

# **NIEOFICJALNA CZĘŚĆ RID**

## Przepisy dotyczące badania pojemników z tworzywa sztucznego

### Wytyczne do 6.1.5.2.7 względnie 6.5.6.3.6

Metody laboratoryjne dla próbek pobranych z materiału pojemnika w celu wykazania zgodności chemicznej polietylenu - zgodnie z definicją podaną pod 6.1.5.2.6 względnie 6.5.6.3.5 - z materiałami napełniania (materiały, mieszaniny i preparaty) w porównaniu z cieczami wzorcowymi wymienionymi w 6.1.6.

Zastosowanie opisanych poniżej metod laboratoryjnych A do C pozwala na określenie możliwych mechanizmów uszkodzeń materiału pojemnika spowodowanych materiałem napełniania w porównaniu do odpowiednich cieczy wzorcowych.

Wybór metod badawczych zależy od przewidywanych mechanizmów uszkodzeń.

O ile na podstawie składu nie jest przewidywalne, to

- mięknięcie materiału pojemnika pod wpływem pęcznienia (metoda laboratoryjna A);
- powstawanie pęknięć materiału pojemnika pod wpływem naprężenia (metoda laboratoryjna B);
- reakcje utleniania i degradacji cząsteczkowej (metoda laboratoryjna C).

będzie sprawdzane metodami laboratoryjnymi i każdorazowo porównywane z odpowiednimi cieczami wzorcowymi, których działanie powoduje analogiczny skutek.

Dla wykonania wymienionych badań stosuje się próbki o tej samej grubości, we wskazanych granicach tolerancji.

### Metoda laboratoryjna A

Przyrost masy spowodowany pęcznieniem oznacza się na próbkach płaskich pochodzących z materiału pojemnika, przez przechowywanie ich w 40 °C w dopuszczanym materiale napełniania, a także porównawczo – w cieczy wzorcowej.

Zmianę masy spowodowaną pęcznieniem określa się przez zważenie próbek przed przechowywaniem i dla próbek o grubości do 2 mm pod 4 tygodniach oddziaływania, zwykle po czasie wystarczającym dla ustalenia się ich masy.

Każdorazowo określa się wartość średnią z 3 próbek. Próbki mogą być stosowane tylko jednorazowo.

### Metoda laboratoryjna B (wciskanie czopa)

#### 1 Opis

Zachowanie się materiału pojemnika z polietylenu o dużej masie cząsteczkowej wysokiej gęstości, względem materiału napełniania i odpowiedniej cieczy wzorcowej, bada się za pomocą próby zagłębienia czopa, o ile może towarzyszyć temu powstawanie pęknięć przy naprężeniu z jednoczesnym pęcznieniem od 0% do 4% lub bez pęcznienia.

W tym celu w próbkach wykonuje się otwór i karb, a następnie przechowuje się wstępnie w badanym materiale napełniania oraz w odpowiedniej cieczy wzorcowej. Po tym przechowywaniu w otwór wciska się czop o określonej średnicy większej od średnicy otworu.

Tak przygotowane próbki przechowuje się następnie w badanym materiale napełniania i w odpowiedniej cieczy wzorcowej, po czym wyjmuje się je po różnych okresach przechowywania, badając resztkową wytrzymałość próbek na rozciąganie (procedura badawcza 3.1) lub na okres wytrzymałości próbek do momentu rozerwania (procedura badawcza 3.2).

Przez pomiar porównawczy z cieczami wzorcowymi takimi jak „roztwór środka zwilżającego”, „kwas octowy”, „octan n-butylu /roztwór środka zwilżającego nasycony octanem n-butylu” lub „woda” określa się, czy stopień uszkodzenia próbki w badanym materiale napełniania jest taki sam, czy mniejszy lub większy.

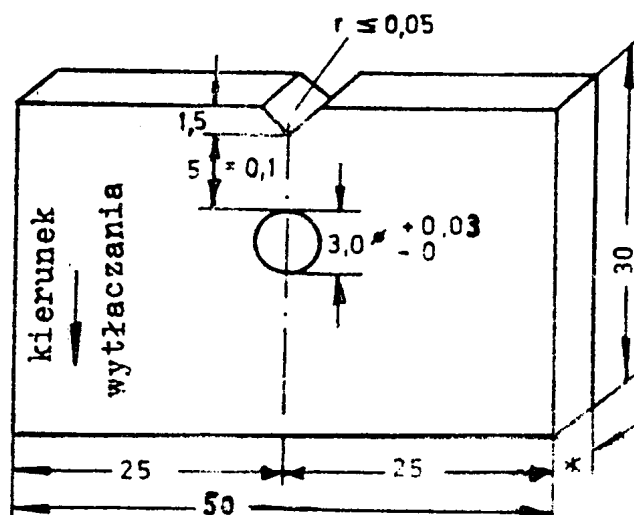
#### 2 Próbki

##### 2.1 Forma i wymiary

Zalecaną formę i wymiary próbki przedstawiono na rys. 1. Odchylenie w odniesieniu do grubości próbki nie powinno przekraczać  $\pm 15\%$  średniej wartości w ramach jednej serii pomiarów.

Seria pomiarów obejmuje badany materiał napełniania i odpowiednią ciecz wzorcową.

Rysunek 1



\* Minimalna grubość próbki 2 mm

Próbka bez czopa

## 2.2 Wytwarzanie

Próbki do jednej serii pomiarów mogą być pobrane zarówno z pojemników tego samego typu konstrukcyjnego, jak i z tej samej części wytłoczonego półproduktu.

Jeżeli chodzi o obróbkę próbek, to wystarczająca jest jakość powierzchni otrzymanej po cięciu piłą. Usuwa się tylko grat ze strefy, gdzie następnie będzie sporządzać się karb. Karb w próbce wykonuje się równoległe do kierunku wytłaczania.

W każdej próbce wywierca się otwór o średnicy  $3 \begin{smallmatrix} +0,03 \\ -0 \end{smallmatrix}$  mm zgodnie z rysunkiem 1. Następnie w próbce wycina się karb w kształcie V o promieniu  $r \leq 0,05$  mm

Odległość pomiędzy dnem karbu a brzegiem otworu wynosi  $5 \pm 0,1$  mm.

## 2.3 Liczba próbek

Dla określenia resztkowych wytrzymałości na rozciąganie według punktu 3.2 stosuje się po 10 próbek dla każdego okresu przechowywania. Zazwyczaj ustala się co najmniej 5 okresów przechowywania.

Dla oznaczenia okresu wytrzymałości do momentu rozerwania próbek według punktu 3.3, potrzeba łącznie 15 próbek.

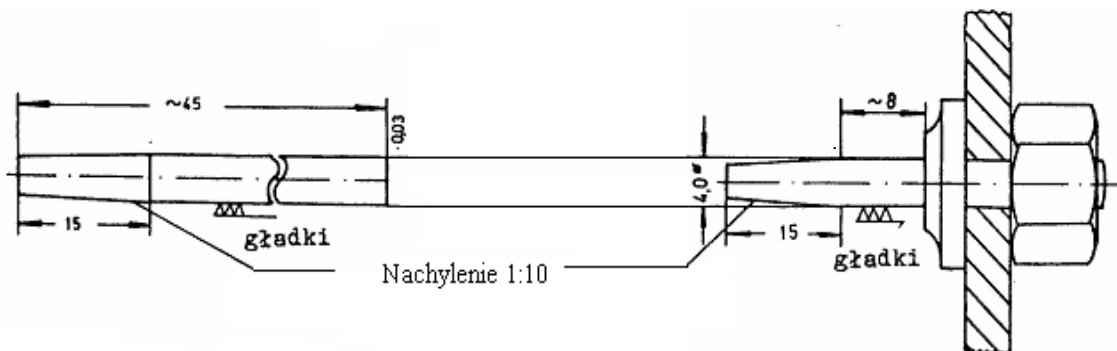
## 2.4 Czopy

Odnośnie wymiarów czopów patrz rys.2.

Rysunek 2

a) Czop dla oznaczania resztkowych wytrzymałości na rozciąganie

b) Czop dla oznaczania okresu wytrzymałości, do momentu rozerwania próbki.



Materiał: stal specjalna nierdzewna

Jako materiał czopu korzystnie jest stosować stal nierdzewną (na przykład X12CrSi17).

Dla materiałów atakujących taką stal należy stosować czopy szklane.

### 3. Badania i ocena

#### 3.1 Wstępne przechowywanie próbek

Próbki przed czopowaniem przechowywane są wstępnie w ciągu 21 dni w  $40\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  w badanych cieczach i w cieczach wzorcowych. Przechowywanie wstępne z cieczą wzorcową c) według 6.1.6 prowadzi się w octanie n-butylu.

#### 3.2 Postępowanie przy wyznaczaniu krzywej resztkowej wytrzymałości na rozciąganie

##### 3.2.1 Wykonywanie prób

W otwór próbek wtlacza się część stożkową czopu, a następnie jego część cylindryczną, zgodnie z rys. 2a), unikając odchylenia czopu na boki.

Tak sporządzone próbki zanurza się w naczyniach do przechowywania, wypełnionych badaną cieczą i kondycjonowanych w  $40\text{ °C}$ , po czym przechowywane w suszarce w  $40\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . W przypadku cieczy wzorcowej c) próbę tę przeprowadza się w roztworze środka zwilżającego zmieszanym z 2% octanem n-butylu.

Okres pomiędzy zaczopowaniem próbek i początkiem przechowywania w badanej cieczy powinien być jednakowy i stały dla jednej serii pomiarów.

Okresy przechowywania potrzebne do określania tworzenia się pęknięć przy naprężeniu w funkcji czasu i rodzaju badanej cieczy, powinny być dobrane w taki sposób, by można było z wystarczającą pewnością wykazać oczywistą różnicę pomiędzy krzywymi resztkowej wytrzymałości na rozciąganie dla badanych cieczy wzorcowych i odnoszących się do nich materiałów napelniania.

Po wyjęciu próbek z naczynia do przechowywania usuwa się z nich natychmiast czop i oczyszcza je z resztek badanej cieczy.

Po oziębieniu do temperatury pokojowej, próbki rozcina się piłą równolegle do boku z karbem, przez środek otworu. W dalszej fazie używa się tylko odciętych części próbek z karbem.

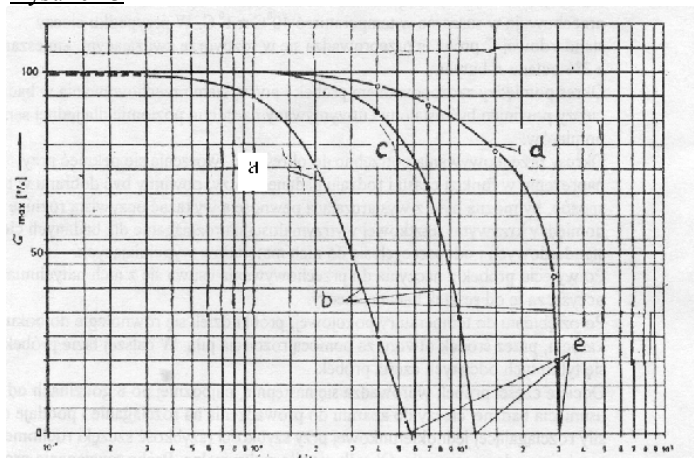
Odcięte części próbek wprowadza się następnie, najpóźniej po 8 godzinach od wyjęcia z badanej cieczy, do aparatu do sprawdzenia na rozciąganie i poddaje działaniu osiowej siły rozciągającej przy szybkości (szybkość szczęki ruchomej) 20 mm/min aż do rozerwania. Określa się siłę maksymalną. Próbę rozciągania prowadzi się w temperaturze pokojowej ( $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ ) w sposób analogiczny do sposobu opisanego w ISO/R 527.

##### 3.2.2 Ocena wyników

Ocena wyników określania wpływu badanej cieczy obejmuje oznaczanie maksymalnego naprężenia części próbek przechowywanych wstępnie i nie czopowanych, przyjętego jako wartość zero, oraz maksymalnego naprężenia próbek po okresie przechowywania  $t_y$ , gdzie  $y \geq 5$ . Wartości uzyskane po przekształceniu wymienionych maksymalnych naprężeń  $t_y$  w % w stosunku do wartości zerowej, nanosi się na diagram, zgodnie z rys. 3.

Porównanie z krzywymi resztkowej wytrzymałości na rozciąganie, pochodzącymi z pomiarów z cieczami wzorcowymi takimi jak „roztwór środka zwilżającego”, „kwas octowy”, „octan n-butylu / roztwór środka zwilżającego nasycony octanem n-butylu” lub „woda” wykaże wówczas, czy badany materiał napelniania wywiera wpływ silniejszy lub słabszy bądź też nie wywiera żadnego wpływu na ten sam materiał pojemnika (patrz rys. 3).

Rysunek 3



Legenda do rysunku 3

Próba pęknięcia przy naprężeniu (metoda wtlaczania czopa)

- a) Materiał napelniania 1 (bardziej agresywny niż ciecz wzorcową)
- b) Krzywe resztkowej wytrzymałości na rozciąganie
- c) Ciecz wzorcową
- d) Materiał napelniania 2 (mniej agresywny niż ciecz wzorcową)
- e) Okres wytrzymałości do momentu rozerwania próbek.

### 3.3 Sposób określenia okresu wytrzymałości do momentu rozerwania próbek

#### 3.3.1 Wykonanie próby

15 próbek zatyka się oddzielnie 15 czopami zgodnie z rys. 2b, bez odchylenia na boki i do pełnego zaczopowania, po czym wprowadza się do rury szklanej wypełnionej badaną cieczą i ogrzewa do 40 °C. Utrzymuje się stałą temperaturę próby na poziomie 40 °C ± 1 °C. Wizualnie określa się rozerwanie próbek na każdym czopie. Przebiega ono – zgodnie z doświadczeniem - od dna karbu do powierzchni czopu.

#### 3.3.2 Ocena wyniku

Miarodajny dla oceny jest okres wytrzymałości do rozerwania  $T_{SF}$  dla 8 próbek przechowywanych w cieczy wzorcowej. Nie ma potrzeby oczekiwania na koniec innych pęknięć.

Oceny dokonuje się przez porównanie z liczbą pękniętych próbek, pochodzących z przebywania w cieczy badanej. Liczba ta nie powinna przekroczyć 8 próbek w ciągu okresu wytrzymałości  $T_{SF}$ .

#### 3.4 Uwagi wyjaśniające

W opisanym metodzie badawczej parametry określone jako „temperatura przechowywania” i „odległość pomiędzy dnem karbu i brzegiem otworu” dobiera się w taki sposób, by uzyskać - po przeprowadzeniu odpowiednich prób z cieczami wzorcowymi „roztwór środka zwilżającego”, „kwas octowy” lub „octan n-butylu / roztwór środka zwilżającego nasycony octanem n-butylu” - ostateczne rezultaty, w rozumieniu podanego opisu prowadzenia próby, w łącznym czasie badania wynoszącym 28 dni. Dotyczy to polietylenu o dużej masie cząsteczkowej, gęstości 0,952g/m<sup>3</sup> i o wskaźniku płynięcia (Melt Flow Rate [MFR] 190°C / 21,6 kg obciążenia) około 2,0 g / 10 min.

Ponieważ wnioski z podanego opisu badań mają zawsze wartość względną, dopuszcza się również zmianę – w pewnych granicach - podanych wyżej parametrów, w celu skrócenia czasu trwania próby. Zmiana taka powinna być wyraźnie zaznaczona w raporcie z badania.

## 4 Kryteria zadowalającego wyniku badania

4.1 Wynik badania według metody laboratoryjnej A nie powinien wykazać większego niż 1% przyrostu masy przez pęcznienie, jeżeli dla porównania użyto ciecz wzorcową a) „roztwór środka zwilżającego” i ciecz wzorcową b) „kwas octowy”.

Wynik badania według metody laboratoryjnej A z badanym materiałem napełniania, nie powinien przekraczać przyrostu masy przez pęcznienie z octanem n-butylu (około 4%), jeżeli dla porównania użyto ciecz wzorcową c) „octan n-butylu/roztwór środka zwilżającego nasyconego octanem n-butylu”.

4.2 Wynik badania według metody laboratoryjnej B powinien dla zatwierdzonego materiału dać okres wytrzymałości taki sam lub większy od uzyskanego z użytymi dla porównania cieczami wzorcowymi.

### Metoda laboratoryjna C

Dla określenia możliwych uszkodzeń materiału pojemnika z polietylenu o dużej masie cząsteczkowej według 6.1.5.2.6 względnie 6.5.6.3.5, spowodowanych przez materiał napełniania, w wyniku utleniania lub degradacji cząsteczkowej, należy ustalić wskaźnik płynięcia (Melt Flow Rate [MFR] / 190°C / 21,6 kg obciążenia - według ISO 1133 - Warunek 7) dla próbek o grubości odpowiadającej grubości typu konstrukcji, przed i po przechowaniu tych próbek w badanym materiale napełniania.

Przez przechowanie próbek o geometrycznie równych wymiarach w cieczy wzorcowej „kwas azotowy 55%” według 6.1.6 e) i przez oznaczenie wskaźnika płynięcia można określić, czy stopień uszkodzenia materiału naczynia spowodowany przez zatwierdzany materiał napełniania jest mniejszy, taki sam czy większy.

Przechowywanie próbek w 40 °C prowadzi się tak długo, by ocena była ostateczna, jednak nie dłużej niż w ciągu 42 dni.

Jeżeli przewidziany do zatwierdzenia materiał napełniania powoduje równocześnie, według metody laboratoryjnej A, pęcznienie wyrażające się przyrostem masy  $\geq 1\%$ , to należy - aby nie zafałszować wyniku pomiaru - przeprowadzić „przesuszenie” próbki przed pomiarem wskaźnika płynięcia, kontrolując równocześnie jej masę, na przykład przez utrzymywanie w suszarce próżniowej w 50 °C, do osiągnięcia stałej wagi, w zasadzie nie dłużej niż 7 dni.

Kryterium dla zadowalającego wyniku badania:

Przyrost wskaźnika płynięcia materiału naczynia spowodowany przez zatwierdzany materiał napełniania nie powinien być większy w opisanym metodzie oznaczenia, od przyrostu spowodowanego przez ciecz wzorcową „kwas azotowy 55%”, w granicach tolerancji 15%, związanej z omawianą metodą badawczą.