

Vorhersage der selbstbeschleunigenden Zersetzungstemperatur (SADT)
für organische Peroxide aus DSC-Messungen

M. Lünne, A. Knorr, K.-D. Wehrstedt

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Für den sicheren Transport eines thermisch instabilen Stoffes oder Stoffgemisches in der vorgesehenen Verpackung ist die selbstbeschleunigende Zersetzungstemperatur (Self-Accelerating Decomposition Temperature, SADT) ein wesentlicher sicherheitstechnischer Parameter. Sie ist nicht nur vom Stoff selbst, sondern auch von der Umgebungstemperatur, der Zersetzungskinetik, der Versandstückgröße und den Wärmeübertragungseigenschaften aus der Kombination von Stoff und Verpackung abhängig.

Die SADT, bestimmt für ein 50-kg Versandstück, ist ebenso eine Entscheidungshilfe, ob es sich bei einem Stoff um einen selbstzersetzlichen Stoff handelt.

Für die Bestimmung der SADT werden in den Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter, speziell im Handbuch über Prüfungen und Kriterien (1), vier verschiedene Prüfverfahren vorgeschlagen. Alle Prüfungen erfordern einen Zeitaufwand von mindestens einem Tag bis zu mehreren Tagen, wenn nicht Wochen, um die Prüfkriterien zu erfüllen. Es kann deshalb wünschenswert sein, schon in einem frühen Stadium von sicherheitstechnischen Untersuchungen die SADT eines potentiell thermisch instabilen Stoffes ohne großen zeitlichen Aufwand zu bestimmen.

Ein klassisches Screening-Verfahren, um Stoffe mit geringem Material- und Zeitaufwand zu charakterisieren ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC). Wie bereits Malow und Wehrstedt (2) für einige flüssige organische Peroxide zeigen konnten, kann bei Anwendung eines definierten Kriteriums für die Bestimmung der Onset-Temperatur in der DSC eine SADT berechnet werden, die im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert geringe Abweichungen besitzt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methodik für weitere organische Peroxide angewendet, wobei nicht nur flüssige Stoffe, sondern auch Feststoffe einbezogen werden. Im Ergebnis zeigt sich unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Sicherheitsabstandes von 5 K bis auf eine Ausnahme ein gutes Abbild zur gemessenen SADT.

Zudem wird der Einfluss möglicher Fehler der für die Berechnung notwendigen Eingangsgrößen betrachtet. Dazu zählen neben der Bestimmung der Onset-Temperatur, die Aktivierungsenergie und die Dichte oder Schüttdichte.

Es bleibt zu prüfen, ob die Berechnung auch für verdünnte Lösungen anwendbar ist. Zudem wäre es wünschenswert, die Berechnung auf potentiell selbstzersetzliche Stoffe zu erweitern.

- (1) UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, section 28, 6th revised ed., United Nations, New York and Geneva 2015.
Deutsche Übersetzung: Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter - Handbuch über Prüfungen und Kriterien, urn:nbn:de:kobv:b43-393162
- (2) M. Malow, K. D. Wehrstedt, Prediction of the self-accelerating decomposition temperature (SADT) for liquid organic peroxides from differential scanning calorimetry (DSC) measurements, J. Haz. Mat., A 120 (2005) 21-24.