevorzugt, wie die dadurch erzielbare Energieersparnis dies gegenüber dem Anschaffungspreis rechtfertigt.

Vergleicht man die Steildachdämmung mit der Kühltruhe, so treten selbst bei gleicher Dämmschichtdicke um etwa den Faktor 10 kleinere flächenbezogene Energiekosten auf.

Dies verstärkt den Einfluß der Rohstoffkosten. Der Verlauf der Kosten in Bild 8.9 unterscheidet sich daher auch nur geringfügig von der Simulation mit konstantem Materialeinsatz oder fester Dämmschichtdicke. Das Minimum ist näher bei iso-Pentan, und bei konstanter Dämmschichtdicke werden die Unterschiede innerhalb des Diagramms kleiner.

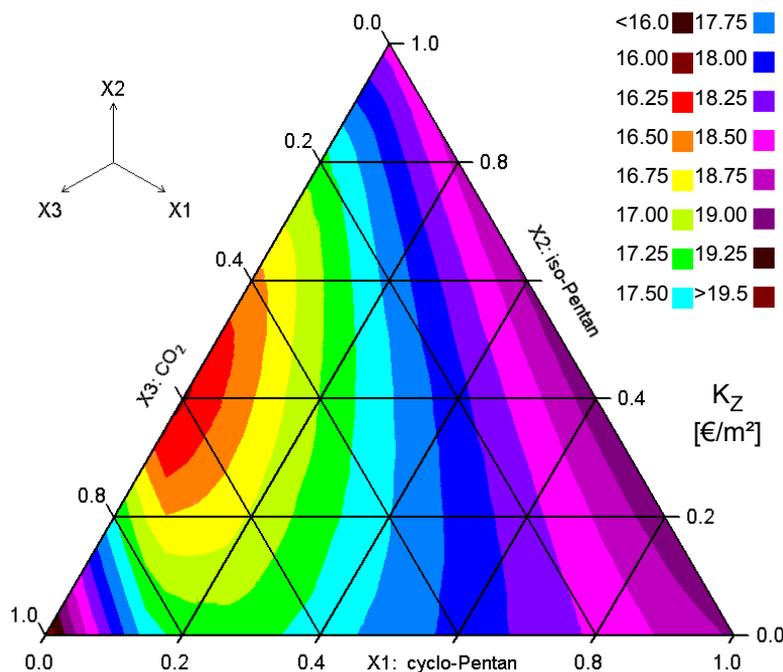


Bild 8.9: Summe aus Rohstoffkosten und Energiekosten der Steildachisolierung über 20 a für verschiedene Treibmittelsysteme. Konstante Rohstoffkosten, (Referenz: Standardschaumstoff mit 35kg/m³ Dichte bei 105 mm Dämmschichtdicke)

Der Ansatz konstanter Rohstoffkosten und damit größerer Dämmschichtdicken bei niedrigeren Schaumstoffdichten hat aufgrund des in Kapitel 7 bereits angesprochenen Vorrangs der Dämmschichtdickenerhöhung gegenüber anderen Optimierungsmöglichkeiten zwangsläufig einen gleichartigen Verlauf von Rohstoffkosten und Energieverbrauch zur Folge.

Der Verlauf des Energieverbrauchs bei der Steildachdämmung ist somit ganz anders als bei den Kühlmöbeln (Bild 8.2). Aus Bild 8.10 wird nochmals ersichtlich, daß die hinsichtlich Polymer- und Treibmittelkosten optimale Treibmittelzusammensetzung gleichzeitig auch den niedrigsten Energieverbrauch hat und das Optimum daher auch bei längeren Nutzungsphasen, wie sie bei Steildächern durchaus vorkommen, stabil bleibt.

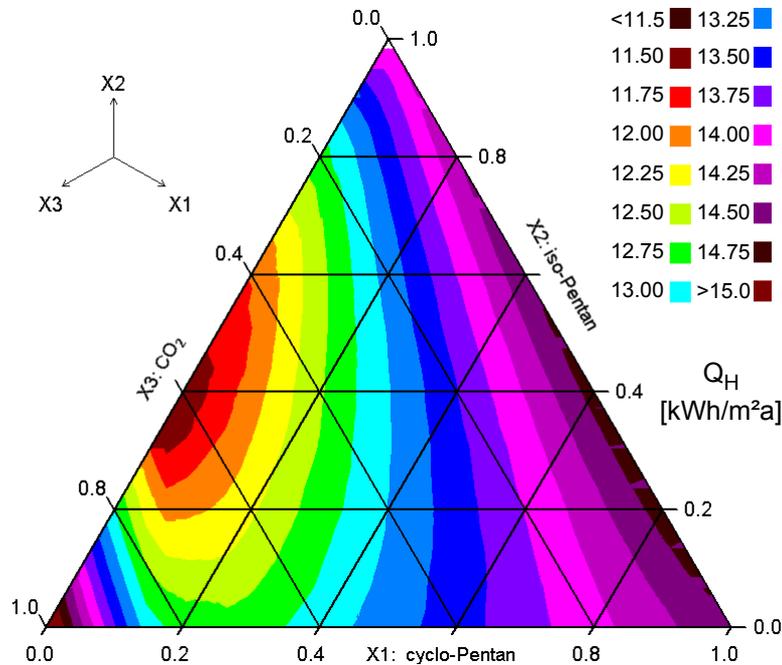


Bild 8.10: Mittlerer jährlicher Wärmeverlust der Steildachisolierung über 20 a für verschiedene Treibmittelsysteme. Konstante Rohstoffkosten.

8.3.4 Zusammenfassung

Für die drei Anwendungsfälle Kühlschrank, Kühltruhe und Steildach wurde eine abschließende Optimierung auf Kostenbasis durchgeführt. Hierbei wurden die Rohstoffkosten den Einsparungen während der Nutzungsphase gegenübergestellt. Dabei wurden die über die Modellbildung hergeleiteten Koppelungen von Wärmeleitung und mechanischer Verformung mit dem diffusiven Stofftransport im Schaumstoff berücksichtigt.

Bei Kühlmöbeln mit ausreichendem Schutz gegen das Eindringen von Luft erwies sich cyclo-Pentan als die günstigste Treibmittelvariante. Dies ist durch den begrenzten Platz für die Wärmedämmung, den Dauerbetrieb der Anwendung und die vergleichsweise teure Energieform elektrischer Strom begründet. Dadurch überwiegen die Energiekosten in der Nutzungsphase gegenüber den Rohstoffkosten, und teure, hocheffektive Wärmedämmungen werden bevorzugt. Wenn jedoch kein ausreichender Schutz gegen das Eindringen der Luftkomponenten vorhanden ist, verliert das cyclo-Pentan getriebene Schaumsystem mit zunehmendem Alter an Dämmwirkung und Rohstoffsysteme mit iso-Pentan, welche zudem im Anschaffungspreis billiger sind, sind im langjährigen Mittel günstiger. Durch die Simulationsrechnungen ließ sich belegen, daß beim Einsatz von Polymerwerkstoffen als Deckschicht dieses

Risiko durchaus vorhanden ist. Die Verwendung nicht absolut diffusionsdichter Deckschichten sollte daher unbedingt durch Messungen der Permeabilität der Deckschichten oder der Alterungsbeständigkeit des gesamten Dämmsystems abgesichert werden. Sandwichkonstruktionen aus Schaumstoffen mit unterschiedlichen Treibmitteln, welche den Temperaturgradienten oder die Diffusionsrichtung der Luft berücksichtigen, können den diffusionsbedingten Alterungsprozeß nur geringfügig mildern. Sie bieten daher keine sinnvolle Alternative gegenüber einem guten Diffusionsschutz, wie er beispielsweise durch metallische Deckschichten möglich ist.

Beim Steildach existieren keine geometrischen Einschränkungen für die Dämmschichtdicke. Setzt man konstante Rohstoffkosten an, so ermöglichen Treibmittelkombinationen aus einer Mischung von iso-Pentan und CO₂, welche eine geringere Schaumstoffdichte benötigen, eine größere Dämmschichtdicke als cyclo-Pentan getriebene Schaumstoffe. Die dadurch erzielbaren Verbesserungen der Dämmwirkung überwiegen den Vorteil der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von cyclo-Pentan. Hinzu kommt, daß die Energieform billiger ist als bei Kühlmöbeln und die Wärmedämmung nicht die ganze Zeit benötigt wird. Daher dominieren bei Wärmedämmungen im Hochbau die Rohstoffkosten die Zusammensetzung des optimalen Treibmittels - auch bei Nutzungsphasen weit über 20 Jahre.

8.4 Schlußfolgerungen

Betrachtet man die Parametervariationen in den Kapiteln 7 und 8, so lassen sich folgende Optimierungsrichtlinien für ein gutes Wärmedämmvermögen von PUR-Hartschaum definieren:

1. Die anteilmäßige Verteilung der Polymermasse sollte so beeinflußt werden, daß möglichst viel Polymermasse in den Fenstern liegt. Dadurch wird die Wärmeleitfähigkeit zwar tendenziell erhöht, die Alterungsbeständigkeit verbessert sich jedoch maßgeblich.
2. Eine Optimierung der Schaumstoffdichte macht nur Sinn, wenn geometrische Vorgaben für die Wanddicke existieren und die Gesamtkosten von der Nutzungsphase dominiert werden. Selbst dann ist die Verbesserung der Dämmwirkung vergleichsweise gering. In den meisten Fällen ist immer die Dichte zu minimieren und die dadurch erzielbare Einsparung in eine Dämmschichtdickenerhöhung oder bessere Deckschichten zu investieren.
3. Der Zelldurchmesser ist grundsätzlich zu minimieren. Von allen Verbesserungen an der Zellstruktur ist die Verkleinerung des Zelldurchmessers am wirkungsvollsten.
4. Bei Anwendungstemperaturen oberhalb des Taupunktes kann die Dämmwirkung und Alterungsbeständigkeit durch Überfüllen (d.h. Überdruck beim Aushärten) mit dem organischen Treibmittel verbessert werden.
5. Cyclo-Pentan mit möglichst niedrigem CO₂-Anteil als Treibmittel bietet im Sinne guter Wärmedämmwirkung pro cm Wanddicke die beste Alternative, wenn ein ausreichender

Diffusionsschutz gewährleistet ist (mittlerer Diffusionsweg > 20 cm). Die vergleichsweise hohen Rohstoffkosten sind jedoch nur gerechtfertigt, wenn geometrische Vorgaben für die Wanddicke existieren und die Gesamtkosten von der Nutzungsphase dominiert werden.

6. Wenn die Dämmschichtdicke variiert werden kann oder diffusionsoffene Geometrien vorliegen, sind die beiden anderen Pentan-Isomere die bessere Wahl, wobei aufgrund des Unterschiedes in Dampfdruck und Wärmeleitfähigkeit n-Pentan bei höheren Anwendungstemperaturen und iso-Pentan bei niedrigeren Anwendungstemperaturen geringe Vorteile hat. Der optimale CO₂ Gehalt ergibt sich aus der Anwendungstemperatur und den Anforderungen an den Flammschutz und liegt bei ca. 30-60%.
7. Obwohl Wärmeleitfähigkeit und Taupunkt bei niedrigen Temperaturen vielversprechend sind, haben Treibmittelmischungen aus Pentanisomeren praktisch keine Vorteile gegenüber den Reingasen. Es existiert nur ein kleiner Parameterraum mit eng umgrenzten geometrischen und zeitlichen Randbedingungen, in dem ein binäres Gemisch aus Pentanisomeren im Treibmittel Vorteile bietet. Diese Mischungen kommen daher allenfalls für Sonderfälle in Betracht.
8. Dieselbe Grundaussage läßt sich auch für Sandwichkonstruktionen aus verschiedenen Schaumsystemen treffen. Zwar ist der Parameterraum für eine optimierte Sandwichkonstruktion größer als bei den Treibmittelmischungen, die Ersparnis ist jedoch nur sehr klein und rechtfertigt aktuell nicht den zusätzlichen Aufwand für die Herstellung.
9. Grundsätzlich ist in allen Anwendungsbereichen - auch bei niedrigen Temperaturen - auf bestmöglichen Schutz gegen das Eindringen der Luftkomponenten zu achten. Die damit mögliche langfristige Energieeinsparung rechtfertigt auch größere Aufwendungen bei der Herstellung.

Abgesehen von den Optimierungsrichtlinien für die Schaumstoffe läßt sich auch ein Potential zur Verbesserung normativer und gesetzlicher Rahmenbedingungen erkennen:

10. Bei Kühlmöbeln sind die geltenden Normen nicht ausführlich genug, da nicht der über die Lebensdauer gemittelte Energieverbrauch sondern nur derjenige kurz nach der Herstellung bewertet wird. Damit wird nicht nur dem Käufer eine unsichere Kostenrechnung für die Amortisation seines neuen Kühlmöbels aufgemacht, auch die Hersteller sind Rahmenbedingungen unterworfen, welche dem Kundeninteresse und dem nachhaltigen Umgang mit Energie entgegenwirken können.
11. Bei Dachisolierungen gibt es derzeit noch keine genaue für den Verbraucher zugängliche Angabe des Energieverbrauchs, wie sie bereits für Kühlmöbel erhältlich ist. Die aktuell vorgeschriebene Einteilung in Wärmeleitfähigkeitsgruppen mit einem Raster von 5 mW/m K ist eher kontraproduktiv, da kleinere Optimierungen innerhalb des Rasters untergehen oder - wenn man den Sprung in die nächstbessere Gruppe erreicht – überbewertet werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der umweltbedingten Substitution von FCKW 11 als Treibmittel haben sich die Eigenschaften von PUR-Hartschaum und dabei insbesondere dessen gute Wärmedämmung bei vergleichsweise niedrigen Rohstoffkosten verschlechtert. FCKW 11 besitzt eine sehr niedrige Gaswärmeleitfähigkeit und bewirkt neben gutem Flammenschutz eine hohe Beständigkeit gegen diffusive Alterungsprozesse und kondensationsbedingten Unterdruck im Schaumstoff. Bei Verwendung des gegenüber halogenhaltigen Ersatzstoffen umweltfreundlicheren Pentan als Treibmittel kann dieses Eigenschaftsprofil derzeit nicht erreicht werden. Deshalb strengt man sich an, dieses Defizit durch Verbesserungen der Schaumstoffeigenschaften auszugleichen.

Diese Arbeit trägt dazu bei, indem die langzeitige Wärmedämmwirkung - bei Berücksichtigung der Schaumstoffeigenschaften und damit der Rohstoffrezeptur - vorhergesagt und unter technischen und monetären Gesichtspunkten bewertet wird. Damit lassen sich Optimierungsrichtlinien für die Weiterentwicklung der Dämmstoffe formulieren und das Potential, welches in daraus resultierenden Verbesserungen liegt, abschätzen.

Als Grundlage der Untersuchungen wird eine ausführliche Modellbildung zu den die Problemstellung betreffenden Vorgängen in geschlossenzelligen Schaumstoffen durchgeführt. Über verschiedene Strukturmodelle kann auf der Basis von Literaturdaten ein Zusammenhang zwischen den Strukturkomponenten des Zellgerüsts und den Mechanismen des Wärme- und Stofftransports sowie der mechanischen Verformung hergestellt werden.

Der Wärmetransport wird dabei aufgeteilt in Wärmeleitung durch die Polymermatrix, Wärmeleitung durch das Zellgas und Wärmetransport durch Strahlung. Im Hinblick auf die Verwendung von Pentan als Treibmittel wird ein Ergänzungsmodell entwickelt, welches die Kondensation binärer Mischungen unter isochoren Bedingungen, wie sie in den Schaumstoffzellen näherungsweise vorliegen, beschreibt. Damit läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Zellgaszusammensetzung im Schaumstoff auch für binäre Mischungen verschiedener Pentanisomere und in Kombination mit nichtkondensierenden Gasen, wie Luftkomponenten oder CO_2 beschreiben.

Wenn der Schaumstoff – wie es in den allermeisten technischen Anwendungen der Fall ist - nicht vollständig durch diffusionsdichte Deckschichten eingeschlossen ist, findet ein langsamer diffusiver Austausch von Zellgas und Luftkomponenten statt. Da die Wärmeleitfähigkeit des Treibmittels, welches gleichzeitig auch das anfängliche Zellgas bildet, niedriger ist als die der Luftkomponenten, wird die Wärmedämmwirkung des Schaumstoffes mit der Zeit schlechter. Die Beschreibung dieser diffusionsbedingten Alterung erfolgt durch die Modellbildung zum Stofftransport.

Da die Geschwindigkeit des Stofftransports für die verschiedenen Zellgase stark variiert, kommt es zu Druckänderungen im Schaumstoff. Diese bewirken genauso wie temperaturbedingte Druckänderungen, welche durch die Kondensation des Pentans verstärkt werden können, innere Kräfte im Schaumstoff, welche zu Formänderungen oder sogar zur Zerstörung der Zellstruktur führen können. Die Berücksichtigung dieser Vorgänge macht eine Erweiterung der Modellbildung auf stofftransportbedingte mechanische Verformungen notwendig, wobei sich die Untersuchungen auf die Bestimmung der in Hinsicht auf Alterungsstabilität

minimalen Schaumstoffdichte und die Beschreibung eines Meßverfahrens zur Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten beschränken.

Die Anwendung des thermodynamischen Ergänzungsmodells auf die Strukturmodelle erlaubt einen detaillierten Einblick in die Zusammenhänge von Zellstruktur, Treibmittelzusammensetzung und Langzeitwärmedämmwirkung, sie erweist sich jedoch für die beabsichtigten Simulationsrechnungen als zu komplex. Zur Vereinfachung der Problemstellung erfolgt daher eine Überleitung in sogenannte Kontinuumsmodelle. Darin wird der Schaumstoff als quasihomogener Feststoff angesehen. Die Modellparameter der Strukturmodelle werden in makroskopisch meßbaren Schaumstoffeigenschaften wie Schaumstoffdichte und Wärmeleitfähigkeit zusammengefaßt. Dadurch läßt sich die Anzahl der Modellparameter deutlich reduzieren. Eine weitere Reduktion wurde durch eine integrale Mittelwertbildung über Ort und Zeit ermöglicht.

Viele Meßergebnisse zur Bestimmung von Modellparametern und auch zur Modellvalidierung konnten der Literatur entnommen werden. Wo dies nicht möglich war, sind eigene Meßverfahren aufgebaut worden, wie bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, der Zellgaszusammensetzung und der effektiven Diffusionskoeffizienten. Letzteres beinhaltet eine Neuentwicklung mit preiswerter Meßtechnik und vertretbaren Meßzeiten.

Die weitaus wichtigste Hardware dieser Arbeit sind jedoch schnelle Rechner, welche eine ausführliche Auswertung der Modellansätze erlauben. Waren für die hier durchgeführten Rechnungen vor 15 Jahren noch teure Workstations oder Rechenzeiten an Supercomputern notwendig, so können nun kleine PC-Netzwerke eingesetzt werden. Hierzu mußte zunächst eine entsprechende Software entwickelt werden, welche durch Parallelisierung der Problemstellung eine Verteilung des Rechenaufwands auf mehrere PCs ermöglichte. Die Software bietet zudem eine komfortable grafische Schnittstelle zur Visualisierung der Ergebnisse. Beispielsweise lassen sich über Dreiecksdiagramme die Auswirkungen verschiedener Treibmittelsysteme auf die Langzeitwärmedämmwirkung gut veranschaulichen, was derzeit mit kommerziell erhältlicher Software in dieser Form nicht möglich ist.

Die Untersuchungen sind mit dem Ziel, möglichst allgemeingültige Aussagen zu erhalten, angelegt. Infolgedessen wird auf unübersichtliche Optimierungsverfahren weitgehend verzichtet und vielmehr der Weg beschritten, einen möglichst großen Parameterraum um das Optimum abzubilden und damit ein Kriterium für dessen Sensibilität zu erhalten.

Aus den Strukturmodellen läßt sich ableiten, daß sich eine Verkleinerung des Zelldurchmessers und eine Erhöhung des Polymeranteils in den Fenstern grundsätzlich positiv auf die Wärmedämmung auswirkt. Demgegenüber hat eine Optimierung der Schaumstoffdichte in Richtung besserer Wärmedämmung kaum einen Sinn, auch wenn die Dämmschichtdicke vorgegeben ist und eine Dichteerhöhung zu geringfügig niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten führt. Die Schaumstoffdichte sollte vielmehr bei Berücksichtigung der mechanischen Anforderungen wie z.B. des kondensations- und stofftransportbedingten Unterdrucks im Schaumstoff in Hinsicht auf niedrige Rohstoffkosten minimiert werden. Die daraus resultierende Ersparnis läßt sich effektiver in einen verbesserten Schutz gegen diffusionsbedingte Alterung investieren.

Aus der Modellbildung zur Treibmittelkondensation und den Berechnungen im Kontinuumsmodell ergibt sich, daß die bezüglich kleinstmöglicher Wärmeleitfähigkeit optimale Treibmittelzusammensetzung anwendungsspezifisch ist. Sie wird maßgeblich von der Anwendungstemperatur und den geometrischen Randbedingungen für den Stofftransport bestimmt. Für die meisten Anwendungen bietet reines cyclo-Pentan die besten Ergebnisse, da es unter allen relevanten halogenfreien Treibmitteln die niedrigste Gaswärmeleitfähigkeit besitzt. Bei niedrigen Temperaturen und gleichzeitig kurzen Diffusionswegen oder langen Nutzungsphasen sind jedoch Treibmittel mit höherem Sättigungsdampfdruck, wie z.B. iso-Pentan günstiger, da sie eine bessere Beständigkeit gegen den diffusionsbedingten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit ermöglichen. Mischungen aus den beiden Pentanisomeren erweisen sich in den Simulationsrechnungen nur für genau bekannte Randbedingungen und eng umgrenzte Nutzungsdauern als optimal und sind somit kaum von technischer Bedeutung.

Ergänzend zu der rein technischen Optimierung in Richtung niedrige Wärmeleitfähigkeit wird die Modellbildung durch eine vereinfachte Kostenrechnung erweitert, welche die Rohstoffkosten bei der Schaumstoffherstellung den Energiekosten während der Nutzungsphase gegenüberstellt. Die Kostenrechnung wird auf drei typische Anwendungsfälle – eine Gefriertruhe, einen Kühlschrank und eine Steildachisolierung angewendet.

Bei der Steildachisolierung erweist sich eine Mischung von n- oder iso-Pentan und CO₂ als das beste Treibmittel, da aufgrund der nur saisonbedingt anfallenden Energiekosten, des vergleichsweise niedrigen Energiepreises (Brennstoff Öl oder Gas) und insbesondere der fehlenden Vorgabe für die Dämmschichtdicke die Rohstoffkosten das Treibmittel bestimmen. Diese sind bei cyclo-Pentan-getriebenen Schaumstoffen aufgrund des teuren Treibmittels und der erforderlichen großen Schaumstoffdichten besonders hoch. Bei konstanten Investitionskosten für die Wärmedämmung läßt sich eine Einsparung in den massebezogenen Rohstoffkosten in eine Erhöhung der Dämmschichtdicke umwandeln, was insgesamt zu niedrigeren Energiekosten in der Nutzungsphase führt.

Bei den Kühlmöbeln ist hingegen eine eindeutige Dominanz der Nutzungsphase vorhanden. Vergleichsweise hohe Energiepreise (elektr. Strom), Dauerbetrieb über das ganze Jahr und nicht zuletzt der begrenzte zur Verfügung stehende Raum begünstigen teure, hocheffektive Wärmedämmungen, wie sie cyclo-Pentan-getriebene Schaumsysteme bieten. Dabei muß jedoch ein ausreichender Schutz gegen die diffusionsbedingte Alterung gewährleistet sein. Der Einsatz von Deckschichten aus Polymerwerkstoffen ist hier unsicher und bedarf eines meßtechnischen Nachweises der Wirksamkeit.

Die in dieser Arbeit aufgebaute Modellbildung bietet eine gute Basis für weiterführende Simulationsrechnungen. Beispielsweise lassen sich durch Einbindung in kommerzielle FEM-Programme wesentlich komplexere Problemstellungen rechnen. Wenn die geometrischen Randbedingungen exakter nachgebildet werden und zudem eine umfassende Kopplung mit mechanischen Berechnungen erfolgt, könnten Schaumstoffdichte und Treibmittelzusammensetzung anwendungsspezifisch noch genauer dimensioniert werden.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Eingliederung der Modellansätze in Rechenprogramme zur Ganzheitlichen Bilanzierung. Damit ließen sich Problemstellungen wie z.B. die Suche nach der optimalen Dämmschichtdicke bei Dachisolierungen auf der Grundlage einer breiten Datenbasis und damit umfassenden Sichtweise beantworten.

10 Literatur

- /1/ NORTON, F. J. : *Thermal Conductivity and Life of Polymer Foams*. Journal of Cellular Plastics, S. 23-37, 1967
- /2/ MITTEILUNGEN DES UBA : *Auszug aus den in Kopenhagen beschlossenen Anpassungen und Änderungen des Motrealer Protokolls*. Stuttgart 1992
- /3/ BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ: *Bundesgesetzblatt Teil 1: Verordnung zum Verbot von bestimmten die Ozonschicht abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen (FCKW-Halon-Verbots-Verordnung)*. Bonn: Bundesanzeigerverlag, 1991
- /4/ EYERER, P. (HRSG.) : *Ganzheitliche Bilanzierung – Werkzeug zum Planen und Wirtschaften in Kreisläufen*. Berlin: Springer Verlag , 1996
- /5/ WAGNER, K. : *Optimierung von Adsorptionsanlagen*. Diplomarbeit am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Stuttgart, 1991.
- /6/ HILYARD, N.C.; CUNNINGHAM, A. : *Low Density Cellular Plastics*. London: Chapman & Hall, 1994.
- /7/ GIBSON, L.J.; ASHBY, M.F. : *Cellular Solids: Structure & Properties*. Oxford: Pergamon Press, 1988.
- /8/ BECKER, G.W.; BRAUN, D. (HRSG) : *Kunststoff Handbuch, Band 7: Polyurethane*. 3. Auflage München: Carl Hanser Verlag, 1993.
- /9/ BEDDIES, H.; WAGNER, K.; HESSELBACH, J. : *Halogenfreier Polyurethan-Schaum*. Abschlußbericht zum BMFT Vorhaben 01 ZH 90 D2/1, Stuttgart, 1994.
- /10/ HILYARD, N.C. (HRSG) : *Mechanics of Cellular Plastics*. London: Applied Science Publishers, 1982.
- /11/ BOMBERG, M.T.; BRANDRETH, D.A. : *Evaluation of Long Term Thermal Resistance of Gase Filled Foams: State of the Art*. ASTM Spec. Tech. Publ., 1030 (Insul. Mater.:Test. Appl.), S. 156-173, 1990
- /12/ BATTY, W.J.; PROBERT, S. D.; O'CALLAGHAN, P. : *Apparent Conductivities of High-Porosity Cellular Insulants*. Applied Energy 18, S. 117-135, 1984
- /13/ DU CAUZE DE NAZELLE, G. M. R. : *Relationships and Measurements of Foam Effective Diffusion Coefficients and Bulk Permeability Values*. Conference Proceedings of Seminar: Thermal Conductivity Ageing of Rigid Polyurethane Foams, Delft, 1990
- /14/ SMITS, G. F.; Thoen, J. A. : *Computer Modeling of Heat transfer through Rigid Polyurethane Foam*. J. Therm. Insul., 14(July), S. 81-92. 1990
- /15/ PAGE, M. C.; GLICKSMAN, L. R. : *Effects of Alternate Blowing Agents on the Aging of Closed-Cell Foam Insulation*. Therm. Conduct., 21, S. 321-341. 1990

- /16/ GLICKSMAN L.R.; TORPEY, M.R. : *The Influence of Cell Size and Foam Density on the Thermal Conductivity of Foam Insulation*. Polyurethanes World Congr. Proc. FSK/SPI, S.80-84. 1987
- /17/ FRIEDRICH, D. : *Korrelation von Prozeßparametern, der Schaumstruktur und den Eigenschaften von Polyurethan-Hartschaum*. Studienarbeit am IKP, Stuttgart, 1993
- /18/ MCINTIRE, O.R.; KENNEDY, R. N. : *Styrofoam for Low-temperature Insulation*. Chem. Eng. Prog., 44,9, S.727-730, 1948
- /19/ DOHERTY, D. J.; HURD, R.; LESTER, G.R. : *The physical properties of rigid Polyurethane foams*. Chem. Ind., S. 1340-1356, 1962
- /20/ SKOCHDOPOLE, R. W.: *The Thermal Conductivity of Foamed Plastics*. Chem. Eng. Prog., 57 (10), S. 55-59, 1961
- /21/ COLLISHAW, P. G. ; Evans, J. R. G. : *An Assessment of Expressions for the Apparent Thermal Conductivity of Cellular Materials*. Journal of Material Science, No. 29, S. 486-498, 1994
- /22/ STEPHAN, K.; MAYINGER, F. : *Thermodynamik Band I*. Berlin: Springer Verlag, 1986
- /23/ BOSCOLETTO, A.; CELLAROSI, B. : *Effect of Structural Anisotropy on Thermal Ageing in Rigid PU Foams*. Cellular Polymers, Vol. 10, No. 4, S. 263-275, 1991
- /24/ GLICKSMAN, L. R. : *Heat Transfer and Ageing of Cellular Foam Insulation*. Cellular Polymers, Vol 10, No. 4, S. 276-293, 1991
- /25/ SCHUETZ, M. A.; GLICKSMAN, L. R. : *A Basic Study of Heat Transfer through Foam Insulation*. J. Cell. Plast., 20(2), S.114-121, 1984
- /26/ GLICKSMAN, L.R.; TORPEY, M. : *Factors Governing Heat Transfer Through Closed Cell Foam Insulation*. Journal of Thermal insulation, Vol.12, S. 257-269, 1989
- /27/ CUNNINGHAM, A. : *A Structural Model of Heat Transfer through Rigid Polyurethane Foam*. Proc. Int. Cent. Heat Mass Transfer, 24 (Heat Mass Transfer Refrig. Cryog.), S. 32-51, 1987
- /28/ JACKSON, G. V.; LEACH, A. G. : *Thermal Conductivity of Foams. II: The Thermal Conductivity of a Layer Mineral Foam*. Journal of Applied Physics, 26, S.740-745, 1993
- /29/ KUHN, J.; EBERT, H.P.; ARDUINI-SCHUSTER, M.C.; BÜTTNER, D.; FRICKE, J. : *Thermal Transport in Polystyrene and Polyurethane Foam Insulations*. Int. J. Heat Mass Transfer, 35(7), S.1795-1801, 1992
- /30/ LEACH, A. G. : *The Thermal Conductivity of Foams. I: Models for Heat Conduction*. Journal of Applied Physics, 26, S.733-739, 1993

- /31/ WALTER, R.; WENDEL, S. : *Calculation Model for the Prediction of Gas Diffusion and Ageing of CFC-Free PUR Rigid Foam*, Conf. Proc. of Utech 92, S. 259-264. Crain Communications Ltd, 1992
- /32/ VALENZUELA, J. A.; GLICKSMAN, L. R. : *Thermal Resistance and Aging of Rigid Urethane Foam Insulation*. ASTM Spec. Tech. Publ., 789(Therm. Insul.), Mater., Syst., 1983
- /33/ HAMMOND, M. B. : *Analytical Model for Determining the Thermal Conductivity of Closed-Cell Foam Insulation*. Advan. Cryog. Eng. , 15, S. 332-342, 1969
- /34/ NAVICKAS, J.; MADSEN, R.A. : *Aging Characteristics of Polyurethane Foam Insulation*. Adv. Cryog. Eng. (1977), 22, S. 233-41. 1977
- /35/ REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. : *The Properties of Gases and Liquids*. Singapur: McGraw-Hill Book Co., 1988
- /36/ WASSILJEW, A. : *Wärmeleitung in Gasgemischen*. Physik. Z. 5 , S. 737-742, 1904
- /37/ LINDSAY, A. L.; BROMLEY, L. A. : *Thermal Conductivity of Gas Mixtures*. 2nd Engng. Chem. 42, S. 1508-1511, 1950
- /38/ AUTORENKOLLEKTIV DER VEB LEUNA-WERKE : *Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten*. Leipzig: VEB –Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966
- /39/ ROETZEL, W. : *Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Schmidt- und Prandtlzahlen von Gasgemischen*. Fortschrittberichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 3, Nr. 31, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1970
- /40/ HIRSCHFELDER, J. O.; Curtis, Ch. F.; Bird, R. B. : *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York:J. Wiley & Sons, 1964
- /41/ SMITS, G. F.; THOEN, J. A. : *Fundamental Aspects of Thermal Conductivity Aging and Dimensional Stability of Rigid Polyurethane Foams*. ASTM Spec. Tech. Publ., 1116(Insul. Mater.: Test. Appl., 2nd Vol.), S. 167-93, 1991
- /42/ OSTROGORSKY, A.G.; GLICKSMAN, L.R. : *Variation of Insulating Properties of Closed-Cell Foam Insulation*. ASTM Spec. Tech. Publ., 1030(Insul. Mater., Test. Appl.), S. 109-120, 1990
- /43 / MERTEN, A. -K.; ROTERMUND, U. : *Thermal Conductivity of Gas Mixtures as Blowing Agents for Isocyanate-Based Rigid Foams*. Polyurethanes World Congr. 1997 Proc. S. 317-328, 1997
- /44/ STEPHAN, K.; MAYINGER, F. : *Thermodynamik Band II*. Berlin: Springer Verlag, 1977
- /45/ WAGNER, K.; HOFFMANN, R. : *Messung des Sättigungsdampfdrucks binärer Pentanmischungen*. Unveröffentlichte Studie am IKP, Stuttgart, 1994

- /46/ BART, G. C. J.; BRODT, K. H.; DU CAUZE DE NAZELLE, G. M. R. : *Thermal Conductivity Aging of PUR Foam: Model and Measurements*. Proc. - Int. Congr. Refrig., 19th, Volume 2, S. 35-42, 1995
- /47/ GLICKSMAN, L. R.; SCHUETZ, M.; SINOFSKY, M. : *Radiation Heat Transfer in Foam Insulation*. Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 30, No 1, S. 187-197, 1987
- /48/ CUNNINGHAM, A.; JEFFS, G. M. F.; ROSBOTHAM, D. I.; SPARROW, D.J. : *Recent Advances in the Development of Rigid Polyurethane Foams of Improved Thermal Insulation Efficiency*. Polyurethanes World Congress 1997 Proc., S. 104-110, 1997
- /49/ WILLIAMS, R.J.J.; ALDAO, C. M. : *Thermal Conductivity of Plastic Foams*. Polymer Engineering and Science, Vol. 23, No. 6, S. 293-298, 1983
- /50/ HOTTEL, H.C.; SAROFIM, A. F. : *Radiative Transfer*. New York: McGraw-Hill, 1967
- /51/ DOHERTY, D. J., BALL, G. W. : *Some physical properties of rigid urethane foams*. Trans. Plast. Inst., 35, S. 345-352, London, 1967
- /52/ HARDING, R. H. : *Heat transfer through low-density cellular materials*. Ind. Eng. Chem., Progress Design and Development 3 (2), S. 117-125, 1964
- /53/ OSTROGORSKY, A.G.; GLICKSMAN, L. R. : *Aging of Polyurethane Foams, the Influence of Gas Diffusion on Thermal Conductivity*. Report of Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA, USA, 1986
- /54/ BOMBERG, M. T. : *Scaling Factors in Aging of Gas Filled Cellular Plastics*. Journal of Thermal Insulation, Vol. 13, S. 149-159, 1990
- /55/ ROUX, G.; TRAMBLAY, G.; VENUTI, G. : *Prediction of the Long-Term Insulation Value of PUR Foams: The Acermi Method*, Cellular Polymers, 9(4), S 278-293, 1990
- /56/ ISBERG, J. : *The Thermal Conductivity of Polyurethane Foam*. Dissertation an der Chalmers-Universität in Göteborg, 1988
- /57/ KOHONEN, R.; KIMINSKI, T.; KOKKO, E. : *Ageing of CFC-Based Cellular Plastics*. International workshop on long term thermal performance on cellular plastics, Ontario, Canada, 1989
- /58/ KAPLAN, W. A.; TABOR, R. L. : *The Effect of Polymer Structure on the Gas Permeability of Model Polyurethanes*. Cellular Polymers, Vol 12 (2), S. 102-130, 1993
- /59/ FIW (IVPU) (HRSG.): *Testing of PUR Rigid Foam Products using New Cell Gases within the Framework of CFC Substitution*. Cellular Polymers, Vol. 10(1), S. 25-33, 1991
- /60/ FIW (IVPU) (HRSG.): *Testing of Water-Blown PUR Rigid Foam Insulation Boards*. Cell. Polym. 10(6), S.470-475, 1991
- /61/ BALL, G.W.; HURD, R.; WALKER, M. G. : *The Thermal Conductivity of Rigid Urethane Foams*. Journal of Cellular Plastics, March/April, 1970

- /62/ NIEMIEC, S. F.; REICHEL, C. J.; ROBERTSON, E. J.; BHATTACHARJEE, D. : *Rigid Polyurethane and Polyisocyanurate Foams: An Assesment of their Insulation Properties*. Proc. SPI Annu. Tech./Mark. Conf., 31st (Polyurethanes 88), S. 323-37. 1988
- /63/ NORTON, F. J. : *Diffusion of Chlorofluorocarbon Gases in Polymer Films and Foams*. Journal of Cellular Plastics, S. 300-318, September / October 1982
- /64/ KHALIL, M. A. K.; RASMUSSEN, R. A. *The Release of Trichlorfluoromethane from Rigid Polyurethane Foams*. Journal of the Air Pollution Association, Volume 36, No. 2, S. 159-163, Pittsburgh, PA, 1986
- /65/ BAERNS, M.; HOFMANN, H. RENKEN, A. : *Chemische Reaktionstechnik*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1987
- /66/ BOOTH, J. R.; HOLSTEIN, T. J. : *Determination of Effective Diffusion Coefficients of Nitrogen in Extruded Polystyrene Foam by Gravimetric Sorption*. Journal of Thermal Insulation and Buildings Envelopes, Vol. 16, S. 246-262, 1993
- /67/ STANNETT, V.; WILLIAMS, J.L. : *The Permeability of Polyethyl Methacrylate to Gases and Water Vapor*. The Journal of Polymer Science, Part C, No. 10, S. 45-59, 1965
- /68/ MCBRIDE, J. S.; MASSARO, T.A.; COOPER, S.L. : *Diffusion of Gases Through Polyurethane Block Polymers*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, S. 201-214, 1979
- /69/ HILADO, C. J.; PROOPS, W. R. : *Thermal Conductivity of Rigid Polyurethane Foam Insulation in Low Temperature Service*. Journal of Cellular Plastics, S. 299-303, 1969
- /70/ BOMBERG, M. T. : *Problems in Predicting the Thermal Properties of Faced Polyurethane Foams*. ASTM Spec. Tech Publ. 1987, 718 (Therm. Insul. Perform.), S. 412-428, Philadelphia, Pa, USA 1987.
- /71/ BATDORF, V. : *Anomalous Behavior of Water Vapor Retarders Applied to Spray-Applied Polyurethane Foam Insulation on Low-Temperature Outdoor Storage Tanks*. ASTM Spec. Tech. Publ. 1987, 922 (Insul. Mater. Syst.), Philadelphia, Pa, USA 1987
- /72/ ASCOUGH, M. R.; BOMBERG, M. T.; KUMARAN, M. K. : *The Influence of Environmental Factors on Thermal Resistance of Rigid Polyurethane Foams*. Polyurethanes World Congress 91 Proc. , S. 399-407, 1991
- /73/ GLICKSMAN, L. R.; PAGE, M. C. : *Measurement of Diffusion Coefficients of Alternate Blowing Agents in Closed Cell Foam Insulation*, Cellular Plastics, Vol. 28, S. 268-283, 1992
- /74 / OSTROGORSKY, A.G.; GLICKSMAN, L. R. : *Rapid, Steady-State Measurement of the Effective Diffusion Coefficient of Gases in Closed-Cell Foams*. J. Heat Transfer, 110(2), S.500-506, 1988
- /75/ BATZER, H. : *Polymere Werkstoffe / hrsg. von Hans Batzer Band I Chemie und Physik*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1985

- /76/ CRANK, J. : *The Mathematics of Diffusion*. 2nd Edition, London: Oxford University Press, Ely House, 1979
- /77/ MOORE, S. E. : *Effect of Polymer Structure on the Long-Term Ageing of Rigid Polyurethane Foam*. Journal of Thermal Insulation, Vol. 15, S. 279-293, 1992
- /78/ BHATTACHARJEE, D.; IRWIN, P. W.; BOOTH, J. R.; GRIMES, J. T. : *The Acceleration of Foam Aging by Thin Slicing - Some Interpretations and Limitations*. Journal of Thermal Insulations, Vol. 17, S. 219-237, 1994
- /79/ MENGES, G.; KNIPSCHILD, F. : *Estimation of Mechanical Properties for Rigid Polyurethane Foams*. Polymer Engineering and Science, Vol. 15, No. 8, S. 623-627, 1975
- /80/ IVPU (HRSG.) : *Eigenschaften / Technische Daten von PUR-Hartschaum-Dämmstoffen*. <http://www.ivpu.de> , Menü PUR-Hartschaum/Eigenschaften. 2001
- /81/ LEITZBACH, O. : *Permeation unter definierter mechanischer Belastung*. Tagungsband zum Stuttgarter Kunststoffkolloquium 1991, Heidelberg: Hüthig Verlag, 1991
- /82/ BARTLETT, P. L.; CREAZZO, J. A.; HAMMEL, H. S. : *Permeation Studies of CFC Alternative Blowing Agents for Rigid Polyurethane Foams*. Polyurethanes '92 Conference Proceedings SPI (Polyurethane), S.312-319, 1992
- /83/ JOPSKI, T. : *Optimierungsmöglichkeiten von Verfahren zur Abtrennung von Lösemitteln aus Wasser mit Löslichkeitsmembranen*. Dissertation am IKP, Stuttgart, 1992
- /84/ OSTROGORSKY, A.G.; GLICKSMAN, L. R. : *Electrical Analogy of Gas Diffusion in Closed-Cell Foams*. J. Cell. Plast., 24(3), S. 215-230, 1988
- /85/ BRANDRETH, D. A., INGERSOLL, H.G. : *Accelerated Aging of Rigid Polyurethane Foam*. Journal of Cellular Plastics, S. 235-238. 1980
- /86/ CAPPELLA, A.; HOFFMANN, W.; BARETTINI, S. : *Advanced Hydrocarbon Blown Formulations for Domestic Appliances Applications*. Cell. Polym. 15(5), S. 335-348, 1996
- /87/ CUNNINGHAM, A.; SPARROW, D. J.; ROSBOTHAM, I. D.; DU CAUZE DE NAZELLE, G. M. R. : *A Fundamental Study of the Thermal Conductivity Ageing of Rigid PUR Foam Blown with HFA-141b/Carbon Dioxide and HFA-123/Carbon Dioxide Mixtures*. Proceedings of SPI Annual Technical/Marketing Conference, 32nd (Polyurethanes 89), 1989
- /88/ FLEURENT, HILDE; THIJS, SONJA : *The use of pentanes as blowing agent in rigid polyurethane foam*. J. Cell. Plast., 31(6), S. 580-599, 1995
- /89/ NADEAU, H. G.; WASZECIAK, P.H.; SAYIGH, A.A.R. *A Method for Determination of the Cellular Gas Content of Rigid Urethane Foams and its Relationship to Thermoconductivity*. National Academy of Science, Washington DC, Publ. No. 1462, 1967

- /90/ SVANSTROM, M.; RAMNAS, O.; OLSSON, M.; JARFELT, U. : *Determination of Effective Diffusion Coefficients in Rigid Polyurethane Foam*. Cell. Polym., 16(3), S. 182-193, 1997
- /91/ BART, G. C. J.; DU CAUZE DE NAZELLE, G. M. R. : *Certification of Thermal Conductivity Aging of PUR Foam*. Journal of Cellular Plastics, Vol. 29, S. 29-42, 1993
- /92/ BOOTH, J. R.; BHATTACHARJEE, D. : *The Effective Diffusivity of Cyclopentane and n-Pentane in PU and PUIR Foams by Thin-Slice Gravimetric Analysis*. J. Therm. Insul. Build. Envelopes, 20(April), S. 339-349, 1997
- /93/ FABIAN, B. A.; GRAVES, R. S.; HOFTON, M. R.; YARBROUGH D. : *A Variability Study on the ASTM Thin Slicing and Scaling Test Method for Evaluating the Long-Term Performance of an Extruded Polystyrene*. ASTM Spec. Tech. Publ., STP 1320 (Insulation Materials, Third Volume), S. 197-215, 1997
- /94/ KUMARAN, M. K.; BOMBERG, M. T.; MARCHAND, R. G. ASCOUGH, M. R. : *A Method for Evaluating the Effect of Blowing Agent Condensation on Sprayed Polyurethane Foams*. Proc. SPI Annu. Tech/Mark. conf., 32nd (Polyurethanes 89), S. 43-57, 1989
- /95/ MCELROY, D. L.; GRAVES, R. S. ; WEAVER, F. J.; YARBROUGH, D. W. : *The Technical Viability of Alternative Blowing Agents in Polyisocyanurate Roof Insulation*. Part 2. Polyurethane 90 Conf. Prec. SPI, S. 239-246, 1990
- /96/ MICROSOFT : *MS Excel 97 SR2*, Dokumentation zur Tabellenfunktion KORRREL
- /97/ FAN, Y. : *The Effect of Heat and Mass Transfer on the Cellular Plastic Insulation and the Long-Term Aging*. Building Technology, Finland. VTT Publ., 1997
- /98/ BREHM, T. R.; GLICKSMAN, L. R. : *A New Sorption Technique for Rapid Measurement of Gas Diffusion and Solubility in Closed-Cell Foam Insulation*. Proceedings of SPI Annual Technical/Marketing Conference, 32nd (Polyurethanes 89), S. 547-552, 1989.
- /99/ WAGNER, K.; HEINICKE, J. : *Simulation der Alterung von Polyurethan-Hartschaum*, Vortrag am Kunststoffkolloquium 1993, Heidelberg: Hüthig Verlag, 1993
- /100/ HEINICKE, JOCHEN : *Inbetriebnahme eines FEM-Simulationsprogrammes zur Berechnung des gekoppelten Wärme-und Stofftransports in Schaumstoffen*. Studienarbeit am IKP, Stuttgart, 1993
- /101/ DAVIS, M.E. : *Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers*. New York: John Wiley&Sons, 1984
- /102/ KING, J. A.; LATHAM, D. D.; ACKLEY, J. C. : *Relationship of κ -factor versus Density for Various Appliance foam Formulations Containing Next Generation Blowing Agents*. Polyurethanes 94, Proc. Polyurethanes Conf., S. 295-299. Publisher: Soc. Plast. Ind. Polyurethane Div., New York, N. Y. , 1994

- /103/ BOOTH, J. R.; GRIMES, J. T. : *The Determination of Radiation k-Factor for Foam Structures using Heat Flow Meter (HFM) Apparatus*. Therm. Conduct. 22, S. 783-793, 1994
- /104/ GLICKSMAN, L. R.; STEWART, J. : *The Measurement of the Morphology of Closed Cell Foams which Control the Overall Thermal Conductivity*. ASTM Spec. Tech. Publ. STP 1320(Insulation Materials: Testing and Applications, Third Volume), S. 307-334, 1997
- /105/ SCHWARTZ, N. V.; BOMBERG, M. T. : *Image Analysis and the Characterization of Cellular Plastics*. J. Therm. Insul., 15(Oct.), S. 153-171, 1991
- /106/ GLICKSMAN, L. R.; TORPEY, M.; MARGE, A. : *Means to Improve the Thermal Conductivity of Foam Insulation*. Polyurethanes World Congress Proc., S. 85-90, 1991
- /107/ BALL, G.W.; SIMPSON, A.; FLEMING, H. : *The Thermal Conductivity of Isocyanate-based Rigid Cellular plastics: a Technique for Predicting the 25 year Values*. Cell. Polym. 16(2), S. 110-149, 1997
- /108/ OSTROGORSKY, A.G.; GLICKSMAN, L. R.: *Laboratory Tests of the Effectiveness of Diffusion Barriers*. J. Cell. Plast., 22(4), S. 303-313, 1986
- /109/ ROTERMUND, U.; KNORR, G.; WIEGMANN, W.; SEIFERT, H. : *Entwicklung bei PUR-Hartschaum für die Kältetechnik*. DKV-Tagungsber., 23rd(2, Pt. 1), S. 199-213, 1996
- /110/ VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *VDI Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1984
- /111/ BOSCH-HAUSGERÄTE GMBH : *Kühl- und Gefriergeräte*. Werbeprospekt MEB-K-09B1AA0010-03/00 . 2000
- /112/ LIEBHERR-HAUSGERÄTE GMBH : *Kühlen und Gefrieren 2000*. Werbeprospekt 792/250/4.00.2000
- /113/ BEDDIES, H. : *Parametrisierte Lebenszyklusanalyse zur umweltlichen Optimierung eines mit Polyurethan wärmegeämmten Kühlschranks*. Dissertation am IKP, Aachen: Shaker Verlag, 1999.
- /114/ BING (HRSG.) : *The Environmental Contribution of Polyurethane Thermal Insulation Products*. Internetveröffentlichung des IVPU/BING unter <http://www.ivpu.de> , 2001
- /115/ APRITHAN SCHAUMSTOFFE GMBH: *Werbeprospekt zum Produkt aprimer compact WLG 025 via Internat* unter <http://www.aprithan.de> , 2001
- /116/ BAYER AG *Persönliche Mitteilungen Dr. Weigand im August 2000*
- /117/ SHELL AG *Persönliche Mitteilungen Vertrieb Pentane im August 2000*

11 Anhang: Rechenwerte der Simulation

Entnommen oder hergeleitet aus /22/ /35/ /110/, wenn nicht anders angegeben.

Standardschaum

Zugrundegelegt wurde eine Zellgaszusammensetzung ($T_{\text{ref}} = 100^\circ\text{C}$) von 500mbar CO₂, 250 mbar cyclo-Pentan und 250 mbar Methylbutan., Materialkennwerte bei 20°C.

Modellparameter	Bez.	Wert	Einheit
Schaumdichte	ρ_s	35	kg/m ³
Polymerdichte	ρ_p	1200	kg/m ³
Gasdichte	ρ_g	2.38	kg/m ³
Volumenanteil der Stäbchen im Polymer	ϕ_s	60	%
Volumenanteil der Fenster im Polymer	ϕ_w	30	%
Volumenanteil der Verdickungen im Polymer	ϕ_v	10	%
Volumenanteil der Stäbchen im Schaum	ε_s	1.63	%
Volumenanteil der Fenster im Schaum	ε_w	0.82	%
Volumenanteil der Verdickungen im Schaum	ε_v	0.27	%
Volumenanteil des Polymers im Schaum	ε_p	2.72	%
Volumenanteil des Zellgases im Schaum	ε_g	97.28	%
Stäbchenlänge im kubischen Modell	ℓ	0.5	mm
Stäbchendicke im kubischen Modell	t	0.0369	mm
Stäbchenformfaktor	τ	0.0738	-
Faktor für Fensterdicke im kubischen Modell	k	0.0369	-
Fensterdicke im kubischen Modell	δ	1,36	µm
Faktor für Verdickungen im kubischen Modell	s	2,26	-
Wärmeleitfähigkeit des Polymers	λ_p	260	mW/mK
E-Modul des Polymers	E_p	1600	N/mm ²
Anisotropiefaktor	a	Evtl. 2	-
Spezifische Wärmekapazität des Polymers	$c_{p,p}$	1.5	kJ/kg K
Spezifische Wärmekapazität des Schaums	$c_{p,f}$	0.35	kJ/kg K
Extinktionskoeffizient der Stäbchen und Verdickungen	K_s	1141	1/m
Extinktionskoeffizient der Fenster	K_m	60000	1/m
Extinktionskoeffizient des Schaums	K_f	1638	1/m
Wärmeausdehnungskoeff.	α_l	1E-4	1/K

Thermodynamische Grunddaten verschiedener Zellgase

Stoff	Mw	Tf	Ts	Tc	Pc	Vc	Zc	Omega	Dipm
	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	K	K	K	bar	$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$			debye
Argon	39.948	83.8	87.3	150.8	48.7	74.9	0.291	0.001	0
Helium	4.003		4.25	5.19	2.27	57.4	0.302	-0.365	0
Stickstoff	28.013	63.3	77.4	126.2	33.9	89.8	0.29	0.039	0
Neon	20.183	24.5	27.1	44.4	27.6	41.6	0.311	-0.029	0
Sauerstoff	31.999	54.4	90.2	154.6	50.4	73.4	0.288	0.025	0
Wasserstoff	2.016	14	20.4	33.2	13	65.1	0.306	-0.218	0
Wasser	18.015	273.2	373.2	647.3	221.2	57.1	0.235	0.344	1.8
Kohlendioxid	44.01	216.6		304.1	73.8	93.9	0.274	0.239	0
R11	137.368	162	296.9	471.2	44.1	247.8	0.279	0.189	0.5
cyclo-Pentan	70.135	179.3	322.4	511.7	45.1	260	0.275	0.196	0
n-Pentan	72.151	143.4	309.2	469.7	33.7	304	0.263	0.251	0
7iso-Pentan	72.151	113.3	301	460.4	33.9	306	0.267	0.227	0.1
neo-Pentan	72.151	256.6	282	433.8	32	303	0.269	0.197	0
n-Butan	58.124	134.8	272.7	425.2	38	255	0.274	0.199	0

Spezifische molare Wärmekapazität verschiedener Zellgase

berechnet nach: $c_p = CPA + CPB T + CPC T^2 + CPD T^3$ T in K; c_p in kJ/kmol K

Stoff	CPA	CPB	CPC	CPD	Wert bei 20°C
Argon	2.080E+01				20.80
Helium	2.080E+01				20.80
Stickstoff	3.115E+01	-1.357E-02	2.680E-05	-1.168E-08	29.18
Neon	2.080E+01				20.80
Sauerstoff	2.811E+01	-3.680E-06	1.746E-05	-1.065E-08	29.34
Wasserstoff	2.714E+01	9.274E-03	-1.381E-05	7.645E-09	28.87
Wasser	3.224E+01	1.924E-03	1.055E-05	-3.596E-09	33.62
Kohlendioxid	1.980E+01	7.344E-02	-5.602E-05	1.715E-08	36.94
R11	4.098E+01	1.668E-01	-1.416E-04	4.146E-08	78.75
cyclo-Pentan	-5.362E+01	5.426E-01	-3.031E-04	6.485E-08	81.03
n-Pentan	-3.626E+00	4.873E-01	-2.580E-04	5.305E-08	118.39
iso-Pentan	-9.525E+00	5.066E-01	-2.729E-04	5.723E-08	116.97
neo-Pentan	-1.659E+01	5.552E-01	-3.306E-04	7.633E-08	119.67
n-Butan	9.487E+00	3.313E-01	-1.108E-04	-2.822E-09	97.02

Wärmeleitfähigkeit verschiedener Zellgase

berechnet nach der Formel: $\lambda_g = LA + LB T + LC T^2 + LD T^3$ T in K; λ_g in W/m K

Stoff	LA	LB	LC	LD	Wert bei 20°C
Argon	-1.1915E-03	8.5090E-05	-8.8210E-08	5.7966E-11	0.0176
Helium	2.4196E-02	4.6102E-04	-4.0798E-07	2.6346E-10	0.1309
Stickstoff	-1.3679E-04	1.1677E-04	-1.3031E-07	1.0025E-10	0.0254
Neon	6.4499E-03	1.8913E-04	-2.0445E-07	1.4783E-10	0.0480
Sauerstoff	-1.6376E-03	1.1800E-04	-1.0645E-07	8.2195E-11	0.0259
Wasserstoff	2.6951E-03	8.1824E-04	-1.2810E-06	1.1793E-09	0.1622
Wasser	7.3410E-03	-1.0130E-05	1.8010E-07	-9.1000E-11	0.0176
Kohlendioxid	8.4719E-04	2.1077E-05	1.3677E-07	-6.6437E-11	0.0171
R11	7.2050E-05	1.0888E-05	7.6005E-08	-5.9228E-11	0.0083
cyclo-Pentan	3.6025E-03	-5.9654E-05	3.5361E-07	-2.2325E-10	0.0109
n-Pentan	5.3834E-04	-9.4484E-06	2.1627E-07	-9.6740E-11	0.0139
iso-Pentan	2.8223E-05	-6.7258E-06	2.1379E-07	-9.0630E-11	0.0141
neo-Pentan	-1.3757E-03	4.7662E-06	1.9742E-07	-6.5188E-11	0.0153
n-Butan	-1.7118E-03	1.9578E-05	1.4057E-07	-4.5710E-12	0.0160

Dynamische Viskosität verschiedener Zellgase

berechnet nach der Formel: $\eta_g = VA + VB T + VC T^2 + VD T^3$ T in K; η_g in Pa s

Stoff	VA	VB	VC	VD	Wert bei 20°C
Argon	8.53708E-10	9.31761E-08	-5.99965E-11	1.54324E-14	2.129E-05
Helium	3.10079E-06	5.90807E-08	-5.22831E-11	3.37633E-14	1.603E-05
Stickstoff	-4.01155E-07	8.03276E-08	-8.20531E-11	5.27074E-14	1.649E-05
Neon	4.16756E-06	1.22203E-07	-1.32106E-10	9.55188E-14	2.964E-05
Sauerstoff	-1.48911E-06	9.78593E-08	-1.01336E-10	6.65591E-14	1.904E-05
Wasserstoff	1.38352E-06	2.93540E-08	-2.78661E-11	1.88947E-14	7.708E-06
Wasser	1.32401E-06	2.42320E-08	3.03170E-11	-2.39036E-14	9.718E-06
Kohlendioxid	-6.79845E-07	5.25791E-08	5.77322E-12	-2.94743E-14	1.351E-05
R11	6.27562E-07	2.88944E-08	2.97324E-11	-3.14751E-14	1.010E-05
cyclo-Pentan	6.91133E-07	1.68620E-08	2.53246E-11	-2.51298E-14	6.674E-06
n-Pentan	4.59799E-07	1.72475E-08	2.09843E-11	-2.23970E-14	6.280E-06
iso-Pentan	5.18652E-07	1.68176E-08	2.39189E-11	-2.61398E-14	6.364E-06
neo-Pentan	2.44496E-07	2.03624E-08	1.70907E-11	-2.01376E-14	6.671E-06
n-Butan	2.98676E-07	2.00974E-08	1.98665E-11	-2.38191E-14	6.785E-06

Sättigungsdampfdruck verschiedener Zellgase

berechnet nach der Formel: $\ln p_s = \text{VPA} - \frac{\text{VPB}}{\text{VPC} + T}$ T in K; p_s in Pa

Stoff	VPA	VPB	VPC	Wert bei 20°C
Wasser	23.3413	3906.69	-42.4854	2.34E+03
Kohlendioxid	22.8321	2260.6906	17.9102	5.75E+06
R11	20.8455	2459.7742	-32.8654	8.89E+04
cyclo-Pentan	20.9299	2686.0777	-36.8458	3.45E+04
n-Pentan	20.8130	2528.3842	-37.0371	5.64E+04
iso-Pentan	20.8059	2495.1483	-32.1182	7.67E+04
neo-Pentan	20.7146	2351.9667	-26.6706	1.46E+05
n-Butan	21.1165	2444.1930	-17.6541	2.08E+05

Effektive Diffusionskoeffizienten verschiedener Zellgase für den Standardschaum

berechnet nach der Formel: $D_f = D_f^\infty \exp\left(-\frac{E_f^D}{RT}\right)$

Stoff	$D_f^\infty \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	$E_f^D \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol}} \right]$	Wert bei 20°C [m ² /s]
Stickstoff	5.4778E-07	2.8453E+07	4.66E-12
Sauerstoff	1.4076E-06	2.6171E+07	3.06E-11
Kohlendioxid	7.3229E-06	2.6845E+07	1.20E-10
R11	3.7486E-04	5.8350E+07	1.50E-14
n-Pentan	6.3370E-06	4.6586E+07	3.17E-14
iso-Pentan	6.3370E-06	4.6586E+07	3.17E-14
neo-Pentan	6.3370E-06	4.6586E+07	3.17E-14
cyclo-Pentan	3.3695E-05	5.1225E+07	2.51E-14
n-Butan	6.3370E-06	4.6586E+07	3.17E-14

Löslichkeit im Polymer für verschiedene Zellgase im Standardschaum

berechnet nach der Formel: $S_p = S_p^\infty \exp\left(\frac{-H_p}{R T}\right)$

Stoff	$S_p^\infty \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ Pa}} \right]$	$H_p \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol}} \right]$	Wert bei 20°C [kmol/m³ Pa]
Stickstoff	5.1590E-10	-1.1023E+07	4.7504E-08
Sauerstoff	5.4480E-09	-6.1851E+06	6.8923E-08
Kohlendioxid	5.7473E-11	-2.4125E+07	1.1437E-06
R11	9.0694E-10	-2.2758E+07	1.0300E-05
n-Pentan	1.4362E-09	-2.0626E+07	6.8003E-06
iso-Pentan	1.4362E-09	-2.0626E+07	6.8003E-06
neo-Pentan	1.4362E-09	-2.0626E+07	6.8003E-06
cyclo-Pentan	2.8418E-08	-1.4860E+07	1.2633E-05
n-Butan	1.4362E-09	-2.0626E+07	6.8003E-06

Rohstoffkosten für PUR-Hartschaum /116/ /117/

Komponente der Formulierung	Preis [€/kg]
MDI	1.45
Polyolformulierung ohne Flammschutz	1.35
Flammschutzmittel	4.30
n-Pentan	0.55
iso-Pentan	0.55
cyclo-Pentan	1.30

Koeffizienten für Rohstoffformulierungen

Koeffizient	Bedeutung	Einheit	Wert
A_ψ	Mischungsverhältnis	$\frac{\text{kg}_{\text{Isocyanat}}}{\text{kg}_{\text{Polyol}}}$	0.95
B_ψ	Mischungsverhältnis	$\frac{\text{kg}_{\text{Isocyanat}}}{\text{kg}_{\text{Wasser}}}$	20
A_{Flamm}	Flammschutzmittelgehalt (Baube- reich)	$\frac{\text{kg}_{\text{Flamm}}}{\text{kg}_{\text{Polyol}}}$	0.15
B_{Flamm}	Flammschutzmittelgehalt (Baubereich)	$\frac{\text{kg}_{\text{Flamm}}}{\text{kg}_{\text{Polyol}} \text{ bar}}$	0.1

Weitere Kostenfaktoren

Koeffizient	Bedeutung	Einheit	Wert
η_H	Wirkungsgrad für Berücksichtigung des Treibmittelverlust bei der Herstellung	-	0.90
k_e	Stromkosten	€/kWh	0.12
k_h	Heizölkosten	€/kWh	0.04
η_e	Leistungsfaktor der Kälteanlage	-	1.15
η_h	Wirkungsgrad der Wärmeerzeugung	-	0.9

Gradtagsszahlen

Monat	GTZ Frankfurt MW 1996-2000, normiert auf 3500	zusätzliche Normie- rung auf 12/365 Tage
Jan	623	608
Feb	500	541
Mär	432	422
Apr	295	297
Mai	114	111
Jun	32	32
Jul	13	13
Aug	8	7
Sep	96	97
Okt	326	318
Nov	482	486
Dez	579	566

Physikalische Konstanten

Bezeichnung	Zahlenwert	Einheit
Stefan Boltzmann Konstante	5.770 E-8	W / m ² K ⁴
Universelle Gaskonstante	8314	J/ kmol K

Lebenslauf

Persönliches

Kai-Erhard Wagner, geboren am am 11.11.1963 in Göppingen

Schulbildung

1970-1974 Grundschule in Göppingen
 1974-1983 Freihof-Gymnasium in Göppingen

Wehrdienst

1983-1984 Grundwehrdienst

Studium

1984-1990 Studium der Verfahrenstechnik an der Universität Stuttgart. Vertiefungsfächer: Chemische Verfahrenstechnik und Bioverfahrenstechnik
 1990 Diplomarbeit am IKP (Institut für Kunststoffprüfung). Thema: Simulation und Optimierung einer Anlage zur chemisorptiven Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus der Abluft

Berufliche Tätigkeiten

Dez. 1990 bis Wissenschaftlicher Mitarbeiter am IKP.
 Nov. 1994 Forschungsschwerpunkte: Polyurethan-Hartschaum- und -RRIM-Verarbeitung in Hochbau und Automobilindustrie
 Feb. 1995 bis Mitarbeiter der Sinis Verfahrenstechnik GmbH
 Dez. 2001 zuletzt: Technischer Leiter Prüfstandsba
 Arbeitsgebiete: Abluft- und Abwasserreinigung
 Anlagen- und Prüfstandsba mit dem Schwerpunkt Heiztechnik- und KFZ-Industrie
 seit Jan. 2002 Selbständiger Unternehmensberater
 für die Bereiche Prüftechnik, Fertigungsplanung und PUR

