

Merkblätter für die Prüfung von Packmitteln

Herausgegeben von den Arbeitsgruppen der Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e.V. am Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, Institut an der Technischen Universität München

Merkblatt 42

Prüfung von Behältnissen aus Polyethylen auf Spannungsrißbildung¹

Herausgegeben von der Arbeitsgruppe „Verpackungen aus Kunststoffen und Zellglas“ und ihrer Untergruppe „Hohlkörper aus Kunststoffen“ — Januar 1981

1. Zweck und Anwendung

Die Prüfung nach diesem Merkblatt soll das Verhalten von Behältnissen aus Polyethylen gegenüber spannungsrißauslösenden Medien bei definierten Innendruck- und Temperaturbeanspruchungen charakterisieren und damit beispielsweise zur Auswahl eines PE-Formmasstyps, zur Optimierung der Form und/oder der Herstellungsbedingungen eines Behälters beitragen.

Die spannungsrißauslösende Wirkung oberflächenaktiver Füllgüter auf Behältnisse aus Polyethylen wird außer vom Innendruck und von äußerlich aufgetragenen Spannungen noch von mehreren Faktoren entscheidend beeinflusst. Zu den wichtigsten zählen:

- die Fertigungsbedingungen, unter denen das Behältnis produziert worden ist,
- die Lagerungsbedingungen und eventuelle Nachbehandlungen,
- die Form (Gestalt) des Behältnisses,
- der PE-Formmasstyp, aus dem das Behältnis hergestellt worden ist.

Die vorliegende Vorschrift legt die Prüfbedingungen für Behältnisse beliebiger Form fest. Sie wird bevorzugt zur Charakterisierung des Spannungsrißverhaltens von Flaschen mit kreisförmigem Querschnitt und einem Nennvolumen bis zu 5 l angewendet (siehe DIN 50 405 T 7, Begriffe für das Verpackungswesen). Für Behältnisse anderer Form kann eine Anpassung der Prüfbedingungen gemäß Abschnitt 6.4 erforderlich sein.

2. Begriffe

„Versagen durch Spannungsrißbildung“ liegt dann vor, wenn das Behältnis bei dieser Prüfung durch einen oder mehrere Risse undicht wird (siehe auch DIN 50 035, Blatt 2).

Behältnisse: siehe DIN 55 405, Teil 3,

Formmasse: siehe DIN 7708, Teil 1,

Tensidlösung: siehe DIN 53 900.

3. Grundlagen des Verfahrens

Ein Behältnis wird gemäß seinem Nennvolumen mit einer Tensidlösung gefüllt und durch einen konstanten Innendruck bei erhöhter Temperatur so lange beansprucht, bis es durch Rißbildung undicht wird. Die Standzeit des Behältnisses bis zum Versagen, d. h. bis zum Undichtwerden, wird ermittelt. Sie ist für die Spannungsrißempfindlichkeit kennzeichnend.

4. Probe

Die Probe besteht aus dem zu prüfenden Behältnis (Probekörper), das mit einer Tensidlösung gefüllt und mit einem geeigneten dichten Verschluss versehen ist, über den zugleich dem Behältnis Druckluft zugeführt werden kann.

4.1. Herstellung der Probekörper

Die Bedingungen für die Herstellung der Probekörper nach dem Blasformverfahren beeinflussen das Spannungsrißverhalten. Die wichtigsten Einflußgrößen sind:

- das Aufschmelzen und Homogenisieren der Formmasse beim Extrudieren (beeinflusst durch Schneckenengeometrie, Temperaturprogramm, Schneckendrehzahl, Durchsatz, Massetemperatur, Massedruck),
- die Herstellung des Vorformlings (z. B. Düsenabmessungen, Schlauchschwellung, Schlauchfließgeschwindigkeit, Schmelzenfestigkeit, Wanddickenregulierung),
- der Aufblas- und Abkühlvorgang (z. B. Aufblasverhältnis, Quetschnahtlänge, Schneidkanten, Preßweg und -geschwindigkeit, Kühlsystem, Kühlbedingungen [Zeit, Temperatur]).

Die Herstellungsbedingungen sind deshalb dem Zweck der Prüfung anzupassen.

Anmerkung:

Um beispielsweise das Spannungsrißverhalten unterschiedlicher Formmassen (z. B. unterschiedlicher Schmelzindex, Quellverhalten, Polymerisationsverfahren) miteinander vergleichen zu können, muß gewährleistet sein, daß die Behältnisse unter den für jede PE-Formmasse günstigsten Fertigungsbedingungen hergestellt worden sind.

4.2. Anzahl der Proben

Die Anzahl der Proben richtet sich nach dem geforderten Vertrauensbereich für den Mittelwert der zu messenden Standzeiten. Erfahrungsgemäß sollten mindestens zehn Proben verwendet werden.

4.3. Probenvorbereitung

Die zu untersuchenden Behältnisse müssen eine einheitliche, einander entsprechende Vorgeschichte bezüglich ihrer Herstellung haben.

Mit der Prüfung der Behältnisse darf frühestens 72 Stunden nach ihrer Herstellung begonnen werden.

Als Prüfflüssigkeit ist eine wässrige Tensidlösung mit einem Massenanteil von 0,05 g/g zu verwenden. Vergleichbare oberflächenaktive Tenside sind beispielsweise:

✱ Emulgin CH	Henkel KGaA, Düsseldorf
Laventin W	BASF AG, Ludwigshafen
Genagen CA 050	Hoechst AG, Frankfurt
Marlophen 89	Chemische Werke Hüls AG, Marl

✱ Emulgin C4

¹ Siehe auch Merkblatt 35 „Prüfung von Behältnissen und Verschlüssen aus Polyolefinen auf Spannungsrißbildung“ (Verpackungs-Rdsch. 30 (1979) Nr. 3, Techn.-wiss. Beilage, S. 23—24), in dem ein verfahrensmäßig einfacher Schnelltest beschrieben ist.

5. Prüfgeräte

5.1. Waage mit einer Fehlergrenze von $\pm 1,0$ g (für das Wiegen der Behältnisse ohne Verschuß).

5.2. Wärmeschrank bzw. Wärmekammer mit Zwangslüftung im Umlüftbetrieb mit einem Temperatureinstellbereich von 40 bis 60 °C und einer zulässigen räumlichen und zeitlichen Temperaturabweichung von ± 1 K.

Zeitliche Temperaturabweichungen sind durch die Arbeitsweise des Regelkreises bedingte Temperaturschwankungen, die zu verschiedenen Zeiten an ein und derselben Stelle des Innenraumes vorhanden sind, nachdem der Regler fest eingestellt und der Beharrungszustand erreicht ist.

Räumliche Temperaturabweichungen sind Temperaturunterschiede, die zur gleichen Zeit an verschiedenen Stellen des Innenraumes vorhanden sind, nachdem die Temperaturregelung fest eingestellt und der Beharrungszustand erreicht ist².

5.3. Drucklufteinheit, bestehend aus:

- Druckluftquelle,
- Luftfilter,
- Druckregler mit einem Einstellbereich von 0—1 bar und einer Regelgenauigkeit von $\pm 0,01$ bar,
- Druckausgleichsgefäß,
- Druckmeßeinheit zur Einstellung und Kontrolle des Prüfdruckes,
- Anschluß für das luftdichte Verschließen des Behältnisses und das gleichzeitige Ankoppeln der Prüfdruck- und Meßleitung.

5.4. Meßeinheit zur Kontrolle und Einstellung der Prüftemperatur.

5.5. Registriereinheit für die Standzeit. Ausführungsbeispiele siehe Abschnitt 10.

6. Prüfbedingungen

6.1. Prüftemperatur

Die Prüftemperatur muß während der gesamten Prüfdauer, soweit nicht anders vereinbart, 40 °C ± 1 K betragen.

6.2. Prüfdruck

Der Prüfdruck muß während der gesamten Prüfdauer, soweit nicht anders vereinbart, 0,4 bar $\pm 0,01$ bar betragen.

6.3. Tensidlösung

Bei der Herstellung der Tensidlösung sind die Empfehlungen der Tensidhersteller zu beachten.

Tenside lösen sich leichter bei höheren Temperaturen (z. B. 40 °C). So angesetzt, sind die zur Untersuchung vorgesehenen Lösungen schneller voll wirksam.

Die spannungsrißauslösende Wirkung der Tensidlösung kann sich durch thermischen und biologischen Abbau ändern. Die Tensidlösung ist deshalb nach vier bis sechs Wochen gegen eine frisch angesetzte auszutauschen.

6.4. Prüfbedingungen in Sonderfällen

Werden unter den angeführten Prüfbedingungen die Prüfzeiten zu kurz bzw. zu lang (z. B. < 24 h, > 300 h), können andere Prüfbedingungen vereinbart werden. Erfahrungsgemäß empfiehlt es sich jedoch, Innendruck und Temperatur nur in folgenden Bereichen zu variieren:

Prüftemperatur von 40 bis 60 °C ± 1 K,

Prüfdruck von 0,2 bis 0,8 bar $\pm 0,01$ bar.

7. Durchführung

Die zu prüfenden Behältnisse werden gewogen und mit der auf Prüftemperatur vorgewärmten Tensidlösung gefüllt. Nach dem

Verschließen werden die Behältnisse in einen auf Prüftemperatur vorgewärmten Wärmeschrank oder in eine Wärmekammer eingelagert.

Unmittelbar nach dem Befüllen und Einlagern beginnt die Prüfung mit der Druckaufgabe und endet mit dem Undichtwerden des Behältnisses durch Spannungsrisse (Undichtigkeiten am Verschuß sind nicht in die Wertung einzubeziehen). Beginn und Ende der Prüfung jeder Probe sind zu registrieren.

In der Anfangsphase der Prüfung ist der Verschuß der zu prüfenden Behältnisse häufiger zu kontrollieren. Bei einer eventuellen Undichtigkeit im Verschußbereich kann mit dem Luftstrom Tensidlösung austreten und der Flüssigkeitsspiegel in dem zu prüfenden Behältnis absinken, ohne daß Spannungsrisse in der Behälterwand vorhanden sind.

Der Zeitpunkt der Spannungsrißbildung, angezeigt durch Undichtwerden des Behältnisses, ist zu erfassen. Hierfür empfiehlt sich eine selbsttätige, beobachterunabhängige Registrierung der Zeit. Drei Ausführungsbeispiele werden in Abschnitt 10 beschrieben.

Es hat sich bewährt, jedes Behältnis in einen LDPE-Folienbeutel lose einzustellen bzw. einzuhängen, auch offene zylindrische Glasgefäße sind geeignet. Hierdurch wird verhindert, daß während der Prüfung austretende Tensidlösung benachbarte Proben benetzt. Zugleich ist der Schadenseintritt leichter zu erkennen.

8. Auswertung

Das Spannungsrißverhalten der Behältnisse wird gekennzeichnet durch die Zeit vom Beginn der Prüfung (Druckaufgabe) bis zum Auftreten der ersten Spannungsrisse in der Behältniswand, durch die Tensidlösung austritt. Sie wird nachfolgend mit **Standzeit** bezeichnet.

Die Standzeiten der Einzelproben sind statistisch auszuwerten (siehe hierzu DIN 53 598, Teil 1). Der Prüfbericht soll folgende Angaben enthalten:

Arithmetischer Mittelwert der Standzeit:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

(i = 1, 2, 3 n)

Standardabweichung s:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Variationskoeffizient v:

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Vertrauensgrenzen des Mittelwertes (P = 95%):

$$\bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s$$

n	5	6	7	8	9	10	15	20
t/ \sqrt{n}	1,24	1,05	0,92	0,84	0,77	0,71	0,55	0,47

9. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf dieses Merkblatt anzugeben:

- Zum Behältnis:
- Formbeschreibung (ggf. Skizze, Foto),
 - Nennvolumen,
 - Werkstoff (Formmasse),
 - Gewicht (arithmetischer Mittelwert und Variationskoeffizient),
 - Herstellungsverfahren und -bedingungen.

² Siehe auch DIN 50 011.

— Vorgeschichte zwischen Herstellung und Prüfung (wie Lagerungsdauer und Lagerungstemperatur).

Zur Probe:

— Art des Füllgutes (Bezeichnung des Tensides, Konzentration, evtl. Alter der Tensidlösung).

Zur Durchführung:

- Anzahl der Proben,
- Prüftemperatur,
- Prüfdruck,
- Standzeit (arithmetischer Mittelwert, Standardabweichung, Variationskoeffizient),
- Art des Schadens (ggf. Skizze, Foto),
- Lage und Aussehen der Spannungsrisse,
- Prüfdatum.

Unterhalb jeder nach Abschnitt 4.3 vorbereiteten Probe befindet sich ein Leitfähigkeitsmeßgeber (Aufbau siehe Bild 2). Beide Plättchen sind bei Versuchsbeginn durch ein elektrisch nichtleitendes, saugfähiges Papier voneinander getrennt. Tritt während der Prüfung aus dem Behältnis Tensidlösung aus, wird dieses Papier benetzt und damit elektrisch leitend. Es wird ein Stromkreis geschlossen, der das Abschalten des Betriebsstundenzählers und des Prüfdruckes auslöst.

10.2. Beispiel 2:

Die nach Abschnitt 4.3 vorbereitete Probe wird an einem Waagebalken befestigt und ihre Masse durch ein verschiebbares Gewicht ausgeglichen (Aufbau siehe Bilder 3 und 4). Tritt während der Prüfung aus dem Behältnis Tensidlösung aus, ändert sich die Probenmasse. Das Gleichgewicht der Waage wird gestört. Der Waagebalken senkt sich und löst dabei über ausreichend empfindliche Fühler Schaltvorgänge aus, durch die der Betriebsstundenzähler angehalten und der Prüfdruck abgeschaltet wird.

10.3. Beispiel 3:

Die nach Abschnitt 4.3 vorbereitete Probe wird in ein mit Tensidlösung gefülltes Bad gestellt oder eingehängt. Vom Verschluss des Behältnisses ragt eine Elektrode in das mit gleicher Tensidlösung gefüllte Behältnis, eine zweite liegt am Bad an (Bild 5). Treten Spannungsrisse auf, entstehen über diese Schadensstellen elektrische Brücken. Ein Stromkreis wird geschlossen. Dieser steuert den Betriebsstundenzähler an und sorgt dafür, daß die betroffene Probe vom Prüfdruck entlastet wird.

10. Kurzbeschreibung bewährter Prüfvorrichtungen mit selbsttätiger Erfassung der Standzeit

10.1. Beispiel 1:

Bild 1 zeigt den Aufbau einer Prüfeinrichtung mit Prüfdruckregelung und Meßeinrichtung für Temperatur und Druck.

Der Zeichnung sind Einzelheiten über den Aufbau der Prüfdruckeinheit sowie über die Messung und Registrierung von Prüfdruck und -temperatur während der Prüfung zu entnehmen.

Selbsttätige Zeiterfassung:

Anmerkung:

Im Beispiel 3 steht die Probe beidseitig mit der Tensidlösung in Berührung. Die zu erwartenden Standzeiten der Behältnisse werden hierdurch etwas, wenn auch nicht wesentlich, kürzer.

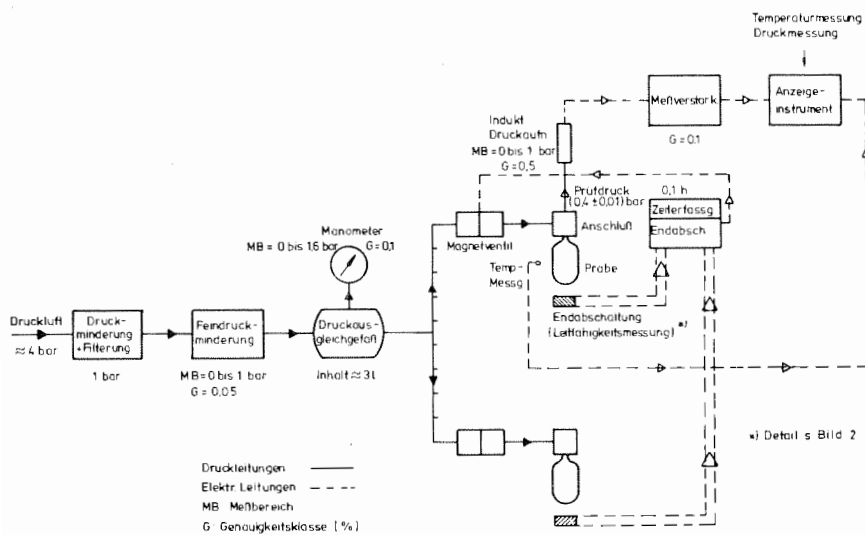


Bild 1: Blockscheema der Prüfeinrichtung mit Prüfdruckregelung und Meßeinrichtung für Temperatur und Druck.

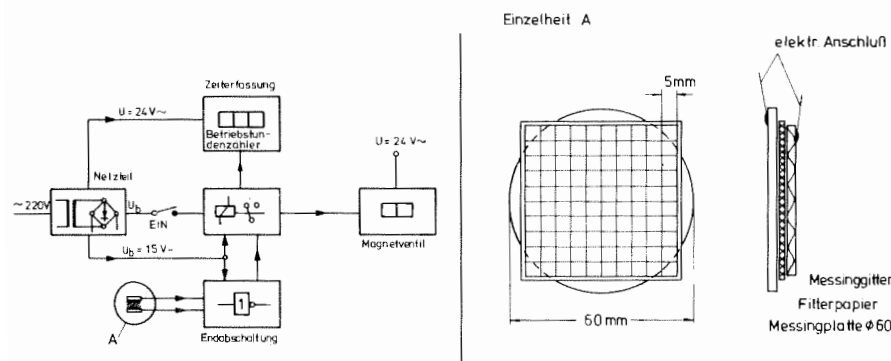


Bild 2: Leitfähigkeitsmeßgeber zur Prüfeinrichtung nach Bild 1.

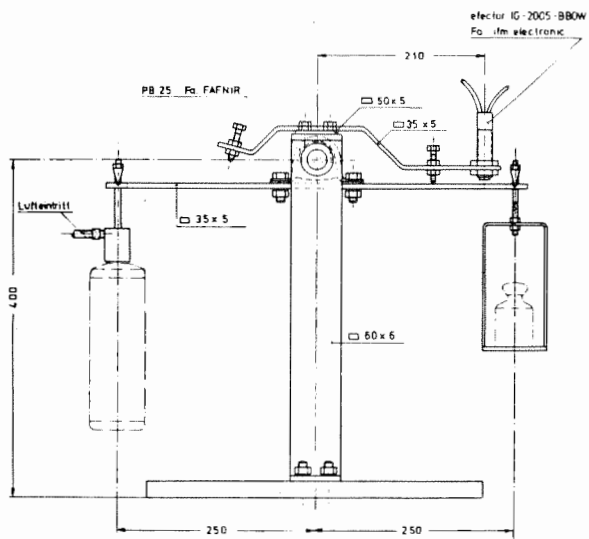


Bild 3: Waage zur Erfassung aus der Probe austretender Tensidlösung.

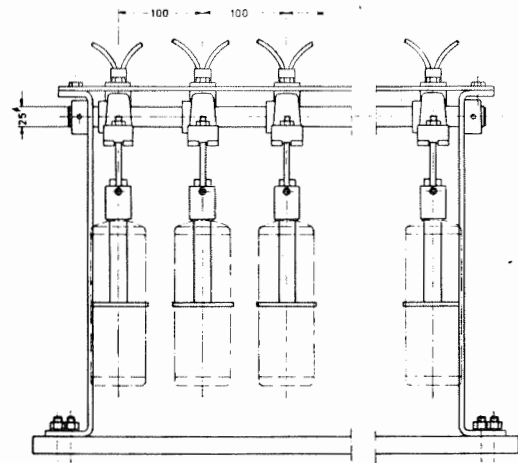


Bild 4: Prüfanordnung gemäß Bild 3 für mehrere Proben.

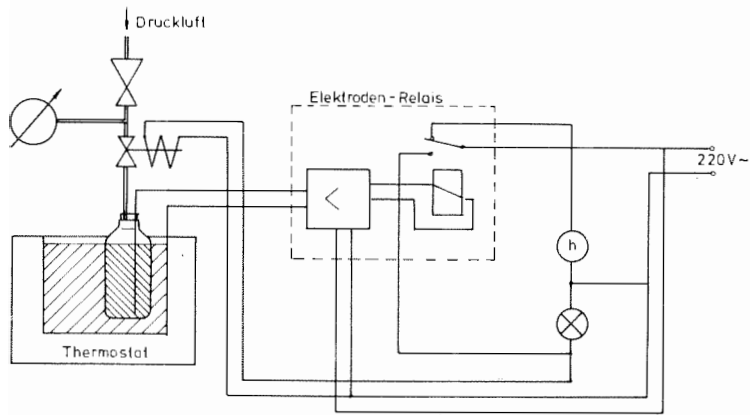


Bild 5: Tensidbad zum Einstellen oder Einhängen der Probe mit elektrischem Stromkreis, der beim Auftreten von Spannungsrissen geschlossen wird.