

BRANDSCHUTZ - FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Taktik des mobilen Löscheinsatzes
bei Thermoplasten,

Teil 1: Beurteilung der Phasen-
grenzfläche und Löschver-
suche an ebenen Flächen

90

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INNENMINISTERIEN DER BUNDESLÄNDER
ARBEITSKREIS V - "UNTERAUSSCHUSS FEUERWEHRANGELEGENHEITEN"

Taktik des mobilen Löscheinsatzes bei Thermoplasten

Teil 1: Beurteilung der Phasengrenzfläche und Löschversuche an ebenen Flächen

Forschungsbericht Nr. 90

für die Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuerwehrangelegenheiten"

Bearbeiter: Dr. rer. nat. Georg Pleß
Dipl.-Chem. Ursula Seliger

Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt
Heyrothsberge
März 1994

INSTITUTS-BERICHT NR. 316

BERICHTS-KENNBLETT

1. BERICHTSNUMMER

316

2. TITEL DES BERICHTES (KURZ)

Taktik des mobilen Löscheinsatzes bei
Thermoplasten

3. AUTOR(EN)

Dr. rer. nat. Georg Pleß
Dipl.-Chem. Ursula Seliger

4. DURCHFÜHRENDE INSTITUTION (NAME/ANSCHRIFT)

Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt
Biederitzer Straße 5
D-39175 Heyrothsberge
Direktor: Prof. Dr. rer. nat. habil. Grabski

5. FÖRDERNDE INSTITUTION/AUFTRAGGEBER (NAME/ANSCHRIFT)

Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuerwehrangelegenheiten"

6. ABSCHLUßDATUM

12.03.1994

7. FÖRDER-/ AUFTRAGS-NR.

IMK 92/1

8. SEITENZAHL

83

9. ABBILDUNGEN

52

10. TABELLEN/DIAGRAMME

8

11. LITERATURANGABEN

15

12. KURZFASSUNG

Die Eigenschaften von Thermoplasten bei Bränden und beim Löschen werden beschrieben. Es werden zunächst die aus der Sicht der Oberflächenlöschung mit versprühtem Wasser zu erwartenden Parameter der geschmolzenen Phasengrenzfläche bestimmt und danach vor allem der Wärmeübergang an der Phasengrenze sowie die Grenzflächenspannung an der festen und flüssigen Phasengrenze bewertet. Durch Versuche mit Einzeltropfen und an ebenen Flächen von 1 m² Größe werden Aussagen zum Löschen von Thermoplasten mit Sprühstrahlen abgeleitet.

13. SCHLAGWÖRTER

Thermoplaste, Wasser, Sprühstrahl,
Mehrbereichsschaummittel,
AFFF-Schaummittel, Löschintensität

14. VERÖFFENTLICHUNGSDATUM

Inhaltsverzeichnis:

Inhaltsverzeichnis:	1
1. Thermoplaste im Brandfall	2
1.1 Löschmittel für die Brandbekämpfung.....	2
1.2 Untersuchungsschwerpunkte für das Löschen von Thermoplasten	5
2. Eigenschaften von Thermoplasten.....	6
2.1 Vorbemerkungen.....	6
2.2 Oberflächentemperaturen der Schmelzen im Brandfall.....	6
2.3 Thermoanalyse von Polymeren	7
2.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen ausgewählter Thermoplaste	9
3. Der Wärmeübergang beim Löschen mit Wassertropfen.....	10
3.1 Grundlagen	10
3.2 Experimentelle Untersuchungen mit Einzeltropfen	14
4. Austauschflächen bei Wassertropfen unterschiedlicher Oberflächenspannung	15
4.1. Grundlagen	15
5. Untersuchungen zur Löschwirksamkeit von Sprühstrahlen	21
5.1 Grundlagen	21
5.2 Versuchsparameter	22
5.2.1 Brandraum und -fläche	22
5.2.2. Löschmittel und Löschmittelapplikation	22
5.3 Auswertung der Meßergebnisse und visuellen Beobachtungen.....	22
5.3.1 Brandausbreitung.....	23
5.3.2 Abbrandgeschwindigkeit.....	23
5.3.3 Löschversuche	23
5.3.4 Temperaturmessungen.....	26
6. Schlußfolgerungen	28
7. Literatur:.....	30
Anhang	
Abbildungen 1.1 - 1.3	A-1
Abbildungen 2.1 - 2.6	A-4
Abbildungen 3.1 - 3.8	A-10
Abbildungen 4.1 - 4.12	A-18
Abbildungen 5.1 - 5.23	A-30

1. Thermoplaste im Brandfall

1.1 Löschmittel für die Brandbekämpfung

Thermoplaste sind als hochpolymere organische Verbindungen mit allen bekannten Löschmitteln löslich. Der Löscherfolg kann bei Bränden von Thermoplasten sowohl durch Unterbrechung der Flammenreaktion (Volumenlöschung) als auch durch Reaktion an der Oberfläche der brennenden Thermoplaste (Oberflächenlöschung) erzielt werden [1].

Die Volumenlöschung erfordert, die löschwirksame Konzentration des jeweiligen Löschmittels im gesamten Bereich der Reaktionszone aufzubauen. Dieser Aufbau muß möglichst gleichzeitig bzw. kontinuierlich über das gesamte Volumen erfolgen. Bereits ein Volumenteil, in welchem die löschwirksame Konzentration nicht erreicht werden kann, führt zur Rückzündung. Deshalb muß bei großen Bränden über einen längeren Zeitraum die löschwirksame Konzentration erhalten werden, um auch an weniger zugänglichen Stellen die erforderliche Konzentration für die Volumenlöschung zu erreichen. Unzugängliche Stellen sind vor allem Brände in Zwischenräumen gestapelter Thermoplaste und Brände innerhalb geometrischer Anordnungen, die gegenüber der Umgebung durch ungeschmolzene Thermoplaste geschützt werden (verdeckte Brände) [2].

Für die Löschmittel, die vorzugsweise als Volumenlöschmittel wirksam werden, muß, wie oben genannt, bei größeren Bränden der Löschmittelstrom solange aufrechterhalten werden, bis sich in der gesamten Reaktionszone der Flamme die löschwirksame Konzentration aufbauen kann. Für das Erreichen der entsprechenden Konzentration sind u.a. die Strömungsverhältnisse im Löschmittelstrahl und das Eindringen des Löschmittels in die gasförmigen Reaktionszonen, die zum Teil einzelne, in sich geschlossene Auftriebsströmungen ausbilden, zu beachten. Bei komplizierten Bränden mit verdeckten Brandflächen und als Zündquellen wirksamen unbrennbaren Einbauten ist nur durch kontinuierliches Ausfüllen des Raumes mit einem Volumenlöschmittel, welches im Raum über längere Zeit gleichmäßig und stabil verteilt bleibt und welches in der Lage ist, auch in Reaktionszonen verdeckter Brände einzudringen, ein Löscherfolg zu erzielen.

Von den als Volumenlöschmittel wirksamen Löschmitteln erfüllen Wassernebel, Löschpulver und Löschgase diese genannten Bedingungen.

Die Löschwirksamkeit der Löschgase, insbesondere Kohlendioxid, ist nachgewiesen. Sie erfordert abgeschlossene dichte Umhüllungen des Brandraumes, um die löschwirksame Konzentration von 35 bis 40 Vol% im Raumvolumen aufzubauen und über einen Zeitraum zu erhalten. Bereits geringste Anteile von Glut oder heißen als Zündquelle wirksamen Flächen können den Löscherfolg verhindern. Für die mobile Brandbekämpfung kann Kohlendioxid stets nur als Löschmittel für Kleinbrände eingesetzt werden. Gegen den Einsatz bei größeren Bränden sprechen die begrenzten Vorräte an Löschmittel, ihre zeitlich limitierten Volumenströme beim Ausbringen als Löschgas und die im mobilen Brandeinsatz nicht zu erreichende Dichtigkeit der Brandräume.

Löschpulver werden unter relativ hohem Druck mit einem Trägergas ausgestoßen (Dichtstromförderung). Die Löschpulverteilchen, deren Korngrößen zwischen 0,003 und 0,1 mm liegen, verteilen sich im Freistrahle des Luftstromes. Die Geschwindigkeit des Strahles bestimmt im wesentlichen die Absetzgeschwindigkeit der Pulverteilchen und damit die Konzentrationsverteilung in der Pulverwolke. Insbesondere bei verdeckten Bränden ist deshalb unwahrscheinlich, daß sich eine löschwirksame Konzentration in diesem Brandbereich aufbauen kann. Löschpulver können aus diesen strömungsbedingten Gründen vorzugsweise nur zur Löschung von Bränden eingesetzt werden, deren Flammenvolumen durch den Pulverstrahl vollkommen umhüllt wird. Bei Hindernissen innerhalb der Brandflächen und bei verdeckten Bränden sind Löschpulver nur wirksam, wenn die löschwirksamen Konzentrationen gezielt durch taktische Maßnahmen aufgebaut werden, wie z.B. Einsatz von mehreren Pulverstrahlen, Veränderung der Strömungsrichtung, direkte Beaufschlagung des Flammenvolumens des verdeckten Brandes u.a.

Für Wasser als Löschmittel wurde gleichfalls die Wirksamkeit als Volumenlöschmittel nachgewiesen. Das gilt sowohl für das feinverteilte Löschwasser mit Tropfengrößen, die im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-5} m (Aerosole) bzw. 10^{-4} bis 10^{-3} m (Wasserdampf und Sprühstrahlen) liegen, als auch für Wasserdampf. Im Bereich der flüssigen Phase kann neben der Wirkung als Inertgas vor allem auch die Kühlung der Flamme als Löschwirkung angesehen werden. Sich absetzende Flüssigkeitstropfen reagieren an der Grenzfläche der kondensierten Phase des Brennstoffes in üblicher Weise (Oberflächenlöschmittel).

Günstig für den Einsatz von Wasser ist neben der nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit vor allem die Löschwirkung als Flüssigkeit und in der Gasphase sowie sein Einsatz als Volumen- und Oberflächenlöschmittel.

Da Wasser bis zur Tropfengröße der Aerosole verteilt werden kann, und die Lebensdauer der Aerosole relativ hoch ist, liegen auch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten noch löschwirksame Konzentrationen vor, die auch in Bereiche verdeckter Brände geführt werden können (Abb. 1.1).

Die Oberflächenlöschung wird durch die Löschmittel Wasser (als Sprühstrahl bzw. Vollstrahl) und Schaum realisiert. Bei beiden Löschmitteln wird durch die Veränderung der Stoffübergangsbedingungen an der Grenzfläche der kondensierten Phase mit der Gasphase der Löscherfolg erreicht. Die Oberflächenlöschung greift damit in den vor der eigentlichen Verbrennung der gasförmigen Stoffe in der Flamme liegenden Stoffübergang ein. Die Reaktionen, welche zum Löscherfolg führen, sind hauptsächlich an die Grenzfläche der kondensierten Phase mit der Gasphase gebunden (Abb. 1.2).

Die Reaktionen der Gasphase (Flamme) sind sowohl örtlich als auch zeitlich von den Reaktionen an der o.g. Phasengrenzfläche getrennt. Für die Oberflächenlöschung gilt deshalb prinzipiell, daß das Löschmittel direkt an der Phasengrenzfläche aufgebracht werden muß. Jede Wechselwirkung mit der Flamme führt zu einer Minderung der an der Phasengrenze wirksam werdenden Löschmittelströme.

Beim Einsatz von Wasser erfolgt an der Phasengrenze der Wärmeaustausch zwischen der heißen geschmolzenen Thermoplastoberfläche und dem Wasser als Tropfen bzw. als teilweise ausgebildeter Oberflächenfilm. Durch den Wärmeaustausch wird die Phasengrenzfläche in dünner Schicht soweit abgekühlt, daß sie erstarrt. Damit wird der Stofftransport aus den

darunterliegenden Schichten der kondensierten Phase (Schmelze) unterbrochen. Gleichzeitig tritt der entstehende Wasserdampf mit dem Brennstoffstrom in die Mischzone der Flamme ein. Er verändert hier die Verbrennungsbedingungen durch Inertisierung. Durch die Veränderung der Verbrennungsbedingungen wird die Rückstrahlung auf die Brennstoffoberfläche vermindert, so daß das verdampfende Wasser sekundär zum Löscherfolg beiträgt.

Primär wird der Löscherfolg aber durch die Wechselwirkung zwischen dem Wassertropfen und der Plastschmelze bestimmt. Für die Beurteilung der Wirksamkeit des Wassers sind die Kenntnis der Oberflächentemperatur der Phasengrenzfläche und der physikalischen Eigenschaften der geschmolzenen Thermoplaste bzw. ihrer flüssigen Zersetzungsprodukte von grundlegender Bedeutung. Als wesentliche physikalische Eigenschaften sind vor allem

- die scheinbare Viskosität der Schmelze und die Veränderung derselben beim Anlegen eines Schergradienten (auftreffender Wassertropfen oder -strahl),
- die Grenzflächeneigenschaften der Schmelze, der Zersetzungsprodukte und der ungeschmolzenen Thermoplaste

zu betrachten. Als Parameter des Löschwassers müssen Tropfengröße und -verteilung, Fähigkeit zur Ausbildung geschlossener Filme und die Grenzflächeneigenschaften des Wassers als wesentliche Ausgangsbedingungen genannt werden.

Beim Einsatz von Schäumen wird die Phasengrenzfläche direkt mit einer dicht schließenden Schaumschicht beaufschlagt. Der Schaum muß grundsätzlich von einem Aufgabepunkt durch seine Eigenmasse als Triebkraft über die zu löschende Oberfläche fließen. Es ist nicht bekannt, ob

- durch die Kühlwirkung des Schaumes eine augenblickliche Verfestigung der Schmelze stattfindet,
- der Schaum sich auf der Schmelze ausbreitet und erst im Nachgang eine Verfestigung der Schmelze eintritt oder
- sich zwischen der Schaumdecke und der Thermoplaste (fest oder als Schmelze) eine gasförmige Grenzschicht aus Luft und Wasserdampf ausbildet, auf der sich die Schaumschicht ausbreitet.

Die unterschiedlichen Dichten der Schäume (Schaumarten) und ihre Grenzflächeneigenschaften können zusätzlich unterschiedliche Arten der Schaumausbildung bewirken. Durch die sich ausbreitende Schaumschicht wird letztendlich die Phasengrenze wie beim Einsatz von Wasser gekühlt. Desweiteren müssen die Brennstoffdämpfe durch die kältere Schaumschicht diffundieren. Es tritt deren Kühlung und ggf. Kondensation ein. An der Grenzschicht Schaum / Flamme bzw. Mischzone erfolgt durch den Schaum die Absorption der Wärmestrahlung aus der Flamme. Dadurch wird ein bestimmter Anteil Wasser verdampft, der in der Flamme die Verbrennungsbedingungen verändert. Im Gebiet der Berührung der beiden kondensierten Grenzflächen mit der Gasphase (Schaumfront) ist die Bildung von Wasserdampf erheblich. Das hat zur Folge, daß in unmittelbarer Nähe der Schaumfront eine inerte Zone ausgebildet wird,

die die direkte Berührung von Schaumschicht und Flamme unmöglich macht. In Abb. 1.3 wird diese Reaktion nach Kretzschmar [3] schematisch dargestellt.

1.2 Untersuchungsschwerpunkte für das Löschen von Thermoplasten

Für die Untersuchung der Löschwirkung des Löschmittels Wasser bei Thermoplastbränden sollen die Applikationen

- Wasserdampf bzw. -aerosol als Volumenlöschmittel und
- Wassertropfen als Oberflächenlöschmittel

einbezogen werden.

Die Oberflächenlöschung erfordert exakte Kenntnisse über die Temperaturverhältnisse im Bereich der kondensierten Phase. Die Kenntnisse sollen auf der Grundlage von Literaturangaben zu Entzündungs- und Entflammungstemperaturen sowie Zersetzungstemperaturen von Thermoplasten, durch thermoanalytische Untersuchung der Thermoplaste und durch Kontrolle der Grenzflächentemperaturen bei Lösversuchen vervollkommen werden.

Die Oberflächenspannung der ungeschmolzenen Plastmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur als Maß für die Verteilung des Löschwassers auf den Thermoplasten kann durch Messung des Randwinkels an festen Thermoplastplatten bestimmt werden [4]. Für die Beurteilung der Schmelze stehen bisher keine Meßverfahren zur Verfügung.

Die scheinbare Viskosität von Thermoplastschmelzen im Bereich der Zersetzungstemperatur soll an unterschiedlichen Thermoplasten, die jeweils verschiedene Zersetzungstypen charakterisieren, bei vergleichbaren Temperaturen und Schergrößen untersucht werden.

Bedeutendes Kriterium der Anwendung des Löschmittels Wassertropfen sind vor allem die Wechselwirkungen des Löschmittels mit der Oberfläche der Thermoplaste. Es interessiert der Impuls beim Auftreffen auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Tropfengröße und den Grenzflächeneigenschaften des Wassertropfens. Desweiteren ist es erforderlich, den Einfluß der Grenzflächeneigenschaften des Wassers beim Energieaustausch abzuschätzen. Mit Hilfe der Einzelergebnisse können aus den Versuchen zu Bestimmung der Lösintensitäten die optimalen Randbedingungen abgeleitet und die taktischen Maßnahmen zur Einhaltung der Randbedingungen in der Praxis festgelegt werden.

Für die Wirkung des Wasserdampfes müssen Untersuchungen der räumlichen Löschwirkung ausgeführt werden. Wesentlich ist bei diesen Untersuchungen, ob der Wasserdampf auch bei verdeckten Bränden seine räumliche Löschwirkung nachweisen kann.

2. Eigenschaften von Thermoplasten

2.1 Vorbemerkungen

Kennwerte zur Beurteilung der Eigenschaften von Polymerschmelzen aus der Literatur sind nur in geringem Maß verfügbar. Die vorhandenen Kennwerte beziehen sich fast ausschließlich auf die Verarbeitungstemperaturen der Kunststoffe im flüssigen Zustand. Bei höheren Temperaturbelastungen, die für den Brandfall relevant sind, gibt es nur vereinzelt exakte Werte. Hinzu kommt, daß die breite Palette der unterschiedlichen Typen einer einzelnen Thermoplaste eine allgemeingültige Aussage praktisch nicht mehr zuläßt. Das trifft für die wesentlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften genauso zu wie für die sicherheitstechnischen Kennzahlen. Aus diesem Grund sollten Untersuchungen zum Brandverhalten und zur Löschbarkeit von Thermoplasten ausschließlich am repräsentativstem Vertreter dieser Thermoplaste ausgeführt werden, um den höchstmöglichen Verallgemeinerungsgrad der Aussagen zu erhalten.

2.2 Oberflächentemperaturen der Schmelzen im Brandfall

Thermoplaste besitzen als hochpolymere Werkstoffe keinen exakten Siedepunkt. Sie zersetzen sich innerhalb eines Temperaturbereiches. Dabei können sich je nach Art der Zersetzung

- Monomere bilden (Depolymerisation),
- statistisch verteilte niedermolekulare Kettenbruchstücke abspalten (statistische Zersetzung),
- kurzkettige Bruchstücke entstehen (Stripping) und
- kurzkettige Bruchstücke mit einhergehender Vernetzung des Polymermoleküls (Vernetzung) abgespalten werden.

Diese Zersetzungsarten können teilweise ineinander übergehen oder nebeneinander bestehen. Der Beginn der Zersetzungsreaktion für die unterschiedlichen Thermoplaste hängt von einer Vielzahl einzelner Eigenschaften ab, die bereits innerhalb der Typen einer Thermoplaste mit annähernd gleichem Molekulargewicht in weiten Grenzen voneinander abweichen. Zu diesen Eigenschaften gehören z.B. Kristallinität, Vernetzungsgrad, Verzweigung der Ketten, Kettenlängenverteilung u. a. Dies verdeutlicht auch die Unterschiede in den veröffentlichten Kenndaten zur Zersetzung und Entflammung von Thermoplaste. In Tab. 2.1 sind für einige Thermoplaste die entsprechenden Kennzahlen aus Tabellenwerken aufgeführt [1][5][6].

Tab. 2.1: Zünd-, Entflammungs- und Zersetzungstemperaturen von Thermoplaste

Thermoplast	Entzündungs- temperatur [°C]	Entflammungs- temperatur [°C]	Zersetzungs- temperatur [°C]
Polyethylen	340 ... 377	349	300 ... 440
Polypropylen	372	570	320 ... 400
Butadien-Styren- Kautschuk	315	466 ... 470	
Polymethylmethacrylat	280 ... 378	440 ... 480	170 ... 300
Polyvinylchlorid	377 ... 391	454	200 ... 300
Polystyren	345 ... 395	488 ... 500	300 ... 400
α-Zellulose	230 ... 266	260 ... 416	250 ... 300

Man erkennt, daß eine Zündung der Hochpolymere nur bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 500 °C möglich ist. Diese Temperaturen müssen an der Oberfläche der geschmolzenen Thermoplaste für die Zündung erreicht werden. Meistens wird für die Zersetzungstemperatur ein Temperaturbereich angegeben, welcher charakteristisch ist für die Hauptphase der Zersetzung brennender Thermoplaste. Dieser Bereich umfaßt etwa 200 K, so daß man in der Phase der stabilen Verbrennung mit einem relativ konstanten Temperaturbereich an der Oberfläche der geschmolzenen Thermoplaste rechnen kann.

Die Aussagen zur Oberflächentemperatur geschmolzener Thermoplaste wurden durch thermoanalytische Untersuchungen an ausgewählten Plasttypen belegt.

2.3 Thermoanalyse von Polymeren

2.3.1 Grundlagen

Alle chemischen Verbindungen unterliegen bei Einwirkung von Wärme charakteristischen physikalischen Veränderungen bzw. die Verbindungen werden zerstört. Die physikalischen Umwandlungen (Schmelzen, Kristallisation, Modifikationsumwandlung, Sieden) und auch die Zersetzungsreaktionen sind durch Energieaufnahme oder -abgabe und / oder Masseänderungen charakterisiert. Die Kenntnis des temperaturabhängigen Verhaltens der Verbindungen ist insbesondere für den Brandschutz bedeutsam. Eine Vielzahl brandschutztechnischer Kennzahlen sind experimentell bestimmte temperaturabhängige Größen, bei denen infolge physikalischer oder chemischer Veränderungen die Bedingungen für den Übergang des koexistenten Systems brennbarer Stoff / Luft in den Verbrennungszustand gegeben sind.

Thermoanalysegeräte gestatten, die temperaturabhängigen Prozesse in Proben kleinster Abmessung zu untersuchen. Die Geräte vereinigen meist Temperaturmessungen im Probekörper und in einer inerten Vergleichsprobe, sowie gravimetrische Messungen der Probe. Thermoanalysen liegen folgende prinzipielle Abläufe zugrunde:

In einem Elektroofen werden zwei Proben gleicher Abmessungen mit einer frei wählbaren Aufheizgeschwindigkeit erhitzt. Die Proben befinden sich in Aufnahmegefäßen, die praktisch identisch sind und deren Positionen im Ofen so ausgewählt sind, daß bei unterschiedlichen Aufheizraten ohne Probematerial identische Temperaturen bzw. keine Temperaturänderungen gemessen werden. Als Probegefäßmaterial werden Metalle (Ni, Pt), Keramik, Porzellan und Sintermaterialien verwendet. Die Probegefäße gestatten eine indirekte Messung der Temperatur des Probematerials mittels Thermoelementen. Die Trägheit des Meßsystems wird dabei durch Gestaltung der Probegefäße, Wahl des Gefäßmaterials und der Thermoelemente gering gehalten. In die Probegefäße, welche mit der Wägeeinrichtung außerhalb des Ofens gekoppelt sind, werden die zu untersuchende Probe und die inerte Probe, meist geglühtes Aluminiumoxid, eingewogen. Während des Aufheizvorganges werden die Temperatur des Ofens als Probetemperatur des Inertmaterials, die Temperaturdifferenz zwischen dem Probematerial und der Inertsubstanz, die Masse der Probe und deren Masseänderung als Funktion der Zeit registriert.

Die Kurven charakterisieren folgende Parameter:

- Massekurve (TG = Thermogravimetrie)
Abnahme der Masse [mg] als Funktion der Zeit [min]
- Masseänderungskurve (DTG = Differentialthermogravimetrie)
Massenänderung [mg/min] als Funktion der Zeit [min]
- Temperaturänderungskurve (DTA = Differentialthermoanalyse)
Temperaturänderung [K/min] als Funktion der Zeit [min]
- Temperaturkurve (T) Temperatur [°C] als Funktion der Zeit [min].

Verbindet man die TG- bzw. DTG- oder die DTA-Kurve mit der Temperaturkurve, so lassen sich die gemessenen thermischen Vorgänge den entsprechenden Temperaturen im Ofen zuordnen:

- Aus den TG- bzw. DTG-Kurven können die Temperaturen des Beginns und des Abschlusses einer Masseabnahme abgelesen werden, die bei einer Verdampfung, Zersetzung, Sublimation oder Verbrennung abläuft.
- Die DTA-Kurven lassen Aussagen über die Art der Reaktion (exotherm oder endotherm) und über ihre Kinetik zu.

Da bekanntermaßen die Aufheizrate, die Größe einer Probe, ihre Umgebungsatmosphäre wie Luft oder Inertgas, Tiegelgröße und -material mögliche Reaktionen beeinflussen, bestehen für thermoanalytische Untersuchungen die gleichen Einschränkungen wie für alle dynamischen Laboruntersuchungen. Trotzdem können grundsätzliche Tendenzen zum Verhalten der Stoffe bei höheren Temperaturen abgeschätzt werden [4].

2.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen ausgewählter Thermoplaste

Die Untersuchungen wurden mit einem Derivatographen der Firma MOM Budapest ausgeführt. Als Proben wurden die Thermoplasten untersucht, die in die experimentellen Arbeiten einbezogen werden sollten. Lediglich als Vergleich dienten die Thermoanalysen von Polyvinylchlorid und α -Zellulose. PVC wurde als Vertreter vernetzender Kunststoffe mit der Möglichkeit zur Bildung glimmfähiger Crackrückstände in der Endphase der Verbrennung und α -Zellulose als glutbildender Stoff ausgewählt. In Tab. 2.2 sind die Ergebnisse der Thermoanalysen zusammengefaßt. Die Abb. 2.1 bis 2.6 zeigen die verschiedenen Thermogramme der untersuchten Stoffe.

Tab.: 2.2 Reaktionstemperaturen von Thermoplaste

Thermoplast /Brandstoff	Reaktionstemperatur [°C]
Polyethylen	380 ... 515
Polypropylen	300 ... 475
Butadien-Styren-Kautschuk	375 ... 480
Polymethylmethacrylat	300 ... 420
Polyvinylchlorid	250 ... 330
α -Zellulose	272 ... 330

Aus Tab. 2.2 geht hervor, daß alle Thermoplaste und auch α -Zellulose bei ihrer Zersetzung Oberflächentemperaturen im Bereich von 250 bis 500 °C erreichten. Die DTA-Kurven zeigen für alle untersuchten Thermoplaste in diesem Bereich fast ausschließlich negative Wärmetönungen (endotherme Reaktionen). Bei diesen Thermoplasten entstand folglich innerhalb der kondensierten Phase keine Energie durch Reaktion der festen oder flüssigen Phase. Im Gegensatz dazu erkennt man an der DTA-Kurve der α -Zellulose, daß hier an der festen Oberfläche exotherme Reaktionen (Oxidationsprozesse an der Phasengrenze) stattfanden.

Die gespeicherte Energie aus der Flammenrückstrahlung ist die Triebkraft für die Zersetzung und damit Brennstofflieferung in die Flamme. Durch das Löschmittel muß die in der Oberflächenschicht gespeicherte Energie gebunden werden. Beim Löschen erfolgt der Wärmeübergang zum Wassertropfen bzw. zur Schaumschicht im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C an der flüssigen Thermoplastoberfläche und 20 bis 100 °C an der Wasseroberfläche. Damit ergeben sich in der Anfangsphase des Löschvorganges Temperaturdifferenzen zwischen den Austauschflächen von 200 bis 400 K. Mit zunehmender Abkühlung der Brennstoffoberflächen werden dann geringere Temperaturdifferenzen erreicht.

3. Der Wärmeübergang beim Löschen mit Wassertropfen

3.1 Grundlagen

Der Wärmeübergang beim Löschen kann bei diesen Temperaturdifferenzen für Wasser ausschließlich durch Filmsieden realisiert werden. Die Wärmeübergangszahl ist in diesem Fall gering [7] und es ist mit einer geschlossenen Dampfhülle um den Wassertropfen zu rechnen (Leidenfrost'sches Phänomen).

Legt man eine stabile Filmverdampfung an einer ebenen Platte mit gleichbleibender Filmdicke als Modell für die Erklärung der Phänomene zugrunde, kann nach RÖTZEL [8] der Wärmeübergangskoeffizient nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\alpha = \alpha_L + \alpha_S * \left[\frac{4}{5} + \frac{1}{5} * \frac{1}{\left(3 * \frac{\alpha_L}{\alpha_S}\right)} \right] \quad (1)$$

In Gleichung (1) bedeuten:

α_L = Wärmeübergangskoeffizient bei reiner Wärmeleitung [W/(m² *K)]

α_S = Wärmeübergangskoeffizient bei reiner Wärmestrahlung [W/(m² *K)]

Der Wärmeübergangskoeffizient bei reiner Wärmeleitung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\alpha_L = \frac{2}{3} * \left[\frac{\Delta H * (\rho_F - \rho_D) * g * \lambda^3}{h * \Delta T * \nu} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

In Gleichung (2) bedeuten:

ΔH = Verdampfungsenthalpie des Wassers [J/kg]

ρ_F = Dichte des Wassers [kg/m³]

ρ_D = Dichte des Wasserdampfes [kg/m³]

g = Erdbeschleunigung [m/s²]

λ = Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes [W/m*K]

H = Höhe der Platte [m]

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Heizfläche und Wasserfilm [K]

ν = kinematische Viskosität des Dampfes [m²/s]

h = Höhe des Tropfens [m]

Der Wärmeübergangskoeffizient für reine Wärmestrahlung wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$\alpha_s = \frac{1}{\Delta T} * c_{1,2} * A * (T_p^4 - T_w^4) \quad (3)$$

Darin bedeuten:

- $c_{1,2}$ = Einstrahlzahl [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$]
- T_p = Temperatur der Plastoberfläche [$^{\circ}C$]
- T_w = Temperatur des Wasserfilmes in [$^{\circ}C$]
- A = Strahlungsfläche [m^2]

Die Einstrahlzahl ist nach Gleichung (4) zu bestimmen.

$$c_{1,2} = \frac{k}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \quad (4)$$

Darin bedeuten:

- $\epsilon_{1,2}$ = Emissionsverhältnisse der Plastoberfläche ($\epsilon_1 = 0,92$) bzw. des Wasserfilms ($\epsilon_2 = 0,95$)
- k = Boltzmann-Konstante $5,67 * 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$

Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen lassen sich die Wärmeübergangskoeffizienten im interessierenden Temperaturbereich an einem Wassertropfen berechnen. Tab. 3.1 enthält die berechneten Werte.

Für die Berechnung wurden folgende Grundgrößen verwendet:

Verdampfungsenthalpie des Wassers	ΔH	= $2,2573 * 10^6$ J/kg
Dichte des Wassers	ρ_F	= $958,1$ kg/ m^3 bei $100^{\circ}C$
Dichte des Wasserdampfes	ρ_D	= $0,5974$ kg/ m^3 bei $100^{\circ}C$
Wärmeleitfähigkeit des Dampfes	λ_D	= $24,8 * 10^{-3}$ W/ $m \cdot K$
kinematische Viskosität des Dampfes	ν	= $20,55 * 10^{-6}$ m^2/s
Höhe des Tropfens	h	= 10^{-3} m
Erdbeschleunigung	g	= $9,81$ m/s^2

Tab.: 3.1 Wärmeübergangskoeffizienten für verschiedene Temperaturbereiche

Temperatur der Plastoberfläche [K]	Temperatur des Löschwassers [K]	Temperaturdifferenz [K]	Wärmeübergangskoeffizient für reine Wärmeleitung g [W/m ² *K]	Wärmeübergangskoeffizient für reine Wärmestrahlung g [W/m ² *K]	Gesamtwärmeübergangskoeffizient [W/m ² *K]
398	373	25	745,2	11,41	754,34
423	373	50	626,63	12,59	636,72
448	373	75	566,23	13,88	577,36
473	373	100	526,93	15,27	539,18
523	373	150	476,14	18,4	490,91
573	373	200	443,1	22,0	460,77
623	373	250	419,1	26,12	440,10
673	373	300	400,38	30,81	425,18
723	373	350	385,24	36,1	414,34
773	373	400	372,6	42,0	406,51
823	373	450	361,79	48,59	401,08
873	373	500	352,38	55,87	397,64
923	373	550	344,1	63,91	395,97
973	373	600	336,68	72,72	395,83
1023	373	650	330,01	82,36	397,16
1073	373	700	323,95	92,84	399,84
1123	373	750	318,41	104,23	403,84

Aus Tab.3.1 ist ersichtlich, daß bei den Oberflächentemperaturen der brennenden Plaste der Wärmeübergangskoeffizient bereits erheblich zurückgegangen ist, da der Wärmeübergang infolge der sich ausbildenden Dampfschicht (Filmsieden) gehemmt ist. Mit zunehmender Oberflächentemperatur des Brennstoffes nimmt der Wärmeübergang weiter ab, bis bei etwa 600 °C Oberflächentemperatur infolge Wärmeübertragung durch Strahlung der Wärmeübergang wieder geringfügig ansteigt.

In den Abb. 3.1 und 3.2 sind die Verhältnisse nochmals dargestellt. Damit wird deutlich, daß bei Thermoplaste der Wärmeübergangskoeffizient noch relativ hohe Werte besitzt und deshalb auch die Dampfbildung am Tropfen sehr schnell einsetzt.

Der Wärmestrom ist eine Funktion der Zeit t . Zur Berechnung dieser Funktion muß der 1. Hauptsatz der Wärmelehre in der nachfolgenden Form integriert werden:

$$\lambda \frac{\delta^2 T}{\delta y^2} = \rho c_p \frac{\delta T}{\delta t} \quad (5)$$

Für den Fall der schlagartigen Änderung der Oberflächentemperatur von T_w auf T_0 , wie sie beim Abschrecken einer heißen Platte auftreten kann, erhält man für den Wärmestrom für kurze Zeiten folgende asymptotische Lösung [12]:

$$\dot{q} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \sqrt{\rho c_F * \lambda} * \frac{1}{\sqrt{t}} * (T_w - T_0) \quad (6)$$

Unter Berücksichtigung des berechneten Wärmeübergangskoeffizienten und der Gleichung (7)

$$\dot{q} = \alpha * (T_w - T_0) \quad (7)$$

erhält man

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \sqrt{\rho c_F * \lambda} * \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (8)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich bei Kenntnis der Wärmeübergangskoeffizienten die Zeit für den Wärmeübergang berechnen. In Tab. 3.2 sind die für die unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten berechneten Zeiten fixiert.

Tab. 3.2: Berechnete Zeiten für die schlagartige Abkühlung einer Polypropylenoberfläche

Oberflächentemperatur des Thermoplast [°C]	Berechneter Wärmeübergangskoeffizient [W/m ² *K]	spezifische Wärmekapazität [13] [Ws/kg]	Wärmeleitfähigkeit [13] [W/m*K]	Dichte [13] [kg/m ³]	Abkühlzeit nach Gl. (8) [s]
150	636,72	0,0376	0,25	781	0,069
200	539,18	0,047	0,25	758	0,079
250	490,91	0,056	0,25	732	0,085
300	460,77	0,069	0,25	714	0,092
350	440,1	0,077	0,25	697	0,098
400	425,18	0,084	0,25	680	0,1

Aus Tab.3.2 geht hervor, daß die Oberfläche der Thermoplaste in einer Zeit von weniger als 0,1 s auf eine Temperatur von 100 °C abgeschreckt werden kann, was zu einer Verfestigung der Oberfläche führt, und folglich den Stoffaustausch mit der Flamme abbricht.

Da die Oberflächentemperatur der geschmolzenen Plaste durch die Zersetzungstemperatur nach oben begrenzt ist, können der Wärmeinhalt und die Verteilung der Temperatur innerhalb der kondensierten Phase abgeschätzt werden.

3.2 Experimentelle Untersuchungen mit Einzeltropfen

Zur Bestätigung dieser Aussagen wurde ein Untersuchungsprogramm an Einzeltropfen im Labormaßstab begonnen. Erste Untersuchungen beinhalteten Löschversuche mit Einzeltropfen an verschiedenen Thermoplasten auf einer Brandfläche, die im Verhältnis zum Tropfen sehr groß gewählt war. Die Größe der Brandfläche betrug 8 cm * 10 cm. Als Thermoplaste wurden eingesetzt:

- Polypropylen
- Polyethylen
- Kautschuk
- PMMA
- Polystyren.

Die Versuchseinrichtung ist in Abb. 3.3 dargestellt. Vor der Zündung der Brandfläche wurde das Plastmaterial homogen bis zur Zersetzungstemperatur aufgeheizt. Eine zusätzliche Wärmespeicherung wurde durch das Isolationsmaterial am Boden der Versuchswanne erreicht. Nach einer Vorbrennzeit von 30 s erfolgte die Einzelaufgabe der Tropfen aus konstanter Höhe. Als Löschmittel wurden eingesetzt:

- Wasser
- Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen an C-Tensiden
- Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen an Fluortensiden

Die Tropfengeschwindigkeit wurde so gewählt, daß ein zeitlich konstanter Volumenstrom als Ausgangsgröße festgelegt wurde. Der Versuchsablauf wurde mit Videotechnik aufgezeichnet.

Mit den Tropfenuntersuchungen an brennenden Oberflächen von Thermoplaste konnte die Theorie des Abschreckungseffektes bestätigt werden. Im Bereich der Berührungsfläche zwischen Wassertropfen und Schmelze wurden bei bestimmten Thermoplasten örtliche Verfestigungen beobachtet, die in diesem Bereich zum schlagartigen Verlöschen der Flamme führten. Bei diesen Thermoplasten handelte es sich um solche, die Depolymerisieren (PMMA, PS) bzw. sich unter Vernetzung zersetzten (Kautschuk). Bei Polyethylen und Polypropylen führte die direkte Berührung zu explosionsartiger Verdampfung des Wassertropfens und zum Herausschleudern flüssiger Plastmasse. Ursache könnten die Bildung flüssiger niedermolekularer Kettenbruchstücke mit geringer Viskosität und die hohe Thixotropie der

Schmelze sein. Über Untersuchungen zu diesen Stoffeigenschaften wird in einem späteren Kapitel berichtet. Die Abb.3.4 bis 3.8 zeigen das typische Verhalten von brennenden, homogen auf Zersetzungstemperatur aufgeheizten, Plastoberflächen bei örtlicher Abschreckung durch Wassertropfen.

Wesentlich ist aus diesen Betrachtungen die Erkenntnis, daß ein Löscherfolg mit Wasser bei Thermoplaste durch das Abschrecken der Oberfläche der Plastschmelze und damit deren Oberflächenverfestigung erreicht wird.

Dabei ist es unbedeutend, wieviel Energie in der Schmelze gespeichert ist. Der Abschreckvorgang wird in einem Zeitintervall von Zehntelsekunden wirksam und verhindert im Bereich der abgeschreckten Fläche den Stoffübergang.

4. Austauschflächen bei Wassertropfen unterschiedlicher Oberflächenspannung

4.1. Grundlagen

Beim Kontakt einer Flüssigkeit mit einem festen Körper sind die wirksamen grenzflächenenergetischen Größen, nämlich die Flüssigkeitsoberflächenspannung σ_f , Festkörperoberflächenspannung σ_s und Grenzflächenspannung χ_{sf} zwischen Festkörper und Flüssigkeit durch eine Zustandsgleichung verknüpft:

$$F = (\sigma_s, \sigma_f, \chi_{sf}) = 0 \quad (9)$$

Unter Zuhilfenahme der YOUNG'schen Gleichung

$$\sigma_s - \chi_{sf} = \sigma_f \cdot \cos \delta \quad (10)$$

können aus experimentell zugänglichen Oberflächenspannungen ρ_f und Randwinkeln δ die bisher kaum zugänglichen Werte von ρ_s und χ_{sf} ermittelt werden. Nach NEUMANN und DRIEDGER [9] wurde auf der Basis von Randwinkelmessungen beim Umnetzen verschiedener Plastmaterialien die folgende Zustandsgleichung gefunden, welche näherungsweise gilt:

$$\chi_{sf} = \frac{(\sqrt{\sigma_s} - \sqrt{\sigma_f})^2}{1 - 0,015\sqrt{\sigma_s\sigma_f}} \quad (11)$$

Diese Zustandsgleichung besitzt im experimentell zugänglichen Bereich von 0 bis $40 \cdot 10^{-3}$ N/m Gültigkeit.

Mit Hilfe dieser Zustandsgleichung kann bei bekannten Werten für die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen der Randwinkel berechnet werden. In Tab. 4.1 sind für verschiedene

Stoffe die Oberflächenspannungen dargestellt.

Tab. 4.1: Oberflächenspannungen fester Stoffe und wässriger Lösungen [10] [11]

Stoffname /Stoffgemisch/Handelsname	Oberflächenspannung *10 ⁻³ [N/m]
Polyethylen	28
Polypropylen	26
Polystyren	31
Polyamid / Ultramid	40
Polytetrafluorethylen / Teflon	18,8
Wasser	72,8
Wasser mit ca. 0,4 Ma.-% Eiweißkonzentrat (≈ 3 - 6 Vol.-% Schaummittel)	65 ... 72
Wasser mit ca. 0,4 Ma.-% Kohlenstoffensid	30 ... 35
Wasser mit ca. 0,4 Ma.-% Fluor- und Kohlenstoffensidgemisch	20 ... 30

Mit Hilfe der Oberflächenspannungen lassen sich nach Gleichung (10) und (11) durch Umstellung nach dem Randwinkel δ derselbe berechnen [4] :

$$\cos \delta = \frac{\sigma_s - \frac{(\sqrt{\sigma_s} - \sqrt{\sigma_f})^2}{1 - 0,015 * \sqrt{\sigma_s * \sigma_f}}}{\sigma_f} \quad (12)$$

Der Randwinkel gibt Aufschluß darüber, wie sich der Wassertropfen im Augenblick der Berührung der Oberfläche auf dieser ausbreitet und welche Austauschfläche sich zwischen beiden Medien ausbilden wird. Geht man von Abb.4.1 aus und nimmt die Berechnung des Volumens der Kugelkappe als Grundlage für die Bestimmung der Berührungsfläche, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$V = \frac{\pi * h_1^2}{3} * (3r - h_1) \quad (13)$$

$$\sin \alpha = \frac{x}{r} \quad (14)$$

$$r - h_1 = x \quad (15)$$

Darin bedeuten:

V = Volumen des als Kugelkappe aufliegenden Wassertropfens [m^3]

r = Radius der zugehörigen Kugel [m]

h_1 = Höhe der Kugelkappe [m]

α = Winkel zwischen Grundlinie der Kugelkappe und Radius der Kugel [°]

Unter Zugrundelegung dieser Gleichungen kann der Radius der zugehörigen Kugel durch die Gleichung

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 * V}{\pi * (1 - \sin \alpha)^2 * (2 - \sin \alpha)}} \quad (16)$$

berechnet werden und unter Verwendung der Beziehungen :

$$\cos \alpha = \frac{\Theta}{r} \quad (17)$$

$$A = \Theta^2 * \pi \quad (18)$$

die Berührungsfläche zwischen dem Wassertropfen und der Plastoerfläche bestimmt werden. In den Gleichungen (17) und (18) bedeuten:

Θ = Radius der Berührungsfläche [m]

A = Berührungsfläche [m^2]

In Tab. 4.2 wurden die interessierenden Daten für die Thermoplaste Polypropylen in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberflächenspannung des Wassertropfens berechnet. Als Wassertropfen wurde ein stets gleichgroßer Tropfen mit einer Masse von 5 mg und damit einem Volumen von $5 * 10^{-3} \text{ cm}^3$ zugrundegelegt.

Tab. 4.2: Berechnete Werte für die Berührungsflächen von Wassertropfen in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung

Oberflächen- spannung der Thermoplast e *10 ³ [N/m]	Oberflächen- spannung der wässrigen Lösung *10 ³ [N/m]	Rand winkel δ [°]	Berührungs- winkel α [°]	Radius der Kugelkappe *10 ³ [m]	Radius der Berührungs- fläche Θ *10 ³ [m]	Berührungs- fläche *10 ⁶ [m ²]
28	72	92,58	2,58	1,387	1,358	6,03
28	60	78,12	11,88	1,6159	1,581	7,85
28	50	65,44	24,56	2,067	1,88	11,1
28	30	21,36	68,64	9,82	3,58	46,3
28	28,1	0,01	89,99	127,2	22,2	1548

Die berechneten Werte zeigen, daß sich bei Wassertropfen unterschiedlicher Oberflächenspannungen beim Auftreffen auf einer Oberfläche, deren Oberflächenspannung gering ist, infolge der Wechselwirkungen der Grenzflächeneigenschaften unterschiedlich große Berührungsflächen ausbilden müssen. Diese in der Größe unterschiedlichen Berührungsflächen können als ein Ausgangsparameter für den Wärmeübergangsprozeß angesehen werden. Der weitere Verlauf des Wärmeüberganges wird sich entsprechend der Temperaturdifferenz einstellen.

Aus den berechneten Werten ist erkennbar, daß sich bereits bei einer Senkung der Oberflächenspannung der wässrigen Lösung um ca. $20 \cdot 10^{-3}$ N/m die Austauschfläche fast verdoppelt (Abb. 4.2). Ist die Oberflächenspannung der Lösung nahezu der Oberflächenspannung des zu benetzenden Stoffes gleich, werden dann optimale Austauschflächen erreicht, die um eine Zehnerpotenz größer sind als bei normalem Wasser. Damit ergeben sich für die Brandbekämpfung dieser geschmolzenen Feststoffe durch den Einsatz tensidhaltiger Lösungen günstigere Voraussetzungen.

4.2 Experimentelle Untersuchungen

Erste Untersuchung galten den Einflüssen grenzflächenaktiver Stoffe im Wasser auf die Ausbildung der Kontaktfläche zwischen Wassertropfen und Plastmaterial. Zu diesem Zweck wurden Tropfen definierter Größe (20 µl) und unterschiedlicher Tensidkonzentration auf eine ebene Polypropylenfläche aufgebracht. Da vorausgesetzt werden mußte, daß das Ausbilden der Benetzungsfläche Wassertropfen / Plaste zeit- und temperaturabhängig ist, wurden die Untersuchungen bei unterschiedlichen Erwärmungszuständen des Plastmaterials ausgeführt. Der Vorgang der Ausbreitung des Flüssigkeitstropfens auf der Plastoberfläche wurde mit Videotechnik aufgezeichnet. Die Vermessung der Größe der Tropfenberührungsfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgte mit Hilfe eines Bildvermessungssystems. In Tab.4.3 sind die Ergebnisse der Untersuchung bei unterschiedlichen Temperaturen der Plastoberfläche für ausgewählte Zeiten dargestellt.

Tab. 4.3: Kontaktfläche von Wassertropfen und wässrigen Tensidlösungen mit Plastoberflächen

Tensid	Tensid-konzentration im Wasser [%]	Temperatur der Plastoberfläche [°C]	Kontaktfläche bei 0 s [mm ²]	Kontaktfläche bei 10 s [mm ²]	Kontaktfläche bei 50 s [mm ²]
	0	20	18	18	18
C-Tensid	0,5	20	27	33	35
F-Tensid			21	44,2	48,2
C-Tensid	1,5	20	37	44	46
F-Tensid			40,3	54,5	218,2
C-Tensid	3	20	57	64	68
F-Tensid			52,4	95	427,6
	0	50	28	28	32
C-Tensid	0,5	50	43	47	57
F-Tensid			33,2	44,2	52,4
C-Tensid	1,5	50	63	72	94
F-Tensid			95	139,6	169
C-Tensid	3	50	64	84	103
F-Tensid			122,7	218,2	264
	0	100	24	27	30
C-Tensid	0,5	100	36	51	69
F-Tensid			31,5	73,4	139,6
C-Tensid	1,5	100	63	82	88
F-Tensid			86,6	100,3	183,1
C-Tensid	3	100	69	82	96
F-Tensid			172,8	264	264
	0	150	34	38	7
C-Tensid	0,5	150	40	35	35
F-Tensid			50,3	92,2	176,7
C-Tensid	1,5	150	44	50	52
F-Tensid			56,8	126	224
C-Tensid	3	150	62	67	79
F-Tensid			264	369	369

Die Untersuchungen lassen erkennen, daß auch bei Temperaturen der Plastoberfläche, die höher als die Siedetemperatur des Wassers sind, eine stabile Kontaktfläche Wassertropfen / Plastoberfläche gebildet werden kann. Der Tropfen bildet bei reinem Wasser und insbesondere bei tensidischen Lösungen eine definierte Berührungsfläche mit der Plastoberfläche aus. Die an heißen Flächen beobachtete Dampfbildung, verbunden mit der Isolation des Wassertropfens von der heißen Oberfläche, konnte innerhalb des geprüften Temperaturbereiches nicht beobachtet werden. Ebenso wurde eine sehr lange Zeit bis zur Verdampfung des Tropfens registriert.

Vergleicht man die Größe der Tropfen verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 4.3 bis 4.6) so erkennt man, daß bereits bei Tropfenaufgabe der tensidhaltige Wassertropfen eine größere Fläche einnimmt und sich diese zeitlich abhängig noch ausbreitet. Obwohl die Oberflächenspannung bei den 0,5 %-igen Lösungen bereits niedrige Werte besitzt, wird der Unterschied in der Flächenbelegung deutlich. Ursache für dieses Phänomen ist die Anlagerung der Tensidmoleküle an der Phasengrenze und deren Rauigkeit. Erst bei einer ausreichend großen Tensidreserve in der wässrigen Lösung können weitere Tensidmoleküle aus der Lösung an die Grenzfläche dringen und die Ausbreitung des Wasserfilmes vorantreiben. Es muß deshalb darauf verwiesen werden, daß die Oberflächenspannung, die in der wässrigen Lösung gegen Luft gemessen wird, keine sichere Aussage für die Benetzung von Grenzflächen zuläßt, weil an diesen Grenzflächen neue Strukturen aufgebaut werden müssen, deren Tensidbedarf höher als an der Wasseroberfläche gegen Luft ist. Es sollte bei Benetzungsvorgängen stets mit einem entsprechenden Tensidüberschuß gearbeitet werden, der auch bei großen inneren Oberflächen des zu benetzenden Stoffes für eine ausreichende Benetzung sorgt. Konzentrationen, wie sie für die Schaumbildung eingesetzt werden, erscheinen nach den gegenwärtigen Erkenntnissen dafür ausreichend. Bei entsprechender Tensidreserve können die Kontaktflächen Wasser / Plast bei C-Tensidlösungen die 3 - 5 - fache Größe und bei F-Tensidlösungen die 10 - 15 - fache Größe von reinem Wasser erreichen.

In den Abb. 4.7 bis 4.10 wird die Abhängigkeit der Benetzungsfläche von der Tensidkonzentration bei verschiedenen Temperaturen aufgezeigt. Der Anstieg der Kurven stellt ein Maß für die Steigerung der Benetzbarkeit von Thermoplastflächen durch den Einsatz von Tensiden dar.

Betrachtet man die Kontaktfläche als temperaturabhängige Größe (Abb. 4.11 und 4.12), so wird deutlich, daß trotz ansteigender Temperatur die Grenzflächenwirkungen noch hervortreten. Eine Verkleinerung des Tropfens infolge erhöhter Verdampfung ist für Tensidlösungen erst bei Temperaturen über 100 °C zu verzeichnen. Diese Aussage unterstützt die Beobachtung, daß beim Löschen vor allem Abschreckvorgänge an der Grenzfläche ablaufen. Durch die geringe Wärmeleitung des Plastmaterials bleibt der Wärmetransport aus dem homogen erhitzten Material gering, so daß die temperaturabhängigen Grenzflächenerscheinungen dominierend bleiben. Die Untersuchungen müssen noch auf höhere Temperaturbereiche erweitert werden.

5. Untersuchungen zur Löschwirksamkeit von Sprühstrahlen

5.1 Grundlagen

Voraussetzung für die Bestimmung reproduzierbarer Löschantensitäten ist die Erzielung eines vollentwickelten Brandes mit definierter Phasengrenzfläche. Die Löschwirkung bei Anwendung von versprühtem Wasser unterschiedlicher Tropfengröße und bei Wasser mit Zusätzen wird vorzugsweise durch den Anteil an Löschmitteltropfen bestimmt, der die Phasengrenzfläche der geschmolzenen Thermoplaste erreicht und hier für eine Abschreckung der Oberfläche, Kühlung des geschmolzenen Materials und, infolge Verfestigung der Oberfläche, für eine Unterbrechung des Stromes brennbarer Produkte in die Flammenzone sorgt. Damit muß die Phasengrenzfläche exakt die Bedingungen des realen vollentwickelten Brandfalles widerspiegeln.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von BLINOV [14] ist die Flamme eines vollentwickelten Brandes turbulent. Die Abbrandgeschwindigkeit, mittlere Flammentemperatur und Strahlungsdichte der Flamme müssen bei vollentwickeltem Brand einen konstanten Wert erreichen und bei weiterer Vergrößerung der Brandfläche nicht mehr zunehmen. Nach STEINBACH [15] werden bei festen Stoffen konstante Verbrennungsbedingungen, die denen eines vollentwickelten Brandes entsprechen, bereits oberhalb von $0,5 \text{ m}^2$ Brandfläche erreicht. Für Lösversuche müssen diese Brandflächen solange durch die eigene Verbrennung vorgeheizt werden, bis sich konstante Temperaturen in der Flammenfront bzw. der Konvektionssäule einstellen und die Abbrandgeschwindigkeit sowie die Oberflächentemperatur der Thermoplastschmelze konstante Werte innerhalb des Zersetzungsbereiches aufweisen. Die Plastschmelze muß über die gesamte Brandfläche einen homogenen Bereich ausgebildet haben.

Damit genügen für die Bestimmung der Löschantensitäten, definiert als Löschmittelstrom pro projizierte Brandfläche, für gleichmäßig versprühte Wasserstrahlen, Wasserdampf und andere bewegliche Wasserstrahlen bereits Brandflächen von 1 m^2 . Der Volumenstrom an versprühtem Wasser wird in l/m^2 angegeben, wobei jedoch sichergestellt sein muß, daß die gesamte Brandfläche gleichmäßig mit versprühtem Wasser beaufschlagt wird.

Um zunächst einen flächenbezogenen Löschmittelstrom zu erhalten, der unter ungünstigsten Bedingungen gerade noch löscht, wird das Löschmittel von oben auf die Brandfläche aufgebracht. Die während des Durchganges durch die Konvektionszone und die Flamme ablaufenden Beeinflussungen mindern durch Verdampfung und Auftrieb die Beaufschlagung der Oberfläche mit Löschmittel. Eine mögliche Volumenlöschung infolge Unterbrechung der Verbrennungsreaktion in der Flamme kann bei feiner Löschmittelverteilung eintreten. Dieser Grenzfall ist durch seine veränderte Löschwirkung deutlich erkennbar. Die Untersuchungen werden zunächst auf homogene Sprühstrahlen mit unterschiedlichen Zusätzen beschränkt.

5.2 Versuchsparameter

5.2.1 Brandraum und -fläche

Der Versuchsstand für die Bestimmung der Löschintensitäten wurde in einem Brandraum mit einer Grundfläche von $22,66 \text{ m}^2$ und einer Höhe von $2,55 \text{ m}$ aufgebaut. Im Brandraum erfolgte die Messung der Raumtemperaturen über Thermoelemente. Die Anzahl der Thermoelemente war so bemessen, daß mittlere Temperaturen als Funktion der Zeit berechnet werden konnten. Die Brandfläche wurde in einer quadratischen Wanne (1 m^2) realisiert (Abb. 5.1). Als Versuchsmaterial wurde zunächst Polypropylen verwendet. Es lag in granulierter Form vor und wurde mit einer Schütthöhe von 10 cm in der Brandwanne plaziert. Die Brandwanne befand sich im Zentrum des Brandraumes auf einer Abbrandwaage. Im Granulat wurden 12 Thermoelemente untergebracht, die eine Temperaturmessung innerhalb der Schüttung, an der Phasengrenze und unmittelbar über der geschmolzenen Schicht ermöglichten. Abb. 5.2 zeigt die schematische Anordnung der Thermoelemente in der Schüttung.

Die Zündung der Brandfläche wurde mit $0,5 \text{ l}$ Vergaserkraftstoff, aufgenommen in Sägespäne, an einer Seite der Brandfläche ausgeführt. Die Brandausbreitung über die gesamte Fläche wurde mittels Videotechnik, visueller Beobachtung und Aufzeichnung der Temperaturentwicklung innerhalb der Schüttung verfolgt.

5.2.2. Löschmittel und Löschmittelapplikation

Für die Brandbekämpfung der Versuchsbrandfläche wurden Wasser und Wasser mit unterschiedlichen Zusätzen als Vollkegelsprühstrahl mit einer gleichmäßigen Wasserverteilung eingesetzt. Zur Erzeugung des Vollkegelsprühstrahls wurden Präzisionsdüsen verwendet (Lechler Präzisionsvollkegeldüsen Typ SZ). Die Installation der Düse erfolgte in der Mitte über der Brandfläche in einer Höhe von $1,55 \text{ m}$. Für das Erstellen der zeitabhängigen Löschintensitätskurve wurden für jede Löschmittelvariation Löschversuche mit mindestens drei unterschiedlichen Löschmittelvolumenströmen ausgeführt.

Die Applikation des Löschwassers auf der gesamten Brandfläche mit einer Verteilung entsprechend Abb. 5.3 bis 5.8 erfolgte 5 Minuten nach Erreichen der stationären Brandphase. Als Löszeit wurde der Zeitraum vom Lösbeginn bis zum Ablöschen der letzten Flamme festgelegt.

Nach dem Ablöschen der Brandfläche wurde bei einer Versuchreihe die Löschmittelzufuhr sofort abgebrochen und in der zweiten Versuchsreihe die Zufuhr für weitere 2 Minuten aufrechterhalten. Mit dieser Variante sollte der Einfluß des Wärmeüberganges an der Phasengrenze beobachtet werden.

5.3 Auswertung der Meßergebnisse und visuellen Beobachtungen

Außer der Aufnahme zahlreicher Meßwerte wurden die Versuche visuell verfolgt, bzw. mit Videotechnik aufgezeichnet. Das ermöglicht, die Aussage der Meßergebnisse phänomenologisch zu unterstützen.

5.3.1 Brandausbreitung

Da die Zündung des Polypropylengranulats an einer Seite der Brandfläche erfolgte, konnte die Zeit bis zur vollständigen Brandausbreitung über die Fläche bestimmt werden.

Die Zeit bis zum Erreichen des vollentwickelten Brandes wurde aus den Abbrandkurven, mittleren Temperaturkurven ausgewählter Thermoelemente im Raum und der Temperaturkurve für die Oberflächentemperatur der Schmelze ermittelt.

Aus den unterschiedlichen Bewertungskriterien wurde eine mittlere Zeit für das Erreichen der stationären Brandphase errechnet. Sie betrug zwischen 35 und 40 Minuten bei unterschiedlichen Windverhältnissen.

Nach der Zündung an einer Seite der Brandfläche erfolgte zunächst eine relativ langsame Brandausbreitung bis zur Hälfte der Brandfläche. Die mittlere Zeit für die Brandausbreitung auf 0,5 m betrug etwa 20 min. Das entspricht einer mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit von 2,5 cm/min. Die Zeit bis zur völligen Zündung der gesamten Fläche lag zwischen 35 und 40 min. Dabei wurde beobachtet, daß sich die Ausbreitungsrate mit zunehmender Ausdehnung der Brandfläche beschleunigte.

5.3.2 Abbrandgeschwindigkeit

Die Abbrandgeschwindigkeit wurde nur aus den Abbrandversuchen ermittelt. Dazu wurde jeweils eine Schüttung von 55 kg Polypropylengranulat (ca. 10 cm Schütthöhe) vollständig verbrannt und der Masseverlust zeitabhängig aufgezeichnet. In Abb. 5.9 sind die Kurven für den Abbrand in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Als Mittelwert wurde eine Abbrandgeschwindigkeit von $1,14 \text{ kg}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ errechnet.

5.3.3 Löschversuche

Für die Löschversuche wurde nach vollständiger Brandausbreitung über die gesamte Oberfläche eine Brandzeit von 5 min eingehalten bis zum Beginn des Löschvorganges. Die Löschdüse wurde kurz zuvor außerhalb der Brandfläche über einem Auffangtrichter in Betrieb genommen und der vorgegebene Volumenstrom eingeregelt. Zu entsprechender Zeit wurde die Löschdüse durch schnelles Einschwenken in ihre Position gebracht. Als Löschzeit galt die Zeitspanne vom Einschwenken der Düse bis zum Löschen aller Flammen auf der Brandfläche. In Tab. 5.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen fixiert.

Tab. 5.1: Ergebnisse der Löschversuche mit Sprühstrahlen

Versuch Nr.	Löschmittel	Löschdüse	Druck an Löschdüse [bar]	Durchsatz [l/min]	Löschzeit [s]	
w1	Wasser	460.643	5	6,5	17,48	
w2						27,72
w3						16,98
w4			2		4,11	25,94
w5						27,84
w6			460.608			5
w6a				2	1,3	-
w7			460.644	2	3,16	47,3
w8						60
w9		Wasser	460.804	2		10,2
w10				1		29,2
w11				1		21,7
w12	2				10,8	
k1	Wasser/C-Tens.	460.643	5	6,5	21,7	
k2						19
k3			2		4,11	42
k4			27,7			
k5			-			
k6			460.804	2	7,2	15,5
k7						11
k8				1	5	17,7
k9						18
k10						18,5
k11			460.608	5	2,9	66,7
k12			460.644	2	3,16	41
k13				1	2,27	43
k14				2	3,16	19,2
k15				1	2,27	23,2
f1	Wasser/F-Tens.	460.608	5	2,8	47,5	
f2						107
f3			460.644	2	3,16	21,5
f4						20 (63)
f5				1	2,27	26
f6			460.804	1	7,2	5,5
f7				2	5	5
f8				1	7,2	5,8

Die Ergebnisse der Löschversuche lassen erkennen, daß bei voller Beaufschlagung der Brandfläche mit Löschmitteltropfen und ihrer nahezu gleichen Verteilung nur geringe Unterschiede zwischen reinem Wasser und den tensidhaltigen Löschwässern festzustellen sind.

Bei geringen Löschintensitäten wird durch die bessere Verteilung der Wassertropfen eine höhere Wirksamkeit erzielt. Die Abb. 5.10 gibt die Löschintensitäts-Löschzeitkurven für die unterschiedlichen Löschmittel wieder. Aus diesen Kurven kann die effektive Löschintensität für die Brandbekämpfung mit

- 4 .. 6 l/(min*m²) für Wasser
- 3,75 ... 5 l/(min*m²) für Kohlenstoffensidlösungen
- 3,45 ... 4,6 l/(min*m²) für Fluortensidlösungen

abgeleitet werden.

Für die Bestimmung der optimalen Löschintensität wurde folgende Formel genutzt:

$$I_{eff} = I_{opt} \cdot b$$

$$b = 1,5 \dots 2$$

Darin bedeuten :

I_{opt} = optimale Löschintensität als Schnittpunkt der Asymptoten [l/min*m²]

b = Sicherheitsfaktor

Die Ergebnisse entsprechen den bekannten Werten für die Anwendungsrate von Löschmitteln beim mobilen Löscheinsatz. Sie belegen, daß nur bei einer gleichmäßigen Beaufschlagung der Brandfläche mit der ermittelten Löschintensität ein entsprechender Löscherfolg gewährleistet ist. Erfolgt die Beaufschlagung ungleichmäßig, infolge ungünstiger Tropfenverteilung oder durch kompakte Vollstrahlen, gelangt auf einige Flächenabschnitte ein Überschuß an Löschmittel während andere Flächenteile nicht ausreichend mit Löschwasser versorgt werden. Die nachträgliche Verteilung des Löschwassers durch Breitlaufen auf der Oberfläche des brennenden Stoffes ist nur bei sehr hohen Löschintensitäten bedeutsam. Daraus ergibt sich für die mobile Brandbekämpfung die Forderung nach Sprühstrahlrohren mit einer möglichst gleichmäßigen Löschmittelverteilung über die Sprühfläche mit einer Intensität von ca. 4 l/(min*m²). Entsprechend den Volumenströmen zwischen 200 und 800 l/min sind damit Flächenbelegungen von 50 bis 200 m² bei normaler Handhabung des Strahlrohres als real anzusehen.

Aus den visuellen Beobachtungen der Löschversuche ging hervor, daß beim Einsatz von reinem Wasser die heftigste Reaktion an der Phasengrenze stattfindet, die zur Vergrößerung des Flammenvolumens in der Löschphase führt und mit einem Auswurf von Plasttropfen und deren Verbrennung in der Gasphase begleitet ist. Deutlich waren flüssige Plasttropfen zu erkennen, welche als Spray verbrannten und zu einer Steigerung der Verbrennungsintensität führten. Am Beispiel eines Einzeltropfens aus den Laborversuchen wird in den Abb. 5.11 bis 5.14 dieser Vorgang verdeutlicht.

Auch bei kohlenstoffensidhaltigem Löschwasser ist mit einzelnen Flüssigkeitstropfen der Plastschmelze in der Gasphase zu rechnen, jedoch ist die Volumenvergrößerung der Flamme gering. Trotzdem zeigen die Raumtemperaturen an der Raumdecke deutlich bei beiden Löschmitteln Anstiege zu Löschbeginn (Abb. 5.15 und 5.16)

In der Anfangsphase der Brandbekämpfung ist besonders durch die Volumenvergrößerung der

Flamme infolge Löschmitteleinsatz mit höherer Wärmestrahlung, Wasserdampfbildung und Verspritzen flüssiger Plastteile, sowie mit einer erhöhten Ausbreitungsrate des Brandes zu rechnen.

Bei der Anwendung fluortensidischer Lösungen tritt der Auswurf von brennbaren Tropfen nicht auf. Die Verbrennung wird in der Anfangsphase des Löschvorganges nicht weiter intensiviert. Es kommt zu einer Löschung der Flamme ohne Volumenvergrößerung, was auch durch den Temperaturverlauf während des Löschvorganges belegt wird (Abb. 5.17) Diese Ergebnisse entsprechen den Kleinversuchen mit Löschmitteleinzeltropfen und belegen die Gefahren beim Löschen von hochoberhitzten flüssigen Oberflächen mit reinem Löschwasser.

Nach Beendigung des Löschvorganges konnten beim Einsatz von Wasser und kohlenstoffensidhaltigen Lösungen über der Brandstoffoberfläche Dämpfe von Zersetzungsprodukten beobachtet werden. Diese sind als kondensierte Aerosole deutlich vom Wasserdampf zu unterscheiden. Beim Einsatz der fluortensidhaltigen Lösungen traten diese Anteile infolge der geschlossenen Oberflächenschicht des Plastmaterials nur unwesentlich in Erscheinung.

5.3.4 Temperaturmessungen

Nach der vollständigen Zündung über die gesamte Fläche stellt sich im Raum ein nahezu stationäres Temperaturregime ein. In Abb. 5.18 ist der Temperaturverlauf im Raum an verschiedenen Meßpunkten dargestellt.

Während der Löschergebnisse erfolgten in der Polypropylenschüttung in unterschiedlichen Tiefen Temperaturmessungen mit Thermoelementen. In Abb. 5.19 und 5.20 ist das Temperaturprofil in der Polypropylenschüttung bei einer Brandzeit dargestellt, die dem Vollbrand auf der Fläche entsprach. Aus dieser Darstellung ist zu erkennen, daß die Temperatur innerhalb der Schüttung sehr schnell abnahm und bereits in 5 mm Tiefe unterhalb des Zersetzungsgebietes lag. Folglich spielt sich die eigentliche Zersetzung- und Verdampfungsreaktion bei der Verbrennung von Thermoplasten tatsächlich nur innerhalb einer relativ dünnen (max. 5 mm) Grenzschicht ab. Innerhalb dieses Bereiches wird die eingestrahelte Energie der Flamme durch die endothermen Zersetzung- und Verdampfungsreaktionen aufgebraucht.

Aus diesem Grund muß das Löschmittel auch ausschließlich an der Grenzfläche von max 5 mm Dicke seine kühlende Wirkung entfalten. Die Temperaturkurven der Thermoelemente zeigen, daß sich die an der Oberfläche bzw. im Gasraum befindlichen Thermoelemente während des Löschergebnisses sehr schnell auf Siedetemperatur des Wassers abkühlten. Im Gegensatz dazu stiegen die Temperaturen in der Schmelze zunächst noch an. Sie kühlte sich erst nach längerer Zeit kontinuierlich wieder ab. In Abb. 5.21 ist dieser Vorgang an einem Beispiel dargestellt. Daraus wird ersichtlich, daß durch das Wasser zunächst nur die Oberflächenschicht gekühlt bzw. abgeschreckt wurde. Die Wärmeleitungs Vorgänge in der Schmelze wurden durch die

Wasserbeaufschlagung noch nicht beeinflusst. Auf Grund der vorhandenen Temperaturdifferenz in der Schmelze konnte weiter Energie an tiefergelegene Schichten abgegeben werden. Dieser Vorgang wurde zu einem Zeitpunkt beendet, der einen zeitlichen Versatz von etwa 3 min bezüglich des Löschens der Oberfläche hatte und kann deshalb nicht ursächlich mit dem Löschvorgang in Verbindung gebracht werden. Die kurzen Löschzeiten von 5 bis 20 s bei ausreichender Löschintensität bestätigten, daß der Löschvorgang ausschließlich von der Reaktion des Löschwassers an der Phasengrenzfläche bestimmt wurde.

Die Beschaffenheit der Oberflächen nach den Löschversuchen wies unterschiedliche Erscheinungsbilder auf.

Während sich bei Anwendung von reinem Wasser die gesamte Schmelze als zusammenhängende Schicht verwarf und über der Schüttung einen unebenen aber einheitlichen Block bildete, hob sich beim Löschen mit fluortensidhaltigem Wasser eine Schicht von max 1 mm Dicke regelrecht vom übrigen Material ab. Zwischen dieser Schicht und der übrigen darunterliegenden Schmelze waren Ziehfäden zu erkennen, die darauf hindeuteten, daß der Vorgang außerordentlich schnell abgelaufen sein mußte.

Die Abb. 5.22 und 5.23 geben einen Eindruck über die Oberflächengestalt der verschiedenen erstarrten Schmelzen nach dem Löschvorgang.

Das Verformen und Abheben der gesamten Schmelze von der Schüttung beim Einsatz von reinem Wasser ist darauf zurückzuführen, daß Wasser in die Schicht eingedrungen war und infolge Verdampfung für ein zur Aufblähung des Materials ausreichendes Gasvolumen gesorgt hatte. Die Ausbildung einer kompakten Deckschicht war aufgrund der geringen Benetzung nicht gegeben. Die heiße Schmelze wurde offensichtlich hauptsächlich durch Verspritzen in die Gasphase und durch örtliche Kühlung abgeschreckt.

Die Bildung einer geschlossenen, sehr dünnen Deckschicht beim Einsatz von fluortensidhaltigen Lösungen wies auf eine gleichmäßige und großflächige Benetzung der flüssigen Grenzschicht mit sofortiger Abschreckung hin. Die Blasenbildung mit den einzelnen Ziehfäden unterhalb der Deckschicht belegte eine über den Zeitpunkt der Abschreckung hinaus anhaltende Zersetzung in der Schmelze. Die gebildeten Gase konnten jedoch die abgeschreckte Oberfläche nicht überwinden.

Damit wird deutlich, daß bei gleichmäßiger Benetzung der Oberfläche tatsächlich ein Abschreckvorgang für das Löschen verantwortlich ist. Dieser Abschreckvorgang war durch den Einsatz des Fluortensides am deutlichsten ausgeprägt. Ohne zusätzliches Verspritzen von Tropfen der Plastschmelze konnte das Löschwasser an der Grenzfläche wirksam werden. Der schnellere Löscherfolg und vor allem die ausbleibenden Nebenwirkungen in der Löschphase machten eine optimale Nutzung der Wassertropfen möglich.

6. Schlußfolgerungen

Beim Einsatz von versprühtem Wasser wird der Löscherfolg durch die Abschreckung der flüssigen Phasengrenzfläche der Thermoplaste mittels gleichmäßig verteilter Wassertropfen bestimmt.

Die flüssige Phase der Thermoplaste besitzt an der Grenzfläche Temperaturen, die mit deren Zersetzungstemperaturen identisch sind. Thermoanalysen lassen die Aussage zu, daß der Temperaturbereich der Grenzfläche der Schmelze mit 390 bis 550 °C eingegrenzt werden kann.

Die Zersetzung von Thermoplasten verläuft vorzugsweise über drei grundsätzliche Mechanismen:

- ◆ Spaltungsmechanismus (statistische Zersetzung und Depolymerisation) :
 - Bildung niedermolekularer Bruchstücke in statistischer Verteilung
Vertreter: Polypropylen, Polyethylen, Polyisobutylen
Zersetzungsprodukte: höhere Alkane / Paraffine
 - Depolymerisation:
Bildung der monomeren Verbindungen
Vertreter: PMMA, Polystyrol,
Zersetzungsprodukte: Methylmethacrylat, Styrol

- ◆ Stripping (flüchtige Produkte und verkohlte Reste):
Abspaltung niedermolekularer Verbindungen (HCl, HCN, Alkane, Alkohole)
Vertreter: PVC, Kautschukcopolymere

- ◆ Vernetzung:
Verkohlte Reste, wenig flüchtige Stoffe
Vertreter: Polyimide, PAN, Poly-2,6dimethylphenyloxid

Die Schmelzen von Thermoplasten verhalten sich wie heiße brennbare Flüssigkeiten. Sie sind hydrophob (wasserabweisend). In weiteren Arbeiten müssen die Viskositäten der Schmelzen untersucht werden.

Eine Benetzung der geschmolzenen Grenzfläche mit Wasser ist nicht möglich. Erst beim Erreichen sehr niedriger Oberflächenspannungen kann die geschmolzene Grenzfläche benetzt werden. Zur Erzielung niedriger Oberflächenspannungen sind insbesondere Fluortenside aber auch Kohlenstofftenside in wässrigen Lösungen geeignet. Die Tensidkonzentration ist abhängig von den Grenzflächenkräften zwischen wässriger Lösung und Plastoberfläche (Schmelze). Durch die Umnetzung der Grenzfläche sind erhebliche Tensidkonzentrationen erforderlich, die im Bereich der für die Schaumbildung erforderlichen Konzentrationen liegen.

Der Löschvorgang an der Phasengrenzfläche beruht auf der Abschreckung derselben auf Temperaturen unterhalb des Zersetzungsgebietes bzw. Schmelzgebietes. Wassertropfen besitzen aufgrund ihrer hohen Oberflächenspannung eine geringe Wärmeübertragungsfläche. Die Dampfentwicklung bedingt zusätzlich ein Verspritzen von Plasttropfen in die Umgebung mit anschließender Verbrennung. Damit wird durch den Wassereinsatz in der Anfangsphase der

Brandbekämpfung die Verbrennung gesteigert. Tensidhaltige Lösungen vermögen die Grenzfläche der Schmelze gleichmäßiger zu benetzen. Ein Verspritzen der Schmelze wird gemindert (C-Tensid) bzw. tritt nicht auf (F-Tensid). Der Abschreckvorgang verläuft optimal.

Für einen sicheren Löschvorgang sind optimale Löschintensitäten zwischen 2,3 und 3,5 l/(min*m²) ausreichend. Im Rahmen der mobilen Brandbekämpfung sollten diese mit einem Sicherheitsfaktor versehen werden. Daraus ergeben sich folgende Löschintensitäten bei Sprühstrahlen:

- Wasser 6 l/(min*m²)
- Tensidlösungen 4 l/(min*m²).

Diese Werte gelten für eine gleichmäßige Beaufschlagung der Grenzfläche mit Wassertropfen unter Berücksichtigung der Verluste durch den Auftrieb und die Verdampfung in der Flamme.

Optimal gestaltete Sprühstrahlrohre sollten aus diesen Gründen eine möglichst gleichmäßige Tropfenverteilung (Vollkegelsprühstrahl) besitzen. Bei optimaler Haltung des Strahlrohres können aus den Löschintensitäten die effektiven Flächenbelegungen für derartige Strahlrohre abgeleitet werden. Im Bereich dieser effektiven Flächen führt die dann vorhandene Löschintensität zum Abschrecken der Grenzflächen und damit zum Löscherfolg.

Aus taktischer Sicht kann ein derart optimiertes Strahlrohr schneller über die brennende Fläche geschwenkt und damit ein höherer Ausnutzungsgrad des Löschwassers erreicht werden.

7. Literatur:

- [1] Brandschutz- und Sicherheitstechnische Kennwerte gefährlicher Stoffe,
Staatsverlag der DDR, Berlin 1988
- [2] PLESZ, G. Brand- und Löschversuche an Polypropylen-Kleinladungsträgern,
Forschungsbericht, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt 1992
- [3] KRETZSCHMAR, A. Ein Modell für die Brandbekämpfung mit Schäumen auf der Grundlage experimenteller und rechnerischer Untersuchungen,
Diss. B, 1989 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [4] DRIEDGER, O.
NEUMANN, A.W. Zur Energetik des Umnetzens
Tenside 2 (1965) 10 S.325 - 331
- [5] HILADO, C. J. Flammability Handbook for Plastics
Fourth Edition, Technomic Publishing
Company, Lancaster 1990
- [6] Lexikon der Holztechnik
Fachbuchverlag Leipzig 1990
- [7] ADOLPHI, H.
ADOLPHI, H.V. Grundzüge der Verfahrenstechnik,
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1970
- [8] RÖTZEL, W. Berechnung der Leitung und Strahlung bei der Filmverdampfung
an einer ebenen Platte
Wärme- und Stoffübergang 12 (1979) 1-4
Springer Verlag Berlin 1979
- [9] DRIEDGER, O.
NEUMANN, A.W.
SELL, P.J. Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere
Band 201 Heft 1 S.52 - 57
- [10] DRIEDGER, O.
NEUMANN, A.W.
SELL, P.J. Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion II
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere
Band 204 Heft 1/2 S 101 -105
- [11] PLESZ, G.
STEINBACH, K. Untersuchung der in der DDR handelsüblichen Schaumbildner
und Netzmittel
Brandschutz / Explosionsschutz Aus Forschung und Praxis
Berlin 1983, Heft 8 S. 109 -120,

- [12] VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang
5. Auflage 1988, VDI-Verlag Düsseldorf
- [13] DOMINGHAUS, H Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften
VDI-Verlag Düsseldorf 1988
- [14] BLINOV, W. Diffusionnije gorenije shidkostjei
CHUDJAKOV, G.N. Verlag der Wissenschaften, Moskau 1961
- [15] STEINBACH, K. unveröffentlichtes Material
Institut der Feuerwehr Sachsen - Anhalt

Anhang Abbildungen

Abbildungen 1.1 bis 1.3

Abbildungen 2.1 bis 2.6

Abbildungen 3.1 bis 3.8

Abbildungen 4.1 bis 4.12

Abbildungen 5.1 bis 5.23

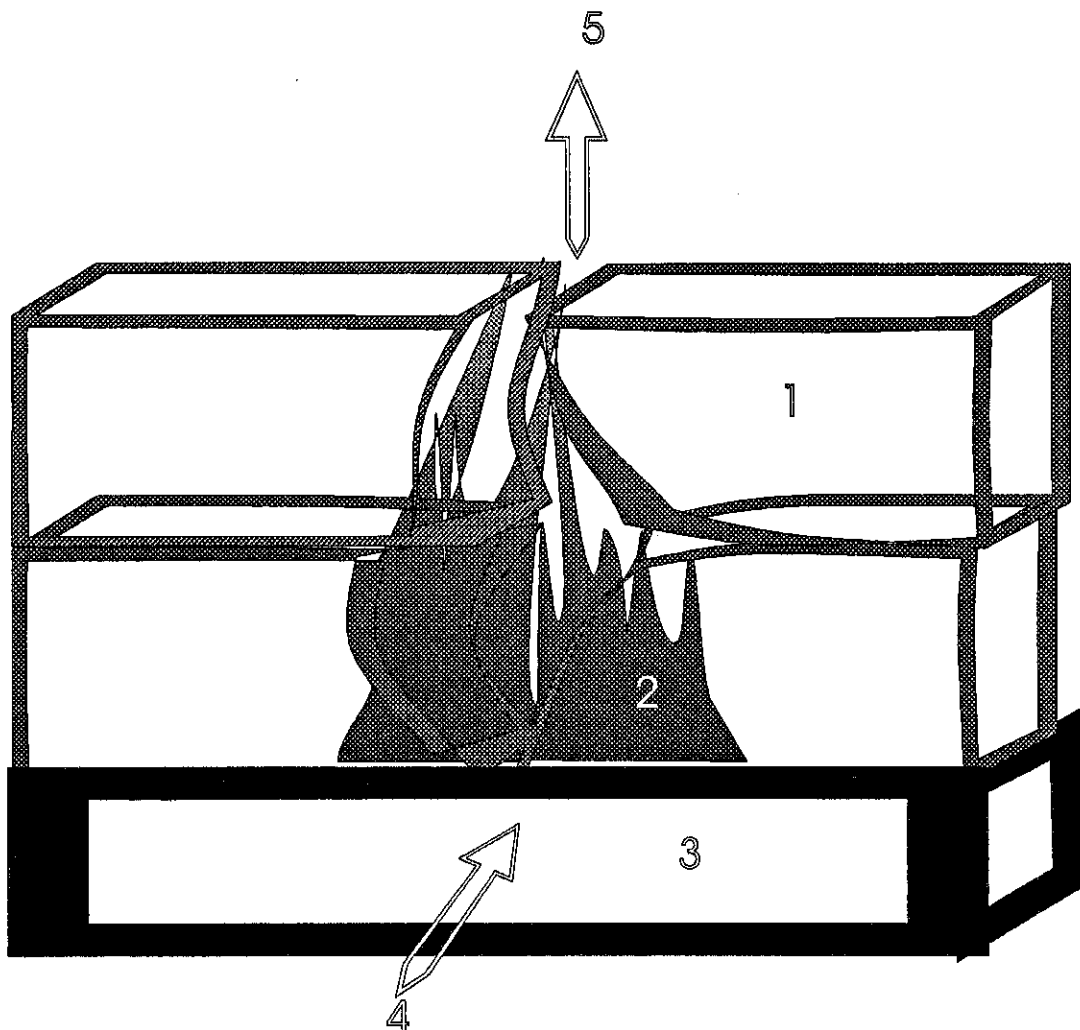


Abb. 1.1: Darstellung eines verdeckten Brandes

- 1 Lagerbehälter aus Thermoplast
- 2 Flamme innerhalb der Lagerbehälter
- 3 Holzpalette
- 4 Lufteintritt
- 5 Rauchgasaustritt

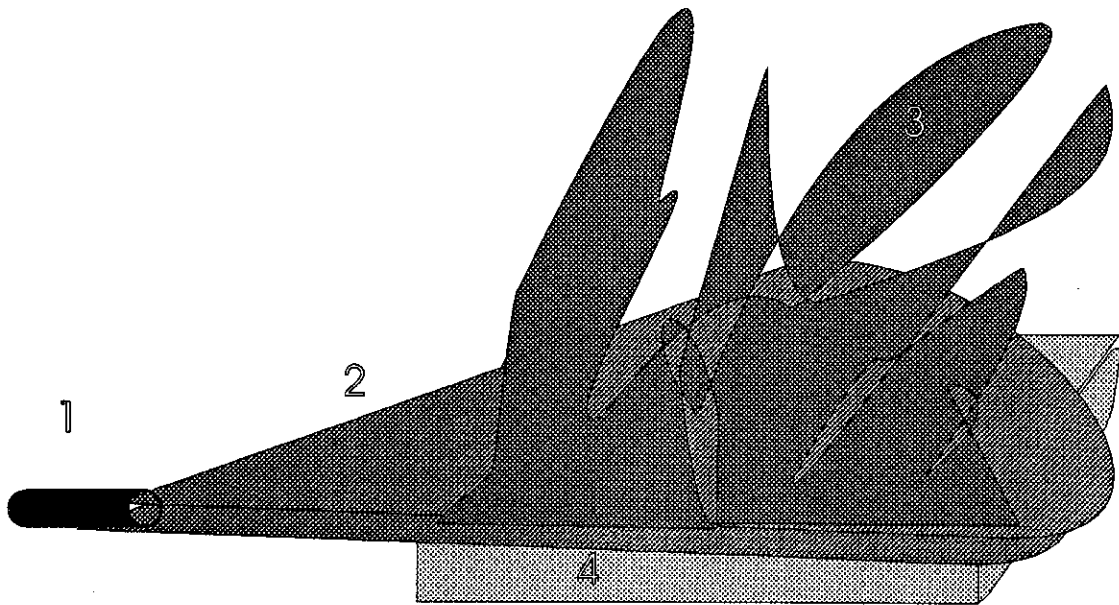


Abb. 1.2: Löschen an der Phasengrenzfläche (Oberflächenlöschung)

- 1 Strahlrohr
- 2 Löschmittelstrahl
- 3 Flamme
- 4 fester oder flüssiger Brandstoff

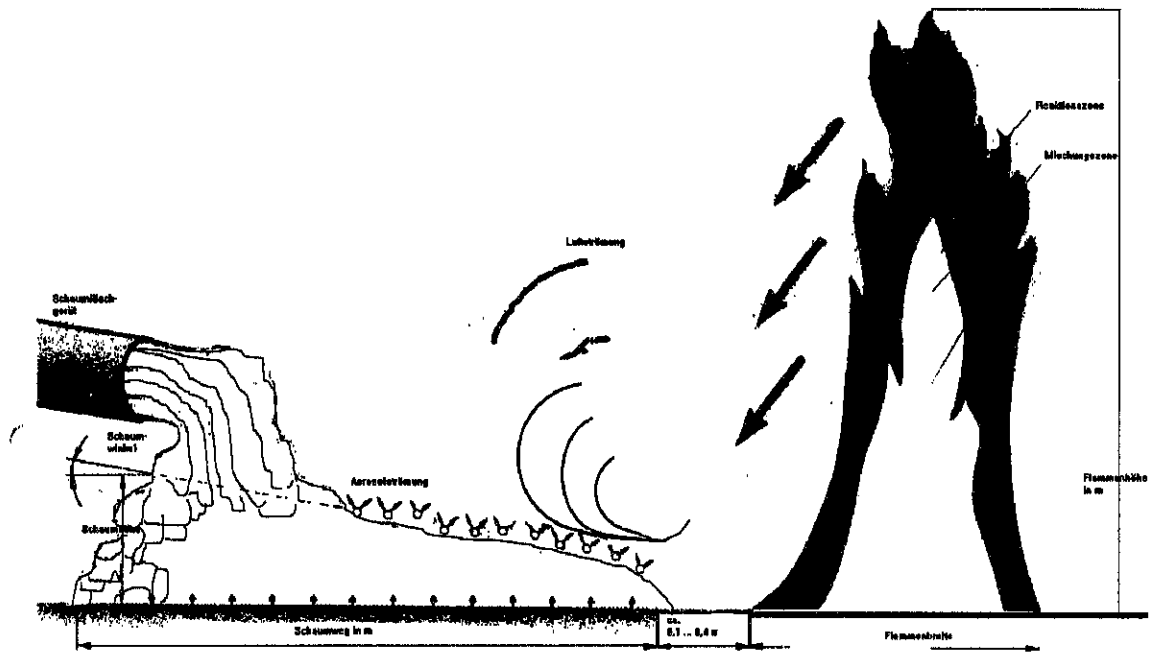


Abb.1.3: Löschen mit Schaum und Reaktion an der Grenzfläche mit dem Schaum nach Kretzschmar

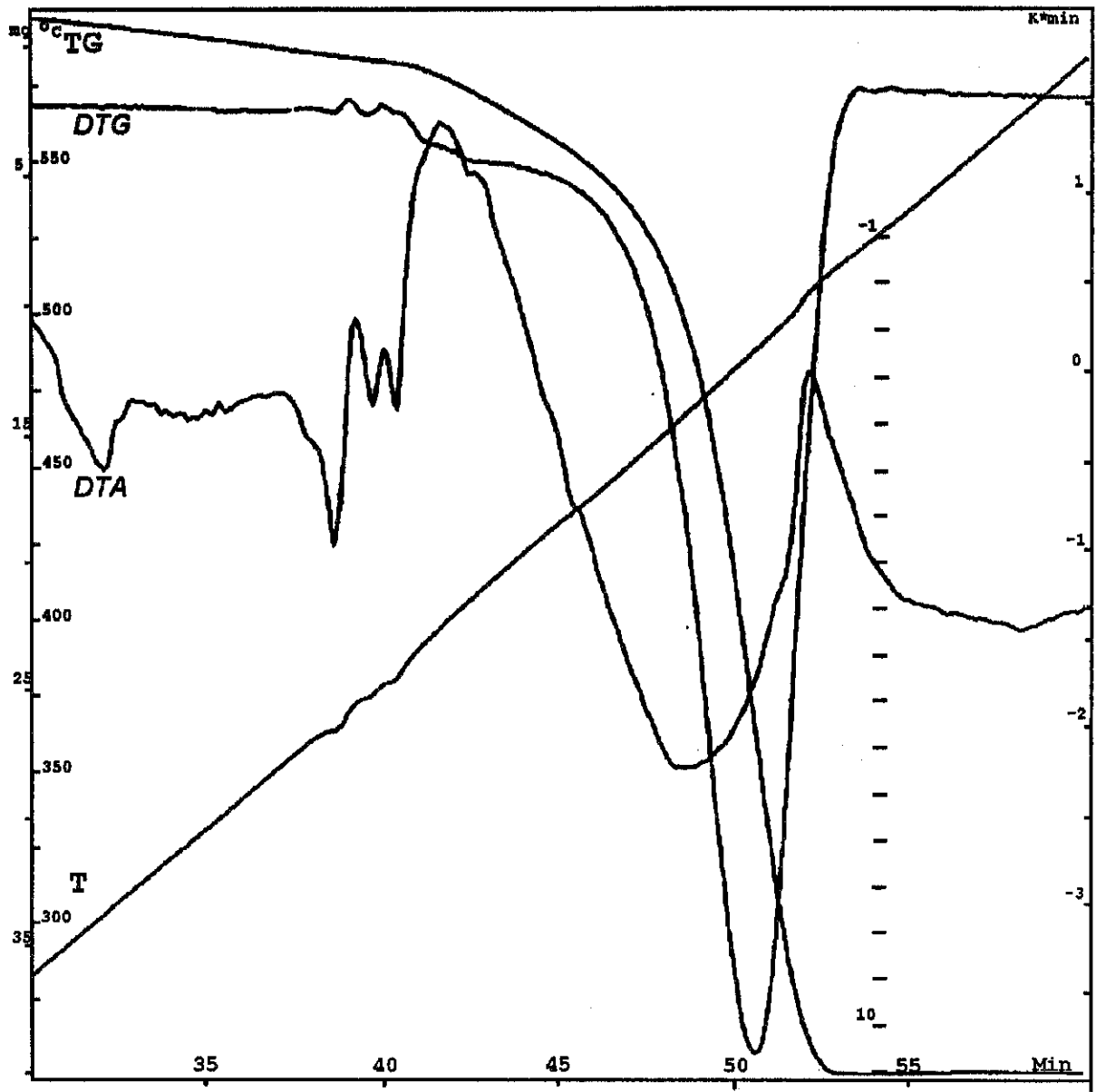


Abb. 2.1: Derivatogramm von Polyethylen

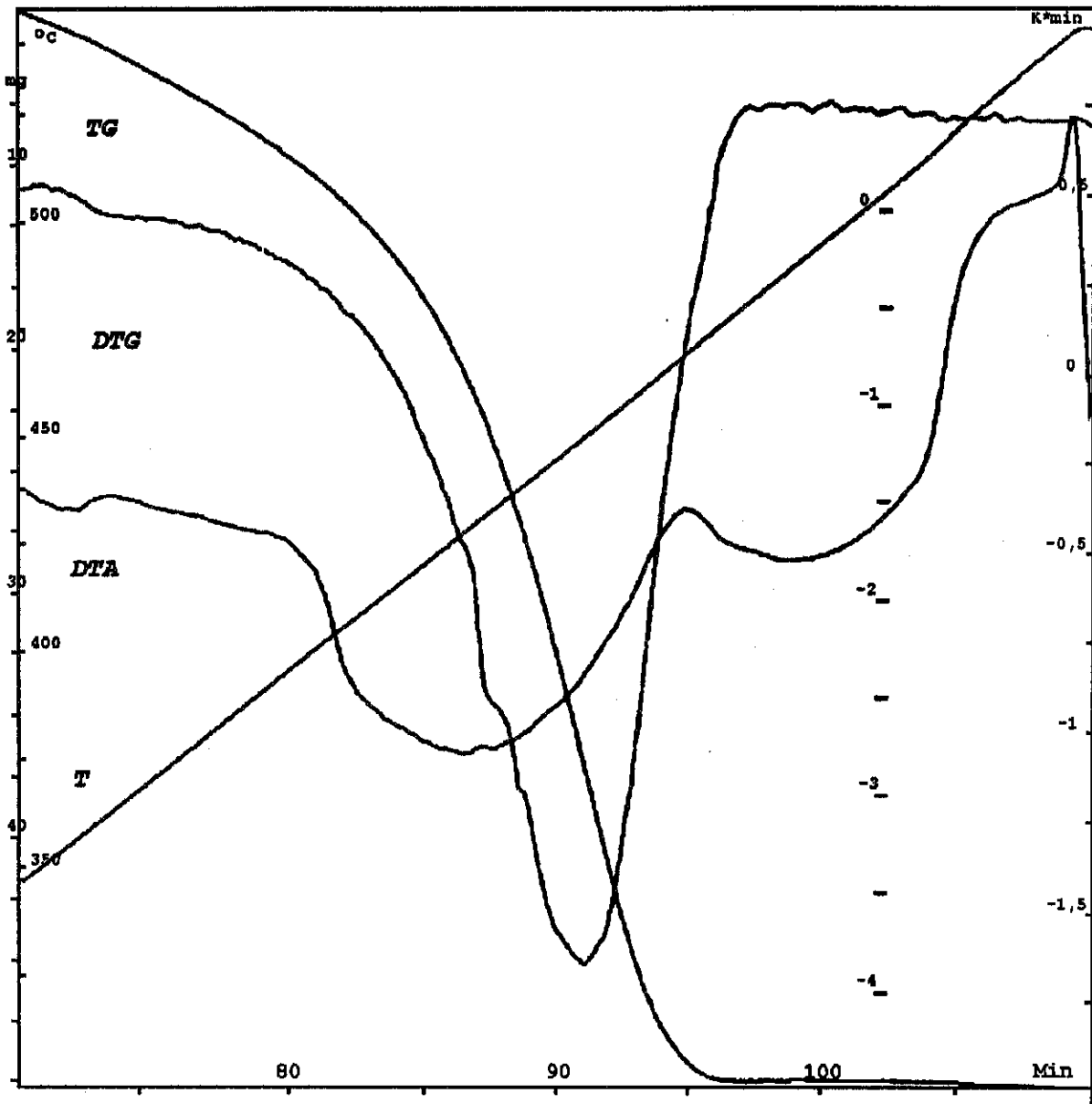


Abb.2.2: Derivatogramm von Polypropylen

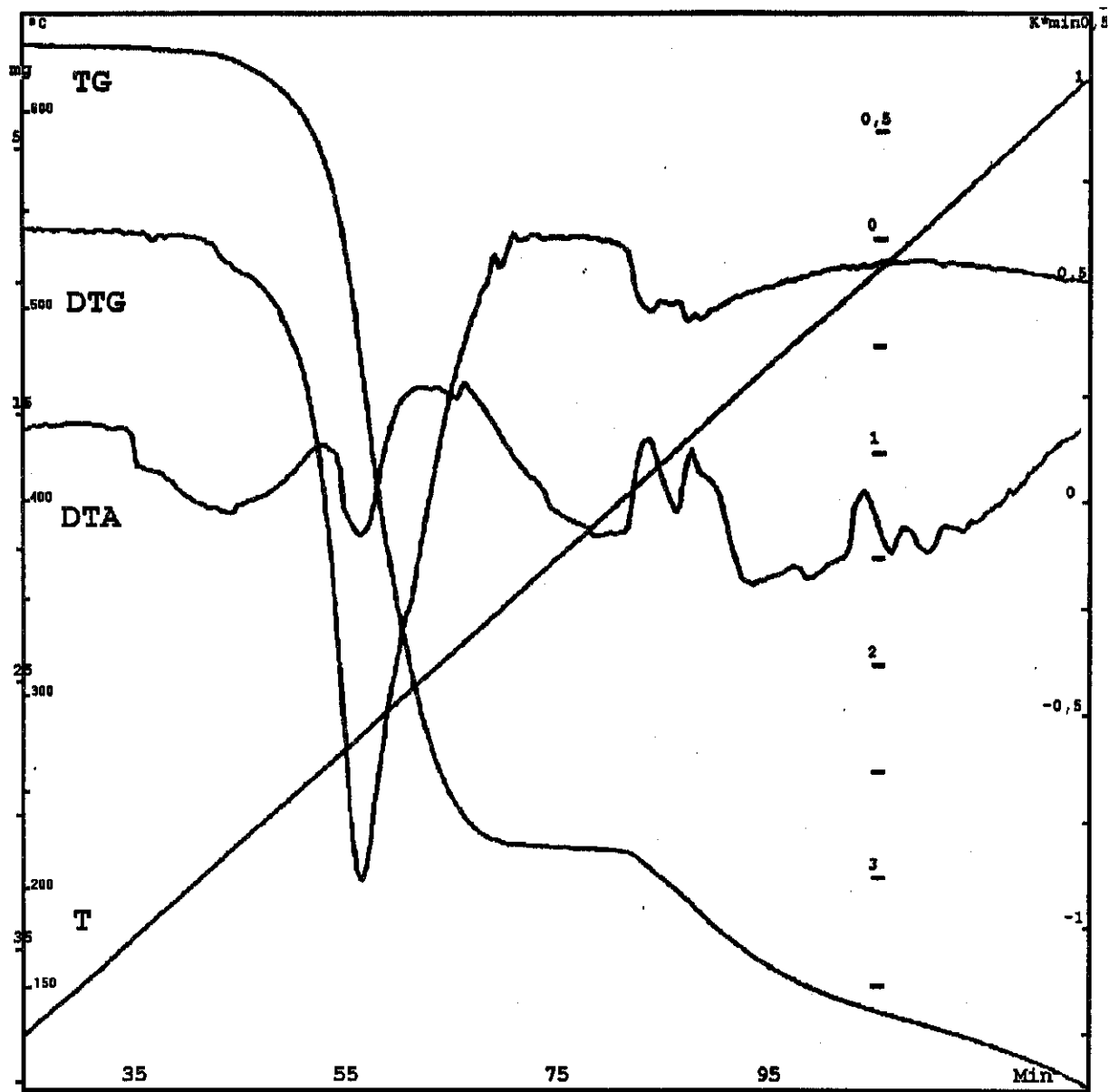


Abb.2.3: Derivatogramm von PVC-Folie

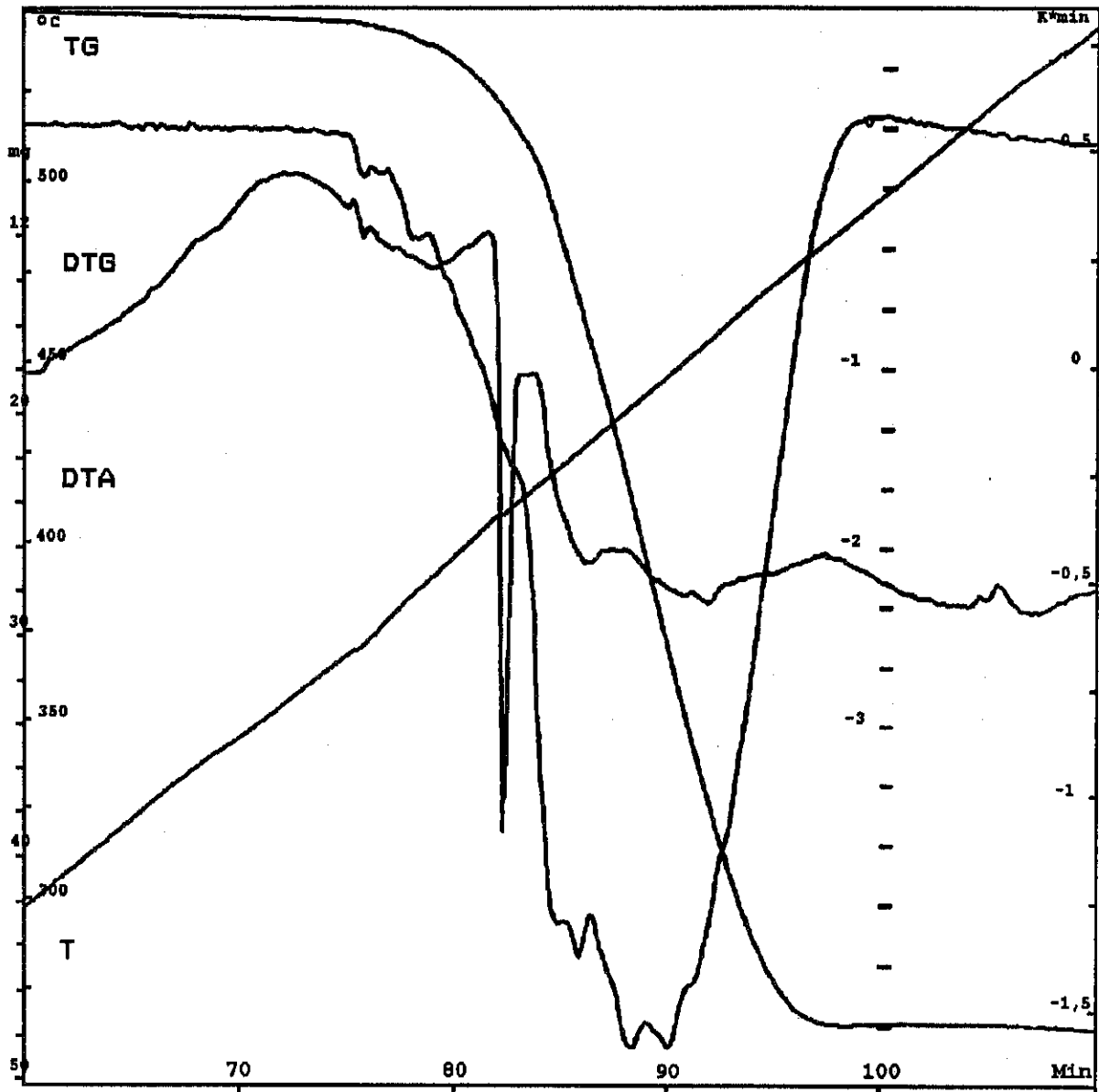


Abb.2.4: Derivatogramm von Butadien-Styren-Kautschuk

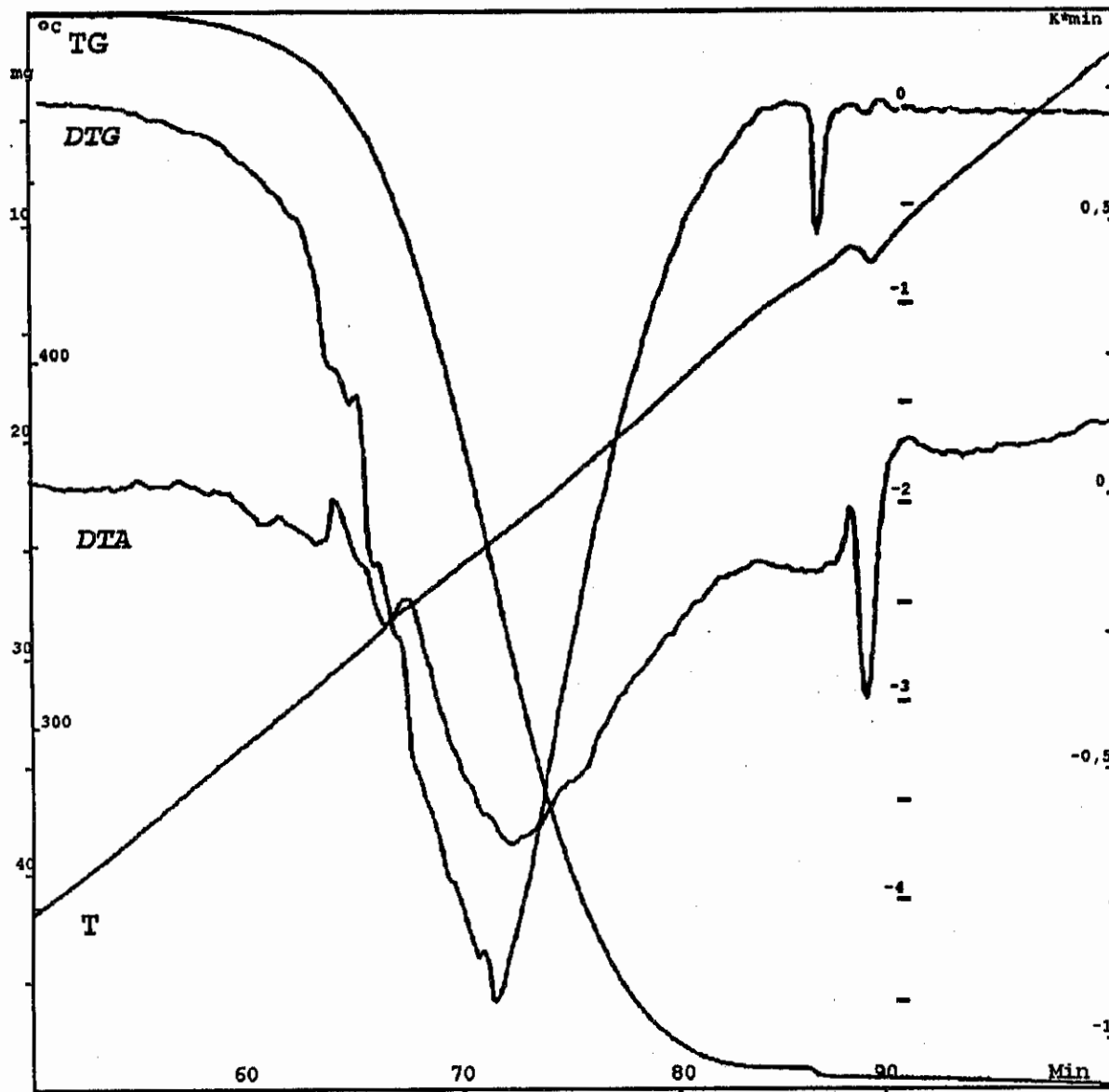


Abb. 2.5: Derivatogramm von Polymethylmethacrylat

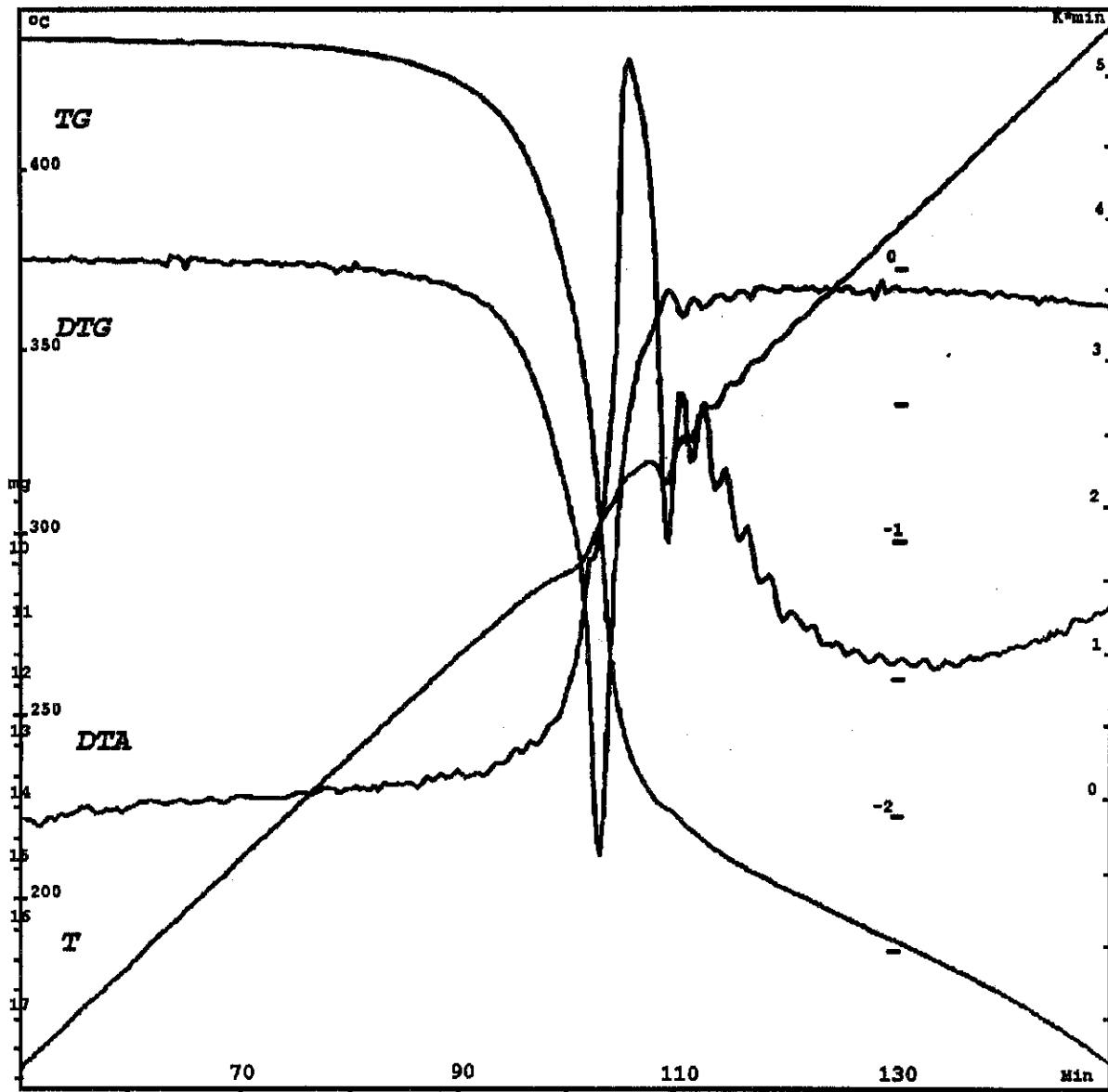
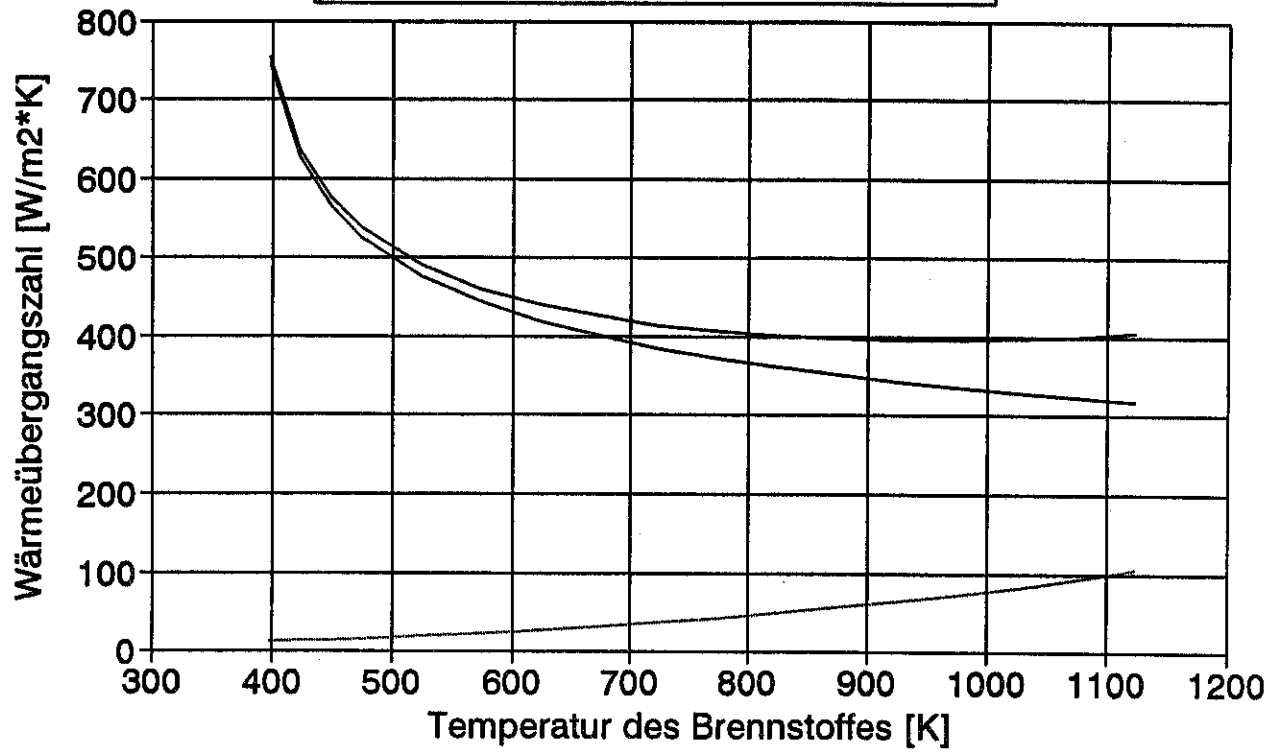


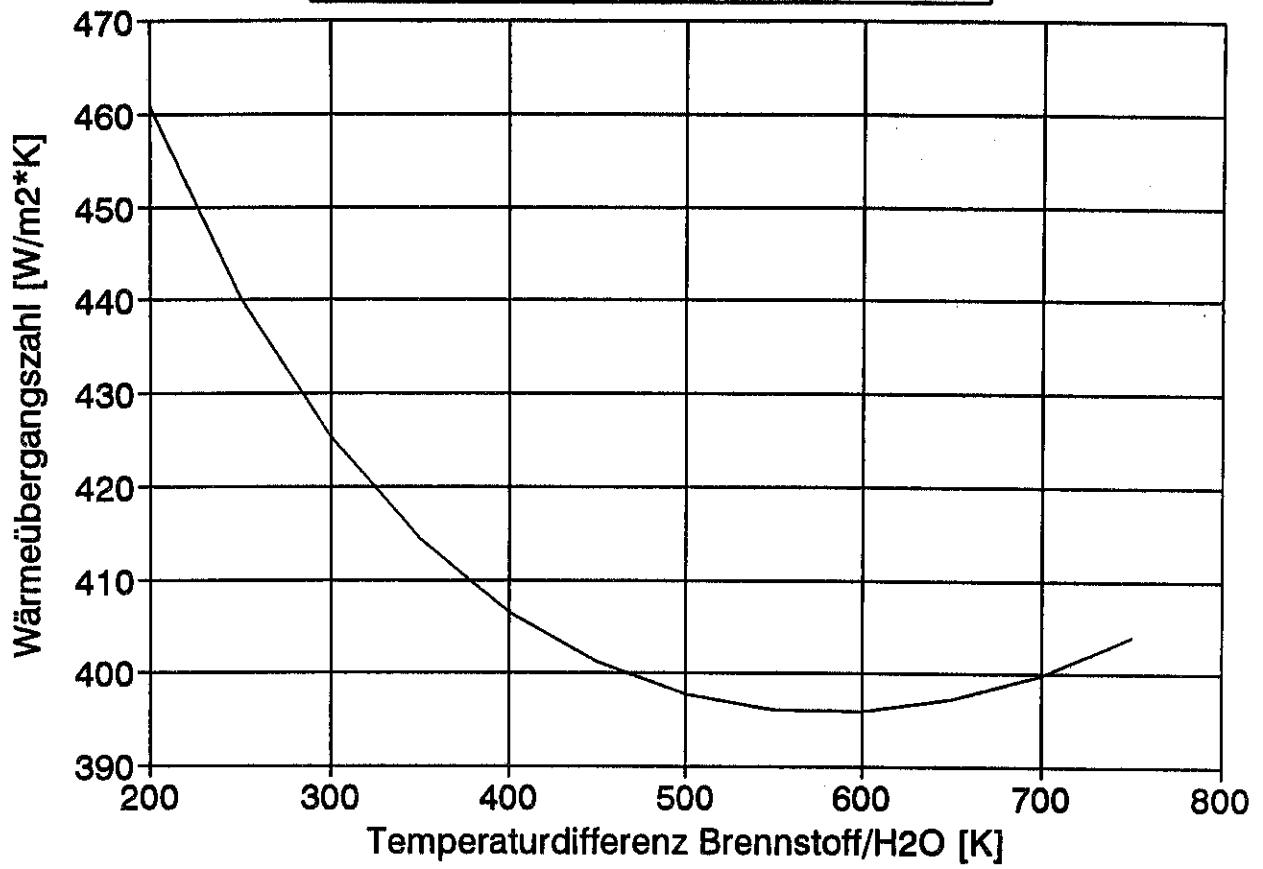
Abb.2.6: Derivatogramm von α -Zellulose

Abb.3.1: Wärmeübergangszahlen beim Löschen von Thermoplasten



— Leitung — Strahlung — Gesamt

**Abb.3.2: Gesamtwärmeübergangszahl
beim Löschen von Thermoplasten**



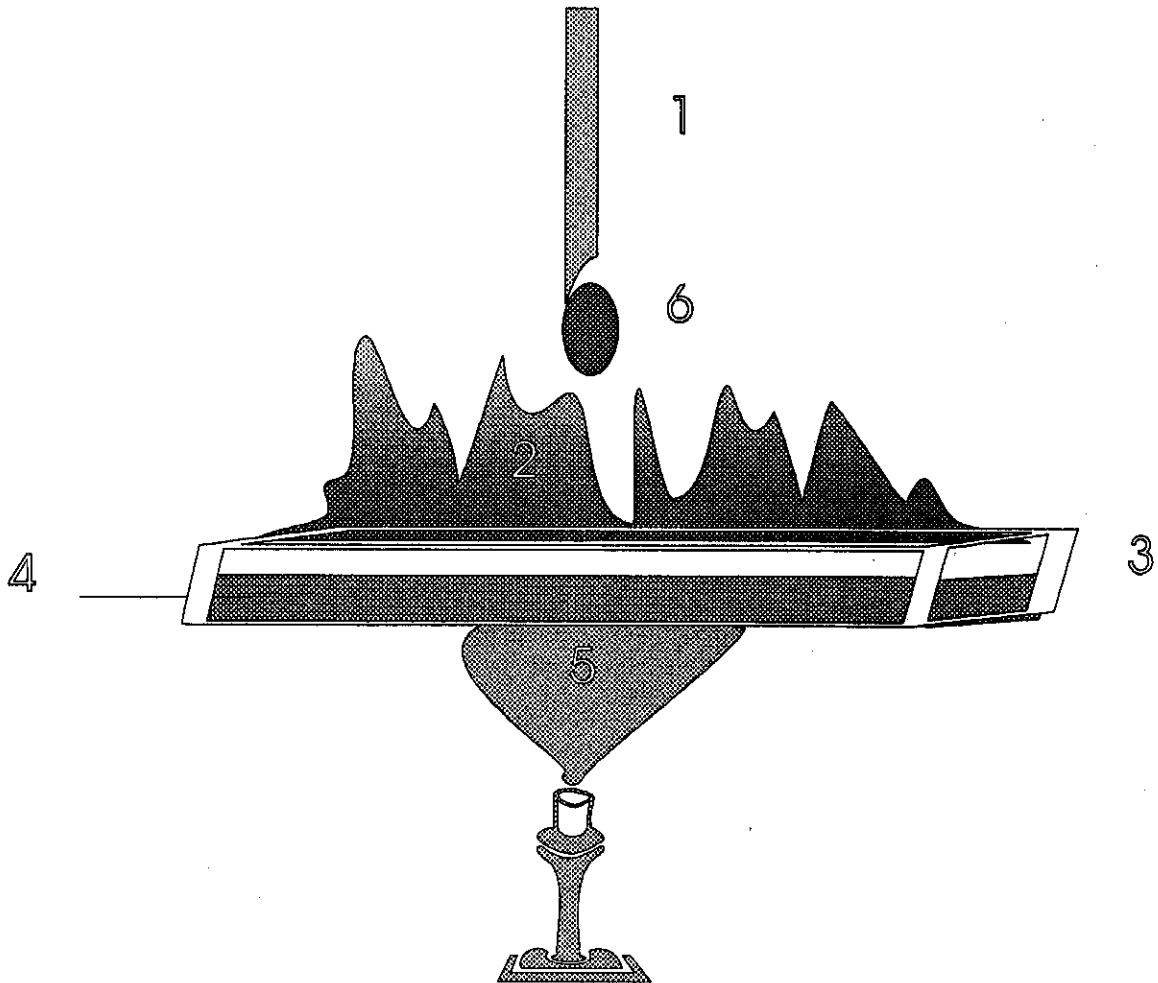


Abb.3.3: Schematische Darstellung der Versuche mit Einzeltropfen

- 1 Kanüle
- 2 Flamme
- 3 Versuchswanne mit Bodenisolierung (80 mm * 100 mm)
- 4 Thermoplast, geschmolzen
- 5 Flamme zur Aufheizung

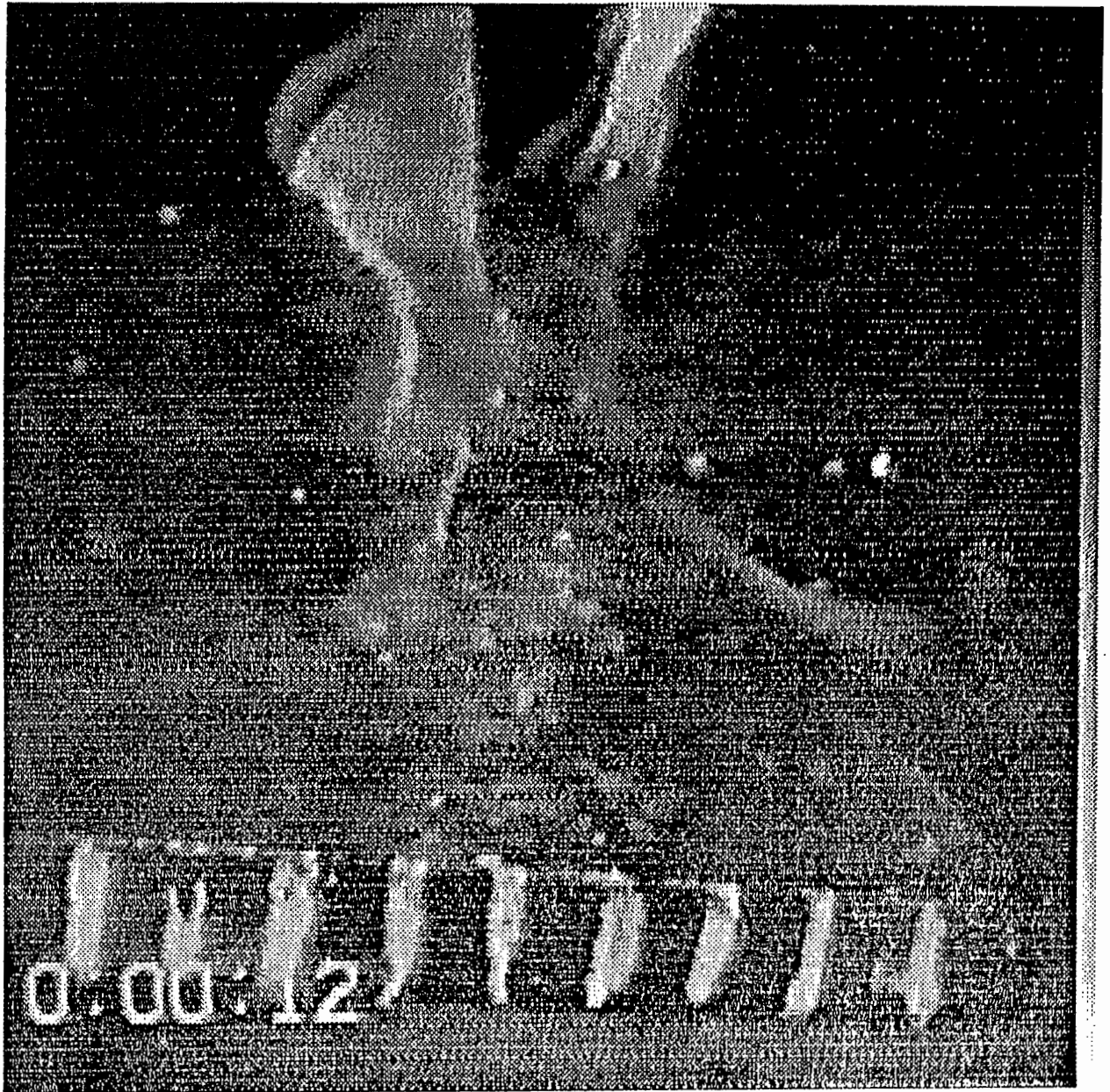


Abb. 3.4: Polypropylen

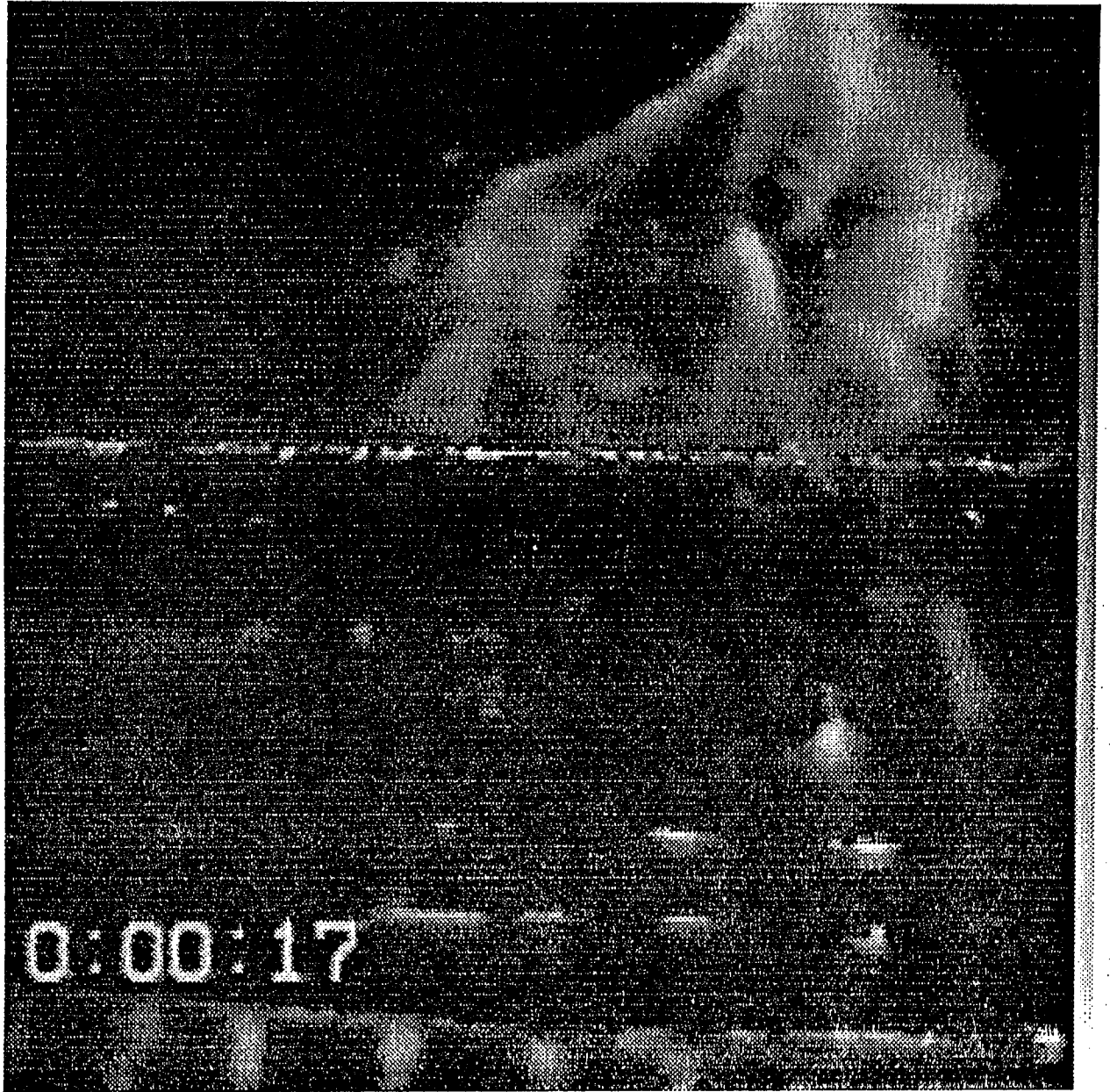


Abb. 3.5: Polyethylen

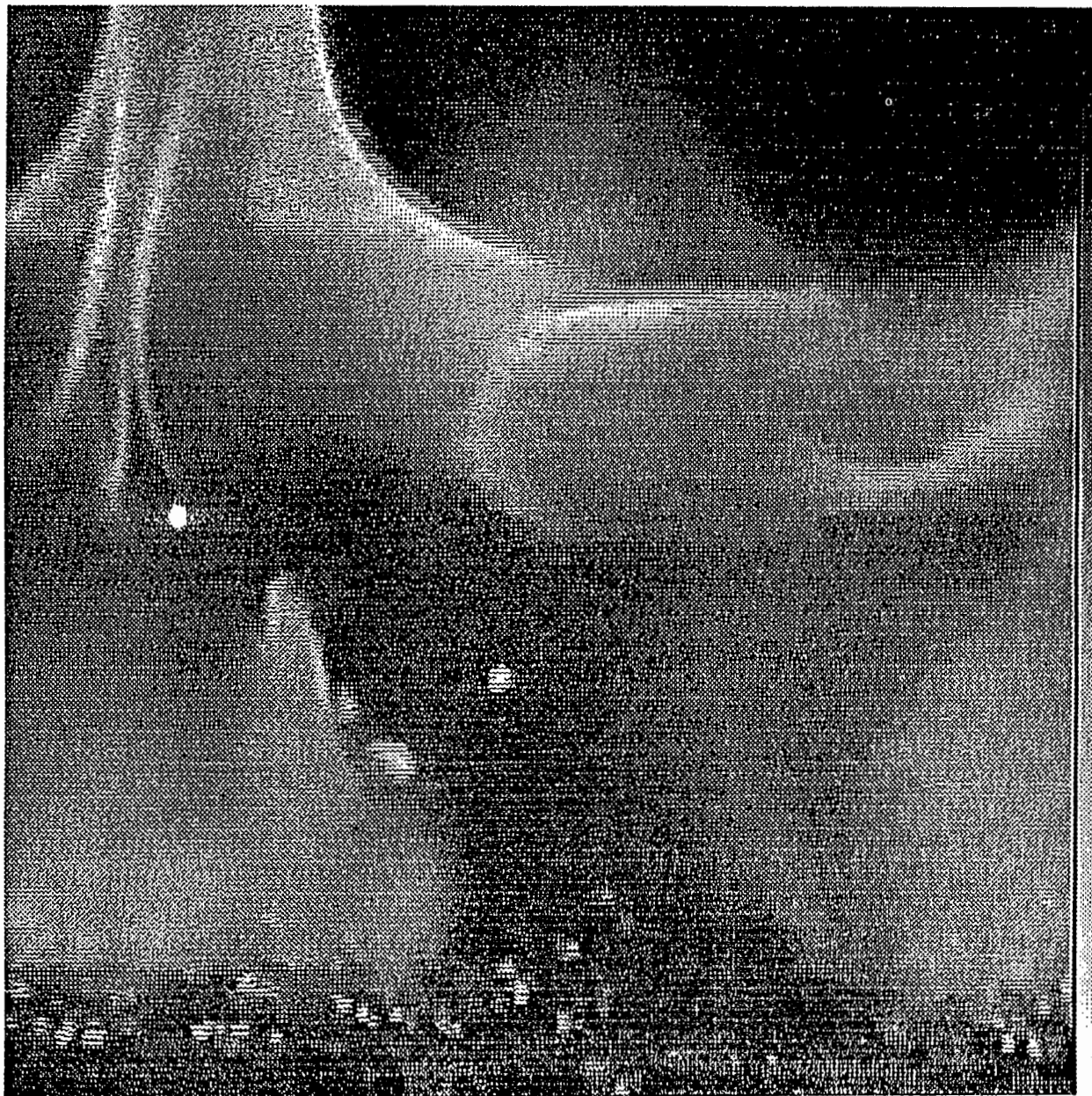


Abb. 3.6: Kautschuk

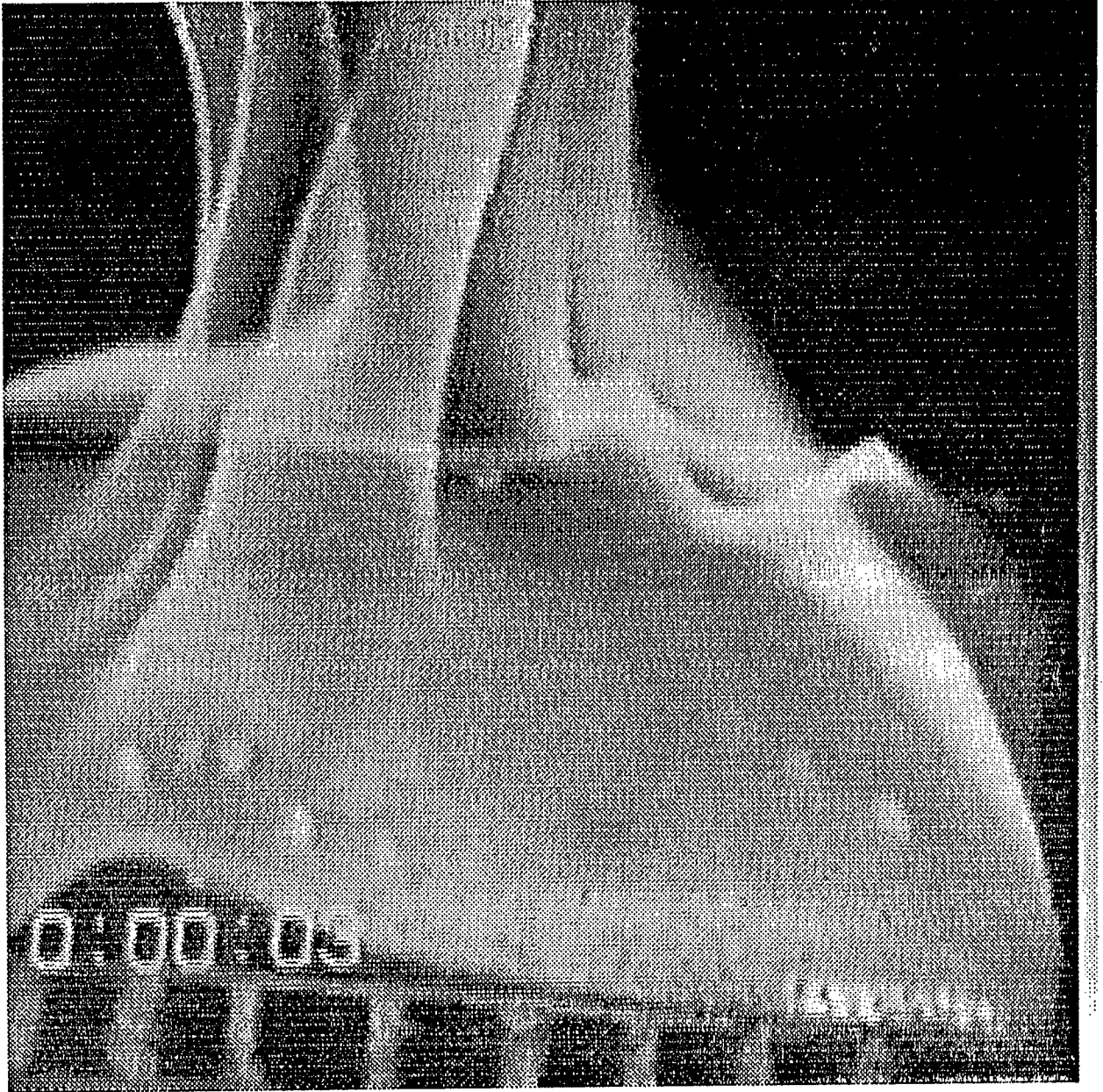


Abb. 3.7: PMMA

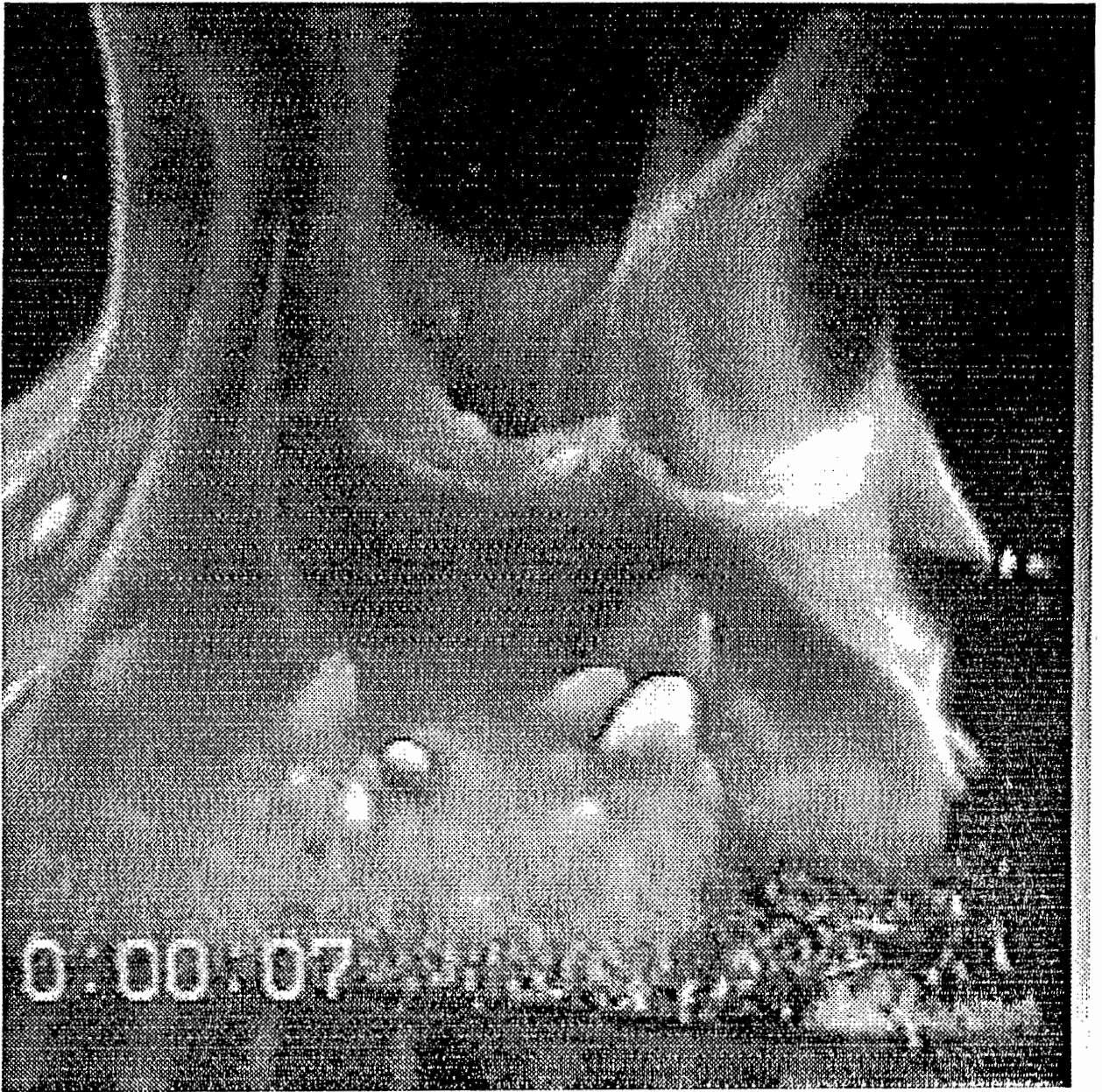


Abb. 3.8: Polystyren

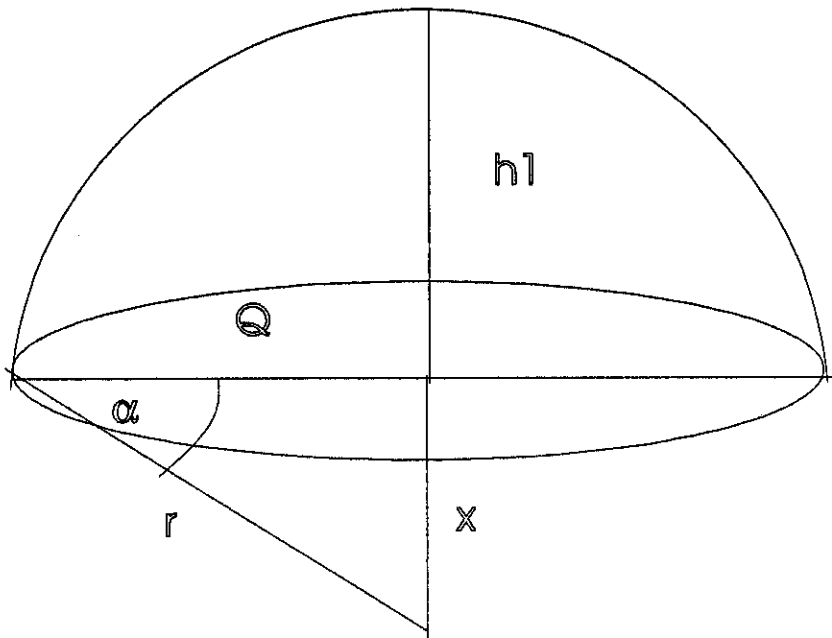


Abb. 4.1: Darstellung zur Berechnung eines Wassertropfens auf ebener Unterlage

- | | |
|----------|--|
| h_1 | Höhe der Kugelkappe |
| r | Radius der Kugel |
| x | Differenz zwischen r und h_1 |
| α | Winkel zwischen Radius und Grundlinie der Kugelkappe |
| Q | Grundlinie der Kugelkappe |

Abb.4.2: Berechnete Austauschfläche eines Wassertropfens

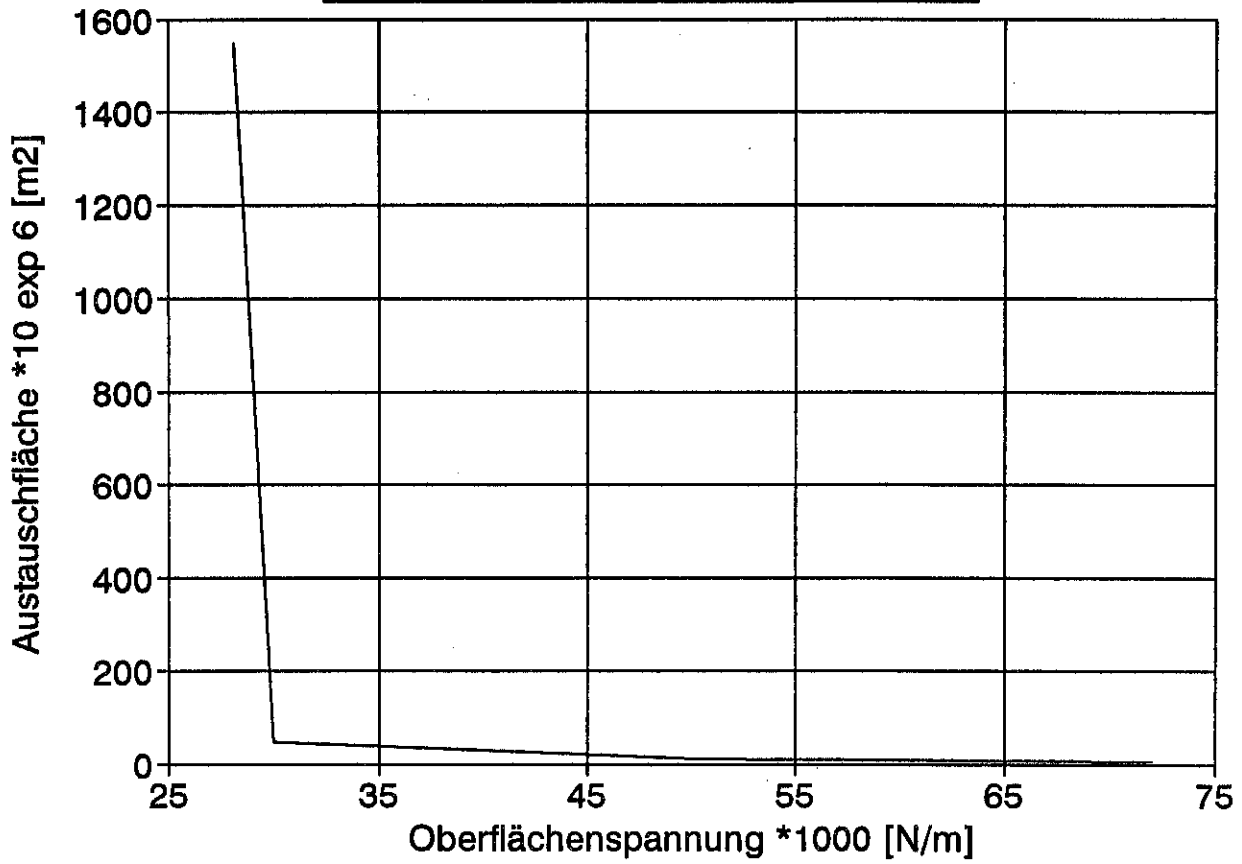


Abb.4.3: Tropfengröße in Abhängigkeit von der Zeit bei 20°C

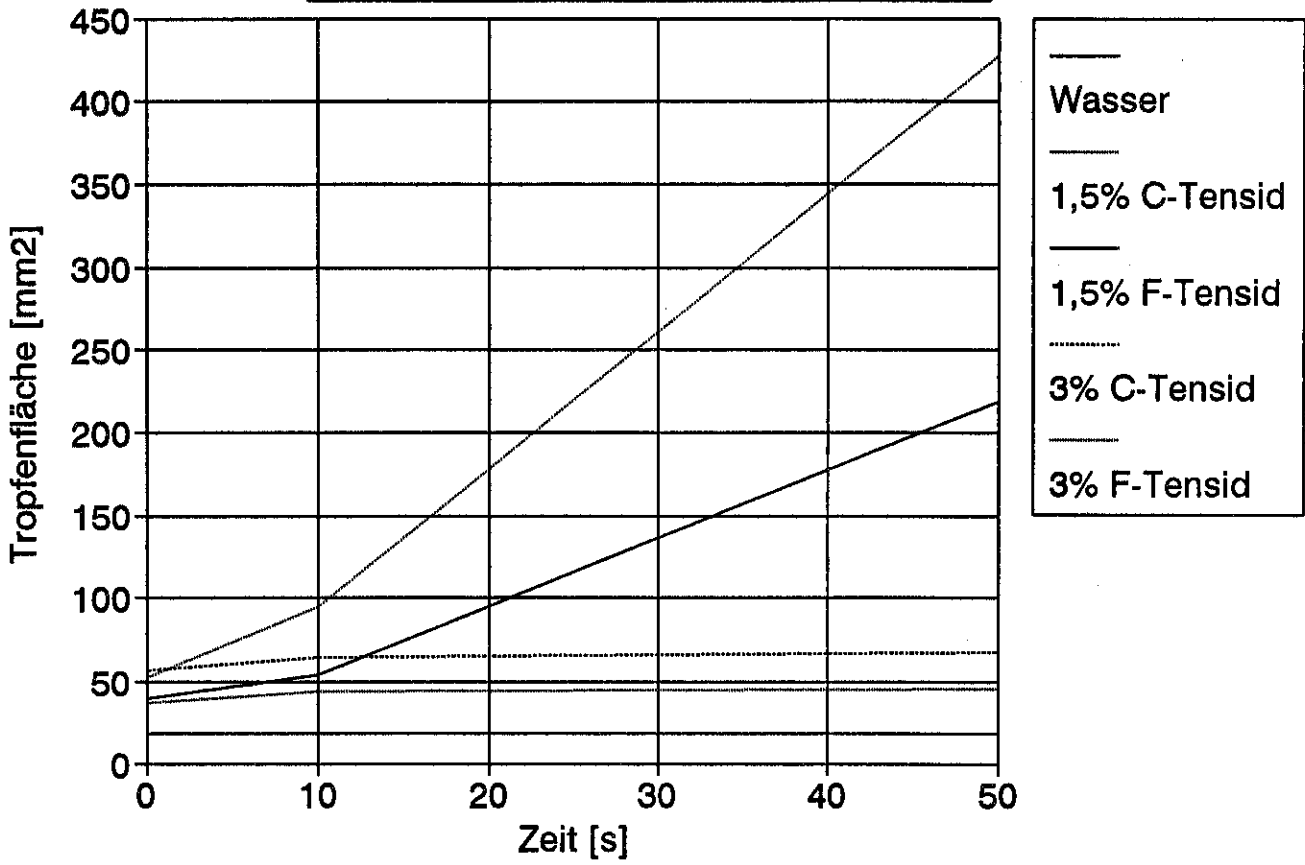


Abb.4.4: Tropfengröße in Abhängigkeit von der Zeit bei 50°C

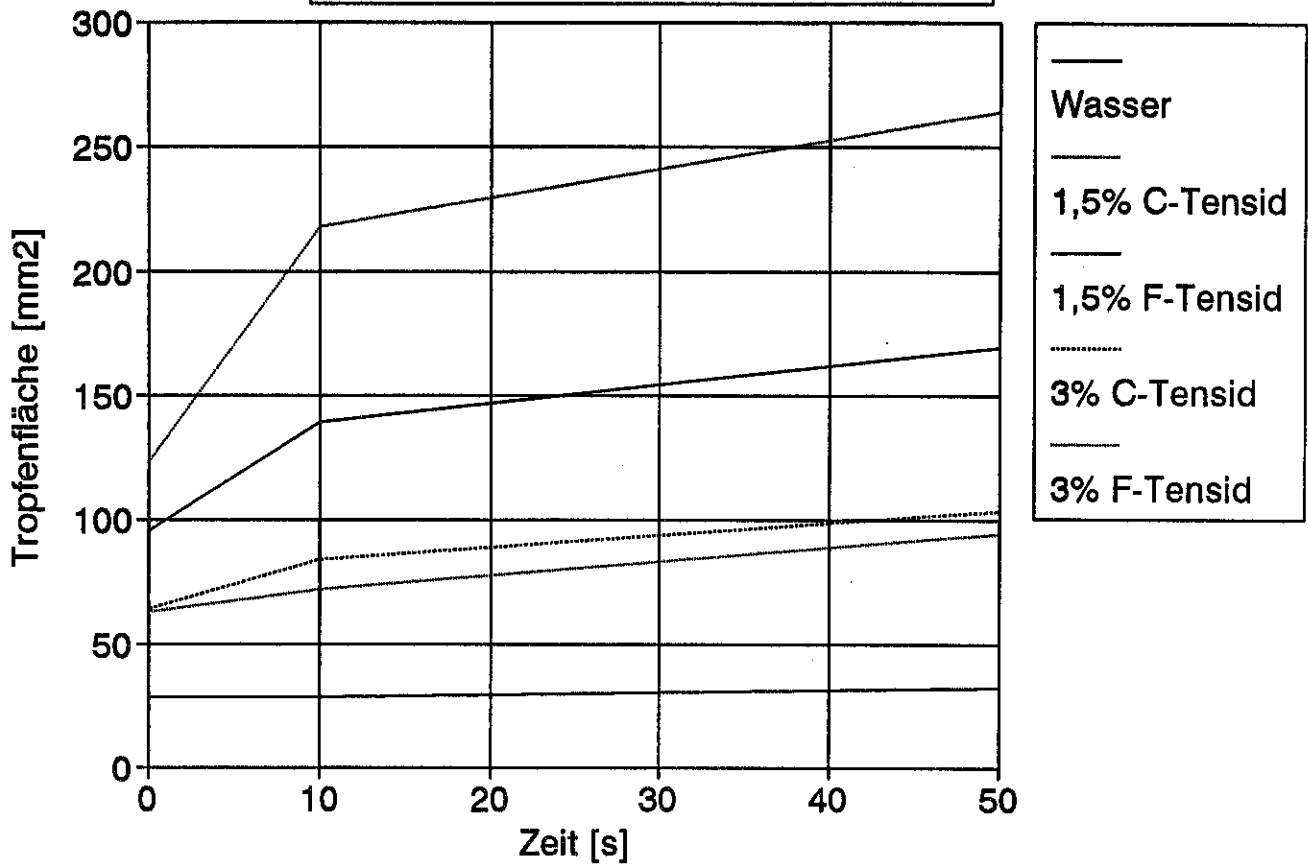


Abb.4.5: Tropfengröße in Abhängigkeit von der Zeit bei 100°C

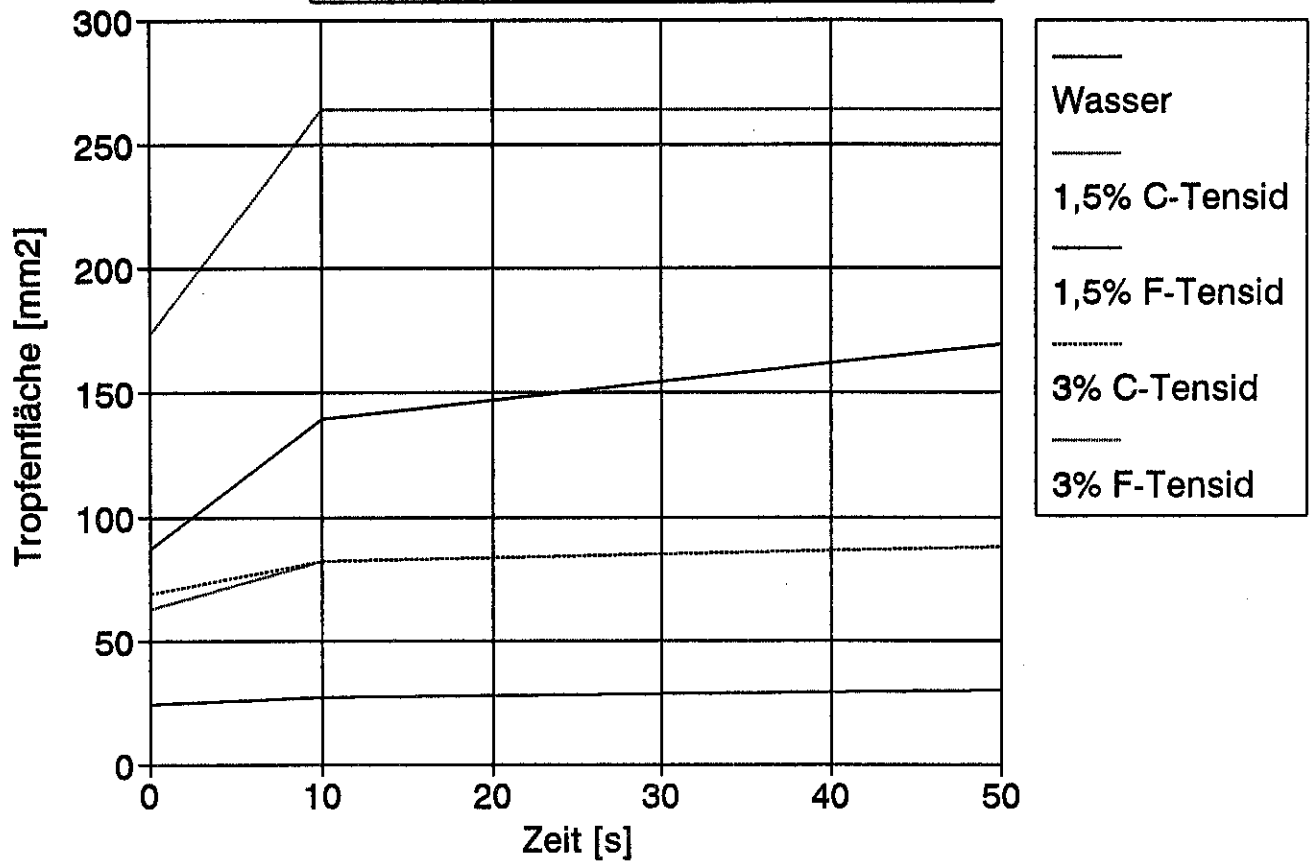


Abb.4.6: Tropfengröße in Abhängigkeit von der Zeit bei 150°C

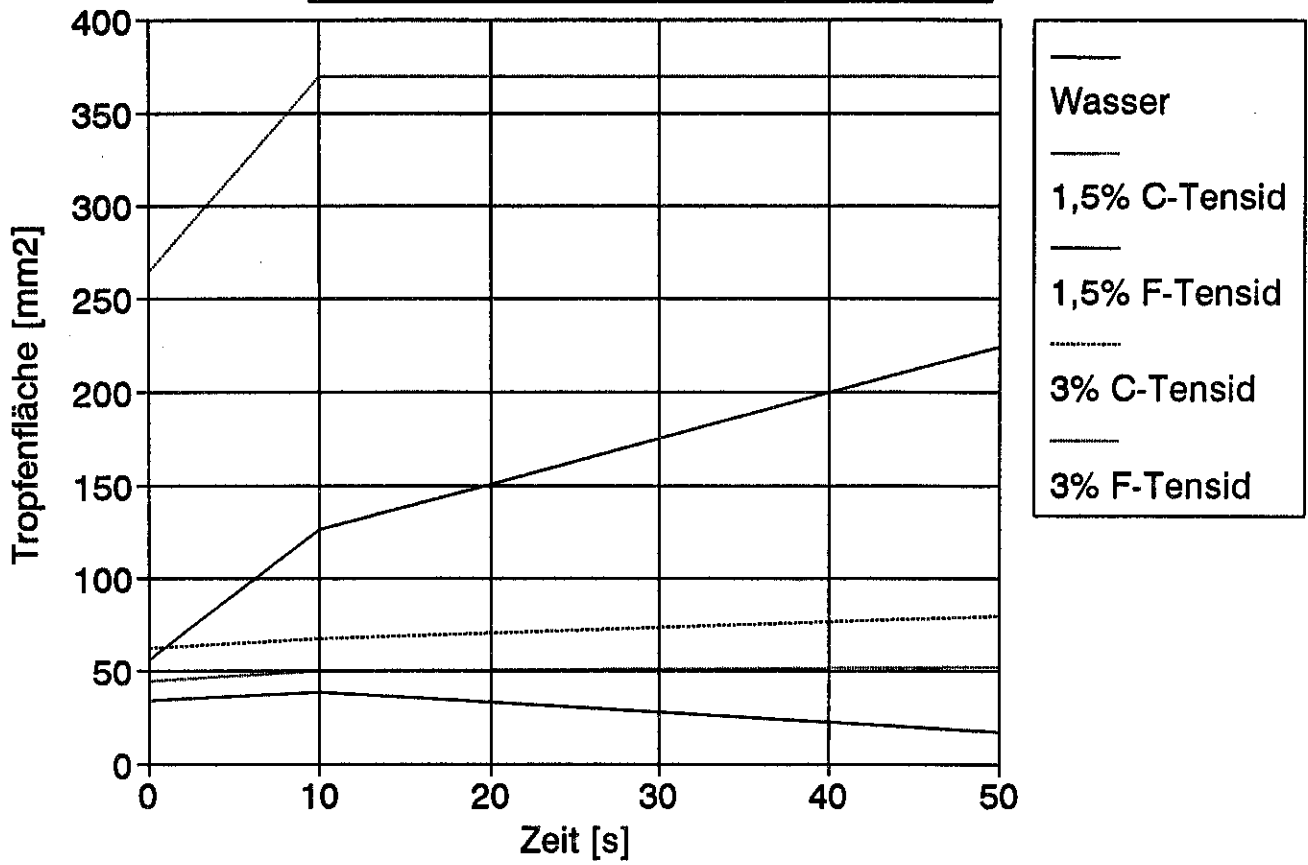


Abb.4.7: Benetzungsfläche bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen

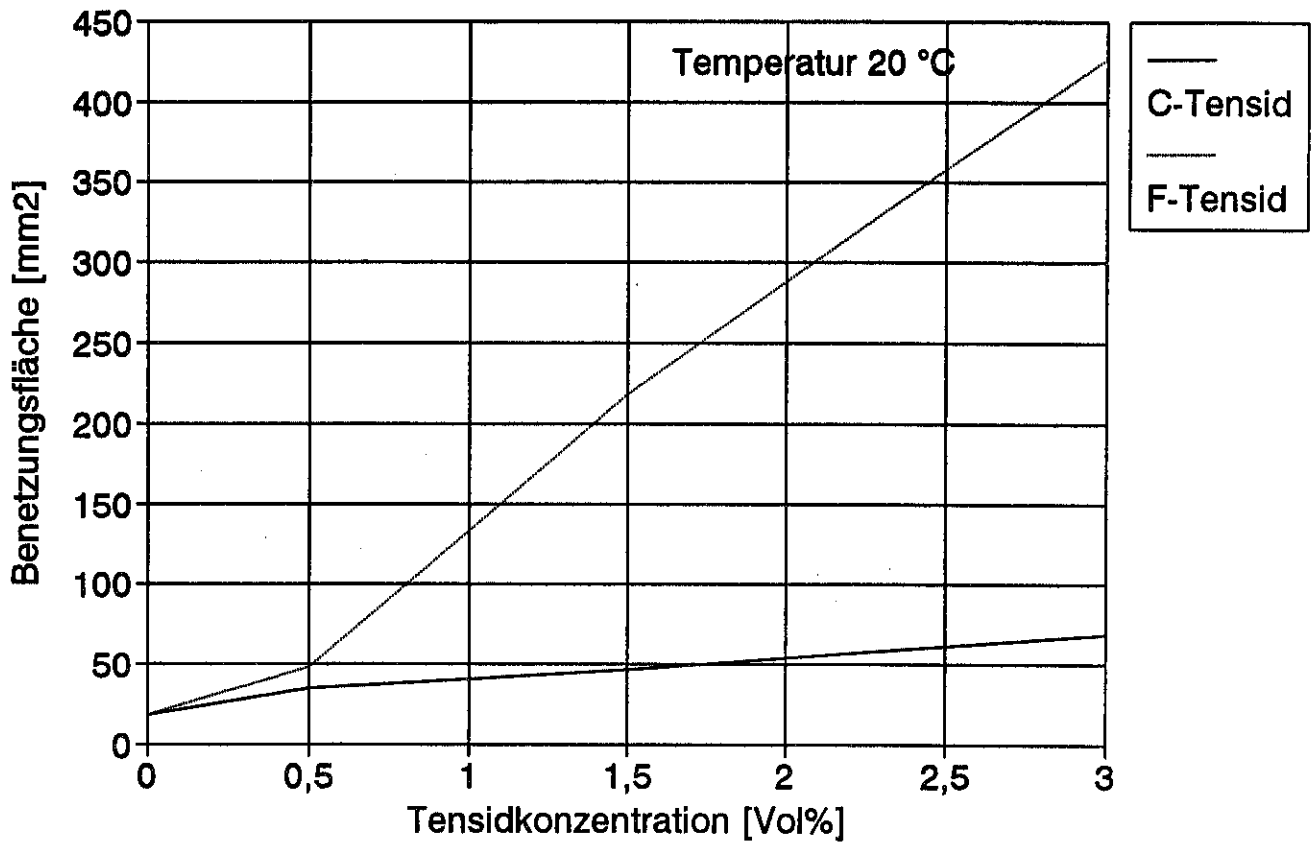


Abb.4.8: Benetzungsfläche bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen

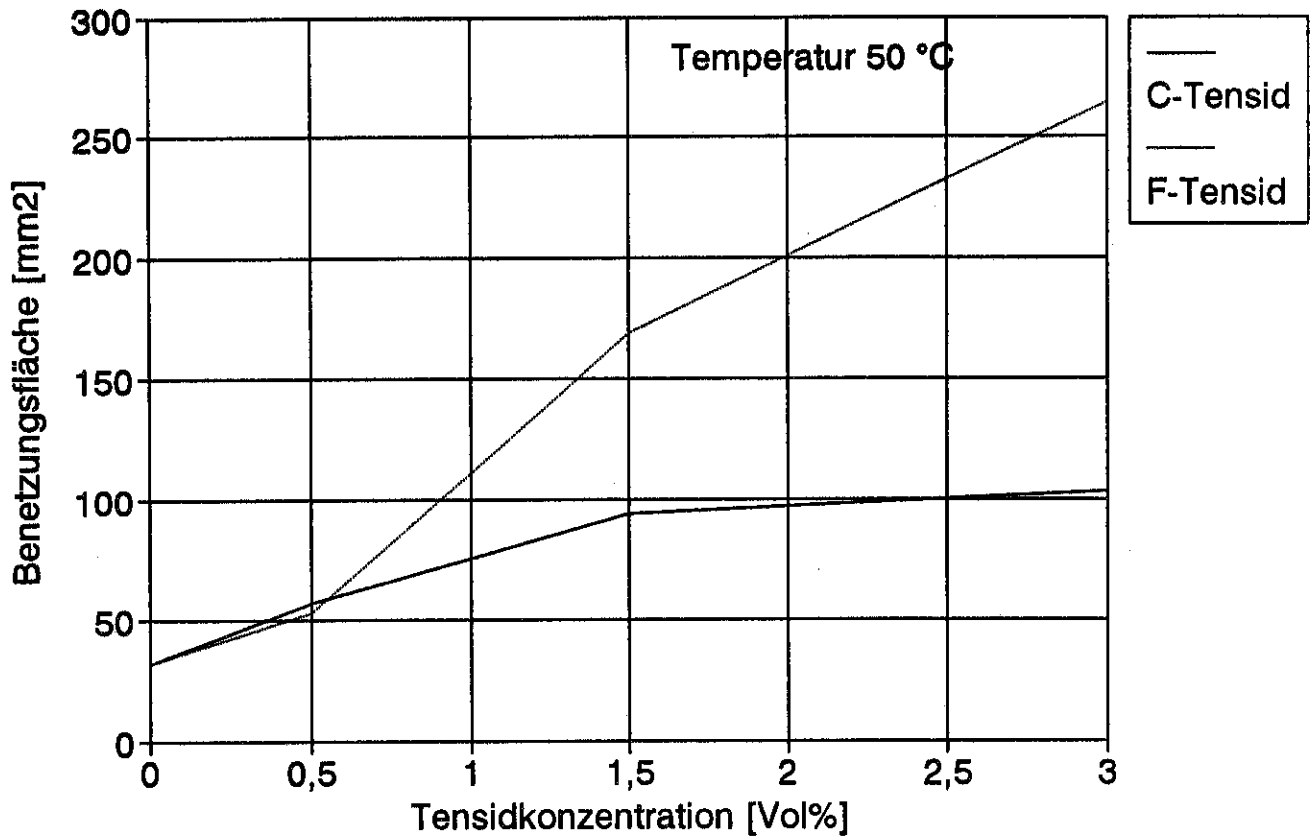


Abb.4.9: Benetzungsfläche bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen

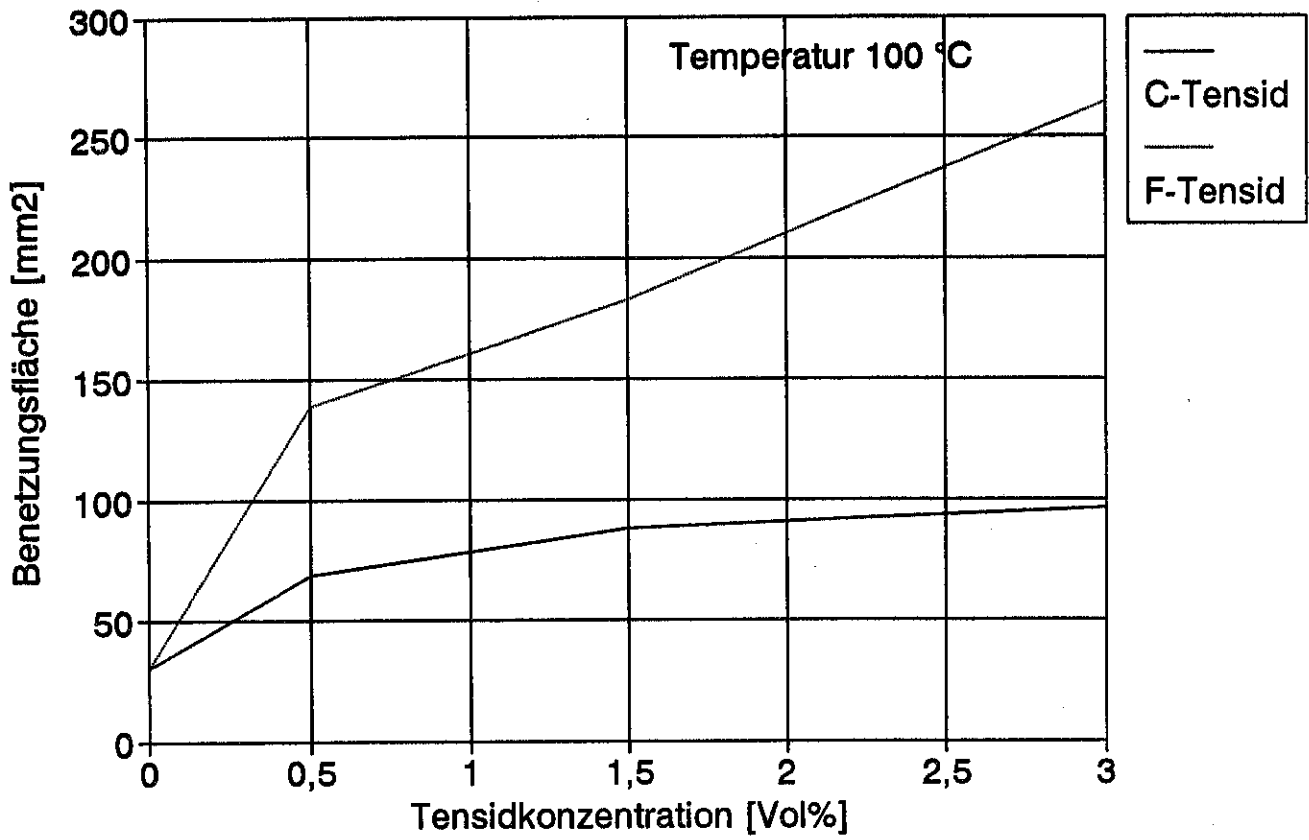


Abb.4.10: Benetzungsfläche bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen

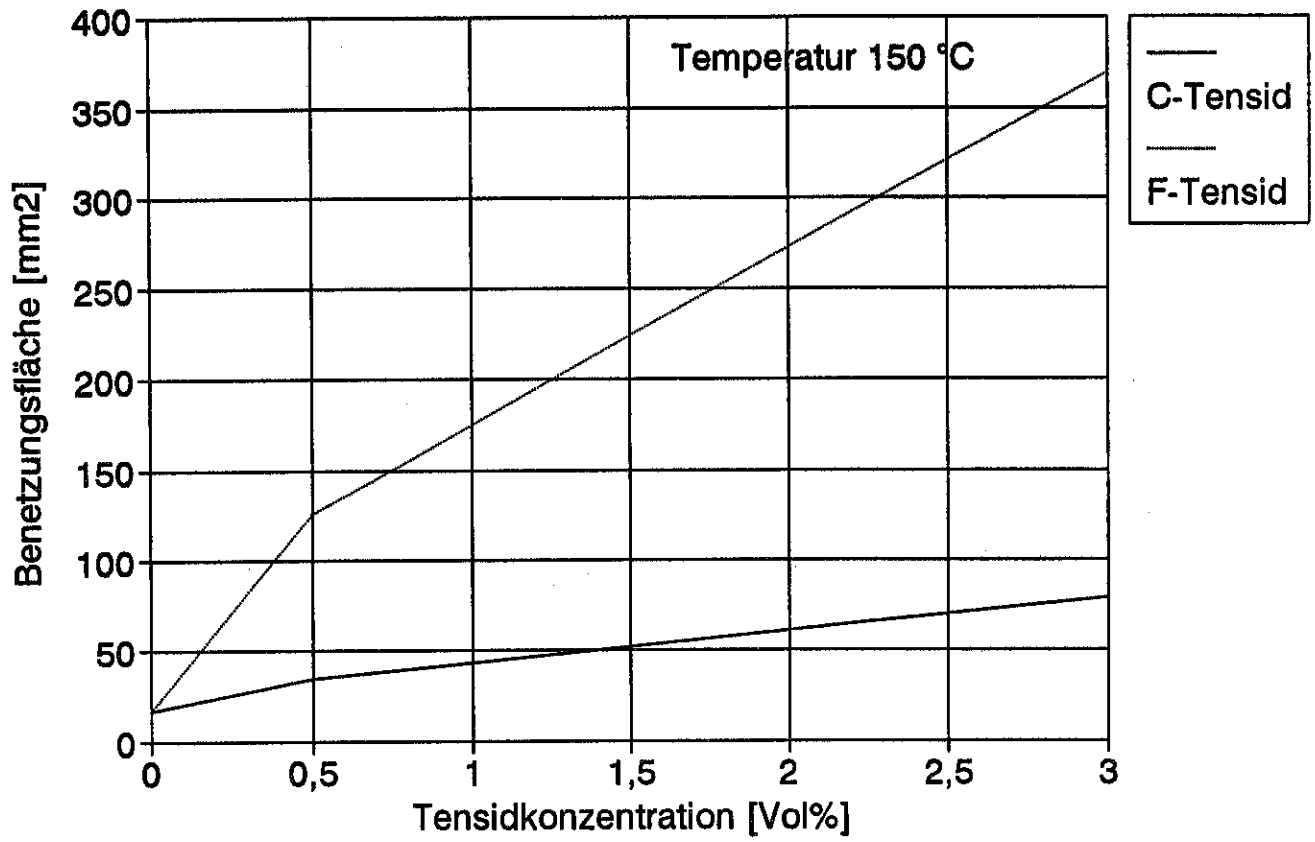


Abb.4.11: Benetzungsfläche bei unterschiedlichen Temperaturen

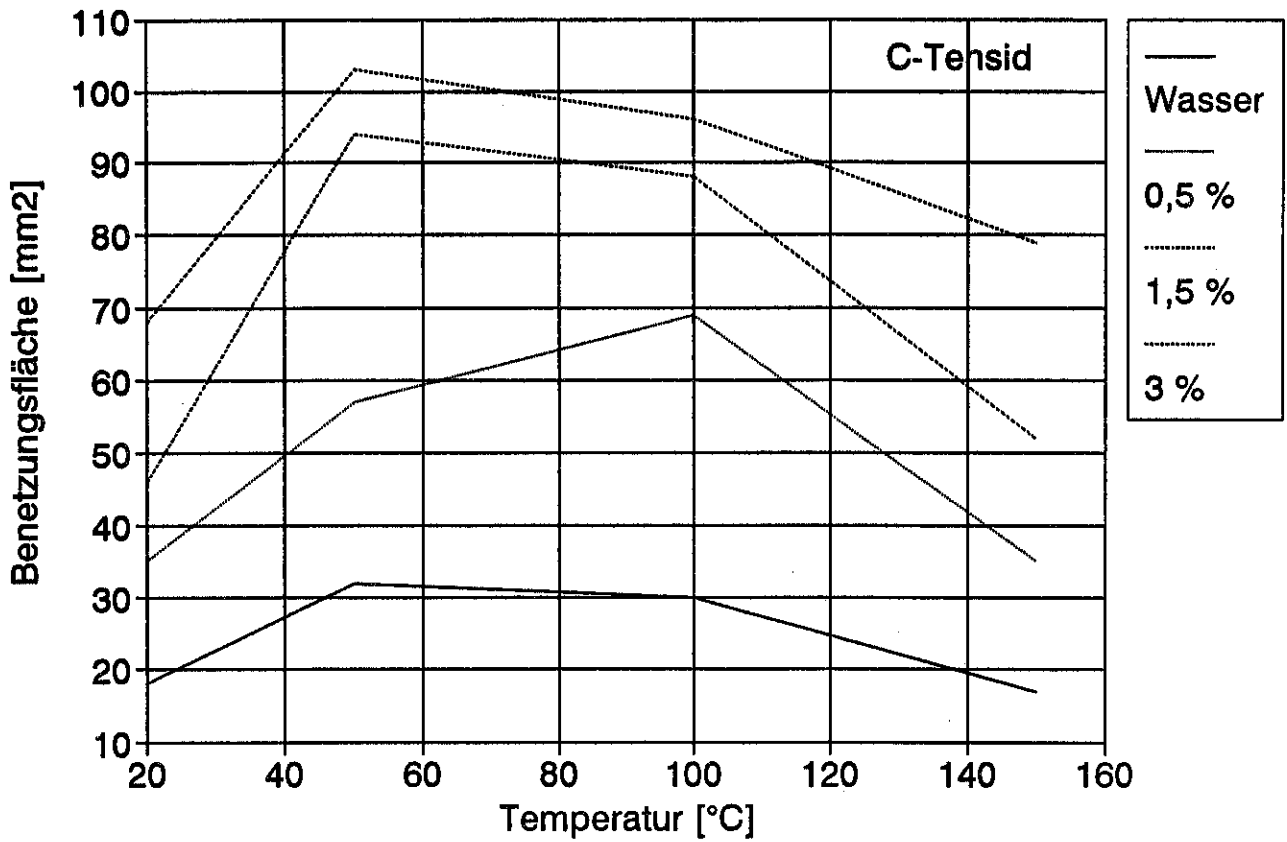
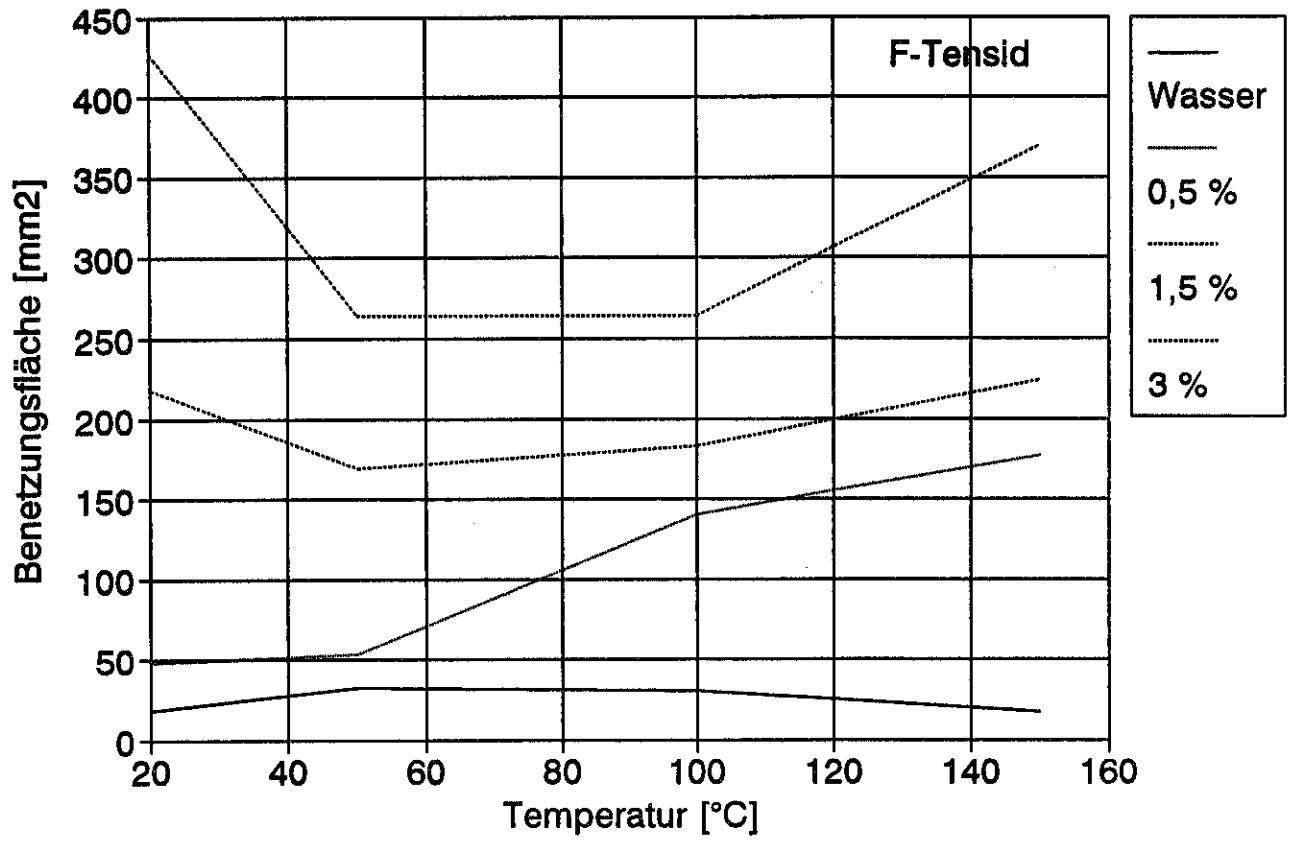


Abb.4.12 Benetzungsfläche bei unterschiedlichen Temperaturen



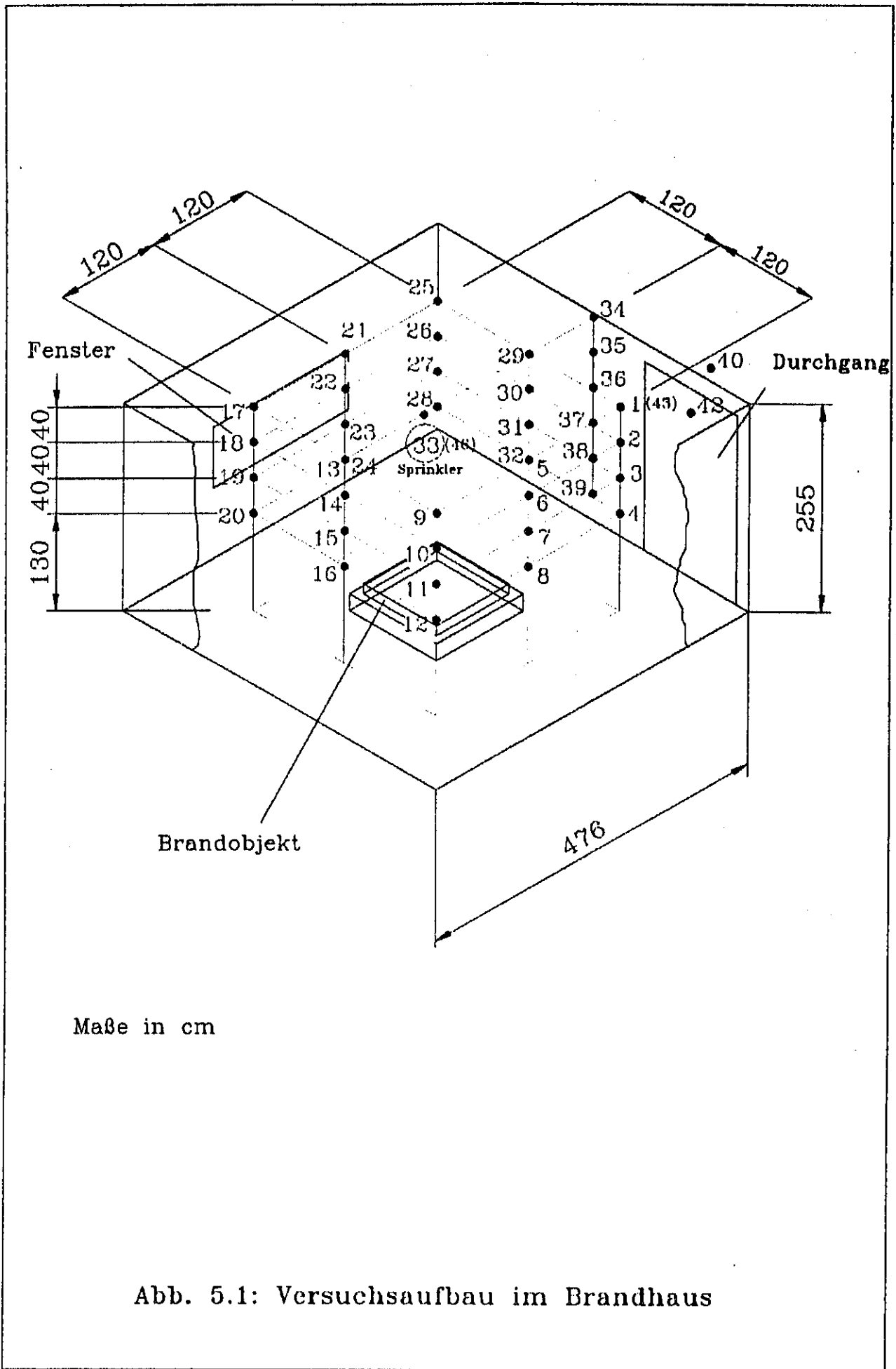


Abb. 5.1: Versuchsaufbau im Brandhaus

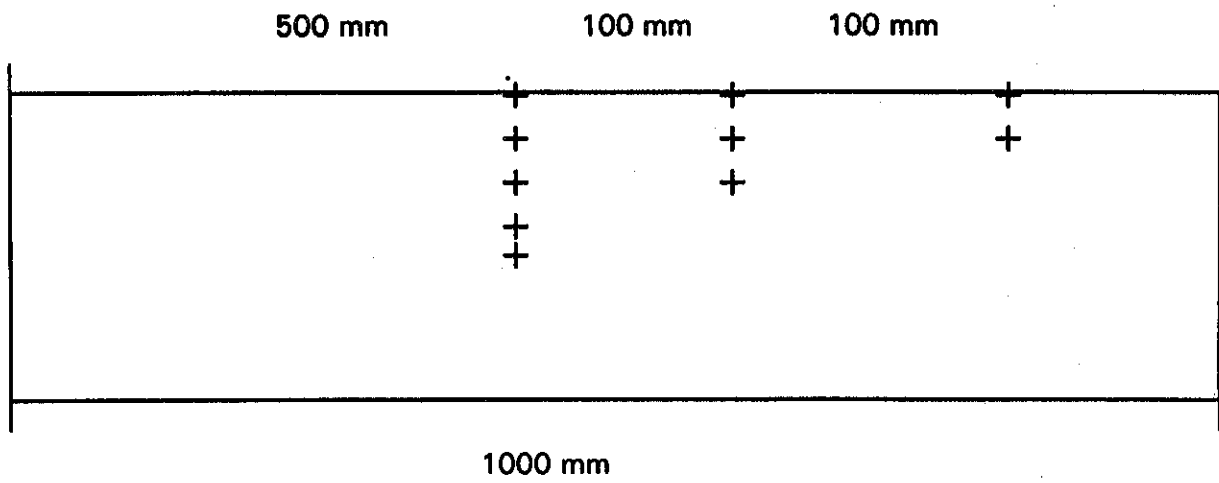


Abb. 5.2: Schematische Anordnung der Thermoelemente
+ Thermoelement, horizontaler Abstand jeweils 10 mm

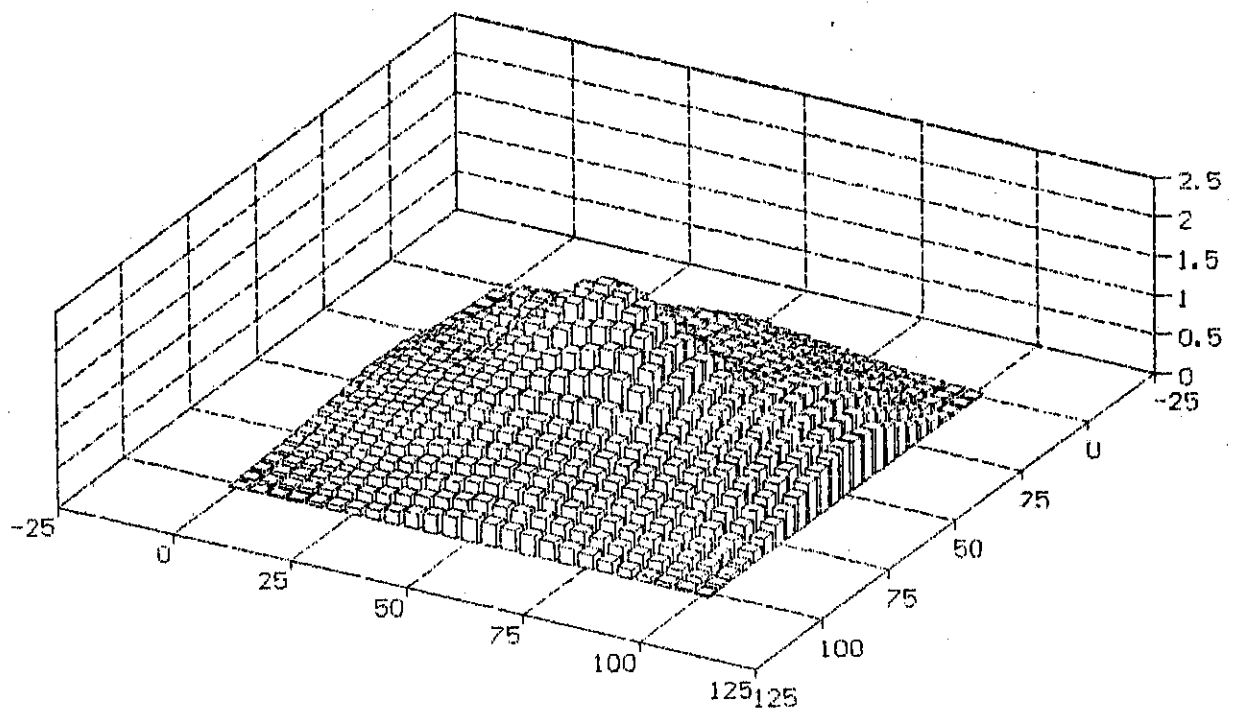


Abb. 5.3: Verteilung des Wassers auf der Fläche von 1 m²
 Löschdüse Nr. 460 643 bei 5 bar Wasserdruck

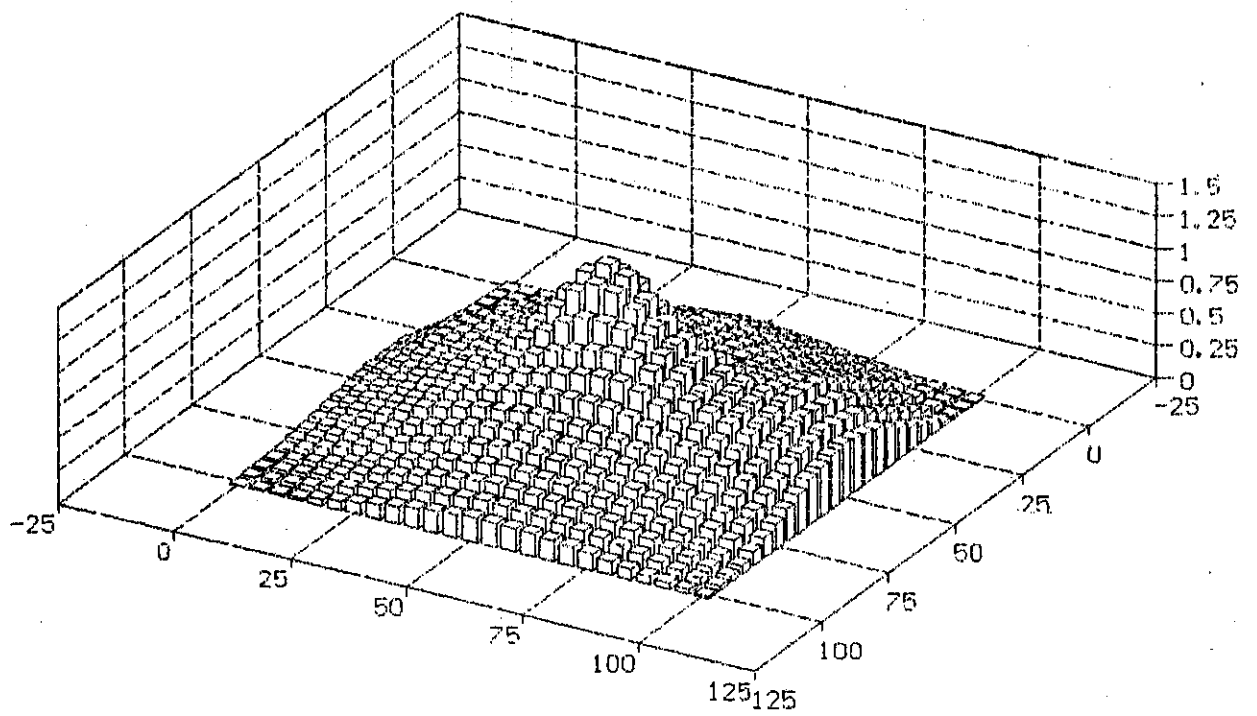


Abb. 5.4: Verteilung des Wassers auf der Fläche von 1 m²
 Löschdüse Nr. 460 643 bei 2 bar Wasserdruck

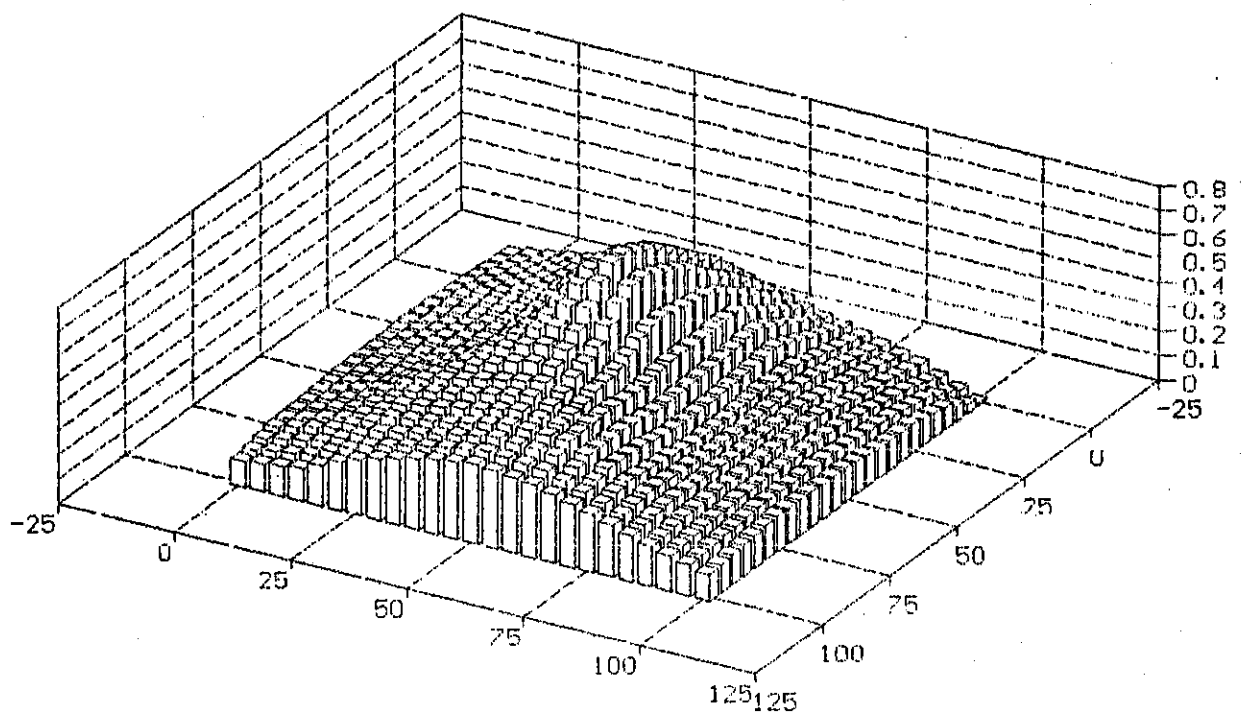


Abb. 5.5: Verteilung des Wassers auf der Fläche von 1 m²
 Löschdüse Nr. 460 608 bei 5 bar Wasserdruck

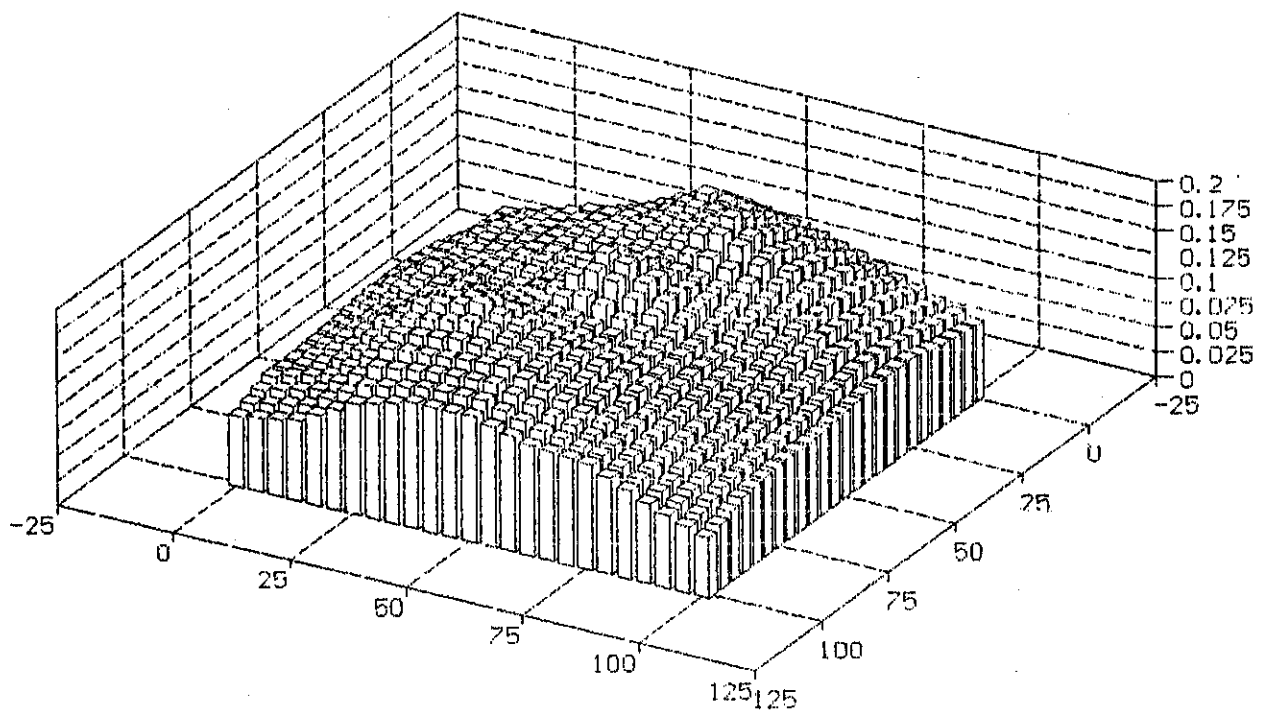


Abb. 5.6: Verteilung des Wassers auf der Fläche von 1 m²
 Löschdüse Nr. 460 608 bei 2 bar Wasserdruck

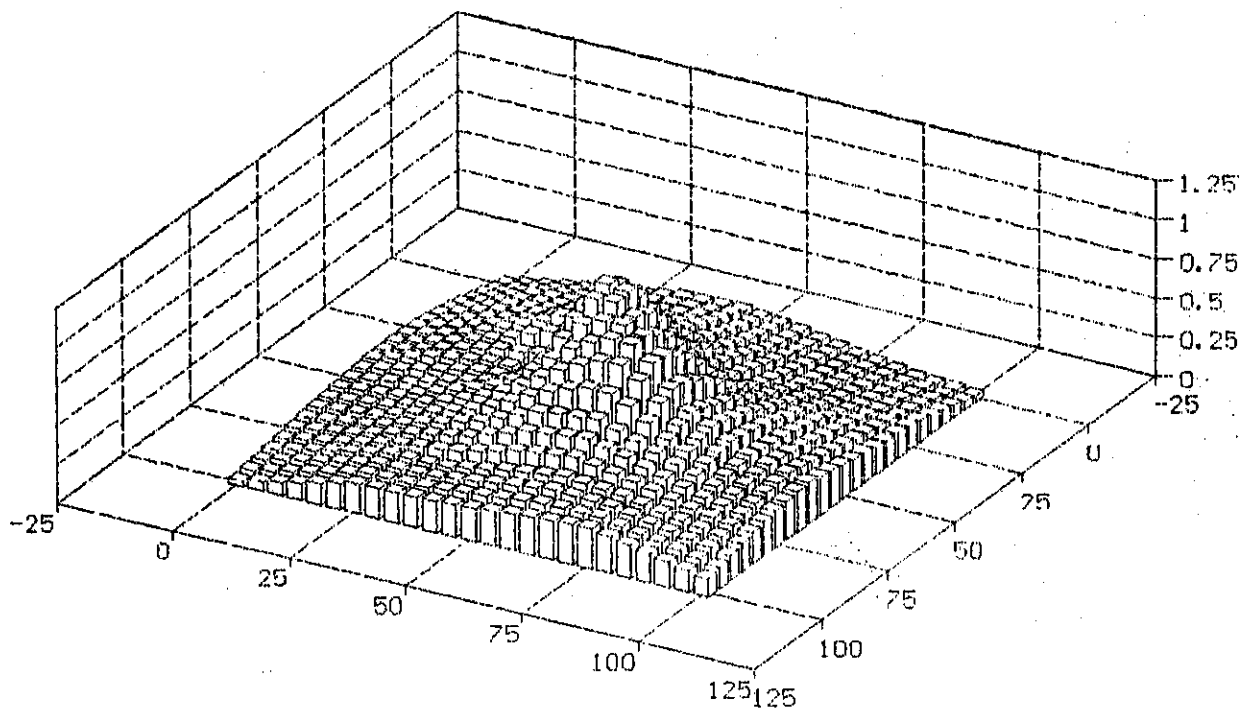


Abb. 5.7: Verteilung des Wassers auf der Fläche von 1 m²
 Löschdüse Nr. 460 644 bei 2 bar Wasserdruck

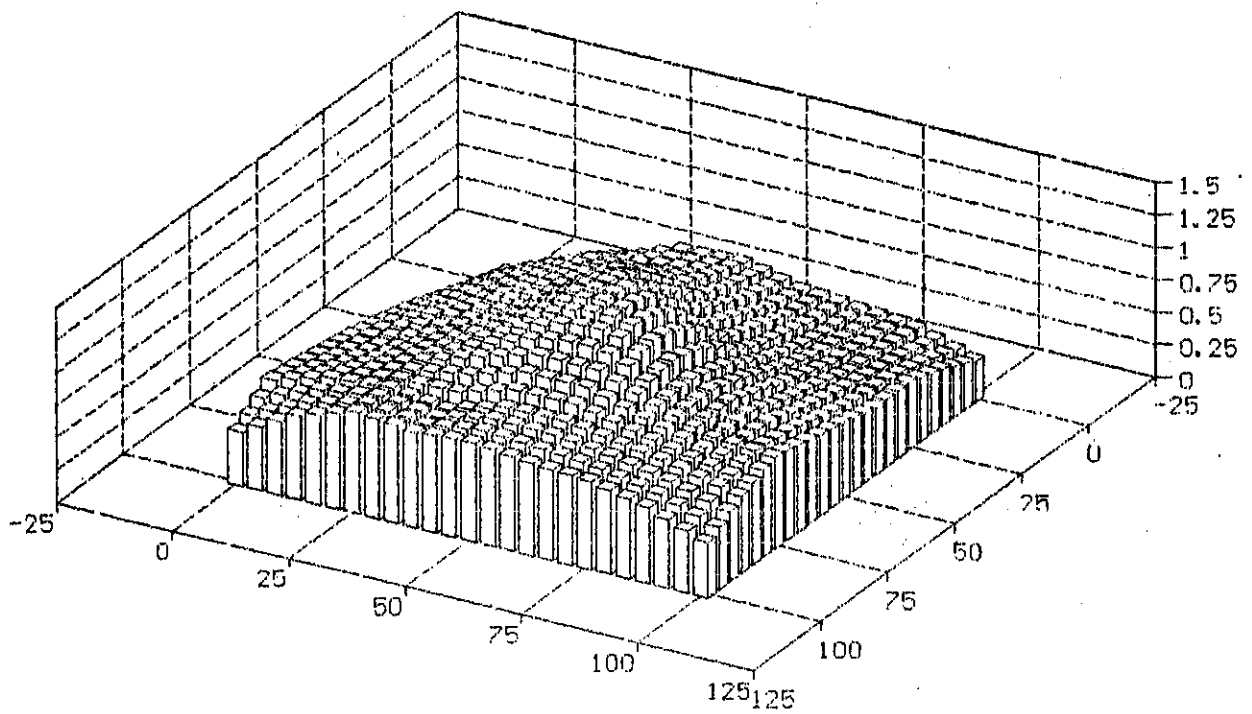


Abb. 5.8: Verteilung des Wassers auf der Fläche von 1 m²
 Löschdüse Nr. 460 804 bei 2 bar Wasserdruck

Abb.5.9: Abbrandverhalten von Polypropylen

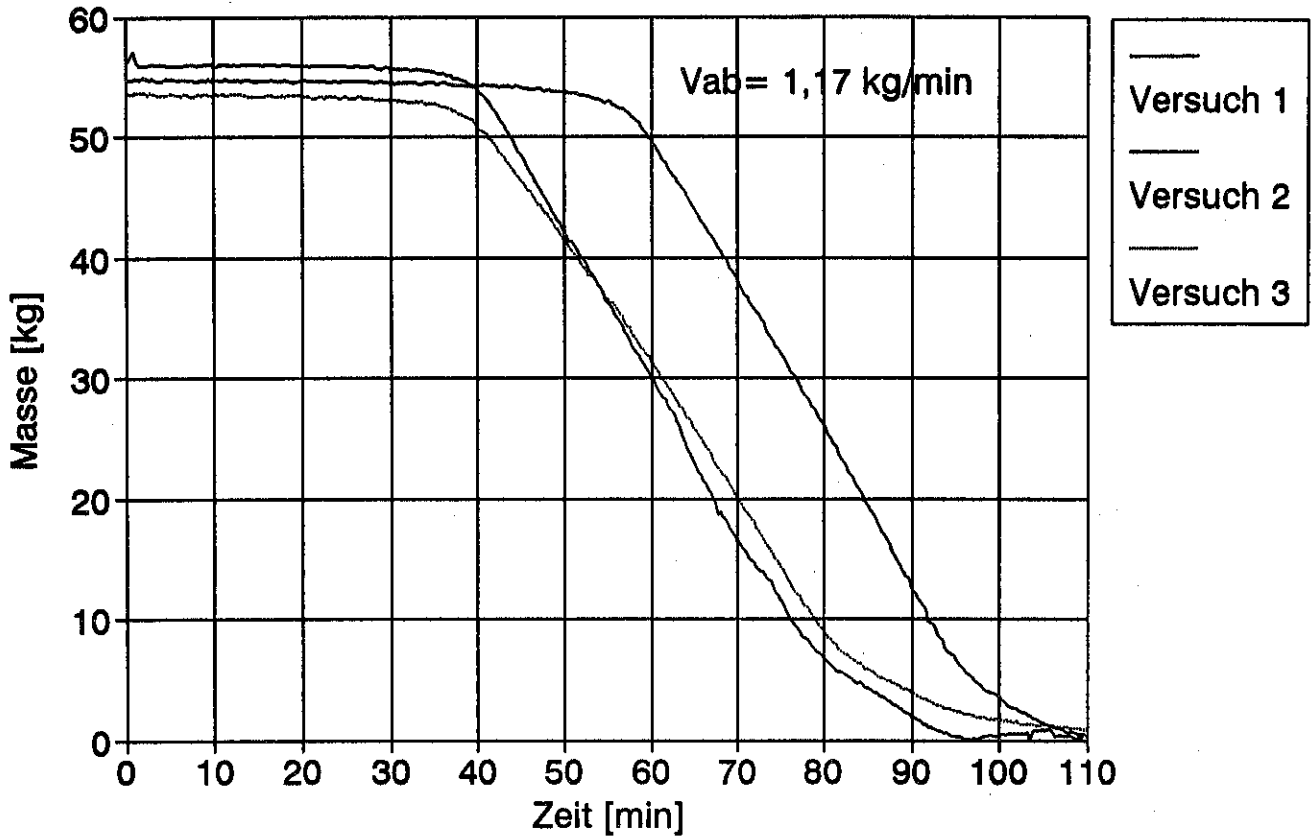
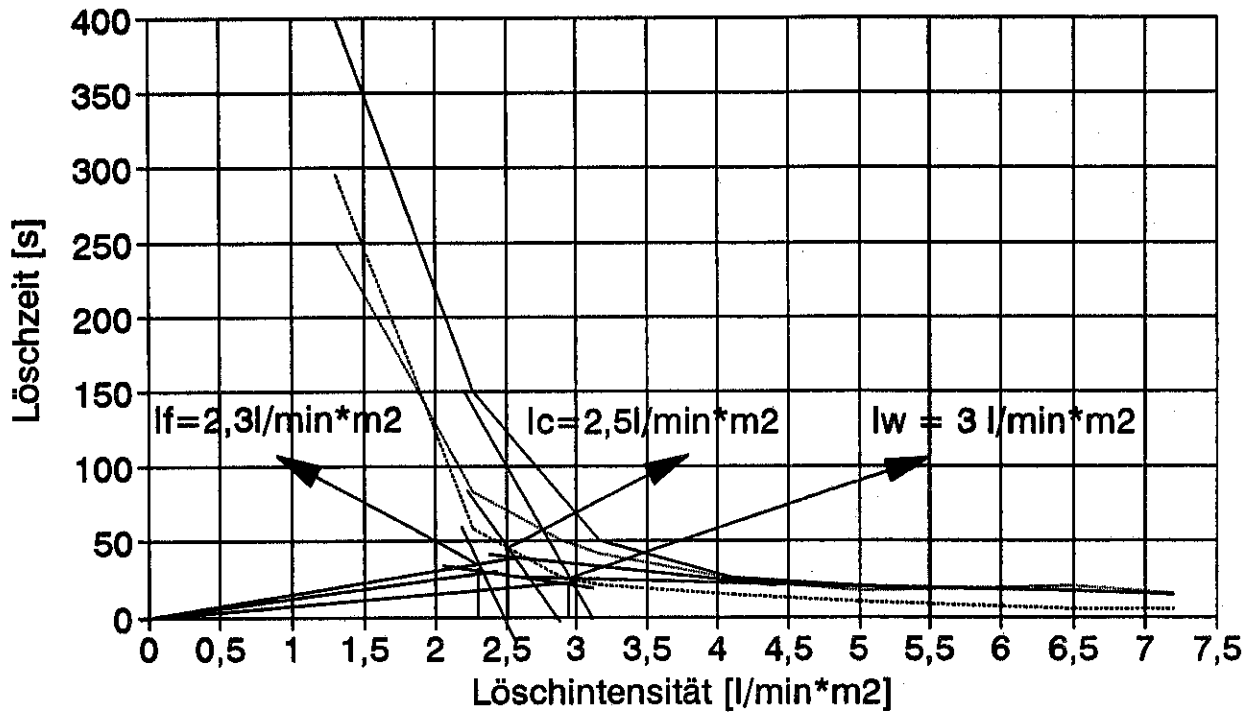


Abb.5.10: Abhängigkeit der Löschzeit von der Löschintensität



— Wasser — C-Tens. F-Tens.

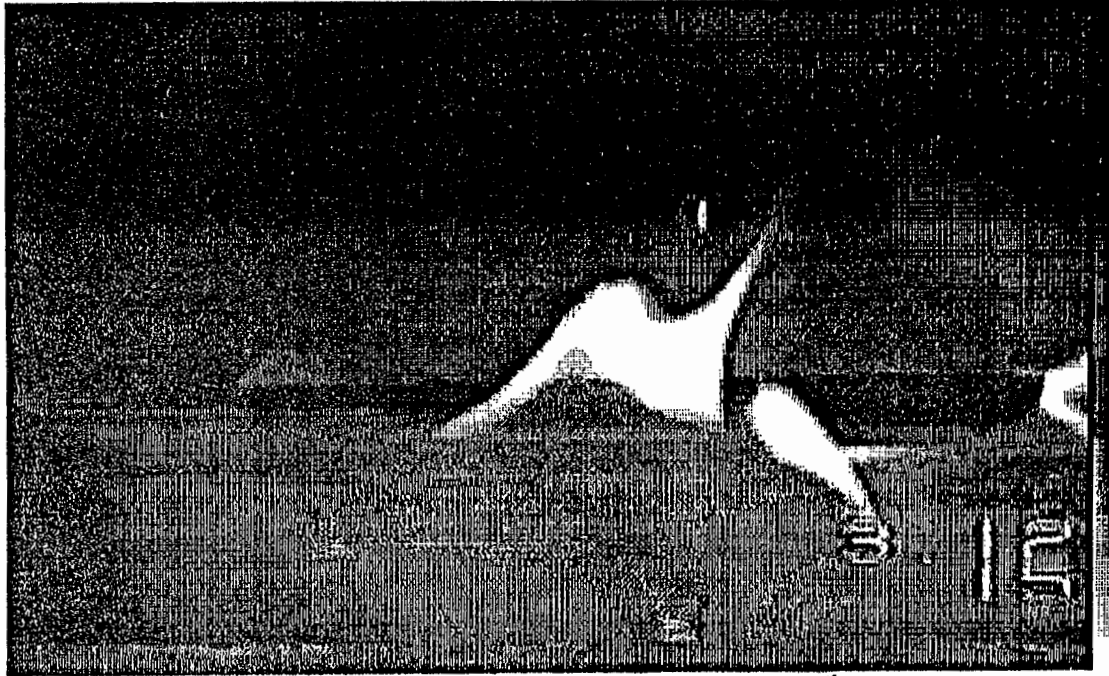


Abb. 5.11: Ausdruck aus Videoaufzeichnung Einzeltropfenversuche:
brennende Polypropylenoberfläche

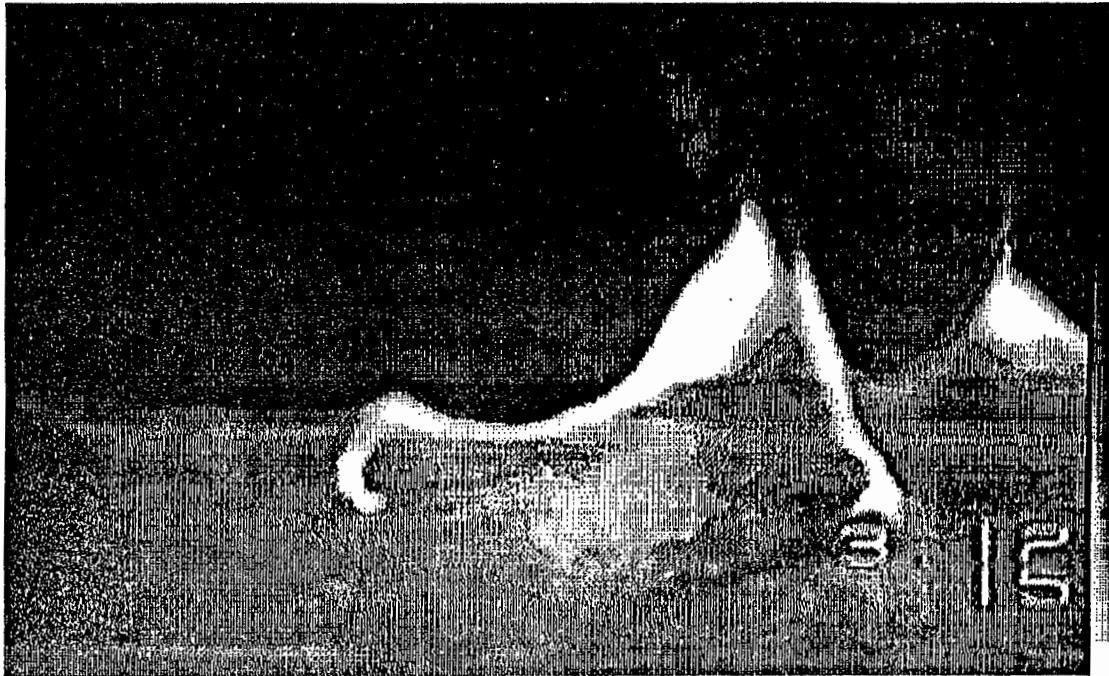


Abb. 5.12: Ausdruck aus Videoaufzeichnung Einzeltropfenversuche:
brennende Polypropylenoberfläche mit sich näherndem Wassertropfen



Abb. 5.13: Ausdruck aus Videoaufzeichnung Einzeltropfenversuche: brennende Polypropylenoberfläche mit auftreffendem Wassertropfen und beginnender Spray - Bildung aus Wasser und Schmelze



Abb. 5.14: Ausdruck aus Videoaufzeichnung Einzeltropfenversuche: brennende Polypropylenoberfläche mit Flammenvolumenvergrößerung durch Spray - Bildung

Abb.5.15: Raumtemperatur beim Löschen mit Wasser

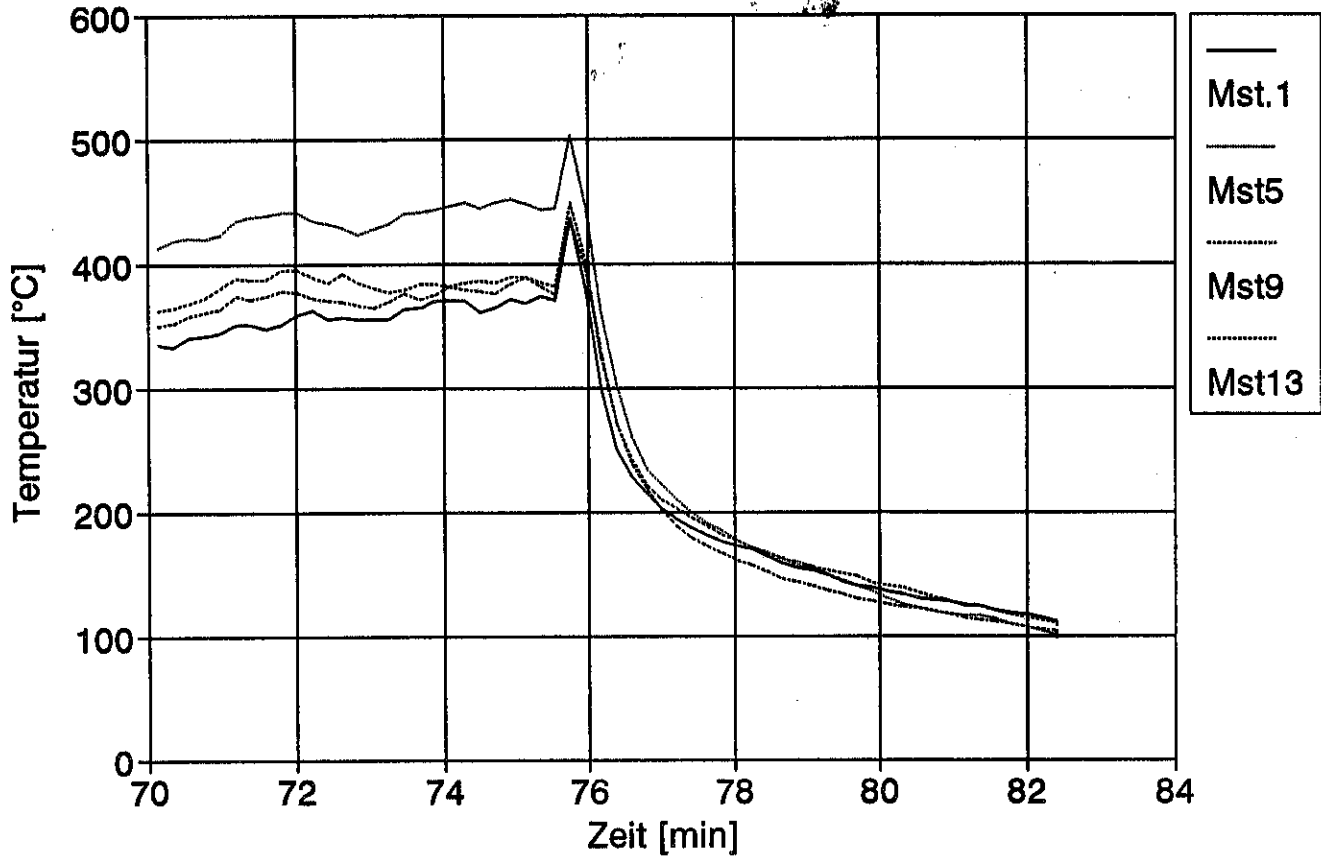


Abb.5.16: Raumtemperaturen beim Löschen mit C-Tensid

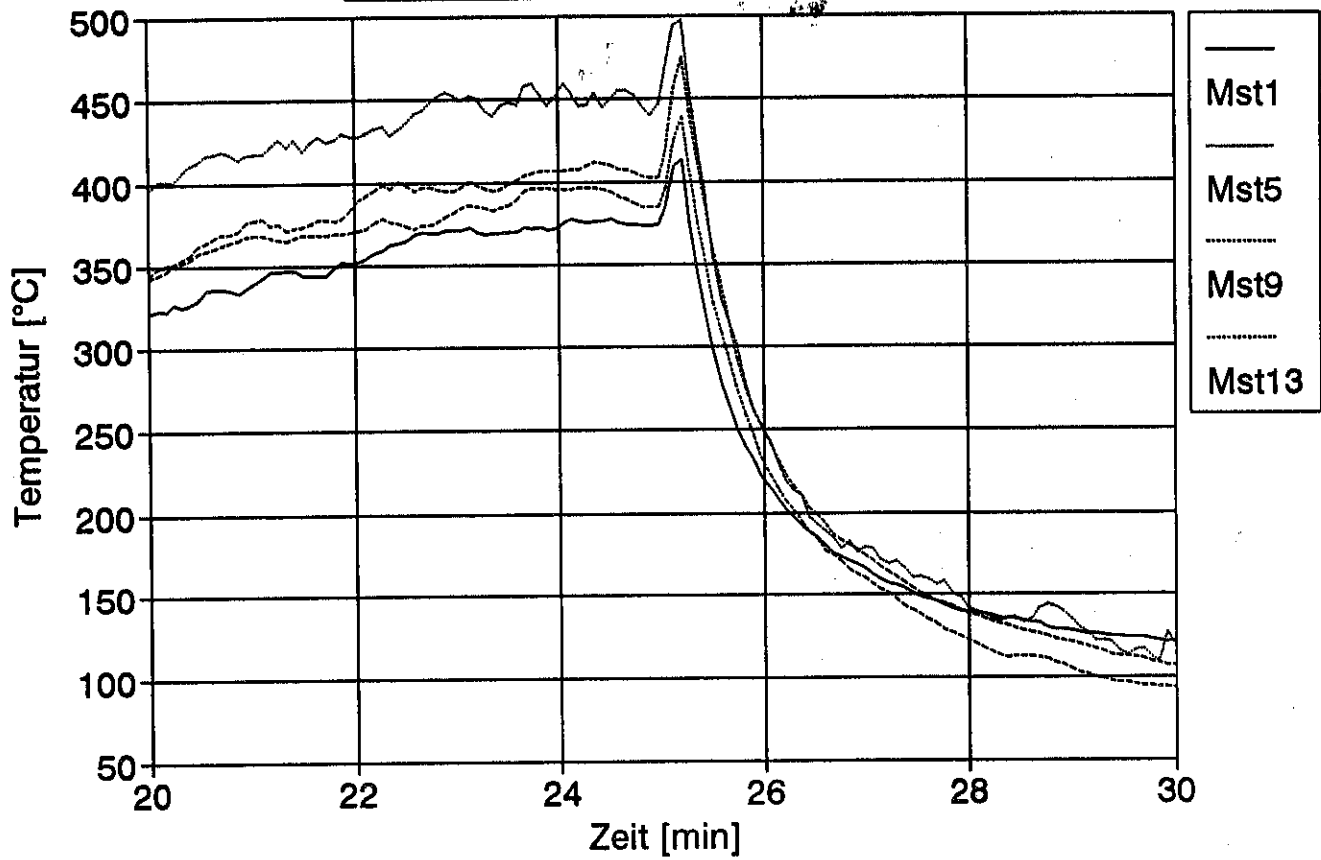


Abb.5.17: Raumtemperaturen beim Löschen mit F-Tensid

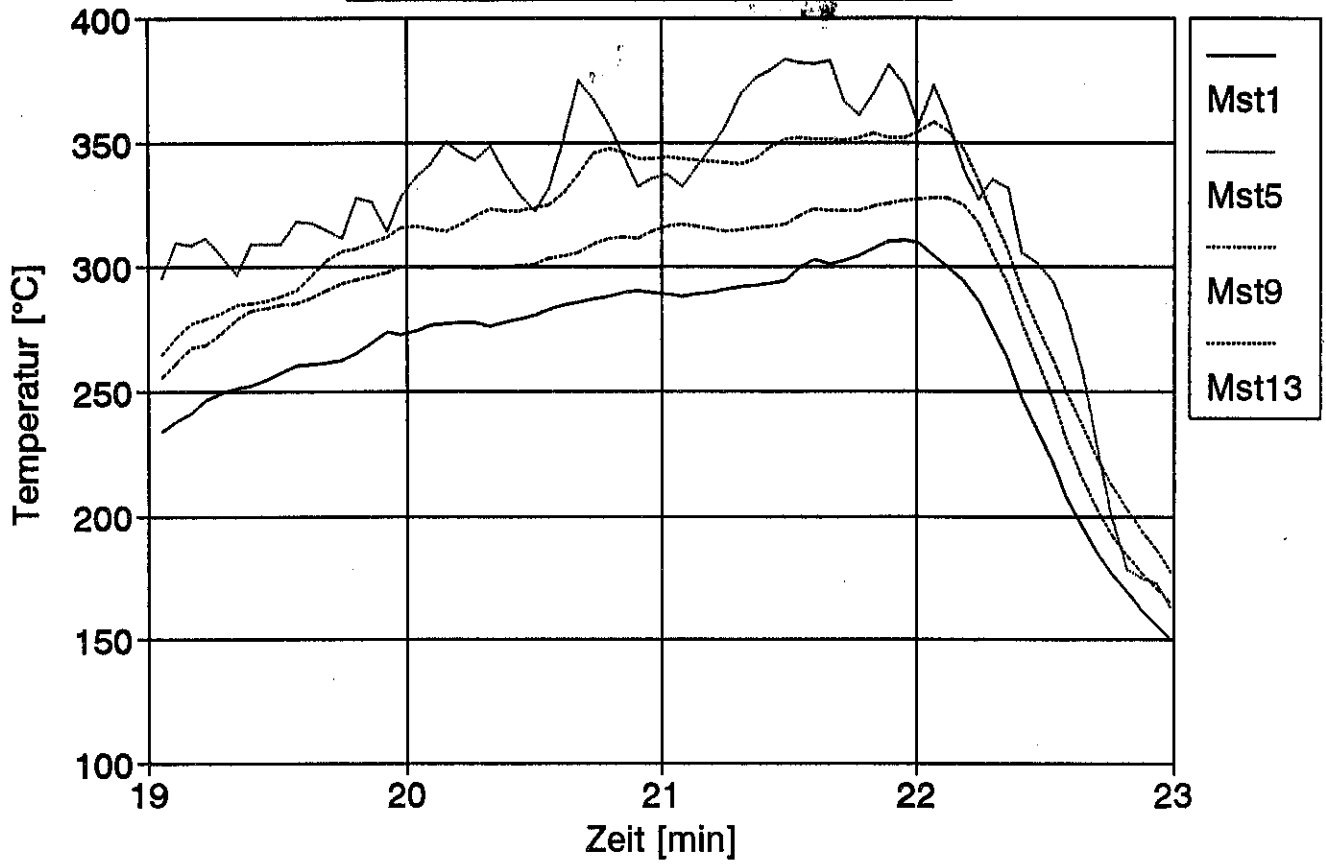


Abb.5.18: Raumtemperatur bei Abbrandversuchen

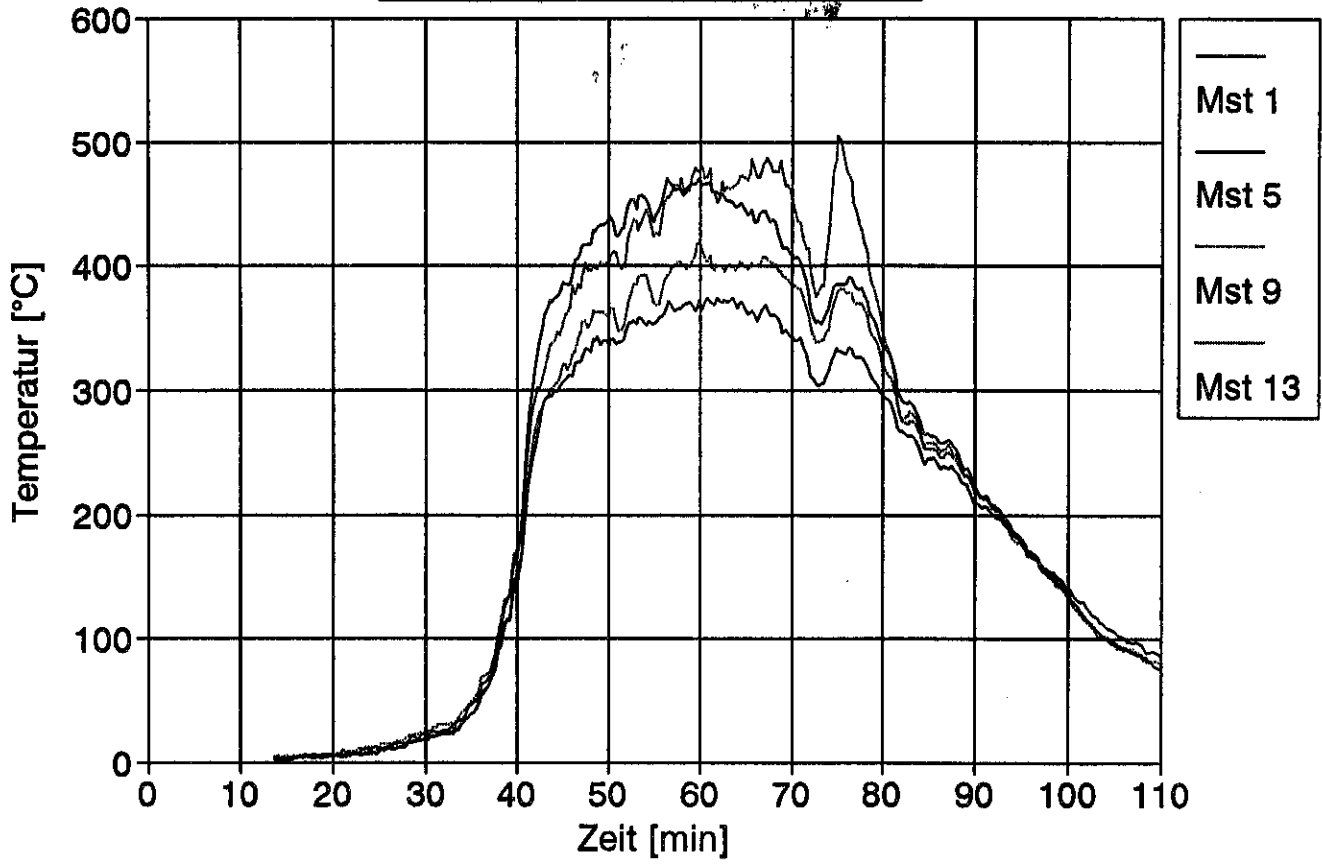
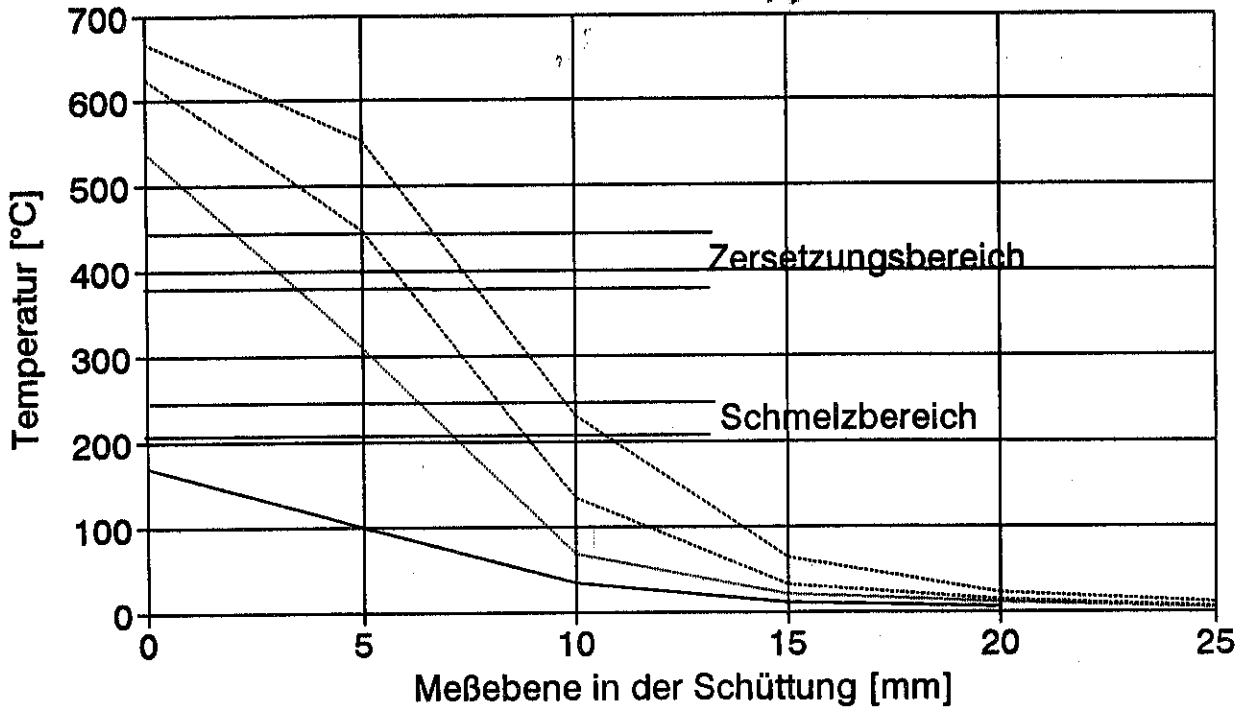
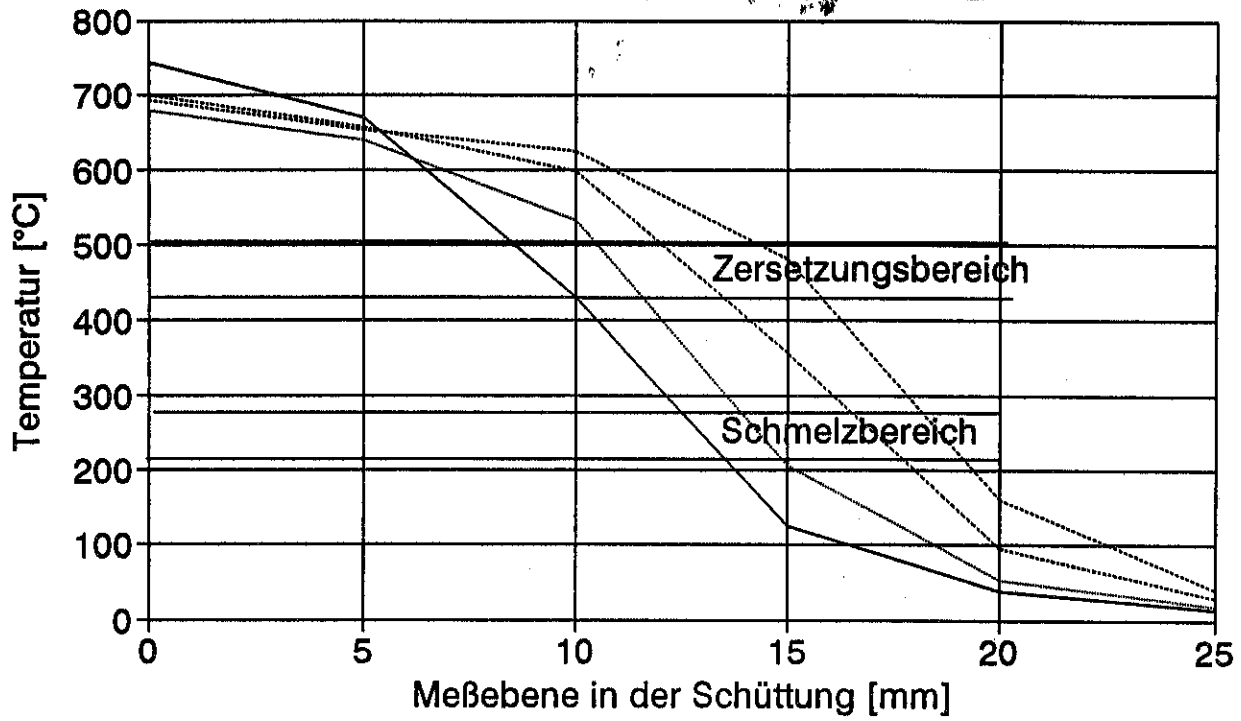


Abb.5.19: Temperatur der Schüttung zu verschiedenen Zeiten



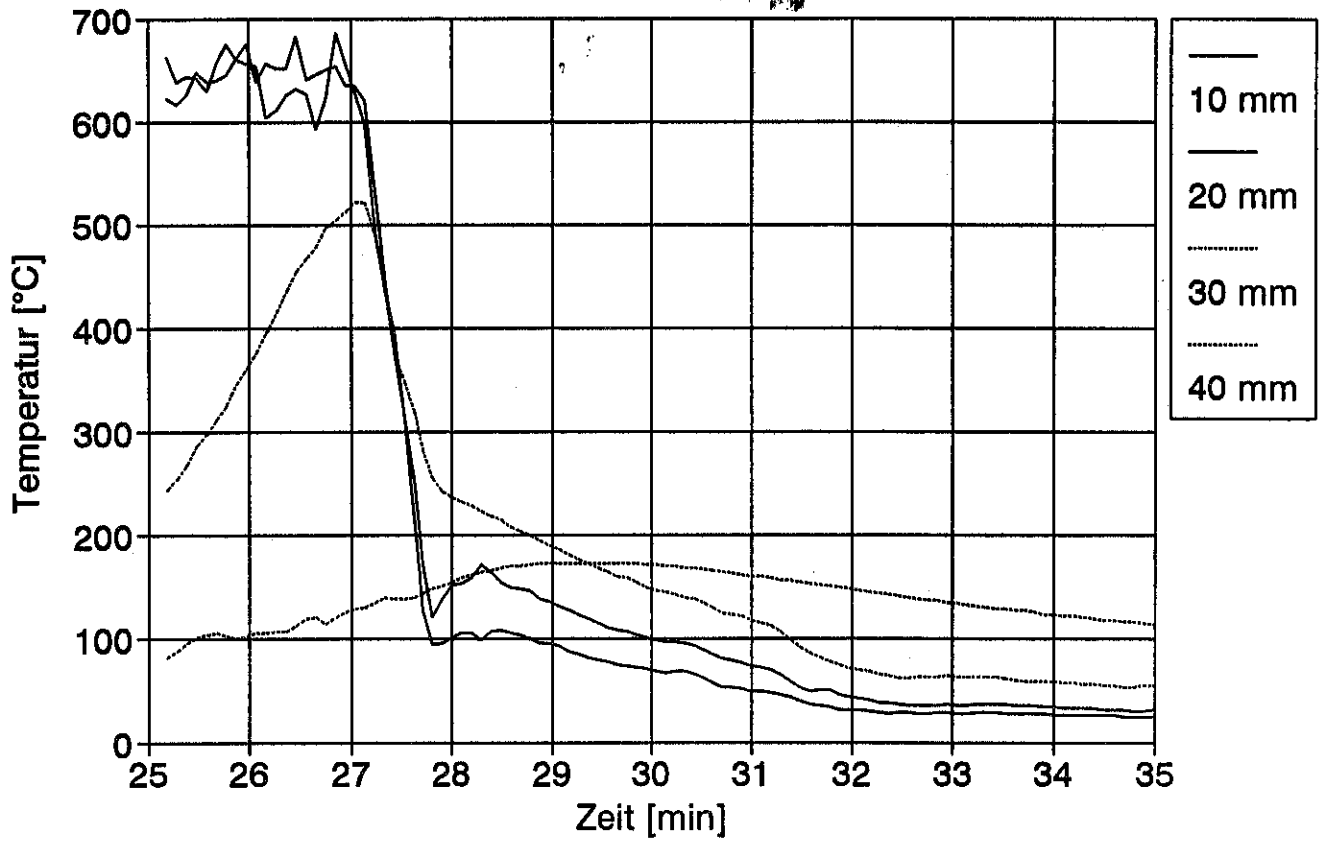
— 36 min — 37 min - - - 38 min ····· 39 min

Abb.5.20: Temperatur der Schüttung zu verschiedenen Zeiten



— 40 min — 41 min - - - 42 min ····· 43 min

Abb.5.21: Temperatur in der Schüttung beim Löschen



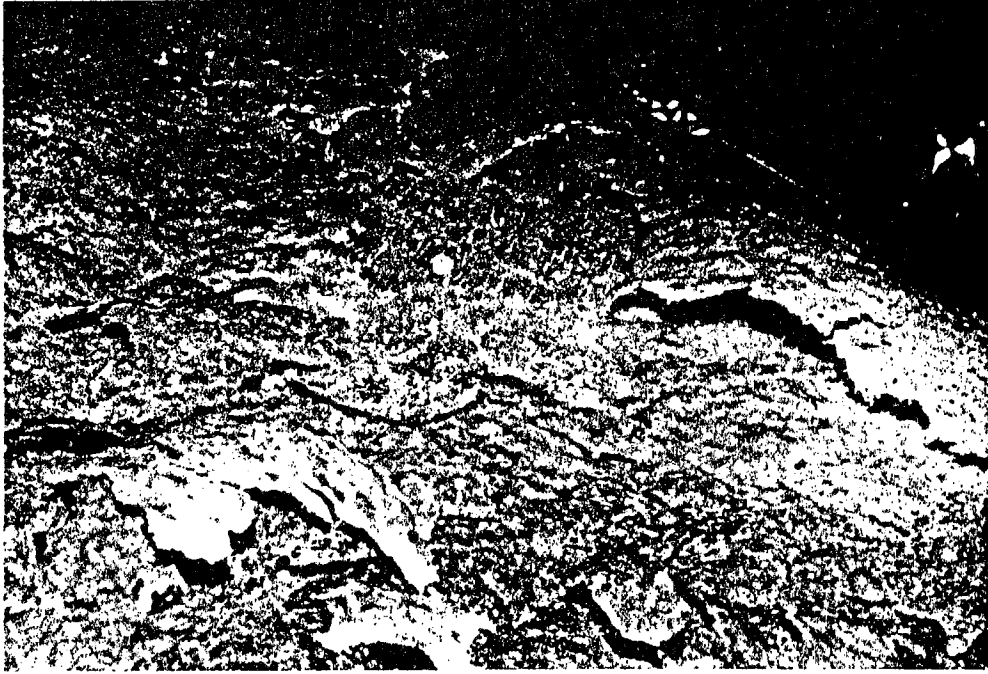


Abb.5.22: Oberfläche der erstarrten Polypropylenschmelze nach Löschen mit fluortensidhaltigem Wasser

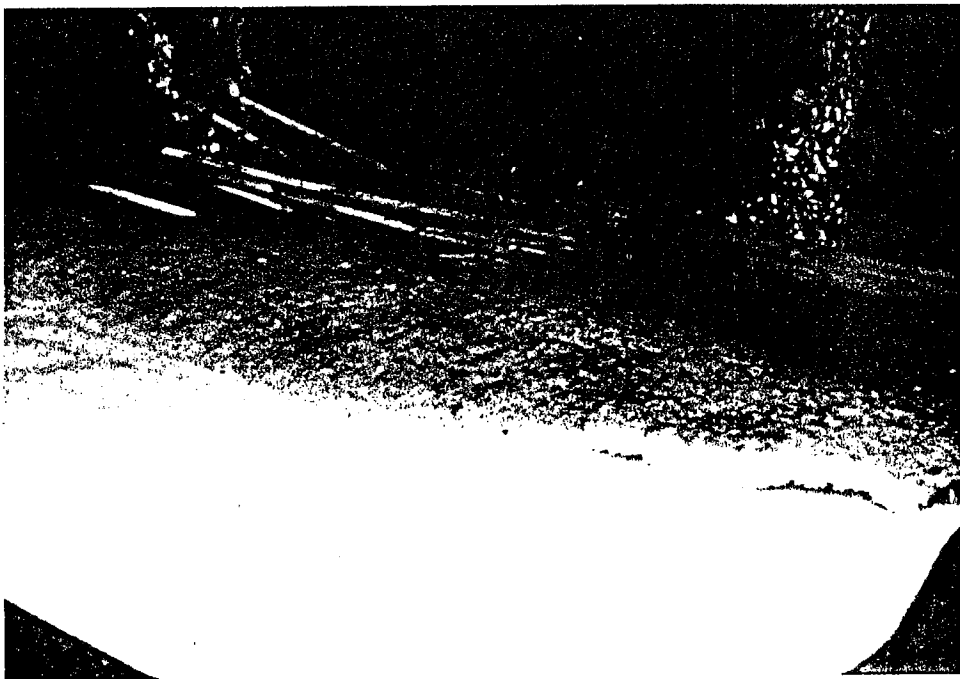


Abb. 5.23: Oberfläche der erstarrten Polypropylenschmelze nach Löschen mit Wasser