



Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55
tel/fax: +48 (56) 650-03-33, Dyrektor +48 (56) 650-00-44

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach

44-100 Gliwice, ul. Chorzowska 50

Centrala: +48 (32) 231-90-41

Fax: +48(32) 231-26-74

Dyrektor Oddziału: +48 (32) 231-21-81

e-mail: K.Bortel@impib.pl

Gliwice, 11.02.2008

Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
Nr zlecenia 600-17-08

Sprawozdanie z badań nr 28/2008

Tytuł pracy: Badania elementów kominowych

Zleceniodawca:

Stowarzyszenie „Kominy Polskie
ul. Wzgórze 4
43-300 Bielsko-Biała

Data rozpoczęcia badań: 10.01.2008

Data zakończenia badań: 08.02.2008

Wykonawcy:

Łukasz Grobelny
Bożena Kowalska
Małgorzata Kurcok
Teresa Żak

Kierownik Laboratorium:

Dyrektor Oddziału:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników 87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55 Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach 44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A		
Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw 44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .	Sprawozdanie z badań nr 28/08 data 2008-02-04.	Strona: 2 <hr/> Stron:2

Wyniki badań

1. Opis próbek

Klient dostarczył do badań trzy próbki elementów kominowych (odcinków rur) oznakowanych następująco:

- 1- Skaberne Omniplast Abgesleitung Z- 7.2-1104
- 2- IAEN 14471 T120 P1W20(O)EL
- 3- Skaberne Omniplast Abgesleitung 110×2.7.

2. Cel i zakres badań

Celem badań było ustalenie wpływu długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury 120 °C (określonej w normie dla elementów wykonanych z polipropylenu) na właściwości fizyko-mechaniczne badanych wyrobów, a w efekcie określenie przydatności elementów polipropylenowych do stosowania w ciągach kominowych.

W tym celu przeprowadzono następujące badania:

1. badania starzeniowe prowadzono w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 120 °C tj. w temperaturze określonej w normie dla elementów polipropylenowych, badania prowadzono przez 200 h i 500 h;
2. oznaczanie wytrzymałości przy rozciąganiu i zmiany tego parametru po starzeniu cieplnym (200 i 500 h w temperaturze 120 °C) – wytrzymałość przy rozciąganiu wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527;
3. oznaczanie udarności z karbem wg Charpy’ego i zmiany tego parametru po 200 i 500 h – udarność wg Charpy’ego wykonano zgodnie z normą **PN-EN ISO 179-1:2006- Oznaczenie udarności metodą Charpy’ego, cz. I: Nieinstrumentalne badanie udarności**

Ponadto wykonano badania właściwości cieplnych:

4. oznaczanie temperatury topnienia i stopnia krystaliczności na podstawie analizy porównawczej krzywych DSC – badania wykonano zgodnie z normą **PN-EN ISO 11357-1:2002-Tworzywa sztuczne. Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC. Część 3. Oznaczenie temperatury i entalpii topnienia i krystalizacji.**

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw 44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .	Sprawozdanie z badań nr 28/08 data 2008-02-04.	Strona:3 Stron:3
--	---	---------------------

5. Oznaczanie temperatury mięknięcia wg Vicata wg **PN-EN ISO 306:2002-Tworzywa termoplastyczne. Oznaczanie temperatury mięknięcia metodą Vicat(VST)**.

W celu określenia ewentualnych zmian zachodzących w kształtkach poddanych starzeniu cieplnemu w porównaniu z kształtkami nie starzonymi wykonano badanie:

6. Oznaczanie czasu indukcji utlenienia (OIT) zgodnie z normą **PN-EN 728:1999- Systemy przewodowe z tworzyw sztucznych. Rury i kształtki z poliolefin. Oznaczanie czasu indukcji utleniania**.

3. Wyniki badań

Wyniki badań udarności w temperaturze $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz udarności po starzeniu cieplnym w temperaturze 120°C (200 h oraz 500h) zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1 – Udarność z karbem wg Charpy’ego

Rodzaj próbki	L.p.	Udarność z karbem wg Charpy’ego [kJ/m^2]		
		Próba odniesienia	Po 200h starzenia	Po 500 h starzenia
1 Skaberne Omniplast Abgasleitung 80*2.0 Z-7.2-1104	1	N	N	N
	2	14,03H	N	N
	3	N	N	N
	4	8,96C	N	N
	5	8,74C	N	N
	6	14,04H 8,85	N	N
2 IAEN 14471 T120 P1W20(O)EL	1	5,48C	N	N
	2	5,55C	N	N
	3	N	N	N
	4	N	N	N
	5	N	N	N
	6	6,83C 5,95	N	N
3 Skaberne Omniplast Abgasleitung 110*2.7	1	N	N	N
	2	6,06C	N	N
	3	6,16C	N	N
	4	6,70C	N	N
	5	N	N	N
	6	5,35C	N	N
	7	N 6,05	N	N

N- próbki nie uległy zniszczeniu

C- próbki uległy całkowitemu rozerwaniu

H- próbki uległy zerwaniu na zawiasach

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .

Sprawozdanie z badań nr 28/08
data 2008-02-04.

Strona:4

Stron:4

W tabeli nr 2 przedstawiono wyniki oznaczania właściwości przy rozciąganiu.

Tabela 2 –Zmiana parametrów wytrzymałościowych w wyniku starzenia cieplnego.

Rodzaj próbki	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Odchylenia standardowe wartości wytrzymałości na rozciąganie $S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \times \sum (X_i - X_{\text{śś.}})^2}$	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
1 próby odniesienia	27,5	0,78	9,3
1 120°C/200h	25,8	1,32	11,3
1 120°C/500h	25,4	1,56	11,3
2 Próby odniesienia	28,3	0,80	9,7
2 120°C/200h	25,2	1,90	7,4
2 120°C/500h	23,2	4,99	9,1
3 Próby odniesienia	28,8	1,19	10,7
3 120°C/200h	26,5	2,17	10,2
3 120°C/500h	24,1	1,31	11,4

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .

Sprawozdanie z badań nr 28/08
data 2008-02-04.

Strona:5

Stron:5

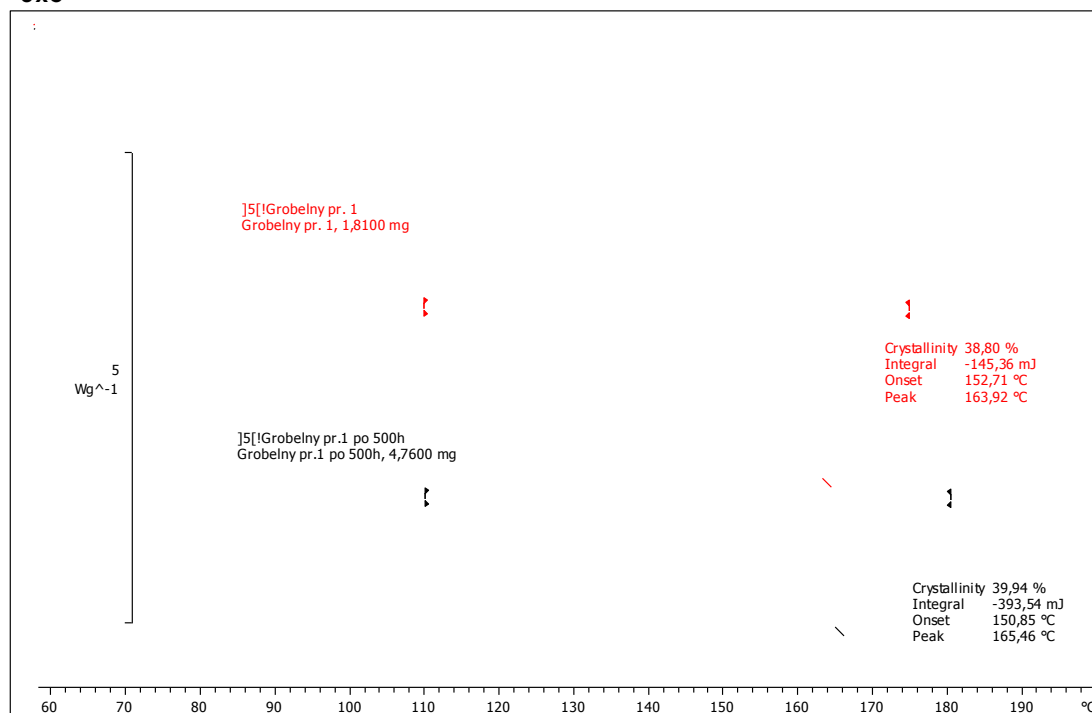
Wyniki oznaczania temperatur topnienia na podstawie analizy DSC oraz temperatur mięknięcia Vicata (VST) podano w Tabeli 3

Tabela 3 – Wyniki oznaczania temperatur topnienia (DSC) i temperatur mięknięcia (VST).

Rodzaj próbki	Temperatura topnienia próbek przed starzeniem [°C]	Temperatura topnienia próbek po starzeniu [°C]	Temperatura mięknięcia Vicata (VST) [°C]
1	163,8	165,2	149,2
2	160,8	161,3	149,3
3	164,7	161,8	149,6

Na wykresach 1, 2 i 3 przedstawiono krzywe DSC próbek nie starzonych i próbek po 500 h starzenia w temperaturze 120 °C.

^exo



Lab: METTLER

STAR® SW 9.01

Wykres nr 1 – Próbkę nr 1 - Skaberne Omniplast Abgesleitung Z- 7.2-1104

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

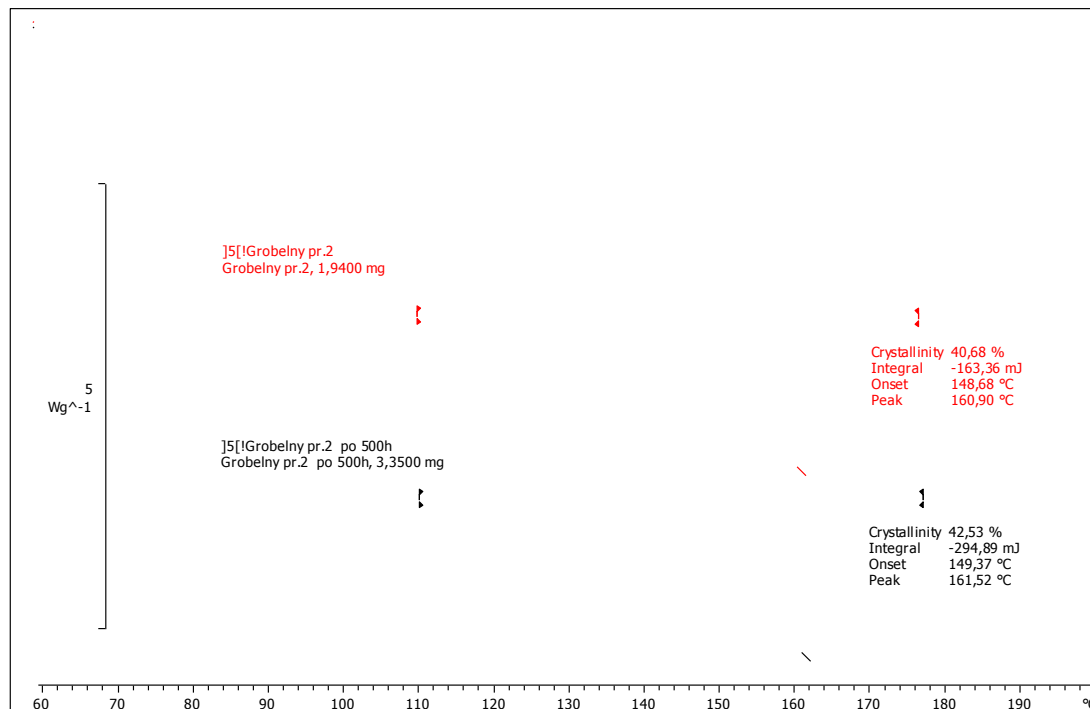
Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .

Sprawozdanie z badań nr 28/08
data 2008-02-04.

Strona:6

Stron:6

exo



Lab: METTLER

STAR^e SW 9.01

Wykres nr 2 – próbka nr 2- IAEN 14471 T120 P1W20(O)EL

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

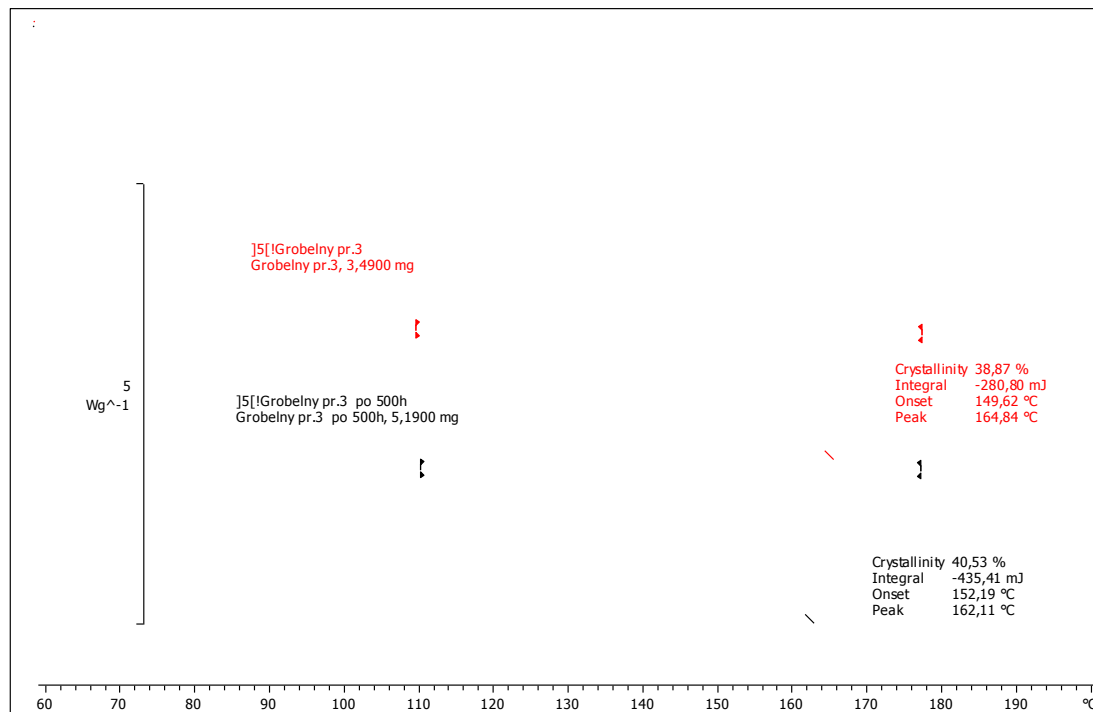
Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .

Sprawozdanie z badań nr 28/08
data 2008-02-04.

Strona:7

Stron:7

exo



Lab: METTLER

STAR^e SW 9.01

Wykres nr 3 – Próbka nr 3 Skaberne Omniplast Abgesleitung 110×2.7

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .

Sprawozdanie z badań nr 28/08
data 2008-02-04.

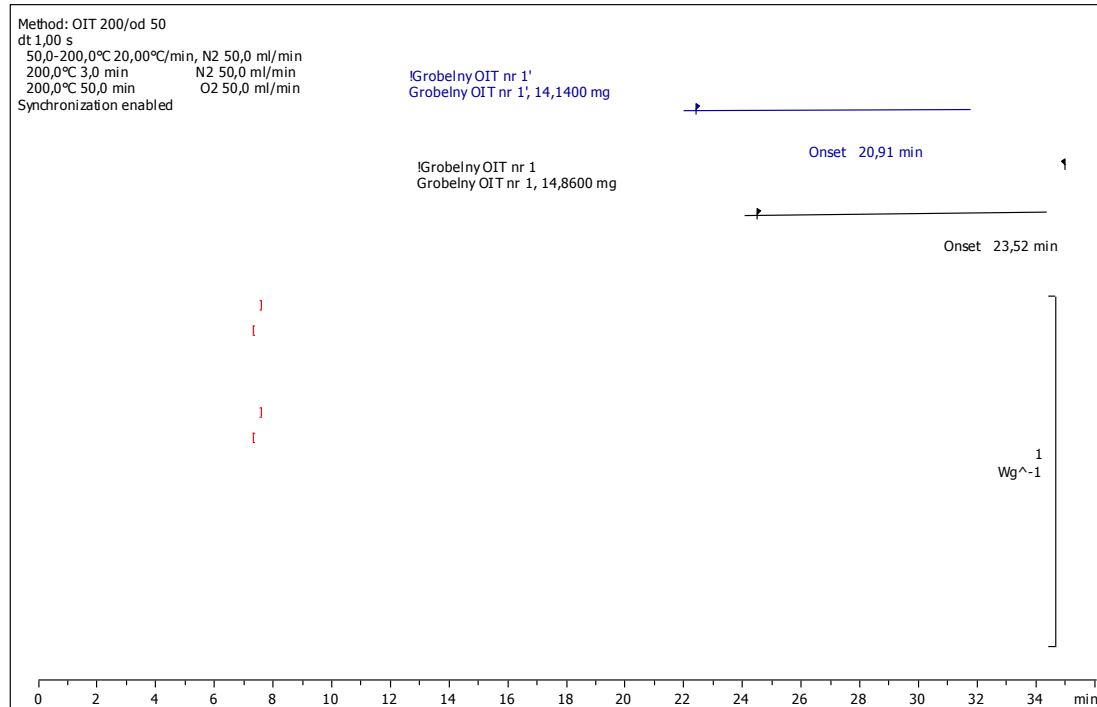
Strona:8

Stron:8

Czas indukcji utleniania (OIT) podano w Tabeli 4 oraz na wykresach 4, 5 i 6.

Rodzaj próbki	OIT próbek przed starzeniem [min]	OIT próbek po starzeniu 500 h [min]
1	23,5	20,9
2	44,5	21,2
3	>50	42,8

exo



Lab: METTLER

STAR[®] SW 9.01

Wykres nr 4 – OIT- Próbką 1 - Skaberne Omniplast Abgesleitung Z- 7.2-1104

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A

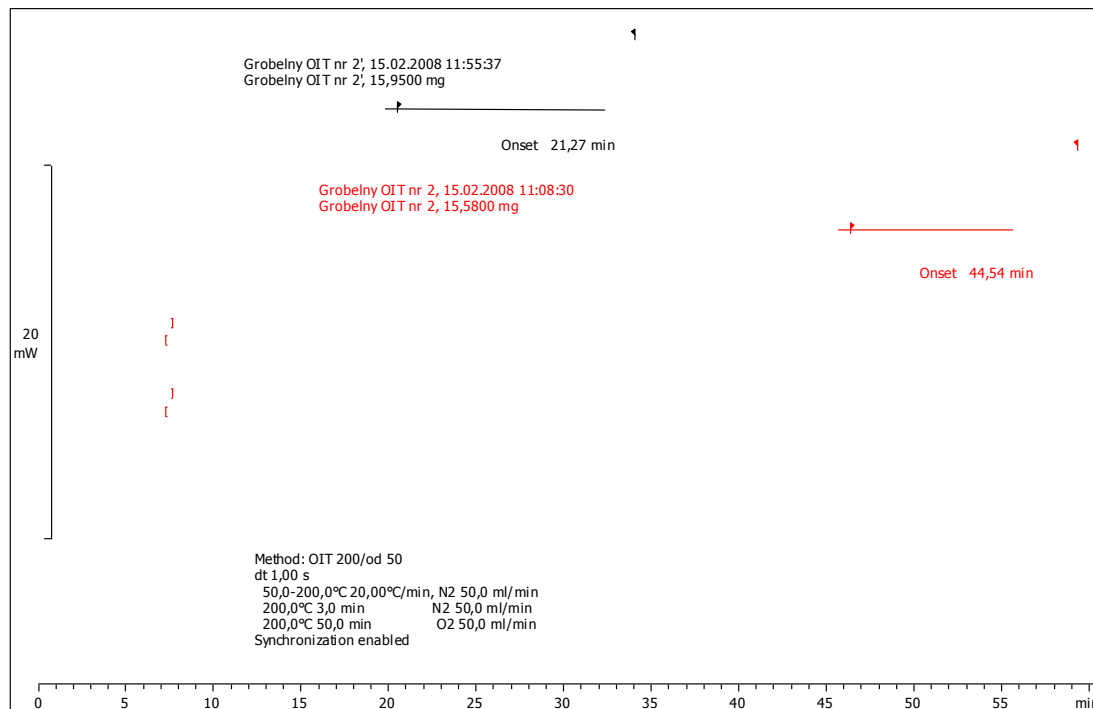
Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw
44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .

Sprawozdanie z badań nr 28/08
data 2008-02-04.

Strona:9

Stron:9

exo

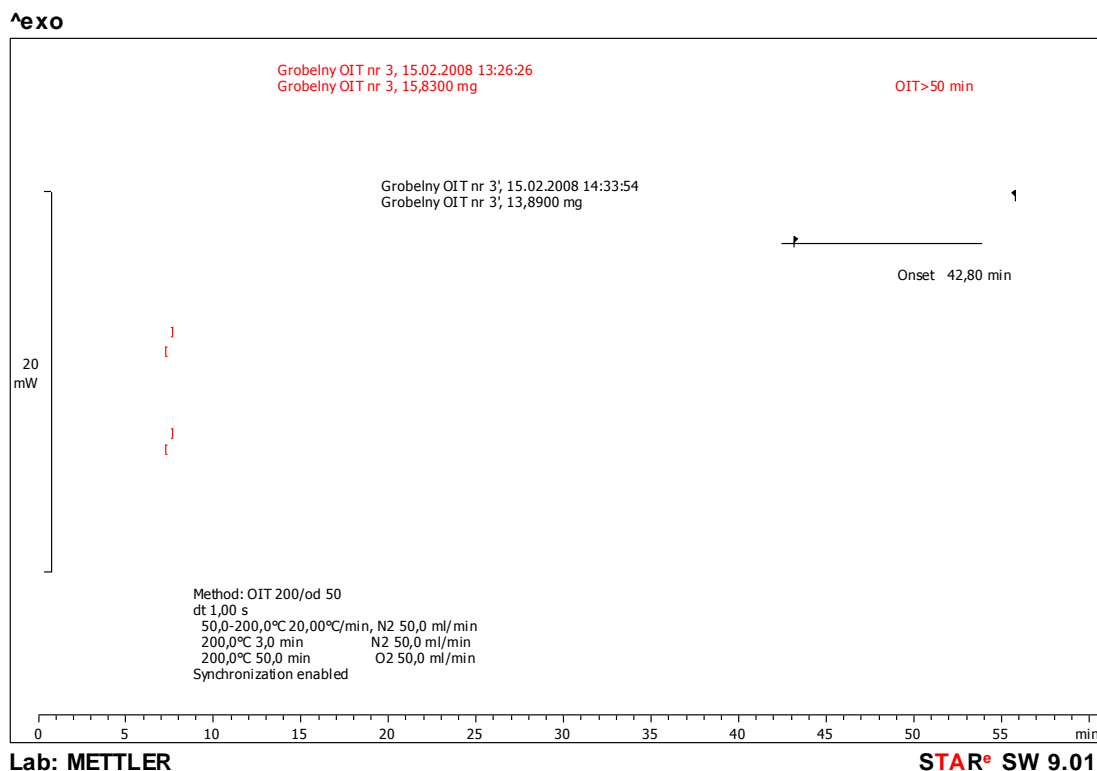


Lab: METTLER

STAR^e SW 9.01

Wykres nr 5 – OIT - Próbkka nr 2 IAEN 14471 T120 P1W20(O)EL

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników 87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55 Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach 44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A		
Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw 44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .	Sprawozdanie z badań nr 28/08 data 2008-02-04.	Strona: 10 <hr/> Stron: 10



Wykres nr 6 – OIT - Próbkę nr 3 Skaberne Omniplast Abgesleitung 110×2.7

4. Analiza wyników

W wyniku starzenia cieplnego w temperaturze 120 °C w czasie 500 h w badanych elementach z polipropylenu zauważono niewielkie zmiany właściwości:

- a) Wszystkie próbki po starzeniu cechują się zwiększoną udarnością z karbem wg Charpy’ego w porównaniu z próbkami nie starzonymi (jest to spowodowane wzrostem zawartości fazy krystalicznej w wyrobie – wykresy DSC nr 1, 2 i 3).
- b) Wytrzymałość przy rozciąganiu dla wszystkich próbek obniża się, natomiast wydłużenie przy zerwaniu nieznacznie wzrasta w przypadku próbek nr 1 i nr 3, natomiast wydłużenie próbki nr 2 uległo zmniejszeniu.

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55

**Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
44-100 GLIWICE, ul. Chorzowska 50A**

Laboratorium Badań i Technologii Tworzyw 44-100 GLIWICE, 50, Chorzowska .	Sprawozdanie z badań nr 28/08 data 2008-02-04.	Strona: 11
		Stron: 11

c) Temperatury topnienia (analiza DSC) próbek 1 i 2 po starzeniu są wyższe, próbki nr 3 temperatura topnienia jest niższa, natomiast wszystkie próbki charakteryzują się wyższym stopniem krystaliczności (o ok. 2 %).

d) Największe zmiany zaobserwowano w przypadku indukcji czasu utleniania (w atmosferze tlenu), a szczególnie dotyczy to próbki nr 2, dla której OIT zmniejszył się o 50 % (próbki nr 2 po 500 h starzenia zmieniły również kolor na lekko żółty).

5. WNIOSKI

1. Wydaje się celowe wydłużenie czasu starzenia, ponieważ 500 h to zbyt krótki czas w porównaniu z sezonem grzewczym w naszej strefie klimatycznej. Sugeruje się prowadzić starzenie cieplne przez okres 1000 i 2000 h (niecałe 3 miesiące).
2. Pomimo krótkiego czasu starzenia można zauważyć niewielkie zmiany badanych parametrów w odniesieniu do próbek nie starzonych – świadczy to o powolnym procesie destrukcji w wyniku działania temperatury i tlenu z powietrza.
3. Uważamy, że celowe jest również przeprowadzenie badań odporności elementów kominowych na oddziaływanie środowiska gazów odlotowych wg punktu 3.4 normy EN 1443:2003.



Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55
tel/fax: +48 (56) 650-03-33, Dyrektor +48 (56) 650-00-44

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach

44-100 Gliwice, ul. Chorzowska 50

Centrala: +48 (32) 231-90-41

Fax: +48(32) 231-26-74

Dyrektor Oddziału: +48 (32) 231-21-81

e-mail: K.Bortel@impib.pl

Opinia nt. stosowania wyrobów z polipropylenu w podwyższonych temperatur

Zastosowanie polipropylenu do wyrobów użytkowanych w podwyższonych temperaturach przez długi okres wymaga przeprowadzenia szeregu wcześniejszych badań odporności termicznej i modyfikacji handlowych typów polipropylenu w celu zwiększenia wytrzymałości na warunki eksploatacji. Poniżej przedstawiono niektóre aspekty stosowania PP w podwyższonych temperaturach w oparciu o informacje literaturowe i wcześniejsze prace badawcze Instytutu.

1. Proces termooksydacji polipropylenu

Polipropylen (podobnie do innych poliolefin) w atmosferze bez dostępu tlenu wykazuje dobrą odporność termiczną może być ogrzany nawet do temperatury powyżej 300 °C i nie spowoduje to jego rozkładu. Polipropylen w wyniku pirolizy w atmosferze azotu nie rozkłada się do monomeru, bowiem wśród produktów rozkładu stwierdzono jedynie nieznaczne ilości propylenu, a zidentyfikowano natomiast około trzydziestu różnych węglowodorów nasyconych i nienasyconych (n-alkany, n- alkeny, n- diany i związki cykliczne).

W próżni polipropylen może być uważany za tworzywo dość odporne termicznie. Natomiast w powietrzu, a tym bardziej w atmosferze tlenu lub ozonu zaobserwowano już w niezbyt wysokich temperaturach (ok. 60°C) zmiany świadczące o zachodzących procesach degradacji i utleniania.

Rozkład termiczny polipropylenu w obecności powietrza lub tlenu ma charakter autokatalicznego procesu wolnorodnikowego.

Reakcja utleniania jest złożona, w normalnej temperaturze szybkość utleniania jest znikomo mała, natomiast w obecności światła już w umiarkowanych temperaturach obserwuje się wyraźne pochłanianie tlenu i zmianę szeregu właściwości fizycznych.

Ze względu na rodnikowy charakter procesy degradacji termicznej należy inhibitować antyutleniaczami- pochodnymi fenoli, aminofenoli i amin. Związki te chętnie reagują z wolnymi rodnikami, tworząc względnie trwałe związki lub stabilne rodniki. Ponadto polipropylen musi zawierać w swoim składzie antyutleniacze, gdyż PP bez dodatku antyutleniaczy już podczas przetwórstwa w temperaturze 200 – 240 °C ulega degradacji. Innym typem związków opóźniających procesy destrukcyjne zachodzące pod wpływem podwyższonej temperatury są HATS (hindered amine temperture stabilisizer).

Po wyczerpaniu się antyutleniaczy procesy destrukcyjne zachodzą ponownie.

2. Testy odporności na podwyższone temperatury

Oksydacja termiczna może być przyspieszana różnymi metodami. Niektóre z nich używane są w analizie termicznej, takimi jak różnicowa analiza termiczna (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termogravimetria (TG), analiza termicznego zgazowania (TVA), analiza termiczno - mechaniczna (DMA). Są to szybkie metody oceny postępu procesu oksydacji i dlatego są często stosowane w przypadku oceny postępu procesu utleniania.

Popularną metodą jest również pomiar ilości tlenu przyłączonego przez tworzywo zarówno w stanie stopionym, jak też w stanie stałym.

Innymi często stosowanymi metodami, szczególnie w odniesieniu do poliolefin, są przyspieszone testy temperaturowe prowadzone w stosunkowo wysokich temperaturach w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza.

2.1 Test temperaturowy w suszarce

Najczęściej stosowaną metodą oceny odporności tworzyw sztucznych na działanie promieniowania cieplnego są testy gotowego wyrobu prowadzone w suszarkach w stosunkowo wysokiej temperaturze w atmosferze powietrza lub czystego tlenu.

2.2 Testy przyspieszone

- DTA/ DSC (w zależności od rodzaju tworzywa)
- Ilość wbudowanego tlenu

Kryterium oceny stopnia destrukcji próbki, jest zawartość grup karbonylowych, które można oznaczać metodą spektrofotometrii IR lub pogorszenie właściwości mechanicznych takich, jak: spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu, wytrzymałości przy rozciąganiu lub kruchości.

W przypadku poliolefin najbardziej popularnym testem przyspieszonym jest oznaczanie czasu indukcji utleniania (OIT - oxidation induction time) metodą DSC.

3. Podsumowanie

Elementy polipropylenowe do zastosowań w systemach kominowych powinny być specjalnie dodatkowo stabilizowane przy zastosowaniu oligomerycznych związków (pochodnych amin z zawadą przestrzenną – tzw. HATS), gdyż stosowanie jedynie typowych antyoksydantów, jakimi są pochodne fenolowe, jest wystarczające do przetwórstwa i stosowania w normalnych temperaturach, ponieważ antyutleniacze ulegają stopniowemu zużyciu podczas eksploatacji, a w podwyższonych temperaturach proces ten przebiega szybciej niż w normalnych. Po wyczerpaniu się antyutleniaczy procesy destrukcji przebiegają lawinowo.

Ponadto wyroby z tworzyw stosowane w budownictwie powinny być niepalne (dyrektywa 97/23/WE Urządzenia Ciśnieniowe zabraniająca stosowanie tworzyw palnych jako elementów kanalizacyjnych).

Naszym zdaniem zastosowanie elementów z polipropylenu (homopolimeru bez dodatkowej modyfikacji antypirynami i specjalnej klasy stabilizatorami termicznymi) jako wsadów kominowych może stwarzać problemy po pewnym czasie eksploatacji.

