

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7615 : 2007

ISO/TR 10837:1991

XÁC ĐỊNH ĐỘ ỔN ĐỊNH NHIỆT CỦA POLYETYLEN (PE) SỬ DỤNG TRONG ỐNG VÀ PHỤ TÙNG DÙNG ĐỂ DẪN KHÍ ĐỐT

Determination of the thermal stability of polyethylene (PE) for use in gas pipes and fittings

Lời nói đầu

TCVN 7615: 2007 hoàn toàn tương đương ISO/TR 10837:1991.

TCVN 7615: 2007 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 138 Ống và phụ tùng đường ống biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

0. Lời giới thiệu

0.1. Khái quát

Ống và phụ tùng đường ống polyetylen được thiết kế để nối với nhau bằng kỹ thuật làm chảy có thể đưa nhiệt độ lên đến quá 200 °C. Để ngăn chặn phân hủy polyme khi nóng chảy, cần thiết phải bổ sung **chất ổn định nhiệt**.

Độ ổn định nhiệt của polyme có thể được xác định bằng cách đo nhiệt độ cảm ứng ôxi hóa polyme, hoặc đo thời gian cảm ứng ôxi hóa ở một nhiệt độ định sẵn. Các phương pháp xác định này thường được tiến hành trong ô xi hoặc trong không khí.

Nhóm công tác thống nhất rằng phương pháp đo thời gian cảm ứng ôxi hóa phải là phương pháp được lựa chọn bởi vì phương pháp này có độ nhạy lớn hơn. Phương pháp thử chuẩn để đo độ ổn định nhiệt bằng cách đo thời gian cảm ứng ô xi hóa cũng đã được soạn thảo.

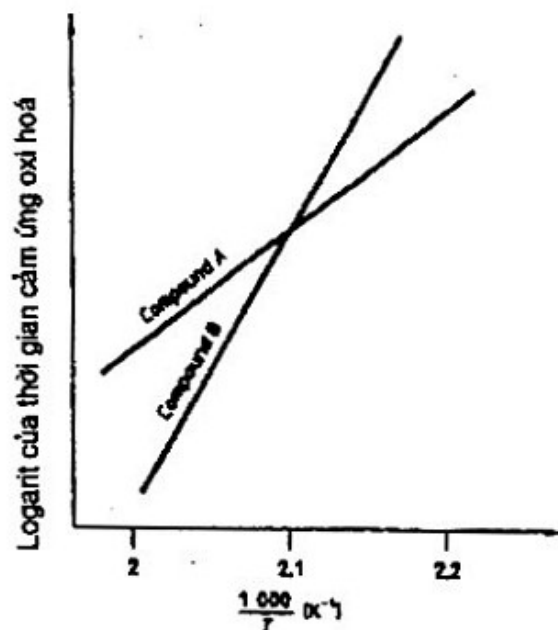
0.2. Vấn đề kỹ thuật cơ bản

Trong khi nghiên cứu các polyetylen được sử dụng trong sản xuất ống và các phụ tùng để dẫn khí đốt, để đáp ứng các yêu cầu quốc gia về kỹ thuật của ống và phụ tùng, một số các qui định đã được đưa ra, vấn đề chủ yếu sau đã được nhận diện là nguyên nhân gây ra thất bại của nhóm công tác trong việc đạt được sự thống nhất về bản kiến nghị sẽ được gửi lên Tiểu ban Kỹ thuật.

Khi đo độ ổn định nhiệt của một polyme bằng phương pháp xác định thời gian cảm ứng ô xi hóa hoặc ở nhiệt độ 200 °C hoặc 210 °C, hai mức độ ổn định khác nhau rõ rệt đã được phát hiện do sử dụng các hệ thống ổn định khác nhau.

Do đó không thể thống nhất về các đặc tính kỹ thuật mà các polyme có thể đáp ứng được, đồng thời lại đảm bảo độ ổn định nhiệt đủ trong mọi trường hợp để cho phép lắp nối các ống và phụ tùng bằng cách **làm chảy**.

Vấn đề nhóm công tác gặp phải được mô tả ở hình 0.1.



Hình 0.1 - Sự oxy hoá của hai hệ thống chất ổn định nhiệt khác nhau

XÁC ĐỊNH ĐỘ ỔN ĐỊNH NHIỆT CỦA POLYETYLEN (PE) SỬ DỤNG TRONG ỐNG VÀ PHỤ TÙNG DÙNG ĐỂ DẪN KHÍ ĐỐT

Determination of the thermal stability of polyethylene (PE) for use in gas pipes and fittings

CẢNH BÁO - Khi áp dụng tiêu chuẩn này sẽ có các vật liệu, các thao tác và thiết bị có thể gây nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không nhằm mục đích *giải quyết* tất cả các vấn đề an toàn liên quan đến việc sử dụng nó. Chính người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm về việc thiết lập các yêu cầu an toàn và y tế phù hợp và xác định mức độ áp dụng giới hạn trước khi sử dụng.

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp đo độ ổn định nhiệt oxy hóa của vật liệu làm ống và phụ tùng polyetylen trong ôxi khi gia công và xử lý nhiệt. Tiêu chuẩn này cũng được dùng để đo độ ổn định của vật liệu thô hoặc của thành phẩm, và có thể được lấy làm yêu cầu kỹ thuật của polyme hoặc đặc tính chống oxy hóa.

Nhiệt độ thử nên lấy ở mức 200 °C và 210 °C là phù hợp với các vật liệu ống và phụ tùng đã được ổn định một cách đầy đủ.

Độ ổn định nhiệt được đo bằng phương pháp này phụ thuộc vào khối lượng và kích thước của mẫu thử.

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu ghi năm ban hành thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

ISO 293, *Plastics - Compression moulding test specimens of the thermoplastic materials* (Chất dẻo - Mẫu thử ở dạng đúc nén của vật liệu nhựa nhiệt dẻo).

3. Nguyên tắc

Phép thử đo thời gian trong đó chất chống ôxi hóa có trong mẫu thử kiểm chế sự ôxi hóa khi mẫu được giữ ở nhiệt độ 200 °C (hoặc 210 °C) trong luồng khí ôxi.

Quá trình ôxi hóa được giám sát bằng cách đo sự khác biệt nhiệt độ giữa khoang có mẫu thử và khoang đối chiếu của máy phân tích nhiệt và ghi lại theo thời gian. Độ ổn định nhiệt khi đó sẽ được lấy từ dữ liệu này.

4. Thiết bị, dụng cụ và vật liệu

4.1. Máy phân tích nhiệt vi sai hoặc nhiệt lượng kế vi sai có bộ quét, có khả năng:

- a) ghi lại sự khác biệt trong nhiệt độ hoặc trong dòng năng lượng giữa các khoang có mẫu thử và khoang đối chiếu theo thời gian;
- b) duy trì nhiệt độ thử trong vòng $\pm 0,5$ °C trong quá trình thử;
- c) đặt mẫu thử trong một luồng khí ôxi 50 cm³/phút ± 10 %;
- d) lập trình nhiệt độ mẫu thử trong khoảng từ 150 °C đến 250 °C với tốc độ 1 °C/phút hoặc nhỏ hơn;
- e) lập trình nhiệt độ mẫu thử tăng lên từ nhiệt độ môi trường đến nhiệt độ thử với tốc độ 20 °C $\pm$ 1 °C;
- f) liên tục ghi lại nhiệt độ mẫu thử với độ phân giải 0,1 °C (nếu khả năng này không thực hiện được thì áp dụng 4.2).

4.2. Dụng cụ đo nhiệt độ, có khả năng giám sát liên tục nhiệt độ mẫu thử với độ phân giải 0,1 °C

Vôn kế số trở kháng cao có độ phân giải 1 mV được xem là phù hợp khi được nối với cặp nhiệt độ của mẫu thử và mỗi nối nguội kết hợp, hoặc thiết bị bù mỗi nối nguội của máy phân tích nhiệt.

Không cần thiết phải làm sạch nguồn khí đốt cung cấp.

4.3. Cân phân tích, có khả năng cân được 15 mg $\pm$ 0,5 mg mẫu thử với độ chính xác đến 0,1 mg.

4.4. Nguồn cung cấp ôxi và nito có độ tinh khiết cao, có thể chuyển được dòng luân phiên nhau. Việc chuyển dòng được thực hiện bằng cách có thể đóng lại máy phân tích nhiệt vi sai hoặc nhiệt lượng kế vi sai có bộ quét để không khí được thay đổi hoàn toàn trong 1 phút chuyển đổi.

Không cần thiết phải làm sạch nguồn khí đốt cung cấp.

4.5. Thiết bị đo dòng chảy của khí đốt

Lưu lượng kế là phù hợp, nhưng việc hiệu chuẩn chúng phải được kiểm tra lại với thiết bị đo dịch chuyển dương.

4.6. Kim loại chuẩn có độ tinh khiết cao

Indi: điểm chảy 156,6 °C $\pm$ 0,5 °C

thiếc: điểm chảy 231,9 °C $\pm$ 0,5 °C

5. Chuẩn bị mẫu thử

5.1. Mẫu thử lấy từ ống và phụ tùng

Vị trí lấy mẫu được xác định trong tiêu chuẩn sản phẩm liên quan.

- a) Cưa một vòng từ 2 cm đến 3 cm từ ống và phụ tùng được lấy làm mẫu.
- b) Cắt một đoạn 2 cm từ vòng đó.
- c) Dùng kẹp giữ đoạn này, cắt một mẫu từ thành ống với đường kính nhỏ hơn một chút so với đường kính bên trong của buồng đặt mẫu phân tích nhiệt.

d) Dùng dao sắc cắt một mẫu thử từ thành ống với chiều dày phù hợp để có được khối lượng mẫu là $15\text{mg} \pm 0,5\text{ mg}$.

Mẫu thử được thiết kế để cho phép đo độ ổn định nhiệt tại các điểm trên suốt chiều dày của thành ống.

e) Giữ mẫu cẩn thận và không đưa ra trực tiếp dưới ánh nắng.

CHÚ THÍCH 1: Dùng máy khoan điện khoan thủng một lỗ trên thành ống hoặc phụ tùng. Chú ý cẩn thận để không làm quá nóng mẫu thử.

5.2. Mẫu thử từ các vật liệu thô ở dạng tấm đúc

a) Chuẩn bị một tấm ép theo ISO 293. Làm nóng trong giới hạn khoảng 2 phút ở nhiệt độ $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

b) Cắt một mẫu hình trụ có đường kính chỉ nhỏ hơn đường kính bên trong của mẫu thử một chút.

c) Dùng dao sắc cắt một mẫu thử từ hình trụ này với khối lượng mẫu là $15\text{ mg} \pm 0,5\text{ mg}$.

6. Cách tiến hành

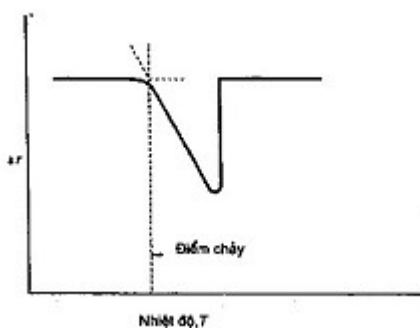
6.1. Đường chuẩn

Tạo một dòng khí ôxi $50\text{ cm}^3/\text{phút} \pm 10\%$ trên khoang có mẫu thử và khoang đối chiếu của thiết bị ở nhiệt độ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ dưới điểm chảy của indi hoặc thiếc.

Đun nóng 2 mg mẫu indi hoặc thiếc trong một chén nhôm được bịt kín cùng với chén nhôm rỗng làm đối chứng với tốc độ không quá $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ cho đến khi chảy, ghi lại độ thu nhiệt. Nếu thiết bị không tự động ghi lại được thì đánh dấu nhiệt độ đó được hiển thị trên một bảng theo các khoảng cách trong vùng thu nhiệt để điểm chảy có thể được xác định đến độ chính xác $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Xác định điểm chảy của cả indi và thiếc theo cách này.

Điểm chảy của kim loại được lấy ở nhiệt độ tại giao điểm của đường cơ sở kéo dài với tiếp tuyến ở độ dốc thứ nhất của đường thu nhiệt (xem hình 1).

Điều chỉnh thiết bị sao cho các điểm chảy của indi và thiếc được hiển thị nằm trong phạm vi tương ứng $156,6\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ và $231,9\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Hình 1 - Đồ thị đường chuẩn

6.2. Hiệu chuẩn thời gian

Dùng đồng hồ bấm giây, kiểm tra sự chuyển dịch của bút dọc theo tọa độ với tốc độ được chọn.

6.3. Phương pháp đo thời gian cảm ứng ôxi hóa

Tạo một dòng khí nitơ $50\text{ cm}^3/\text{phút} \pm 10\%$ đi qua máy phân tích nhiệt vi sai hoặc nhiệt lượng kế vi sai có bộ quét: Khi chuyển sang dòng khí ôxi, kiểm tra sao cho tốc độ dòng khí đó vẫn tiếp tục ở tốc độ $50\text{ cm}^3/\text{phút} \pm 10\%$ và sau đó chuyển sang dòng khí nitơ với tốc độ $50\text{ cm}^3/\text{phút} \pm 10\%$.

Đặt một mẫu thử hình trụ bằng potyetyten có khối lượng $15\text{ mg} \pm 0,5\text{ mg}$ vào chén nhôm để mở và một chén nhôm rỗng dùng để đối chứng rồi cho vào trong thiết bị. Cho dụng cụ chạy theo

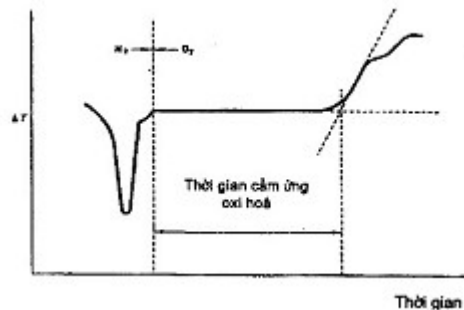
đường đẳng nhiệt ở nhiệt độ $200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (hoặc $210\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), tăng nhiệt độ với tốc độ $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và để nhiệt độ ổn định. Điều chỉnh điện áp nung để đưa nhiệt độ mẫu thử lên $200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($210\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bắt đầu ghi lại đồ thị nhiệt (biểu đồ sự khác nhau về nhiệt độ theo thời gian).

Khi các điều kiện đã cho ổn định trong dòng khí nitơ, sau 5 phút phải chuyển sang khí ôxi và đánh dấu điểm này trên biểu đồ nhiệt. Thiết bị phải được làm sạch trong vòng một phút khi thay đổi khí. Tiếp tục cho chạy biểu đồ nhiệt cho đến khi việc tỏa nhiệt của quá trình ôxi hóa diễn ra và đạt đến điểm tối đa của nó.

7. Diễn giải kết quả

Độ ổn định nhiệt của mẫu thử, tính bằng phút, là thời gian được lấy từ khi đưa ôxi vào đến giao điểm của đường cơ sở kéo dài và tiếp tuyến của đường cong tỏa nhiệt tại điểm của độ dốc cao nhất (xem hình 2).

Độ ổn định nhiệt của mẫu thử là giá trị trung bình số học của ít nhất năm lần đo thời gian cảm ứng ôxi hóa ở nhiệt độ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hoặc $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Hình 2 - Đồ thị ổn định nhiệt ôxi hóa của polyetylen

8. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm những thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này
- tất cả các chi tiết cần thiết để nhận dạng lô sản phẩm được sản xuất mà mẫu thử được lấy từ đó;
- loại thiết bị được sử dụng;
- nhiệt độ thử;
- khối lượng các mẫu thử riêng lẻ;
- thời gian cảm ứng ôxi hóa riêng lẻ;
- độ ổn định nhiệt, nghĩa là giá trị trung bình số học của ít nhất năm lần đo trong thời gian cảm ứng ôxi hóa, bao gồm cả các giá trị riêng lẻ lớn nhất và nhỏ nhất đã đo được.