

# BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM)

Laboratorium 4.21  
"Eigenschaften der Gase, Gasanalyse"

D-1000 Berlin A524.06.93

Unter den Eichen 87  
Fernruf 030/8104 - 1-3436

N a c h t r a g zum B e r i c h t  
zu Tgb.-Nr. 4.2-159/92 vom 04.06.92

über die Untersuchung der chemischen Beständigkeit von  
Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid bei Anwesenheit des  
Dichtungsmaterials "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)10C3I"

Mit Schreiben HLE5/mec vom 05.05.93 bat die Firma Sigri Great Lakes Carbon GmbH, das Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)11Z3I" in das Ergebnis der o.a. Untersuchungen einzubeziehen.

Nach Angaben der Firma Sigri Great Lakes Carbon GmbH ist das Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)11Z3I" mit dem in der BAM untersuchten Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)10C3I" nahezu identisch. Die beiden Materialien unterscheiden sich lediglich in der Graphitqualität, die bei "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)11Z3I" deutlich höher ist als bei "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)10C3I" (Dichte  $1,1 \text{ g/cm}^3$  gegenüber  $1,0 \text{ g/cm}^3$ , Aschegehalt max. 0,15 % gegenüber max. 2 %).

Unter dieser Voraussetzung gilt das Ergebnis der Untersuchung mit dem Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)10C3I" ohne Einschränkung auch für das Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)11Z3I". Somit bestehen seitens der BAM keine sicherheitstechnischen Bedenken, den Werkstoff **"SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400)11Z3I"** im Kontakt mit Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid, jeweils mit der in dem o.a. Bericht unter 2.2 beschriebenen Spezifikation als Dichtungsmaterial zu verwenden, wenn die

...

besonderen Anforderungen des Germanischen Lloyd [1] für Ethylenoxid 17.16 und für 1,2-Propylenoxid 17.20 eingehalten werden, besonders die unter 17.16.6 angegebene Temperatur von 30 °C für den Transport von Ethylenoxid.

i. A.

*Ulrich Seidelmann*

(Ulrich Seidelmann)



---

[1] Germanischer Lloyd; Vorschriften für Klassifikation und Bau von stählernen Seeschiffen Ausgabe 1987, Kapitel 9, Vorschriften für Schiffe für die Beförderung verflüssigter Gase als Massengut.

# BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM)

Laboratorium 4.21  
"Eigenschaften der Gase, Gasanalyse"

D-1000 Berlin 45 , 04.06.92

Unter den Eichen 87

Fernruf 030/8104 - 1- 4214

Zu Tgb.-Nr. 4.2-159/92

## B e r i c h t

über die Untersuchung der chemischen Beständigkeit von  
Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid bei Anwesenheit des  
Dichtungsmaterials "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I"

### 1. Antrag

Die Firma SIGRI GmbH, Meitingen hat mit Schreiben HLE5/Mec vom 19.02.92 bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Untersuchungen über die chemische Beständigkeit von Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid im Kontakt mit dem Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" beantragt. Durch die Untersuchungen soll festgestellt werden, ob das Dichtungsmaterial den "Vorschriften zum Bau von Schiffen zum Transport verflüssigter Gase als Massengut" des Germanischen Lloyd entspricht.

### 2. Untersuchungsmaterial

#### 2.1 Dichtungsmaterial

Als Untersuchungsmaterial wurden der BAM von der Antragstellerin rechteckige Zuschnitte mit den Maßen 120 mm x 20 mm x 2 mm und Ringe mit dem Außen-Ø 190 mm, Innen-Ø 140 mm und einer Dicke von 2 mm aus dem Material mit der Bezeichnung "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I", im Folgenden "V(050-400) 10 C3I" genannt, zur Verfügung gestellt. Das Material ist nach Angaben der Firma SIGRI GmbH ein impregniertes, kleberfreies Verbundmaterial aus 4 Lagen Graphitfolien (0,5 mm), und 3 Lagen Edelstahlblech (0,05 mm). Die bei der Werkstoffbezeichnung in Klammern stehenden Zahlen geben die Materialdicke in 1/100 mm an, z.B. V(050-400) 10 C3I=0,50-4,00 mm.

...

## 2.2 Ethylenoxid; 1,2-Propylenoxid

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

Reinheitsangabe: 2.7 = 99,7 %  
Herstellungsdatum: 45. Kalenderwoche 1991  
Versuchsbeginn: 12. Kalenderwoche 1992  
Abdampfrückstand: 0,02 %

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

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

## 3. Untersuchungsprogramm

### 3.1 Warmlagerversuche

Jeweils 1 Liter Ethylenoxid und 1 Liter 1,2-Propylenoxid wurden im Kontakt mit je 5 Zuschnitten "V(050-400) 10 C3I" in Spezialautoklaven aus Edelstahl in Wärmeschränken gelagert. Die Zuschnitte wurden vorher 4 Stunden lang in einem Trockenschrank einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt, in einem Exsikkator über Silicagel (Blaugel) bis auf Raumtemperatur abgekühlt und auf einer Analysenwaage gewogen. Die Autoklaven waren mit Ringen aus "V(050-400) 10 C3I" abgedichtet. Die Lagertemperatur betrug bei dem Versuch mit Ethylenoxid 40 °C und bei dem Versuch mit 1,2-Propylenoxid 60 °C. Die Dauer der Lagerung betrug 6 Wochen.

Parallel dazu wurden gleiche Lagerversuche ohne Zugabe von "V(050-400) 10 C3I". 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.

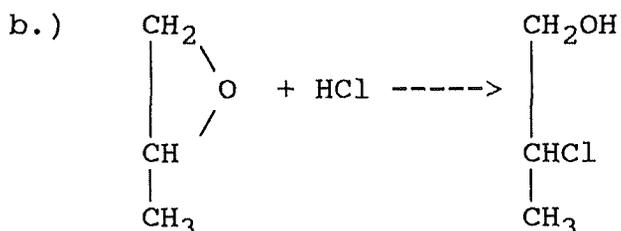
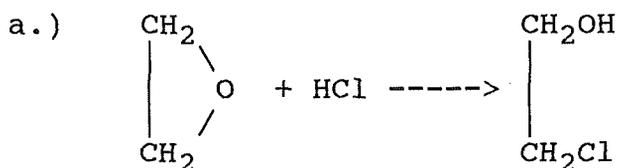
Während der sechswöchigen Lagerung wurden keine reaktionsbedingte Druck- und Temperaturänderungen festgestellt.

### 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 mit einer mit Metallchloriden gesättigten Salzsäure zu Ethylenchlorhydrin bzw. zu 2-Chlorpropanol.



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

...

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 40 °C bzw. 60 °C gelagerte
- c) 6 Wochen bei 40 °C bzw. 60 °C  
im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" gelagerte

Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxidproben bestimmt.

Die Ergebnisse der mit und ohne "V(050-400) 10 C3I" gelagerten Proben stimmten mit den Ergebnissen der ungelagerten Proben im Rahmen der relativen Fehler des Analysenverfahrens überein. Eine Veränderung durch die Einwirkung von "V(050-400) 10 C3I" auf Ethylenoxid bzw. 1,2-Propyloxid wurde nicht festgestellt.

### 3.2.2 Gravimetrische Untersuchung der mit Ethylenoxid bzw. 1,2- 1,2-propylenoxid belasteten "V(050-400) 10 C3I"-Zuschnitte

Die mit zusammen mit dem Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid gelagerten "V(050-400) 10 C3I"-Zuschnitte wurden nach durch Verdunstung entfernten Ethylenoxid- bzw Propylenoxidanteile wie vor der Lagerung in Abschnitt 3.1 beschrieben, behandelt und gewogen.

Ein Gewichtsverlust wurde nicht festgestellt, "V(050-400) 10 C3I" wird von den beiden Alkenoxiden nicht gelöst.

### 3.2.3 Bestimmung der Abdampfrückstände

Proben von Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid - ungelagert, 6 Wochen warmgelagert und 6 Wochen im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" warmgelagert - wurden eingedampft und die Massen der Rückstände bestimmt.

...

Ergebnisse

|                  |   |                   |
|------------------|---|-------------------|
| Ethylenoxid      | ungelagert                                  | 0,02 % Rückstand  |
| Ethylenoxid      | ohne "V(050-400) 10 C3I" bei 40 °C gelagert | 0,14 % Rückstand  |
| Ethylenoxid      | mit "V(050-400) 10 C3I" bei 40 °C gelagert  | 0,15 % Rückstand  |
| 1,2-Propylenoxid | ungelagert                                  | 0,004 % Rückstand |
| 1,2-Propylenoxid | ohne "V(050-400) 10 C3I" bei 60 °C gelagert | 0,031 % Rückstand |
| 1,2-Propylenoxid | mit "V(050-400) 10 C3I" bei 60 °C gelagert  | 0,039 % Rückstand |

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurden bei dem im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" gelagerten Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid lediglich geringfügig höhere Mengen an Rückstand als bei dem ohne Zusatz gelagerten Ethylenoxid bzw. 1,2-Propylenoxid gefunden.

3.2.4 Untersuchung des Abdampfrückstandes auf den Gehalt an Polyalkenoxid

Der Abdampfrückstand, der im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" gelagerten Ethylenoxidprobe wurde nach dem von A. Seher [4] veröffentlichten Verfahren, dessen Prinzip im Folgenden beschrieben wird, untersucht.

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 zer-

---

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

...

legt, 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 an Polyalkenoxid von 89 % gefunden. Dadurch wurde festgestellt, daß der Abdampfrückstand des im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" gelagerten Ethylenoxides nicht aus löslichen Anteilen des Dichtwerkstoffes besteht.

Die Menge an Abdampfrückstand des im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" gelagerten 1,2-Propylenoxides ist zu gering, um damit eine quantitative Bestimmung der Polyalkenoxidanteile durchführen zu können.

#### 3.2.5 Bestimmung der Zündtemperaturen

Von dem mit und ohne Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" warmgelagerten Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid wurden die Zündtemperaturen nach DIN 51 794 bestimmt.

Es wurden keine Unterschiede festgestellt. Durch die Warmlagerung von Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid im Kontakt mit "V(050-400) 10 C3I" wurden die Zündtemperaturen nicht herabgesetzt.

#### 4. Zusammenfassung und Beurteilung

Auf Antrag der Firma SIGRI GmbH, Meitingen, wurde Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid im Kontakt mit dem in Punkt 2.1 beschriebenen Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" auf die chemische Beständigkeit hin untersucht. Durch Warmlagerversuche während 6 Wochen mit Ethylenoxid bei 40 °C, mit 1,2-Propylenoxid bei 60 °C wurde bestätigt, daß Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid bei Anwesenheit des Dichtungsmateriales "SIGRAFLEX-Hochdruck V(0,50-4,00) 10 C3I" stabil bleiben. Unter

...

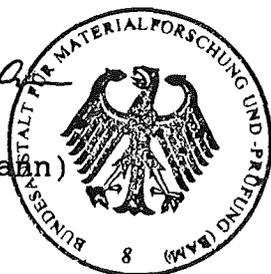
den gegebenen Versuchsbedingungen war keine Veränderung durch die Einwirkung von dem Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" auf Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid zu erkennen. Die Zündtemperaturen veränderten sich nicht. Das Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" wurde von den beiden Alkenoxiden nicht gelöst. Die leicht erhöhte Menge an Abdampfückstand bei dem im Kontakt mit dem Dichtungsmaterial "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" gelagerten Ethylenoxid wurde zu 89 % als Polyethenoxid identifiziert, auch dadurch wurde festgestellt, daß der Rückstand nicht aus löslichen Anteilen des Dichtwerkstoffes "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" besteht.

Seitens der BAM bestehen keine Bedenken den Werkstoff "SIGRAFLEX-Hochdruck V(050-400) 10 C3I" im Kontakt mit Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid, jeweils mit der unter 2.2 beschriebenen Spezifikation als Dichtungsmaterial zu verwenden, wenn die besonderen Anforderungen des Germanischen Lloyd [5] für Ethylenoxid 17.16 und für 1,2-Propylenoxid 17.20 eingehalten werden, besonders die unter 17.16.6 angegebene Temperatur von 30 °C für den Transport von Ethylenoxid.

i. A.

*Ulrich Seidelmann*

(Ulrich Seidelmann)



---

[5] Germanischer Lloyd; Vorschriften für Klassifikation und Bau von stählernen Seeschiffen Ausgabe 1987, Kapitel 9, Vorschriften für Schiffe für die Beförderung verflüssigter Gase als Massengut.