

# BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM)

Laboratorium 4.21  
"Eigenschaften der Gase, Gasanalyse"

Zu Tgb.-Nr. 4.2-838/89

D-1000 Berlin 45 , 27.03.90  
Unter den Eichen 87  
Fernruf 030/8104 - + 4214

## B e r i c h t

über die Untersuchungen der chemischen Beständigkeit von  
Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid bei Anwesenheit des  
Verbundmaterials "Sigraflex V (100-400) 10 C 2 I"

### 1. Antrag

Die SIGRI GmbH hat mit Schreiben HLE5/mec/bös vom 27.11.89 bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit von Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid im Kontakt mit dem Verbundmaterial "Sigraflex V (100-400) 10 C 2 I" (im Folgenden "Sigraflex" genannt) beantragt.

### 2. Untersuchungsmaterial

#### 2.1 Verbundmaterial

Als Untersuchungsmaterial wurden der BAM von der SIGRI GmbH rechteckige Platten mit den Maßen 120 x 20 mm und Ringe 19/14 mm  $\varnothing$  aus "Sigraflex" zur Verfügung gestellt. Das Material besteht nach Angaben der SIGRI GmbH aus Graphitlaminat, welches mit einer Edelstahl-Spießblecheinlage verwalzt ist.

#### 2.2 Ethylenoxid; 1,2-Propylenoxid

Das Ethylenoxid wurde von der Linde AG mit folgender Spezifikation bezogen.

...

Reinheitsangabe: 2,7  
Herstellungsdatum: 30.05.89  
Abdampfrückstand: 0,03 %

Das 1,2-Propylenoxid wurde von der Firma E. Merk Darmstadt mit folgender Spezifikation bezogen.

Qualität: 1,2-Propylenoxid zur Synthese  
Gehalt: > 99 %  
Abdampfrückstand: 0,004 %

### 3. Untersuchungsprogramm

#### 3.1 Warmlagerversuche

Jeweils 1 l Ethylenoxid und 1 l 1,2-Propylenoxid wurden im Kontakt mit je 6 Platten aus "Sigraflex" in Spezialautoklaven aus Edelstahl in Wärmeschränken gelagert. Die Autoklaven waren mit Ringen aus "Sigraflex" abgedichtet. Die Temperatur betrug 60 °C, die Dauer der Lagerung 6 Wochen.

Parallel dazu wurden gleiche Lagerversuche ohne Zugabe von "Sigraflex" durchgeführt. In diesen Fällen waren die Autoklaven mit Ringen aus PTFE abgedichtet.

Der Druck in den Autoklaven und die Temperatur der Autoklaven wurden während der Lagerzeit ständig gemessen und automatisch registriert. Die Temperatur in den Wärmeschränken wurde ebenfalls gemessen und registriert, damit Temperatur- und Druckänderungen, die als Folge von chemischen Reaktionen und nicht durch Änderung der Umgebungstemperatur hervorgerufen wurden, gegebenenfalls eindeutig festgestellt werden konnten.

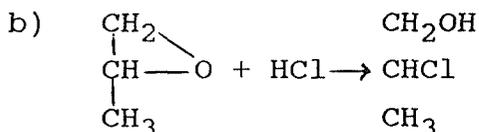
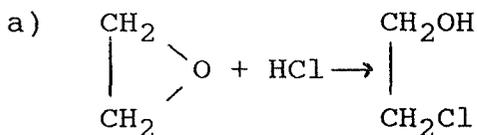
Während der sechswöchigen Lagerung wurden keine reaktionsbedingten Druck- und Temperaturänderungen festgestellt.

### 3.2 Analytische Untersuchungen

#### 3.2.1 Bestimmung der Gehalte an Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid nach einer Methode von W. Deckert [1] [2] und F. W. Kerckow [3]

Prinzip:

Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid reagiert in einer mit Metallchloriden gesättigten Salzsäure zu Ethylenchlorhydrin bzw. zu 2-Chlorpropanol.



Der Verbrauch an Salzsäure ist das Maß für den Gehalt an Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid.

Es wurden jeweils

- a. nicht gelagerte
- b. 6 Wochen bei 60 °C gelagerte
- c. 6 Wochen bei 60 °C im Kontakt mit "Sigraflex" gelagerte

Ethylenoxid- bzw. 1,2-Propylenoxidproben bestimmt.

Die Ergebnisse der mit und ohne "Sigraflex" gelagerten Proben stimmten mit den Ergebnissen der ungelagerten Proben im Rahmen

[1] Deckert W. ; Fr. Z. f. Anal. Ch. 82 297 (1930)  
 [2] " ; Ang. Chem. 45 785 (1932)  
 [3] Kerckow F.W.; Fr. Z. f. Anal. Ch. 108 249 (1937)

der relativen Fehler des Analysenverfahrens überein. Eine Veränderung durch die Einwirkung von "Sigraflex" auf Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid war nicht zu erkennen.

### 3.2.2 Bestimmung der Anteile an Polymerisat

Proben von Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid - jeweils ungelagert, 6 Wochen bei 60 °C gelagert und 6 Wochen im Kontakt mit "Sigraflex" bei 60 °C gelagert - wurden eingedampft und die Massen der Rückstände (Polymerisate) bestimmt.

#### Ergebnisse:

Ethylenoxid	ungelagert	0,03	%	Rückstand
Ethylenoxid	ohne "Sigraflex" gelagert	0,36	%	Rückstand
Ethylenoxid	mit "Sigraflex" gelagert	0,51	%	Rückstand
1,2-Propylenoxid	ungelagert	0,004	%	Rückstand
1,2-Propylenoxid	ohne "Sigraflex" gelagert	0,010	%	Rückstand
1,2-Propylenoxid	mit "Sigraflex" gelagert	0,025	%	Rückstand

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurden bei dem im Kontakt mit "Sigraflex" gelagerten Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid lediglich geringfügig höhere Mengen an Rückstand, als bei dem ohne Zusatz gelagerten Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid gefunden.

### 3.2.3 Untersuchung des Abdampfrückstandes auf den Gehalt an Polyethylenoxid

Der Abdampfrückstand, der im Kontakt mit "Sigraflex" gelagerten Ethylenoxidprobe wurde nach dem von A. Seher [4] veröffentlichten Verfahren, dessen Prinzip im Folgenden beschrieben wird, untersucht.

---

[4] Seher A.; Fette, Seifen, Anstrichmittel 63 617 (1961)

Nach Oxonierung des Polymerisates mit Bariumchlorid in saurem Medium und Fällung des gebildeten Oxonium-Kations mit Natriumtetraphenylboratlösung wird der komplexe Niederschlag abgesaugt. Der Komplex wird nach Lösung in Dimethylformamid mit Quecksilber (II)-nitratlösung zerlegt, der Überschuß an Quecksilber (II)-nitrat nach Vollhard zurücktitriert. Der Verbrauch an Quecksilber (II)-nitrat ist das Maß für den Gehalt an Polyalkenoxid.

Es wurde ein Massenanteil von 82 % an Polyalkenoxid gefunden.

#### 4. Zusammenfassung und Beurteilung

Auf Antrag der SIGRI GmbH, Meitingen, wurde Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid im Kontakt mit dem Verbundmaterial "Sigraflex V (100-400) 10 C 2 I" auf die chemische Beständigkeit hin untersucht. Durch Lagerversuche während 6 Wochen bei 60 °C wurde bestätigt, daß sowohl Ethylenoxid als auch 1,2-Propylenoxid bei Anwesenheit von dem Verbundmaterial "Sigraflex V (100-400) 10 C 2 I" stabil ist. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war keine Veränderung durch die Einwirkung von "Sigraflex" auf Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid zu erkennen.

Es wurden lediglich geringfügig höhere Mengen an Abdampfrückstand in dem mit "Sigraflex" gelagerten Ethylenoxid als bei dem ohne Zusatz gelagerten Ethylenoxid gefunden. In dem Abdampfrückstand wurde ein Massenanteil von etwa 80 % Polyalkenoxid festgestellt. Diese Tatsachen sind sicherheitstechnisch unbedenklich und beeinflussen allenfalls die Produktqualität.

Seitens der BAM bestehen keine Bedenken, "Sigraflex V (100-400) 10 C 2 I" im Kontakt sowohl mit Ethylenoxid, als auch mit 1,2-Propylenoxid, kurzzeitig auch bis zu einer Temperatur von 60 °C, zu verwenden.

W. Karl  
(Dr. W. Karl)

H. Seidelmann  
(Seidelmann)

