

Flammschutzmittel

Faserschädigung, Glimmfestigkeit und Imprägnierverhältnisse.

I. Die faserschädigenden Eigenschaften der Flammschutzsalze.

Über die Ursache der Festigkeitsschädigung von zellulosehaltigen Stoffen durch Flammschutzmittel sind in der einschlägigen Literatur noch verschiedene Ansichten zu finden. Die naheliegendste Anschauung ist die, daß die Schädigung entweder auf Säure- oder Alkalieinwirkung zurückzuführen ist. Andererseits wird auch angenommen, daß der Luftsaurestoff die Faserschädigung der Flammschutzsalze katalysiert. Schließlich wurde auch darauf hingewiesen, daß die auf und in den Fasern auskristallisierten Anteile der Flammschutzsalze auf rein mechanische Art die Faserfestigkeit beeinträchtigen. Die Ursachen der Faserschädigungen, die durch Flammschutzsalze hervorgerufen werden, sowie die Verhältnisse, die hierbei auftreten, wurden in dieser Arbeit näher untersucht und zu diesem Zwecke die nachfolgenden Versuche angestellt. Als Flammschutzsalze kommen die in der folgenden Zusammenstellung angeführten Produkte in Frage.

a). Einteilung der Flammschutzsalze.

Die Flammschutzsalze kann man in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Säuregruppen enthaltende Flammschutzsalze z.B. Ammoniumsalze starker, nicht oxydierend wirkender Mineralsäuren und deren Derivate.
2. Maskierte Säuregruppen enthaltende Flammschutzmittel z.B. Sulfuryldiamid (Sulfamid) und Phosphorsäureamid.
3. Alkaligruppen enthaltende Flammschutzsalze z.B. Kaliumazetat, Kaliumbikarbonat.

b). Der Einfluß von Säure-, Alkali- und Flammschutzsalzlösungen auf die Festigkeit von Baumwolle.

Baumwollsträhnen der metrischen Nummer 40/2fach wurden in Lösungen mit verschiedenen pH Werten, sowie in Flammschutzsalzlösungen eingelegt und 32 Std. bei 20° bzw. 85°C gehalten. Hierauf wurde die Imprägnierung mit Wasser wieder ausgewaschen und nach dem Trocknen die Festigkeit der einzelnen Baumwollfäden auf einem Garn-Schopper bestimmt. Tabelle 1 gibt das Ergebnis dieser Festigkeitsstudie wieder. Die angegebenen Festigkeitswerte sind jeweils, auch in der Folge, Mittelwerte aus mindestens 10 Einzelbestimmungen.

Die Abweichungen die sich bei den einzelnen Festigkeitsbestimmungen ergeben, hängen im Wesentlichen von der Egalität der Baumwollfäden ab. Es wurden daher nur Baumwollsträhnen von gleichen Spinnpartien verwendet. In den meisten Fällen betragen die größten Abweichungen bei den Festigkeitsbestimmungen höchstens + 20 Einheiten, in manchen Fällen bis zu + 40 Einheiten. Trotz dieser relativ großen unvermeidlichen Abweichungen war es in fast allen Fällen möglich, einwandfreie Schlüsse zu ziehen, da jedesmal mindestens 10 Einzelbestimmungen durchgeführt wurden.

Tabelle 1

Einfluß von Säure- Alkali- und Flammenschutzsalzlösungen auf die Festigkeit von Baumwolle

Versuchsbedingungen: Einwirkungszeit 32 Stunden.  
Temperatur 20° und 85° C

Lösung:	Festigkeit in Grammen nach 32 Stunden behandelt bei	
	<u>200°</u>	<u>85°c</u>
unbehandelt	485	482
dest. Wasser	503	478
pH = 1	516	0
2	529	175
3	504	354
4	504	446
5	508	430
6	529	464
7	494	464
8	500	445
9	478	537
Ammoniumchlorid 20 %ig	468	385
Ammoniumbromid " "	485	424
Ammoniumsulfat " "	513	492
Monoammoniumphosphat 20 %ig	514	470
Locron TS " "	564	561
" TSK " "	572	576

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß bei 20° nach 32 Stunden noch keine erhebliche Beeinflussung der Festigkeit erfolgt ist, daß aber bei 85° der Säureeinfluß auf Baumwolle von erheblicher Wirkung ist. Saure Lösungen mit pH Werten von 4 bis 8 haben einen schwachen Einfluß. Bei Alkalilösungen mit pH Werten von 9 ist unter den angewendeten Bedingungen eine Erhöhung der Festigkeit (Mercerisierereffekt) zu bemerken. Bemerkenswert ist die Festigkeitserhöhung auch bei Ammoniumsulfat und bei Locron.

Die bei der Versuchstemperatur von 20°C nach 32 Stunden beobachteten Festigkeitserhöhungen, die übrigens auch auftreten, wenn mit Flammenschutzsalzen imprägnierte zellulosehaltige Stoffe kurze Zeit auf 80 - 100° C erhitzt werden oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gelagert werden, sind nicht als positiv zu werten, da hierbei die Dehnungsfähigkeit der Baumwolle abnimmt, wodurch deren Gebrauchswert im ungünstigen Sinne beeinflußt wird.

Wie die Erfahrungen in der Praxis zeigen, wird Baumwolle durch die Flammenschutzsalze - in erster Linie kommen die Ammoniumsalze von starken, nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren in Frage - schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, bei höherer Temperatur nach entsprechend kürzerer Zeit angegriffen unter Verminderung ihrer Festigkeit. Da der pH Wert dieser Flammenschutzsalze zwischen etwa 4-8 liegt, sollten gemäß Tabelle 1 eigentlich keine merklichen Schäden zu erwarten sein. Die Flammenschutzsalze, die sich in fester

Form auf den Fasern befinden, wirken somit viel ungünstiger auf die Baumwolle ein als die wässrigen Lösungen der Salze. Diese Schäden können durch das Wegdissoziieren von Ammoniak erklärt werden.

Wie weit bei den Festigkeitsschädigungen die Luftfeuchtigkeit und der Luftsaauerstoff eine Rolle spielt, wird durch die nachfolgenden Versuche geklärt. Diese wurden so angestellt, daß die mit Flammenschutzsalzen imprägnierten Baumwollsträhnchen 8 bzw. 32 Std. lang einer Temperatur von 100°C ausgesetzt wurden. Die Lagerung erfolgt zum Teil offen, zum Teil in Glasröhren eingeschlossen. Als Atmosphäre wurden Luft, Stickstoff und Ammoniakgas verwendet. Weiters wurden auch Strähnchen in evakuierten Glasröhren untersucht.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde über die imprägnierten Strähnchen bei 100°C trockene und mit Wasserdampf weitgehend gesättigte Luft geleitet. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt.

e) Der Einfluß der Dissoziation von Flammenschutzsalzen auf die Festigkeit der Baumwolle. Einfluß der Atmosphäre.

Tabelle 2

Festigkeit in Grammen nach 32 Stunden bei 100°C

Lagerung		unbe- handelt	imprägniert mit:		
			Ammon- sulfat	Monoammon- phosphat	Diamon- phosphat
offen an der Luft		442	171	223	131
eingeschlossen mit Luft		465	331	233	245
"	" Stickstoff	443	368	283	385
"	" Ammoniakgas	468	335	263	394
im Vakuum		465	340	349	332

Einfluß der Dissoziation von Flammenschutzsalzen auf die Festigkeit von Baumwolle.

Über die imprägnierten Baumwollsträhnchen wird ein Luftstrom von 10 Litern je Stunde geleitet. Versuchstemperatur 100°C

Tabelle 3

Baumwollsträhnchen, imprägniert mit	Festigkeit in Grammen nach Std	
	8	32
unbehandelt	491	451
Ammoniumbromid	498	365
Ammoniumsulfat	427	314
Monoammoniumphosphat	393	282
Diammoniumphosphat	429	245
Locron TS	428	367
Locron TSK	368	230

d). Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

Die imprägnierten Baumwollsträhnchen befinden sich in einem Trockenschrank, dessen Atmosphäre durch Aufstellen von mit Wasser gefüllten Schalen weitgehend mit Wasserdampf gesättigt ist.

Tabelle 4

Baumwollsträhnchen imprägniert mit	Festigkeit in Grammen nach Std.	
	8	32
unbehandelt	496	377
Ammoniumbromid	281	68
Ammoniumsulfat	221	98
Mon ammoniumphosphat	305	121
Diammoniumphosphat	315	73
Loerex TS	307	132
Loerex TSK	284	82

## Besprechung der Versuchsergebnisse

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, treten die stärksten Festigkeitsschäden bei der mit Flammenschutzsalzen imprägnierten Baumwolle dann ein, wenn sie in feuchter Atmosphäre gelagert wird. Bei der Lagerung in trockener Luft treten besonders dann größere Festigkeitseinbußen ein, wenn die Baumwolle mit größeren Luftmengen in Berührung kommt. So erlitten die offen gelagerten Baumwollsträhnchen, wie Tabelle 2 zeigt, durchwegs die größten Schäden. In beiden Fällen, also bei feuchter überschüssiger Luft treten größere Festigkeitseinbußen ein, weil das abdissoziierte Ammoniak der Flammenschutzsalze rasch fortgeführt und die zurückbleibende freie Mineralsäure bzw. das saure Salz die Baumwolle stark angreift. Die freie zurückgebliebene Mineralsäure muß eine relativ hohe Konzentration erreichen, mindestens einen  $pH$  Wert von 2, denn erst bei diesem Säuregrad treten gemäß Tabelle 1 Schäden von der hier festgestellten Größenordnung ein. Werden die Strähnchen mit nur geringen Mengen an Luft oder anderen hier untersuchten Gasen in Berührung gebracht, dann sind die Schäden wesentlich geringer. Bei Verwendung von Stickstoff und von Vakuum sind die Schäden etwas geringer als bei Luft, was auf einen gewissen Einfluß des Sauerstoffs hindeutet. Wird über die imprägnierten Strähnchen ein Ammoniakgasstrom oder Luft, die Ammoniakgas enthält, geleitet, so treten bei den hier untersuchten Flammenschutzsalzen die geringsten Festigkeitseinbußen ein. Werden die Strähnchen mit Ammoniakgas eingeschlossen, so ist der Effekt geringer, weil die in den Röhren vorhandene Ammoniakmenge relativ klein ist.

In weiteren Versuchsreihen wurden die Ammoniakmengen bestimmt, die beim Überleiten von Luft über Baumwolle, die mit Flammenschutzsalzen behandelt war, in Freiheit gesetzt werden. Es wurden jeweils über Baumwolle, die mit je 20g Flammenschutzsalz (gerechnet als 100%ig) imprägniert war, ein Luftstrom mit einer Stundengeschwindigkeit von 20 Litern geleitet. Das abgespaltene Ammoniak wurde bestimmt. Es wurden die in Tabelle 5 festgehaltenen Ammoniakverluste festgestellt.

Tabelle 5

Flammschutzsalz	Ammoniakverlust bei 100°C in %		
	nach 5 Std.	nach 12 Std.	nach 24 Std.
Diammoniumphosphat	16	22	40
Ammoniumsulfat	2,5	3	3,2
Ammoniumbromid	1	1,8	1,9

Ammoniakverlust bei 20°C in %  
nach 48 Stunden.

Ammoniumsulfat	0,31
Ammoniumbromid	0,26
Ammoniumchlorid	0,28
Monoammoniumphosphat	0,03

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die abgespaltenen Mengen an Ammoniak besonders bei 100°C schon erheblich sind, bei gewöhnlicher Temperatur sind noch merkliche Mengen feststellbar.

Diese Versuche lassen auch eine Differenzierung der Flammschutzsalze in ihren faserschädigenden Eigenschaften zu. Unter Berücksichtigung des pH Wertes des Flammschutzsalzes schädigt dasjenige Salz am meisten, das die größte Menge Ammoniak abspaltet. Besonders stark schädigen diejenigen Flammschutzsalze, die eine schwerflüchtige Mineralsäure bzw. ein schwer flüchtiges saures Salz zurücklassen, also z.B. Ammoniumphosphat und Ammoniumsulfat.

Bei der 1. Gruppe wird der Feuerschutz auf die Säuregruppe zurückgeführt. In der Hitze wird Ammoniakgas abgespalten, es hinterbleibt freie Mineralsäure, bzw. saures Salz, was den Feuerschutzeffekt gibt. Bei der 2. Gruppe zerfällt die maskierte Säuregruppe in der Hitze ebenfalls zu freier Mineralsäure. In der 3. Gruppe wird der Feuerschutzeffekt durch die Alkaligruppe bewirkt.

Faserschädigende Eigenschaften der Flammschutzsalze gegenüber Baumwolle, Zellwolle, Kunstseide, Azetatseide und Schafwolle.

In den nachfolgenden Tabellen sind die schädigenden Eigenschaften zahlreicher Flammschutzmittel festgehalten. Die Untersuchung erfolgte so, daß die betreffenden Strähnchen jeweils mit 20 g Flammschutzmittel je 100 g Spinnstoff imprägniert wurden und hierauf bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur gelagert wurden. Die Imprägnierung erfolgte normalerweise mit 20 gewichtsprozentigen Flammschutzsalzlösungen. Als Maß für die eingetretenen Schäden diente die Festigkeitsabnahme, die an den einzelnen Fäden der Strähnchen mittels eines Garn-Schoppers festgestellt wurden. In diese Untersuchungen wurden auch Flammschutzsalze mit aufgenommen die zwar nur von theoretischen Interesse sind, aber Rückschlüsse allgemeiner Art auf die hier untersuchten Faserschädigungen zu lassen.

Mithin kamen folgende Flammschutzsalze zur Untersuchung:

1. Gruppe, Flammschutzsalze mit Säuregruppen

Ammoniumchlorid  
Ammoniumbromid  
Ammoniumsulfat  
Ammoniumbisulfat  
Ammoniumsulfamat  
Sulfaminsaures Natrium  
Sulfaminsaures Kalzium  
Triammoniumphosphat  
Diammoniumphosphat  
Monoammoniumphosphat  
Ammoniummetaphosphat  
Hydrazinsalze  
Äthylaminsalze  
Polyaminsalze  
Äthanolaminsalze

2. Gruppe, Flammschutzsalze mit maskierten Säuregruppen

Sulfamid  
Phosphorsäureamid

3. Gruppe, alkalihaltige bzw. alkalische Flammschutzsalze

Kaliumazetat  
Kaliumbikarbonat  
Kaliumformiat

e). Faserschädigung von Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur.Tabelle 6

20 g Flammschutzmittel je 100 g Baumwolle	Festigkeit nach Jahren	
	1 1/2 Jahre	4 Jahre
unbehandelt .....	411	403
Ammoniumchlorid .....	354	330
Ammoniumsulfat .....	347	330
Monophos .....	337	325
Diphos .....	380	350
Locron TS (Friedensware).....	374	355

Tabelle 7

20 g Flammschutzmittel je 100 g Baumwolle	Festigkeit nach Jahren			
	1/2 Jhr.	1 Jhr.	2 1/2 Jhr.	4 Jhr.
unbehandelt .....	426	395	385	397
Ammoniumbromid .....	430	402	367	358
Ammoniumsulfat .....	429	400	365	352
Monophos .....	389	340	350	330
Ammoniumbromid + 10% Hexa .....	440	395	370	382
Ammoniumbromid + 10% Harnstoff.....	420	395	370	362
Ammoniumsulfat + 10% Hexa .....	430	412	376	380
Ammoniumsulfat + 10% Dicyandiamid.....	432	415	380	369
Ammoniumsulfat + 10% Harnstoff .....	422	403	370	350
Monophos + 10% Hexa .....	380	360	355	361
" + 5% Dicyandiamid .....	390	365	351	349
" + 10% Harnstoff .....	376	345	344	338
Locron TS (Friedensware) .....	420	385	376	382

Eine gleiche Versuchsreihe, bei der die Strähnchen im Fenster aufbewahrt wurden, zeigte sehr deutlich schlechtere Festigkeitswerte. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Strähnchen zeitweise der Sonnenbestrahlung und somit höheren Temperaturen ausgesetzt waren.

Imprägnierte Baumwolle, gelagert bei Zimmertemperatur  
a im Zimmer, b im Fenster

Tabelle 8

Flammschutzmittel	Festigkeit nach Jahren							
	1/2 Jahr		1 Jahr		1 1/2 Jahren		2 Jahren	
	a	b	a	b	a	b	a	b
unbehandelt .....	455	395	-	364	-	360	370	302
Diphosphat .....	435	314	-	322	-	274	350	254
90 Diphosphat + 10 Hexamethylentetramin .....	445	364	-	322	-	306	350	258
"    + 10 Harnstoff .....	443	384	-	327	-	353	320	340
"    + 10 Dizyandiamid .....	402	352	-	344	-	326	319	273
"    + 10 Dinatriumphosphat .....	398	347	-	285	-	271	281	204

Imprägnierte Baumwolle, gelagert bei Zimmertemperatur

Tabelle 9

Flammschutzmittel	Festigkeit nach Lagerzeiten bis zu 2 1/2 Jahre				
	nach 3 Tagen	3 Monaten	1/2 Jahr	1 Jahr	2 1/2 Jahre
unbehandelt .....	389		467	378	376
Diphosphat .....	439		499	389	394
Monophosphat .....	398		464	357	378
Ammonsulfat .....	390		475	374	350
Ammonsulfamat .....	377		447	318	369
Ammonsulfat + 10% Harnstoff .....	462		497	394	400
"    + 10% Hexamethylentetramin .....	423		500	377	364
Diphosphat + 10% Harnstoff .....	413		409	419	344
"    + 10% Hexamethylentetramin .....	411		440	404	403
Sulfamid .....	401		391	390	395
"    + 10% Harnstoff .....	439		452	432	409
Kaliumbikarbonat .....	395		452	389	459
Kaliumazetat .....	458		472	416	429
Locron TS/C .....	431		403	388	383
Locron TS neu H8 .....	405		377	355	385
Locron TS Friedensware .....	407		446	408	451

f). Faserschädigung von Baumwolle bei 40°C.

Imprägnierte Baumwolle, gelagert bei 40°C  
 a im Tropenraum bei 90% rel.F., b im Heißraum

Tabelle 10

Flammschutzmittel	Festigkeit nach Lagerzeiten bis zu 15 Mon.											
	1 Woche		5 Wochen		3 Monate		5 Monate		7 Monate		15 Mon	
	a	b	a	b	a	b	b	b	b	b		
unbehandelt .....	398	425	371	436	-	453	454		400	360		
Diphos .....	412	425	322	404	-	346	318		284	227		
Monophos .....	374	431	361	381	-	352	340		284	202		
Ammonsulfat .....	450	394	390	351	214	333	270		264	155		
Ammonsulfamat .....	445	405	353	416	230	331	342		280	177		
Ammonsulfat + 10 % Harnstoff	498	438	394	422	-	345	337		300	189		
" " + 10 % Hexa .....	474	423	397	400	-	367	329		299	204		
Diphos + 10% Harnstoff .....	414	426	407	389	-	397	369		317	236		
" + 10% Hexa .....	433	436	423	407	-	371	345		299	241		
Sulfamid .....	482	436	487	457	386	468	477		423	405		
" + 10% Harnstoff .....	478	461	467	499	448	489	473		452	455		
Kaliumbikarbonat .....	411	433	374	471	-	464	424		413	406		
Kaliumazetat .....	527	519	490	461	-	453	473		427	399		
Looron TS/C .....	464	436	448	396	-	363	330		299	205		
Looron TS neu H6 .....	396	445	394	374	-	342	314		272	164		
Looron TS .....	441	467	409	426	-	393	384		326	274		

Diese Tabelle zeigt, daß erhöhte Luftfeuchtigkeit von ungünstigem Einfluß ist, was besonders nach einer Lagerzeit von 3 Monaten deutlich zum Vorschein kommt.

g). Faserschädigung von Baumwolle bei 100° C.

Imprägnierte Baumwolle gelagert bei 100° C.

Hier liegen schon zahlreiche Untersuchungen vor, vgl. die Berichte der Stickstoffabteilung vom 5.2.1940 und vom 22.4.1942. In der folgenden Tabelle werden deshalb nur die in den angeführten Berichten noch nicht untersuchten Flammenschutzmittel aufgenommen.

Tabelle 11

Flammenschutzmittel	Festigkeit in Gramm nach Stunden		
	8 Std.	24 Std.	32 Std.
Triammoniumphosphat .....	270	185	150
Ammoniummetaphosphat .....	355	271	277
Ammoniumsulfamat .....	218	192	133
Sulfaminsaures Kalium .....	370	333	305
Hydroxylaminchlorhydrat .....	67	0	0
Hydroxylaminsulfat .....	-	200	113
Hydrazinsulfat .....	250	-	127
Hydrazinphosphat .....	250	-	95
Monoäthanolaminchlorhydrat .....	446	-	-
Monoäthanolaminsulfat x) .....	432	-	-
Monoäthanolaminphosphat x) .....	373	-	-
Polyaminsulfat x) .....	464	-	457
Polyaminchlorhydrat x) .....	529	-	453
Polyaminphosphat x) .....	432	-	387
Phosphamid(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + NH <sub>3</sub> ) .....	318	291	208
Kaliumacetat x) .....	514	-	495
Kaliumformiat x) .....	455	467	485
Zinkchlorid x) .....	52	33	19
Magnesiumchlorid .....	354	311	316
Kalziumchlorid .....	378	398	412
Methylaminphosphat x) .....	310	207	190
Methylaminsulfat x) .....	320	175	160
Athylaminphosphat x) .....	328	228	213
Athylaminsulfat x) .....	309	138	128
unbehandelt .....	380	387	390
Eisenchlorid x) .....	∅	∅	∅
Lithiumchlorid .....	397	355	315
Ku-Acetat .....	-	-	508
K-Acetat .....	-	-	458
K' bikarbonat .....	-	-	451
Na Cl .....	-	435	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	-	449	443
K Cl .....	-	437	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	-	410	424
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	-	451	439
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	-	444	456
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	-	436	-
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	-	475	458

x) = ungenügender Feuerschutz

Flammschutzmittel	8 Stunden	24 Stunden	32 Stunden
unbehandelt .....	349	360	350
Sulfamid .....	400	372	352
Kammerprodukt .....	317	242	209
Ammoniumsulfamat .....	218	135	130
Ammoniumsulfat .....	237	120	82
"Weißsalz" x .....	342	313	305
Imidodisulfonsäure .....	292	239	185

Tabelle 12

Nr.	Impr. mit 20%igen Lösungen	Festigkeit nach Stunden bei 100° C					
		0	1	2	3	5	8
1	Ammonsulfat	465g	457g	442g	344g	303g	269g
2	Diphos elektr.	500	467	418	386	328	301
3	Ammonsulfat + 10 Harnstoff	438	465	400	338	323	300
4	Diphos + 10 Harnstoff	495	480	385	391	367	314
5	Locron TS alt (Borsäure)	376	357	370	375	377	372
6	Locron TS neu Hö.	421	398	306	341	271	238
7	Locron TS/C	402	387	363	366	326	312
8	Sulfamid	460	469	458	445	436	433
9	Sulfamid + 10 Harnstoff	480	435	482	469	454	438
	unbehandelt	-	401	383 <sub>m</sub>	451	-	-

h). Faserschädigung von Baumwolle bei 150° und 200° C.

Lagerversuche von imprägnierten Baumwollsträhnchen bei 150° und bei 200° C.

Tabelle 13

Flammschutzmittel	45 Min. bei 150°	4 Min. bei 200° C
Locron TS alt 20% .....	211	165
" TS/C " .....	280	170
Diammoniumphosphat 20% .....	151	133
Ammoniumsulfat " .....	204	115
Sulfamid " .....	273	155
Diammoniumphosphat 5% .....	187	-
Ammoniumsulfat " .....	140	-
Natronlauge " .....	373	-
Kalilauge " .....	346	-
unbehandelt .....	350	-
NH <sub>4</sub> Cl (85) + Borax (8) + Borsäure (7)	267	-
NH <sub>4</sub> Br. " + " " "	338	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (85) + Borax (8) + Borsäure (7)	249	-

Flammschutzmittel	45 Min. bei 150°C	4 Min. bei 200°C
NH <sub>4</sub> Cl (85) + Harnstoff (15) .....	165	-
NH <sub>4</sub> Br " + "-" .....	172	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (85) + "-" .....	254	-
NH <sub>4</sub> Cl " + Hexa (15) .....	156	-
NH <sub>4</sub> Br " + " .....	204	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> " + " .....	245	-

#### 1). Lagerversuche bei strahlender Hitze.

Besonderen Beanspruchungen sind imprägnierte Arbeitskleider in metallverarbeitenden Industrien ausgesetzt, weil durch die strahlende Hitze vorübergehend Temperaturen erreicht werden können, die bedeutend über 100°C liegen. Bei praktischen Versuchen schien es zunächst, als ob die Faserschäden, die durch strahlende Hitze eines elektr. Ofens von 100°C, gemessen mit einem Quecksilberthermometer, wesentlich größer wären als die Schäden, die in einem Trockenschrank bei 100°C hervorgerufen werden. Eine genaue Untersuchung ergab jedoch, daß die Temperatur der strahlenden Hitze mittels eines Thermometers nicht richtig gemessen werden kann. Das Thermometer zeigt viel zu wenig an.

Eine einigermaßen richtige Temperaturmessung kann hingegen mittels Thermocolorfarben vorgenommen werden. Man geht dabei so vor, daß man die zu untersuchenden imprägnierten Gewebe mit einer alkoholischen Aufschlämmung der Thermocolorfarbe leicht besprüht. Bei einer bestimmten Temperatur tritt dann der kennzeichnende Farbumschlag ein. Vgl. hierzu die Gebrauchsanweisung der I.G. Druckschrift "Thermocolor und Thermochrom, die Farbthermometer für Forschung und Betrieb." Durch entsprechende Vorversuche kann man mithin ermitteln, in welchem Abstand vom elektr. Ofen beispielsweise eine Temperatur von 110°, 140° oder 165°C herrscht. Mit der Thermocolorfarbe Nr. 3 wird z.B. in einem bestimmten Abstand eine Temperatur von 110° gemessen, während ein Quecksilberthermometer nur 61°C anzeigt, also 49° C zu wenig. Außerdem zeigen verschieden gebaute Thermometer noch verschiedene Temperaturen an, so zeigt ein normales Laborthermometer 61°C an, während eines mit außergewöhnlich großer Quecksilberkugel 70°C anzeigte. Elektrische Thermolemente zeigten noch viel niedrigere Temperaturen an.

Durch die Temperaturmessung mit Thermocolorfarben wurden in der strahlenden Hitze Faserschäden erhalten, die ~~noch~~ mit den Schäden, die nach der üblichen Methode im Trockenschrank erhalten wurden, weitgehend übereinstimmten.

#### j). Faserschädigung von tierischer Wolle durch Flammschutzmittel bei 100° C.

Tabelle 14

Flammschutzmittel	Festigkeit in Grammen nach Stunden bei 100°C	
	8 Stunden	32 Stunden
unbehandelt .....	285	258
Diammoniumphosphat .....	329	311
Monoammoniumphosphat .....	296	292
Ammoniumsulfat .....	327	294
Ammoniumbromid .....	311	309
Kaliumacetat .....	278	315
Locron TS .....	334	336

Für die Flammenschutzbehandlung von tierischer Wolle ist Ammoniumbromid am besten geeignet, Diammoniumphosphat und Ammoniumsulfat haben eine ungenügende Wirkung.

k). Faserschädigung von Zellwolle durch Flammenschutzmittel bei gewöhnlicher Temperatur.

Tabelle 15

Flammenschutzmittel	Festigkeit in Gramm nach Jahren			
	1/2Jhr.	1 Jhr.	2 Jhr.	3 1/2Jhr.
unbehandelt .....	170	177	187	180
Locron TS (alt) .....	215	194	162	160
" Ts neu .....	191	191	131	141
Diammoniumphosphat .....	230	209	190	182
Monoammoniumphosphat .....	218	202	195	179
Ammoniumsulfat .....	230	209	182	158
Ammoniumbromid .....	196	127	174	168
Ammoniumsulfamat .....	187	133	155	140
Sulfamid .....	204	189	191	205

Die Faserschädigungen von Zellwolle durch Flammenschutzmittel bei 100°C sind schon in dem Bericht vom 22. 4. 1942 der Stickstoffabteilung beschrieben, so das sich eine weitere Behandlung erübrigt.

l). Faserschädigung von Acetatseide durch Flammenschutzmittel bei 100°C

Zum Flammssichermachen von Acetatseide ist nur Ammoniumbromid und bis zu einem gewissen Grade Diammoniumphosphat geeignet. Die Untersuchung erstreckt sich deshalb nur auf diese beiden Salze.

Tabelle 16

Flammenschutzmittel	Festigkeit nach Stunden bei 100° C	
	8 Stunden	32 Stunden
unbehandelt .....	310	333
Ammoniumbromid .....	326	298
Diammoniumphosphat .....	330	335

Eine andere Möglichkeit Acetatseide flammssicher zu machen besteht darin, das man die Acetatseide mit 15 %igem wässrigen Formaldehyd, der 0,1 % Schwefelsäure enthält, behandelt. Nach dem Trocknen ist die Acetatseide weitgehend flammssicher.

m). Viskoseseide

Für das Flammssichermachen von Viskoseseide sind prinzipiell die gleichen Flammschutzmittel wie für Baumwolle oder Zellwolle geeignet. Manche Flammschutzmittel, besonders die, die schwach sauer reagieren, wie beispielsweise Monophos, Ammoniumsulfat und Ammoniumbromid beeinflussen den Glanz der Viskose ungünstig. Am besten ist wieder Sulfamid geeignet.

### Besprechung der Versuchsergebnisse.

Baumwolle: Der Faserangriff, der durch Flammenschutzsalze der 1. u. 2. Gruppe bei gewöhnlicher Temperatur hervorgerufen wird, ist relativ gering. Nach Lagerzeiten bis zu 4 Jahren sind nur relativ geringe Schäden festzustellen. Wesentlich größere Schäden treten ein, wenn die Lagerung im Fenster vorgenommen wird, weil durch die Sonnenbestrahlung zeitweise höhere Temperaturen erreicht werden.

Bei Temperaturen von 40°C treten nach 1/2 Jahre schon beträchtliche Schäden ein, besonders bei den sauer reagierenden Flammenschutzmitteln.

Bei 100°C treten schon nach wenigen Stunden starke Schäden ein, die wieder bei den sauer reagierenden oder sauer werdenden Flammenschutzmitteln am größten sind.

Bei Temperaturen über 100°C, z.B. bei 150°C oder 200°C entstehen sehr starke Schäden, schon nach wenigen Minuten tritt vollkommene Zerstörung des Fasermaterials ein.

Die Baumwolle färbt sich bei der Lagerung bei erhöhter Temperatur allmählich, bei 200°C sehr rasch bräunlich und verliert dabei ihre Festigkeit.

Die Flammenschutzsalze der III. Gruppe also die alkalisch wirkenden, greifen die Baumwolle selbst bei 100°C nur sehr wenig an, allerdings ist auch die Feuerschutzwirkung ungenügend. Diese Salze begünstigen außerdem das Nachglimmen der Baumwolle.

Neutrale Salze, wie z.B. Natriumchlorid, Natriumsulfat und auch alkalische Phosphate greifen die Baumwolle selbst bei 100°C nicht an, allerdings ergeben diese auch keinen Flammenschutz.

Zellwolle und andere regenerierten Zellulosen zeigen ähnliche Ergebnisse, nur sind die Festigkeitsschäden bei diesen Zellulosen etwas größer, da es sich hier gleich von vornherein um schwach geschädigte Fasern handelt.

Tierische Wolle und Azetatseide werden selbst bei 100°C von den hier untersuchten Flammenschutzmitteln kaum angegriffen.

### II. Herabsetzung der durch Flammenschutzsalze hervorgerufene Faserschädigung.

Die Faserschäden können durch Zusätze wie Borverbindungen (Loeronts) Hexamethylentetramin, Dizyandiamid und Harnstoff bis zu einem gewissen Grad herabgesetzt werden. Vgl. hierzu auch den Bericht der Stickstoffabteilung von 22.4.1942. Das Dicyandiamid hat bei Ammoniumsulfat etwa die Wirkung wie Hexamethylentetramin. Bei Diammonphosphat ist die Wirkung des Dicyandiamids etwas besser als Hexamethylentetramin.

Durch puffernde Zusätze z.B. Natriumazetat oder durch alkalischwirkende Stoffe kann die Schädigung nicht herabgesetzt werden, weil die Pufferung bzw. das Alkali sehr bald verbraucht ist. Auch wird hierdurch Flammenschutz beeinträchtigt.

### III. Das Nachglimmen der Spinnstoffe.

Unter Nachglimmen von Spinnstoffen ist die flammlose Verbrennung derselben zu verstehen. Das Nachglimmen tritt hauptsächlich bei den zellulosehaltigen Spinnstoffen auf. Tierische Wolle und Azetatseide zeigen diese Erscheinung nicht. Zahlreiche Flammschutzsalze verleihen den zellulosehaltigen Spinnstoffen einen sehr guten Flammschutz, aber nur ganz wenige von ihnen machen die Zellulose gleichzeitig auch absolut glimmfest. Das Nachglimmen eines flammsicher gemachten Spinnstoffes soll an Hand eines praktischen Beispiels näher beschrieben werden. Hält man einen Streifen Blauleinen, der mit Ammoniumsulfat flammsicher gemacht wurde, senkrecht in die volle Flamme eines Bunsenbrenners, dann verkohlt zunächst das untere Ende des Streifens und zwar ohne Flammenbildung; nimmt man nun den Streifen aus der Flamme heraus, so kommt der Verkohlungsprozeß sofort zum Stillstand. Einzelne Stellen des verkohlten Gewebes glimmen jetzt aber nach, d.h. sie verbrennen ohne Flammerscheinung. Das Nachglimmen kann bei verschiedenen Ammoniumsulfatpräparaten Bruchteile einer Sekunde, aber auch mehrere Sekunden lang andauern. Auf alle Fälle kommt das Glimmen zum Erlöschen, wenn die Glimmstellen an das noch nicht verkohlte Gewebe heran kommen. Wenn auch ein erneutes Aufflammen oder besser gesagt eine weitere Zerstörung des flammsicher gemachten Gewebes ausgeschlossen ist, so sind doch die Erscheinungen des Nachglimmens unerwünscht. Wie schon angedeutet, <sup>hängt</sup> die Intensität und Zeitdauer des Glimmens von den im Ammoniumsulfat enthaltenen Verunreinigungen ab. Reine Baumwolle, die frei von allen Verunreinigungen insbesondere frei von Salzen ist, neigt nicht zum Nachglimmen. Wird Baumwolle mit stark verdünnter Säure gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgespült und hierauf mit reinem Ammoniumsulfat flammsicher gemacht, so erhält man eine glimmfeste Imprägnierung. Mithin wird das Nachglimmen sowohl durch Verunreinigungen, die sich am Spinnstoff, als auch durch Verunreinigungen, die sich in den Flammschutzsalzen befinden, hervorgerufen. Aus der Literatur sind verschiedene Salze bekannt, die das Glimmen von Zellulose fördern, so z.B. Natrium- und Kaliumchlorid. Vgl. Euler und Josephson, Brennstoffchemie 1920, S 63. Ferner liegen Untersuchungen über die katalytische Beeinflussung der Zuckerverbrennung vor, bei welcher auch gewisse Salze eine außerordentliche Rolle spielen. Vgl. hierzu Riesenfeld, Salz als Katalysator und Antikatalysator, Ztschr. Naturwissenschaften 1935, S 311, sowie die Münchner mediz. Wochenschrift 1905, S 1088. Nach diesen Untersuchungen wird die Verbrennung von Zucker durch Salze, die zu intermediärer Superoxydbildung befähigt sind, katalysiert. Solche Salze sind beispielsweise Kupfersalze, Uransalze, Zink-, Eisen- und Aluminiumsalze. Weiters wirken auch alkalisch reagierende Salze, wie Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat und Seife. Für die katalytische Beeinflussung von Verbrennungsvorgängen kann Zucker als Schulbeispiel dienen. Es sei daher auf die Vorgänge der Zuckerverbrennung etwas näher eingegangen, da dies im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen liegt. Versucht man ein Stück Würfelzucker mit einem Streichholz oder mittels eines Bunsenbrenners zur Entzündung zu bringen, so mißlingt dies. Der Zucker schmilzt, tropft ab und bleibt im Übrigen unverändert. Bestreut man hingegen den Zucker mit einer Spur Zigarettenasche (oder Kaliumkarbonat), so kommt er schon durch Berühren mit einer Streichholzflamme sofort in Brand.

Die Glimmerscheinungen von zellulosehaltigen Stoffen wurden näher untersucht und zu diesem Zwecke die nachfolgenden Versuche angestellt.

Als zellulosehaltiges Material wurde Filtrierpapier gewählt, das in absolut gleicher Beschaffenheit zur Verfügung stand. Das Filtrierpapier wurde mit verschiedenen Salzlösungen (Flammschutzsalze und andere Salze; oxydierendwirkende Salze wie z.B. Kaliumnitrat wurden nicht untersucht) imprägniert. Nach dem Trocknen wurde das Papier 10 cm lange und 4 m/m breite Streifen geschnitten. Diese Streifen wurden dann an einem Ende horizontal eingespannt und zwar so, daß die Streifen in einer horizontalen Ebene zu liegen kamen. Um das Durchbiegen der Streifen zu verhindern wurden sie 2 cm vom Versuchsende entfernt mittels eines beweglichen Schlittens unterstützt. Der Glimmversuch selbst wurde so ausgeführt, daß das freie Ende des Streifens zunächst entzündet und dann nach 2 Sekunden wieder ausgeblasen wurde. Das jetzt eintretende Glimmen, bei einigen Versuchen auch die Glimmgeschwindigkeit, wurde bestimmt. Die nachfolgende Tabelle Nr. 17 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 17

Filtrierpapier imprägniert mit	Glimmdauer in Sek.	Anmerkung
Unbehandelt	0,1-0,2	
Ammoniumchlorid	0,15 %	3 brennbar
" "	0,8	2,5 "
" "	1,6	2 "
" "	8,5	2 "
" "	19	2,5 nicht mehr brennbar
" "	31	5 " "
" "	39	6 " "
Ammoniumbromid	0,18 %	4,5 brennbar
" "	0,9	2,5 "
" "	1,9	3 "
" "	9,3	2 "
" "	17,5	1,5 nicht mehr brennbar
" "	30	0 " " "
" "	40	0 " " "
Ammoniumsulfat	0,19 %	3 brennbar
" "	0,8	4 "
" "	1,7	2 "
" "	10	0,2 nicht brennbar
" "	23	0 " "
" "	35	0 " "
Monoammoniumphosphat	0,15	0 brennbar
" " "	0,8	0 "
" " "	1,6	0 "
" " "	8	0 nicht brennbar
" " "	18	0 " "
" " "	30	0 " "
Diammoniumphosphat	0,16 %	0 brennbar
" " "	0,7	0 "
" " "	1,5	0 "
" " "	9	0 nicht brennbar
" " "	20	0 " "
" " "	33	0 " "
Kaliumkarbonat	0,1 %	0 brennbar
" "	0,2	12 "
" "	0,3	133 " /.

Fortsetzung von Tabelle 17

Kaliumkarbonat	0,4 %	165	brennbar
" "	0,8	170	"
" "	2	168	"
" "	9	153	nicht mehr brennbar
" "	13	1	" " "
" "	20	0	" " "
Natriumkarbonat	0,1 %	0"	brennbar
" "	0,2	13	"
" "	0,3	120	"
" "	0,4	150	"
" "	0,7	195	"
" "	1,4	151	"
" "	7,3	136	"
" "	17	2	nicht mehr brennbar
" "	36	0	" "
Kaliumchlorid	0,	5	brennbar
" "	1	197	"
" "	1,1	197	"
" "	8	12	"
" "	15	11	"
" "	21	8	"
" "	30	7	"
Natriumchlorid	0,16	5	brennbar
" "	0,8	120	"
" "	2	51	"
" "	7	3	"
" "	25	3	"
Kaliumsulfat	0,15	4	brennbar
" "	0,6	5	"
" "	1,8	6	"
" "	9	20	"
Natriumsulfat	0,18	3	brennbar
" "	15	5	"
" "	25	2	"
Dinatriumphosphat	0,15	4	brennbar
" " "	0,8	3	"
" " "	1,8	2	"
" " "	9	2	"
" " "	25	2	"
" " "	36	3	"
Mononatriumphosphat	0,18	2	brennbar
" " "	0,9	1	"
" " "	1,8	0	"
" " "	9	0	"
" " "	36	0	"

Fortsetzung zu Tabelle Nr. 17

Nekal A	0,2	0,2	brennbar
"	6	0,2	"
"	15	34	"
"	30	16	"
Nekal BX	0,15	0,2	brennbar
"	6	0,2	"
"	16	10	"
Sarkosid PK	0,2	,2	brennbar
"	1	3	"
"	10	25,	"
"	20	120	"
Kalziumchlorid	0,2	0,2	brennbar
"	"	0,8	"
"	"	0,9	"
"	"	1,9	"
Magnesiumchlorid	0,2	0,3	brennbar
"	"	0,6	"
"	"	0,8	"
"	"	0,9	"
"	"	1,2	nicht brennbar
Zinkchlorid	0,15	0,1	brennbar
"	"	0,2	"
"	"	0,4	"
"	"	0,9	"
"	"	0,2	nicht brennbar
1 Kaliumkarbonat + 1 Ammoniumsulfat	2%		noch brennbar
1 " " + 2,5 " "	3,5%		" "
1 " " + 5 " "	6%		" "
1 " " + 7,5 " "	8,5		" "
1 " " + 1 g Diphos	2		" "
1 " " + 2,5 g "	3,5		" "
1 g Natriumkarbonat + 1 g Ammoniumsulfat	2 %		noch brennbar
1 " " + 2,5 " "	3,5		" "
1 " " + 5 " "	6		" "
1 " " + 7,5 " "	8,5		" "
1 " " + 1 g Diphos	2		" "
1 " " + 2,5 " "	3,5		" "

### Besprechung der Versuchsergebnisse.

Das Nachglimmen von zellulosehaltigen Stoffen wird, wie diese Versuche zeigen, besonders durch alkalischwirkende Stoffe wie Kalium- und Natriumkarbonat und durch Alkalisalze leicht flüchtiger Säuren, wie Natrium- und Kaliumchlorid hervorgerufen. Kalium- und Natriumsulfat, sowie Alkaliphosphate haben eine weit schwächere Wirkung. Eine noch schwächere Wirkung zeigen Kalzium, Magnesium- und Zinkchlorid. Eine gewisse mittlere Wirkung besitzen die Netzmittel als Alkalisalze von organischen Sulfonsäuren, sie wirken erst bei relativ höherer Konzentration, weil in diesen Salzen der Alkaligehalt relativ niedrig ist. Interessant ist das Verhalten von Alkalikarbonaten, die das Nachglimmen sehr stark fördern. Von einer gewissen höheren Konzentration von etwa 10 - 15 % an, wirken sie wieder dem Nachglimmen entgegen. Das hängt damit zusammen, daß von dieser Grenze ab. die imprägnierten Stoffe flämmsicher werden. Beim Erhitzen bilden sich kohlige Schaumkrusten, die das Nachglimmen weitgehend verhindern. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Alkalichloride, die auch ein Maximum der Glimmfähigkeit durchschreiten, ohne daß bei diesen Salzen Flämmsicherheit eintritt.

Die Flämmschutzsalze Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid und Ammoniumsulfat sowie Ammoniumsulfamat, Kammerprodukt und Sulfamid beeinflussen das Nachglimmen nur wenig, im allgemeinen werden die zellulosehaltigen Stoffe bei Anwendung von höherer Konzentration dieser Salze glimmfester. Das Nachglimmen bei diesen Salzen ist nur auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Die Ammoniumphosphate machen die zellulosehaltigen Stoffe absolut glimmfest, sie sind auch befähigt, die Glimmfähigkeit, die beispielsweise durch Kaliumkarbonat hervorgerufen wird, vollständig zu beseitigen.

Magnesiumchlorid und Zinkchlorid neigen wenig, Kalziumchlorid sehr wenig zum Nachglimmen.

Ziemlich gute Glimmfestigkeit von zellulosehaltigen Stoffen kann durch Zusätze von Borsäure oder Kalziumchlorid zu Flämmschutzsalzen, insbesondere zu Ammoniumchlorid und zu Ammoniumbromid erzielt werden. So ist z.B. eine Mischung von 80% Ammoniumbromid und 20% Borsäure weitgehend glimmfest. Ebenso eine Mischung von 70% Ammoniumchlorid und 30% Kalziumchlorid.

#### IV. Die Vorgänge bei der Imprägnierung von Faserstoffen mit Flämmschutzsalzlösungen.

##### a). Benetzungsvorgänge.

Die Tauchbenetzung von reinen Faserstoffen durch Wasser erfolgt bekanntlich freiwillig. Das gleiche ist bei der Verwendung von Flämmschutzsalzlösungen, die in der Regel eine Konzentration von 10-20% haben, der Fall. Da man es in der Praxis nie mit ganz reinen Faserstoffen zu tun hat, treten in vielen Fällen Benetzungsschwierigkeiten ein. Die technischen Fasern sind immer mit fettartigen hydrophoben Substanzen verunreinigt, die die Ursache für die schwere Benetzbar-

keit bilden. Besonders ausgeprägt treten diese Schwierigkeiten bei der tierischen Wolle auf, da durch deren rauhe Oberfläche, die durch die Schuppenstruktur der Wolle bedingt ist, die wasserabstoßende Wirkung noch verstärkt wird. Wie allgemein bekannt ist, kann man die Benetzungsschwierigkeiten durch Zusatz von geringen Mengen an kapillaraktiven Stoffen beseitigen. Für die Zwecke der Flammschutzbehandlung sind aber nicht alle Netzmittel verwendbar. Die Anforderungen, die man an ein solches Netzmittel stellen muß, sind folgende. Es soll möglichst unbrennbar sein, und darf durch das Flammschutzsalz in der wässrigen Lösung nicht ausgesalzen werden. Weiters ist es, wie gefunden wurde, notwendig, daß das Netzmittel bei Verwendung von nicht glimmfesten Flammschutzsalzen kein Alkali oder andere Kationen, die das Nachglimmen begünstigen, enthält<sup>x)</sup> Für die eben erwähnten Flammschutzsalze, die zum Nachglimmen neigen, eignen sich die Ammoniumsalze der bekannten Netzmittel, ferner einige ätherartige aufgebaute Netzmittel, letztere haben aber den Nachteil, daß sie meist flüssig sind und relativ leicht brennbar sind.

b). Der Einfluß der Porengröße der Faserstoffe und der Aktivität der Flammschutzsalze zu den Faserstoffen auf die Imprägnierung.

Die Aufnahmefähigkeit der Faserstoffe an Flammschutzsalzen hängt, im großen Maße von der Porengröße der Faserstoffe ab. Bei regenerierter Zellulose beträgt der Porendurchmesser im trockenem Zustand etwa 26 Å im gequollenem Zustand etwa 60 Å. Bei Wolle hingegen ist der Porendurchmesser im trockenem Zustand nur 6 Å und im gequollenem Zustand etwa 40 Å. Ähnlich wie bei der tierischen Wolle liegen die Verhältnisse bei Azetylzellulose. Bei der Imprägnierung von Faserstoffen mit engen Poren, also bei Wolle und Azetatseide treten Schwierigkeiten auf. Diese äußern sich darin, daß größere Mengen an Flammschutzsalzen nur schwer aufgenommen werden und zum größten Teil nur an der Oberfläche der Faserstoffe haften. Dadurch wird der Griff der Ware ungünstig beeinflusst, die Salze neigen sehr stark zum Abstauben. Diese Erscheinung des Abstaubens der Salze von den Faserstoffen hängt auch vom Gehalt der Faserstoffe an Quellwasser ab. Das Quellwasser besitzt gegenüber Salzen eine verringerte Löseaktivität. Im Gleichgewicht mit einer wässrigen Lösung enthält das Quellwasser je Mengeneinheit weniger von dem gelösten Körper als die Lösung. Das Ergebnis des Verteilungsgleichgewichts drückt man gewöhnlich so aus, daß man einer bestimmten Menge von Quellwasser keine Lösungseigenschaften zuschreibt und den anderen Teil des Quellwassers als genau so lösend betrachtet wie das freie Wasser. So ergab sich z.B. bei Lintersbaumwolle und Natriumhydrosulfit je 1 Mol Zellulose 0,45 - 0,55 Mole nichtlösendes Wasser. Natürliche Zellulose bindet etwa halb soviel nichtlösendes Wasser wie merzerisierte. Andererseits können manche Salze eine Aktivität zu den Faserstoffen aufweisen, in diesen Fällen wird dann mehr Salz aufgenommen.

Da bei der Imprägnierung von Faserstoffen mit Flammschutzsalzen ähnliche Effekte zu erwarten sind, wurde das Verhalten der wichtigsten Flammschutzsalzlösungen gegenüber Baumwolle, Zellwolle, Viskoseseide, Schafwolle und Azetatseide geprüft. An einem praktischen Beispiel sollen die Vorgänge zunächst näher beschrieben werden. Werden beispielsweise zur Erzielung eines guten Flammschutzes je 1 kg Faserstoff 150g Flammschutzsalze benötigt, dann geht man so vor, daß man das Gewebe

./.

<sup>x)</sup> Siehe auch unter Nachglimmen Seite 15 dieses Berichtes.

mit einer beispielsweise 15 %igen Flammenschutzsalzlösung imprägniert und das imprägnierte Gewebe anschließend so weit abpreßt, daß die Gewichtszunahme des nassen Gewebes 100 % beträgt. Da das Gewebe aber aus der 15 %igen Lösung mehr Wasser oder Salz aufnehmen kann, als der Gewichtszunahme an 15 %iger Lösung entspricht, kann die Imprägnierflotte bei oftmaliger Verwendung entweder immer konzentrierter oder dünner werden.

Dadurch kann Überimprägnierung oder ungenügende Imprägnierung erfolgen. Ganz besonders müßten sich diese Übelstände auf der Imprägniermaschine bemerkbar machen, da dort das Verhältnis von Imprägnierlösung zur Ware relativ klein ist.

Die Arbeitsweise war wie folgt: 10 g Fasermaterial in Strähnchenform wurden in 20 cm<sup>3</sup> Flammenschutzsalzlösung eingelegt. Hierauf wurde die überschüssige Lösung aus dem Strähnchen so weit ausgepreßt, daß die Gewichtszunahme des nassen Strähnchens 140 % von Trockengewicht betrug. Nunmehr wurde das Strähnchen weiter ausgepreßt bis die Gewichtszunahme des Strähnchens 100 % vom Trockengewicht betrug. Die hierbei anfallende Lösung wurde untersucht. In einigen Fällen wurde auch das Flammenschutzsalz vom Strähnchen durch Waschen mit Wasser abgelöst und untersucht.

Die nachfolgenden Tabellen 18 und 20 enthalten die Konzentrationsänderungen der untersuchten Salzlösungen.

Konzentrationsänderungen beim Imprägnieren 10 g Fasermaterial, lufttrocken, 20 cm Flammenschutzsalzlösung.

24 Stunden lang eingelegt.

Tabelle 18.

Flammenschutzsalzlösung Konzentration in %	Konzentration der Preblösung		
		Baumwolle	Kammgarn
Diamoniumphosphat	10,38%	10,45	12,55
" "	20,2 %	20,8	22,6
Monoammoniumphosphat	18,95	20,6	22,4
Ammoniumsulfat	9,92	10,5	11,95
Ammoniumsulfat	19,85	21,1	22,6
Ammoniumbromid	10,45	10,35	10,6
" "	20,2	20,1	20,4
Ammoniumchlorid	20,08	20,10	20,35

Fasermaterial bei 105° C getrocknet

Diamoniumphosphat	20,04%	21,1	23,7
Ammoniumsulfat	19,8	21,2	21,9
Ammoniumbromid	20,5	20,6	21,1

Die Feuchtigkeit betrug bei der Baumwolle 5,2%, beim Kammgarn 10,4%, was durch 2 Stündiges Trocknen bei 105° C ermittelt wurde.

Die tatsächlichen Mengen an Flammenschutzsalzen, die bei der Imprägnierung auf die Faserstoffe gehen, wurden in einer anderen Versuchsreihe bestimmt. Es wurden 3 g Fasermaterial in der 10 fachen Flottenmenge an Flammenschutzsalzlösung durch 24 Stunden imprägniert. Nach dem Her-

ausnehmen des imprägnierten Fasermaterials wurde dasselbe so weit ausgepresst, daß es nunmehr ungefähr 6 g wog. Nun wurde das Flamm-  
schutzsalz vom Fasermaterial mit Wasser abgelöst und analytisch be-  
stimmt.

In der folgenden Tabelle ist die Differenz der tatsächlichen Salz-  
menge im Vergleich zur theoretisch zu erwartenden Salzmenge in  
% angegeben.

Tabelle 19

Flammschutzsalzlösung	Differenz der tatsächlichen Salz- menge im Vergleich zur theoretisch zu erwartenden Menge in %			
		Baumwolle		Kammgarn
Diammoniumphosphat	20,25%	+ 2,5 %		- 9 %
Monoammoniumphosphat	20,2 %	- 2 %		- 5 %
Ammonsulfat	19,8 %	+ 1 %		- 5 %
Ammoniumbromid	20,4 %	+ 7,5 %		+ 9 %

Bei einer Imprägnierdauer von 5 Minuten wurden fast die genau gleichen  
Werte erhalten, wie bei der Imprägnierdauer von 24 Stunden.

Konzentrationsänderungen beim Imprägnieren von Zellwolle, Viskose  
und Azetatseide. 10 g Fasermaterial lufttrocken, 20 cm<sup>3</sup> Flammschutz-  
salzlösung 24 Stunden lang eingelegt.

Tabelle 20

Flammschutzsalzlösung Konzentration in %	Konzentration der Preßlösung			
		Zellwolle	Viskoseseide	Acetatseide
Diammoniumphosphat	22,6 %	21,8 %	22,4 %	23,4 %
Ammonsulfat	20 %	21,1 %	20,5 %	21,5 %
Ammoniumbromid	20 %	19,5 %	19,2 %	19,8 %

Die Differenz der tatsächlichen Mengen an Flammschutzsalze, die sich  
auf dem Fasermaterial befinden im Vergleich zu den Mengen an Salz, die  
sich aus der Gewichtszunahme beim Imprägnieren ergeben, sind aus der  
nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

Tabelle 21

Flammschutzsalzlösung, Konzentration	Differenz der tatsächlichen Salz- menge im Vergleich zu der Salzmenge, die sich aus der Gewichtszunahme des Fasermaterials beim Imprägnieren er- gibt.			
		Zellwolle	Viskoseseide	Acetatseide
Diammoniumphosphat	22,6 %	+ 14 %	+ 12 %	- 11 %
Ammonsulfat	20 %	+ 9 %	+ 3 %	- 5 %
Ammoniumbromid	20 %	+ 18 %	+ 10 %	+ 5 %

Besprechung der Versuchsergebnisse:

- 1). Als Netzmittel für nicht glimmfeste Flammschutzsalze eignen sich am besten alkalifreie Netzmittel, wie beispielsweise Ammoniumsalze von Naphtalinsulfonsäuren.
- 2). Die Aufnahme von Flammschutzsalzen bei der Imprägnierung mit wässrigen Flammschutzsalzlösungen, im Vergleich zu der Salzmenge, die sich aus der Gewichtszunahme an Salzlösung ergibt, ist bei den einzelnen Flammschutzsalzen wie folgt:
  - a). Baumwolle nimmt aus Diammonphosphatlösungen 2,5% mehr auf, aus Ammoniumbromidlösung etwa 7,5 % mehr auf.
  - b). Kammgarn nimmt aus Diammoniumphosphatlösung etwa 9 % weniger auf, aus Monoammonphosphatlösung etwa 2 % weniger, aus Ammoniumsulfat etwa 5 % weniger auf. Hingegen nimmt es aus Ammoniumbromid 9 % mehr auf.
  - c). Zellwolle nimmt aus Diammonphosphatlösung etwa 19 % mehr auf, aus Ammoniumbromid etwa 18 % mehr auf.
  - d). Viskoseseide verhält sich ähnlich wie Zellwolle.
  - e). Acetatseide nimmt aus Diammonphosphatlösung etwa 11 % weniger auf, aus Ammoniumbromidlösung hingegen etwa 5 % mehr auf.--

Die verringerte Aufnahme an Salz ist auf das nichtlösende Wasser, die vergrößerte Aufnahme an Salz auf die Aktivität des Salzes zur Faser zurückzuführen.

Zusammenfassung.

- 1). Die Faserschädigung von Baumwolle durch Flammschutzsalze bei gewöhnlicher Temperatur ist gering. Nach Lagerzeiten bis zu 4 Jahren sind relativ geringe Schäden feststellbar.
- 2). Die Faserschädigung von Baumwolle durch Flammschutzsalze der Gruppe Ammoniumsalze starker nicht oxydierend wirkender Mineralsäuren bei 400° C ist merklich; bei Lagerzeiten von einem halben Jahr treten deutliche Schäden ein.
- 3). Die Faserschädigung von Baumwolle durch Flammschutzsalze der Gruppe Ammoniumsalze starker nichtoxydierend wirkender Mineralsäuren bei 100° C ist sehr stark, bei 150° C und 200° C außerordentlich stark. Bei 100° C treten schon nach wenigen Stunden starke Schäden, bei 150° und 200° C schon nach wenigen Minuten Zerstörungen ein.
- 4). Sulfamid zeichnet sich durch wesentlich geringeren Faserangriff aus. Es ist bis zu Temperaturen von 90 - 100° C sehr gut brauchbar.
- 5). Der Faserangriff der hier untersuchten Flammschutzsalze wird durch feuchte Atmosphäre stark begünstigt.

- 6). Die alkalisch wirkenden Flammschutzsalze wie beispielsweise Kaliumkarbonate und Natriumacetat greifen die Baumwolle selbst bei 100°C kaum an, ergeben allerdings nur einen mäßigen Feuerschutz.
- 7). Zellwolle und andere regenerierten Zellulosen zeigen ähnliche Ergebnisse, nur sind die Festigkeitsschäden bei diesen Zellulosen etwas größer als bei Baumwolle. Die regenerierten Zellulosen sind empfindlicher.
- 8). Tierische Wolle und Acetatseide werden selbst bei 100°C von den hier untersuchten Flammschutzmitteln kaum angegriffen.
- 9). Die Herabsetzung der durch Flammschutzsalze bewirkten Faserschäden kann durch Zusätze an Borverbindungen, Hexamethylentetramin, Dicyandiamid und Harnstoff erfolgen.
- 10). Das Nachglimmen (Nachglühen) von zellulosehaltigen Stoffen wird besonders schon durch geringe Mengen alkalisch wirkender Stoffe wie Alkalikarbonat und durch Alkalisalze leichtflüchtiger Säuren wie z.B. durch Alkalichloride hervorgerufen. Schwächere Wirkungen zeigen Alkalisulfate und Alkaliphosphate. Die das Nachglimmen stark fördernden Salze wirken von einer gewissen hohen Konzentration an - etwa von 10 - 15% - wieder dem Nachglimmen entgegen, weil bei diesen Konzentrationen die Brennbarkeit der Zellulose zurückgedrängt wird.
- 11). Die Flammschutzsalze der Gruppe Ammoniumsalze starker nichtoxydierend wirkender Mineralsäuren (außer Phosphorsäure) und Sulfamid beeinflussen das Nachglimmen nicht; Glimmerscheinungen bei diesen Salzen sind auf Verunreinigungen zurückzuführen.
- 12). Ammoniumphosphate machen die zellulosehaltigen Stoffe absolut glimmfest.
- 13). Bis zu einem gewissen hohen Grade kann die Glimmfestigkeit durch Zusätze von Borsäure oder Kaliumchlorid zu nicht glimmfesten Flammschutzsalzen erzielt werden.
- 14). Als Netzmittel für nicht glimmfeste Flammschutzsalze eignen sich am besten alkalifreie Netzmittel, wie beispielsweise Ammoniumsalze von (substituierten) Naphtalinsulfosäuren.
- 15). Ammoniumbromid wird von Zellwolle, Viskoseseide, tierischer Wolle stärker aufgenommen, als der Gewichtszunahme der Spinnstoffe bei der Imprägnierung mit wässriger Ammoniumbromidlösung entspricht. Die Spinnstoffe sind nach abnehmender Aufnahme an Ammoniumbromid geordnet.
- 16). Diammoniumphosphat wird von Zellwolle, Viskoseseide und Baumwolle stärker, von tierischer Wolle und Acetatseide hingegen schwächer aufgenommen als der Gewichtszunahme der Spinnstoffe bei der Imprägnierung mit wässriger Diammonphosphatlösung entspricht.
- 17). Ammoniumsulfat wird von Viskoseseide etwas stärker, von Acetatseide schwächer aufgenommen.

*Ammoniumbromid*

Inhaltsverzeichnis.I. Faserschädigende Eigenschaften der Flammschutzsalze.

- a). Einteilung der Flammschutzsalze
- b). Einfluß von Säure- Alkali- und Flammschutzsalzlösungen auf die Festigkeit von Baumwolle.
- c). Einfluß der Dissoziation von Flammschutzsalzen auf die Festigkeit der Baumwolle.
- d). Einfluß der Luftfeuchtigkeit
- e). Faserschädigung von Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur.
- f). " " " " 40°C
- g). " " " " 100°C
- h). " " " " 150° und 200°C
- i). " " " " strahlender Hitze
- j). Faserschädigung von tierischer Wolle durch Flammschutzmittel bei 100°C
- k). Faserschädigung von Zellwolle durch Flammschutzmittel bei gewöhnlicher Temperatur
- l). Faserschädigung von Acetatseide durch Flammschutzmittel bei 100°C
- m). Faserschädigung von Viskoseseide

II. Herabsetzung der durch Flammschutzsalze hervorgerufene Faserschädigung.III. Das Nachglimmen der Faserstoffe.IV. Die Vorgänge bei der Imprägnierung von Faserstoffen mit Flammschutzsalzen.

- a). Benetzungsvorgänge
- b). Der Einfluß der Porengröße der Faserstoffe und der Aktivität der Flammschutzsalze zu den Faserstoffen.