

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ nr POLY-LAB-2019-77
z dnia 30.09.2019

Strona 1 z 11

Egzemplarz nr 2

I. Dane Klienta

Nazwa i adres Klienta	MR SERWIS Sp. z o. o. ul. Białoskórnica 15-16/1, 50-134 Wrocław
Numer i data Umowy/ Zlecenia sprzedaży/ zlecenia wewnętrznego*	0431/2019/UB z dnia 25.09.2019

*niepotrzebne skreślić

II. Miejsce wykonania badania/-ń

Nazwa i adres wykonawcy	Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ - PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii, ul. Stabłowicka 147, 54-066 Wrocław Tel: +48 71 734 7777 fax: +48 71 720 16 00 email: biuro@port.org.pl
Nazwa/-y laboratorium/-ów	Laboratorium Materiałów Polimerowych

III. Identyfikacja obiektu/-ów do badań

Protokół przyjęcia obiektu/-ów do badań nr	882-19			
Data przyjęcia obiektu/-ów do badań	26.09.2019			
Metoda pobrania obiektu/-ów do badań	Klient nie określił metody pobrania próbek			
Informacje o obiekcie/-tach do badań	Opis obiektu do badań/ nazwa	Nr identyfikacyjny przysłanego obiektu do badań	Wielkość próbki (masa/ objętość/ wymiary)	Kod obiektu do badań
	Folia PET	Próbka biała	50 x 50 cm	19-5799B
	Folia PET	Próbka kremowa	50 x 50 cm	19-5800B
	Folia PET	Próbka żółta	50 x 50 cm	19-5801B
	Folia PET	Próbka szara jasna	50 x 50 cm	19-5802B
	Folia PET	Próbka szara ciemna	50 x 50 cm	19-5803B
Informacje dostarczone przez Klienta, które mogą wpływać na ważność wyników	brak informacji dostarczonych przez Klienta wpływających na ważność wyników			
Dodatkowe informacje	Brak			

W przypadku dostarczania próbki przez Klienta, Laboratorium nie ponosi odpowiedzialności za pobrane obiekty do badań.

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ nr POLY-LAB-2019-77
z dnia 30.09.2019

Strona 2 z 11

Egzemplarz nr 2

IV. Realizacja i wyniki badania/ -ń*

Nazwa laboratorium	Laboratorium Materiałów Polimerowych	
Cel badania	Do celów własnych Zamawiającego.	
Wyniki mogą być stosowane w obszarze regulowanym prawnie: Tak ☐ , w metodachnie dotyczy..... (wymień metody) Nie ☒		
Data rozpoczęcia badania	26.09.2019	
Data zakończenia badania	30.09.2019	
Identyfikacja wyposażenia pomiarowego (nazwa, typ)	Termowaga TGA2 Mettler Toledo, Różnicowy kalorymetr skaningowy DSC1 Mettler Toledo, Spektrofotometr FTIR TENSOR27 Bruker	
Wyniki termogramy TG/DTG, termogramy DSC, widma FTIR, wyniki liczbowe		
Badanie wykonał	Imię i nazwisko	Anna Dmochowska
	Stanowisko	Asystent ds. Naukowo-Technicznych
Wyniki autoryzował	Imię i nazwisko	Marta Fiedot-Toboła
	Stanowisko	Inżynier Badań
	podpis	

Badania oznaczone symbolem: A – badania akredytowane, zamieszczone w zakresie akredytacji PCA AB 1661; lub N – badania nieakredytowane; lub P – badania akredytowane w Zakresie Akredytacji laboratorium dostarczającego usługi z zewnątrz (AB.....).

Laboratorium podaje niepewność: na życzenia Klienta, przy ocenie zgodności z wymaganiami, gdy jest istotne dla ważności lub zastosowania wyników badań. W przypadku podawania niepewności, laboratorium określa niepewność jako niepewność rozszerzoną przy poziomie ufności 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2$. Wynikom poniżej (<) powyżej (>) zakresu akredytacyjnego laboratorium nie podaje niepewności.

Wyniki badań i związana z nimi niepewność pomiaru nie obejmują etapu pobierania obiektów do badań.

Laboratorium nie ponosi odpowiedzialności za pobranie i transport obiektów do badań, jeśli zostały pobrane i dostarczone przez Klienta.

Wyniki badań, stwierdzenia zgodności/niezgodności odnoszą się wyłącznie do badanego obiektu.

Wyniki ze znakiem < lub > oznaczają, że wyniki są poniżej lub powyżej zakresu akredytacji i nie są akredytowane.

Sprawozdanie bez pisemnej zgody laboratorium nie może być powielane inaczej, jak tylko w całości.

Laboratorium ponosi odpowiedzialność za wszystkie informacje w sprawozdaniu z badań, za wyjątkiem informacji dostarczonych przez Klienta.

Termin zgłaszania skarg nie może przekraczać 2 tygodni od daty wysłania Sprawozdania z Badań. Skargi można kierować na adres:

jakosc@port.org.pl

Metodyka pomiarów

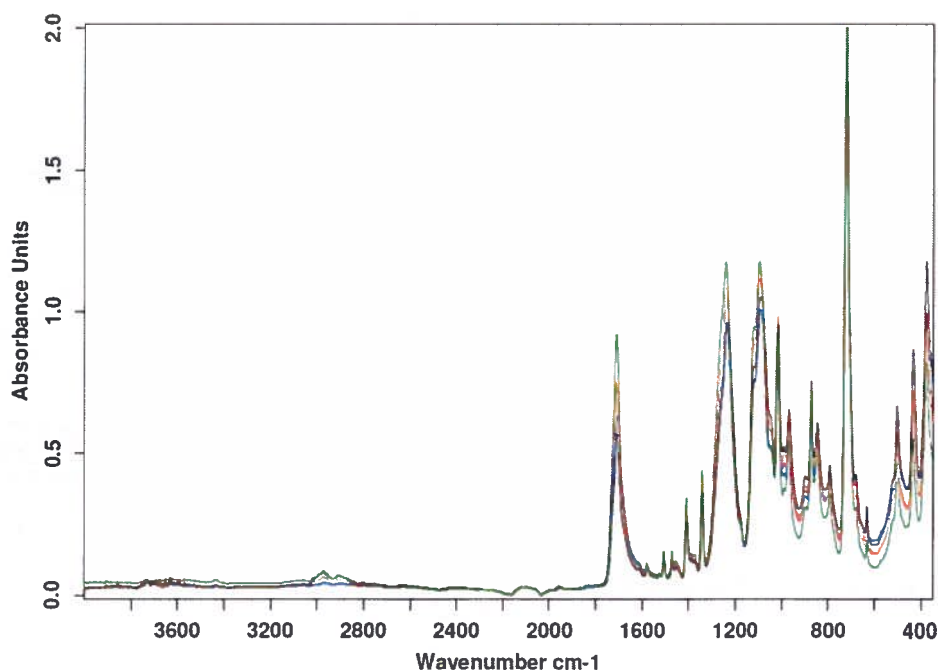
Materiał dostarczony przez Klienta poddano analizie zgodnie z warunkami poniżej:

- pomiar FTIR - tryb pomiaru ATR, kryształ diamentowy, zakres liczby falowej $350\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, rozdzielczość 4 cm^{-1} , ilość skanów tło/próbka 32/32;
- pomiar TG, zakres temperatur $25\text{--}600^\circ\text{C}$, szybkość ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera azotu ($30\text{ ml}/\text{min}$), tygiel korundowy z otworem w pokrywce $70\text{ }\mu\text{l}$;
- pomiar DSC, zakres temperatur od 25 do 300°C , dwa cykle ogrzewania, szybkość ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera azotu ($50\text{ ml}/\text{min}$), tygiel aluminiowy z jednym otworem w pokrywce $40\text{ }\mu\text{l}$.

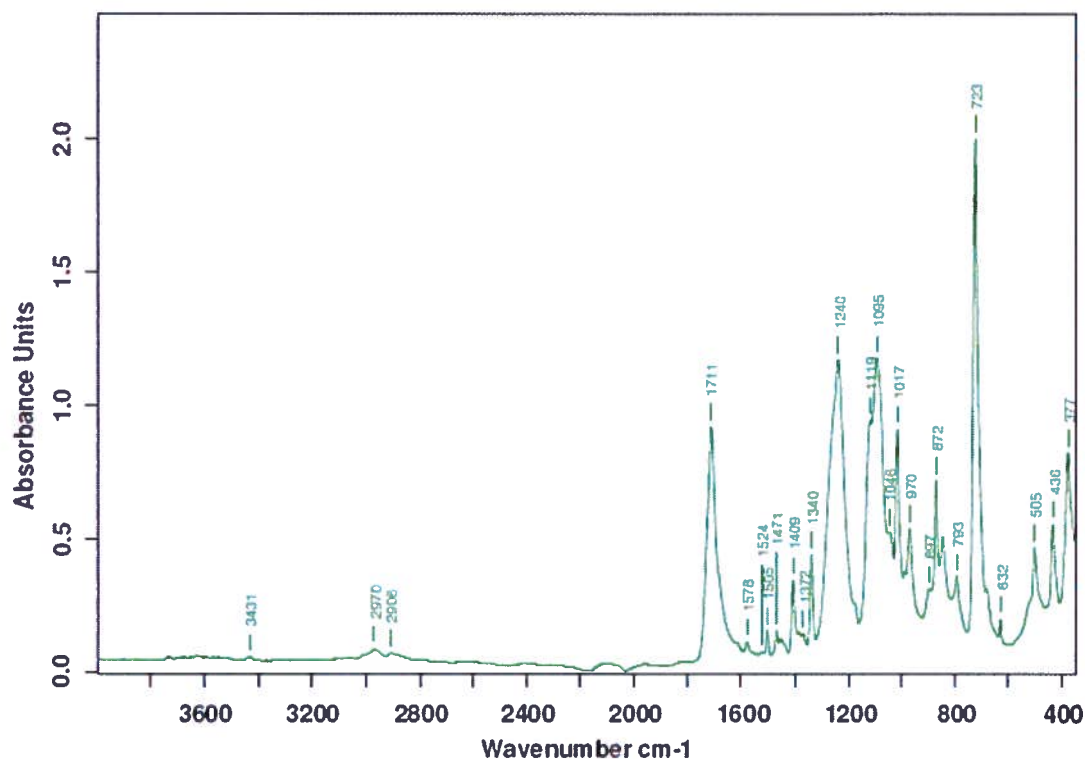
Analiza FTIR

Analizę FTIR w trybie ATR wykonano dwukrotnie dla wszystkich próbek folii, pobierając badany materiał z różnych części folii. Ze względu na obecność takich samych pasm absorpcyjnych dla kolejnych pomiarów tej samej próbki, w sprawozdaniu zaprezentowano i porównano uśrednione wyniki (Rys. 1). Wykazano, że widma wszystkich badanych folii nie różnią się między sobą. Oznacza to, że są one tożsame pod względem składu chemicznego (obecność takich samych wiązań chemicznych). Oznaczenie wszystkich maksimów pików FTIR zaprezentowano na przykładzie próbki PET_próbka_żółta (Rys. 2). Obecność charakterystycznych pasm absorpcji na widmie potwierdziło, że folie wykonane są z poli(tereftalanu etylenu) (PET) (Tab. 1) [1, 2].

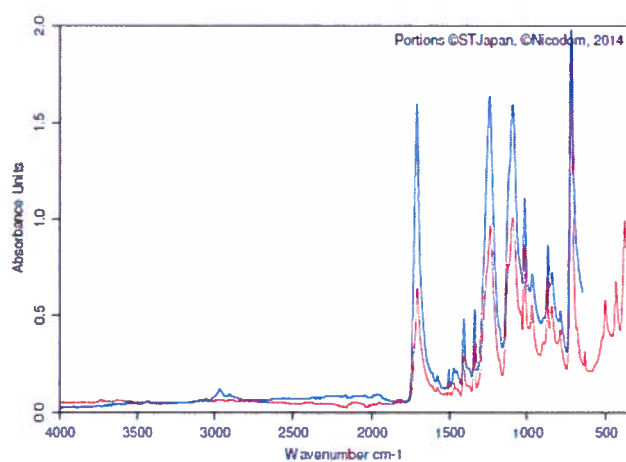
Zestawienie wyników z bazą danych potwierdziło powyższe wnioski i wykazało, że folie zrobione są z PET (Rys. 3). Weryfikacja, jakiego rodzaju folia PET została poddana analizie (PET-A, amorficzna; PET-G lub PET-GAG – kopolimer PET-PEG; PET-PE), nie jest na ten moment możliwe ze względu na występowanie zbliżonych grup funkcyjnych w PET i glikolu polietylenowym oraz polietylenie [3, 4].



Rys. 1 Zestawienie widm wszystkich badanych próbek



Rys. 2 Oznaczenie pików na widmie FTIR dla próbki PET_próbka_żółta



Compound Name	FORTREL POLYESTER FIBER
Molecular Formula	
Molecular Weight	
CAS Registry Number	
Boiling Point	Celanese
Sample Preparation	ATR single bounce
Reference	F01095/ FB0096
Copyright	Public Domain Spectrum
Entry No.	1571
Library name	ATR-LIB-POLYMERS-3-472-2501

Color	Hit Quality	Compound name	CAS Number	Molecular formula	Molecular weight
	970	FORTREL POLYESTER FIBER			

Rys. 3 Dopasowanie próbki folii PET z bazą danych – dopasowanie do materiału Forthel, włókno poliestrowe

Tab. 1 Opis pików FTIR dla próbki PET_próbka_żółta [1, 2]

Liczba falowa [cm^{-1}]	Grupa funkcyjna
3431	-OH
2970, 2906	-CH; symetryczne drgania rozciągające
1711	C=O; drgania rozciągające
1578, 1505	-C=C drgania rozciągające w łańcuchu aromatycznym
1524	-CH ₃ drgania zginające
1471	Drgania zginające C-H
1409, 1372	Drgania deformacyjne C-H
1240, 1119	drgania grupy tereftalanowej (OOC-C ₆ H ₄ -COO)
1096, 1045	drgania grupy metylowej oraz drgania grupy C-O
970, 872	Drgania C-H poza płaszczyznę w pierścieniu aromatycznym
723	Drgania C-H w pierścieniu aromatycznym

Analiza TG

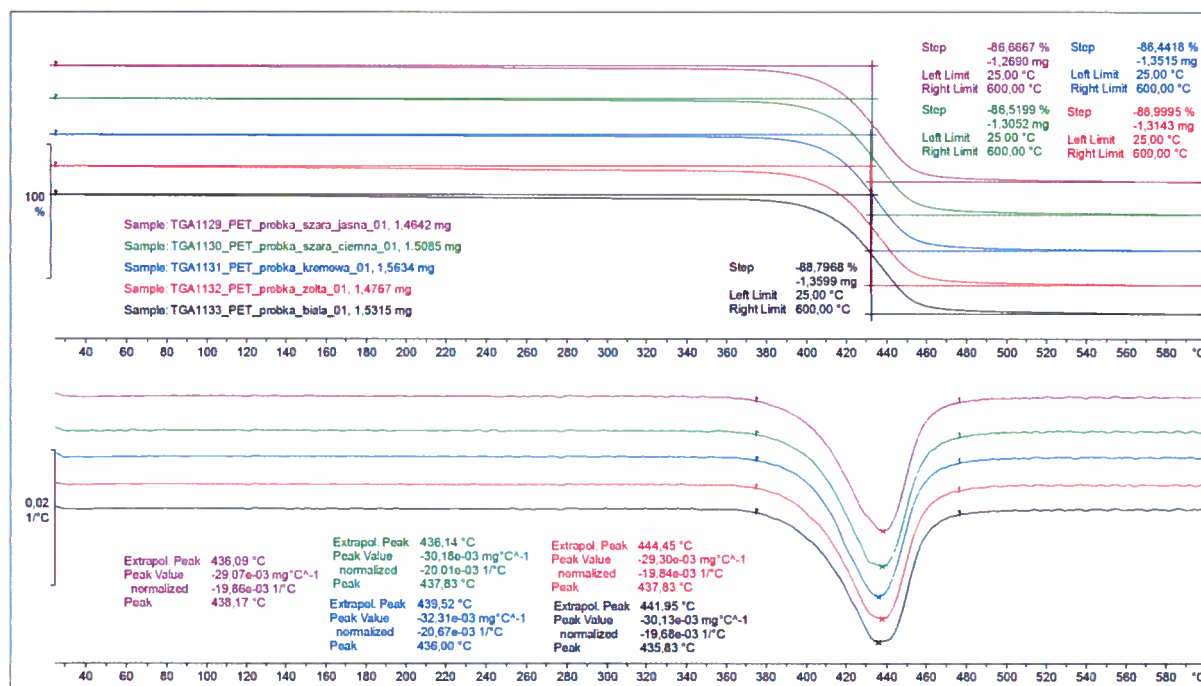
Próbki dostarczone przez Klienta poddano analizie termogravimetrycznej w celu oceny ich stabilności termicznej. Badanie wykazało, że każda z próbek ulega jednoetapowej degradacji termicznej (Rys. 4). Temperatury maksymalnej szybkości rozkładu (maksima na krzywych DTG) wynoszą około 437°C dla każdej z próbek, co według danych literaturowych potwierdza, że są wykonane z PET [1].

Ubytki masy dla każdej z próbek wynoszą około 86-88%. Podobne wartości temperatury degradacji oraz ubytki masy folii PET mogą wskazywać podobieństwa w składzie analizowanych próbek. Brak obecności dodatkowych ubytków masy/pików na otrzymanych termogramach świadczy o jednoskładniowym charakterze badanych próbek. W foliach mogą znajdować się jednak dodatkowe składniki, które są stabilne termicznie w zadanym przedziale temperaturowym.

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ nr POLY-LAB-2019-77
z dnia 30.09.2019

Strona 6 z 11

Egzemplarz nr 2



Rys. 4 Termogramy TG i DTG próbek otrzymanych folii

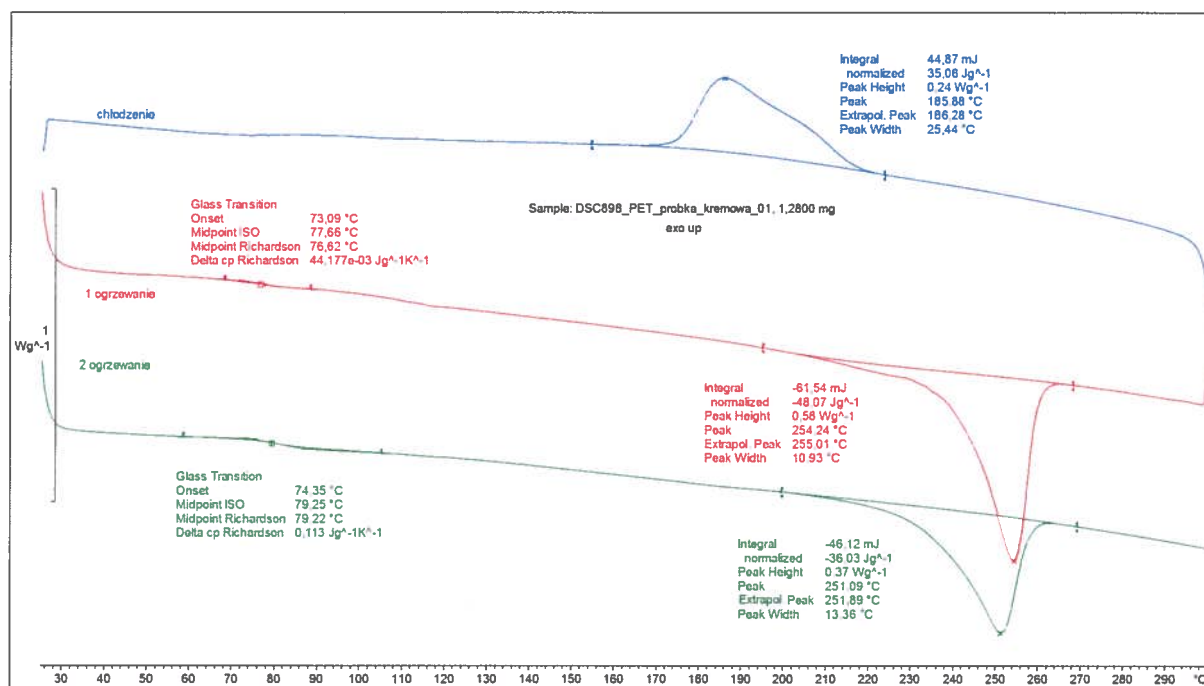
Tab. 2 Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG (T_{DTG} – temp. ekstremum pików na krzywej DTG, Δm – ubytek masy w trakcie pomiaru TG)

Próbka	T_{DTG} [°C]	Δm [%]
Kremowa	436	86,44
Żółta	438	88,99
szara jasna	438	86,67
Szara ciemna	438	86,52
biała	436	88,80

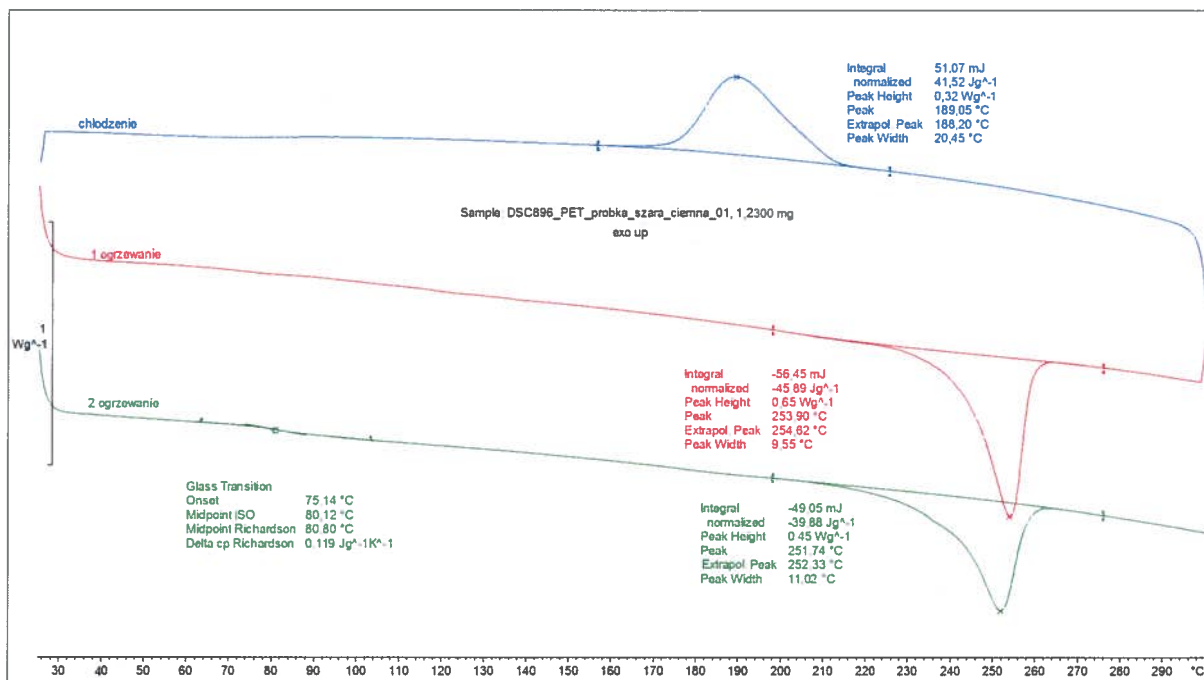
Analiza DSC

Analizę DSC przeprowadzono w celu określenia przemian fazowych zachodzących w próbkach oraz policzenia ich stopnia krystaliczności.

Wyniki badań wykazały obecność przejścia szklistego ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), topnienia ($\sim 253^{\circ}\text{C}$) oraz krystalizacji ($\sim 190^{\circ}\text{C}$) (Rys. 5-9, Tabela 3). Bazując na danych literaturowych przypuszcza się, że analizowane materiały zbudowane są z semikrystalicznego PET [5]. W przypadku amorficznego PET (PET-A) za termogramie powinien być obecny dodatkowo egzotermiczny pik związany z zimną krystalizacją tworzywa [6] a w PET-G nie powinno być obserwowane topnienie materiału [7, 8].



Rys. 5 Termogram DSC próbki PET_probka_kremowa

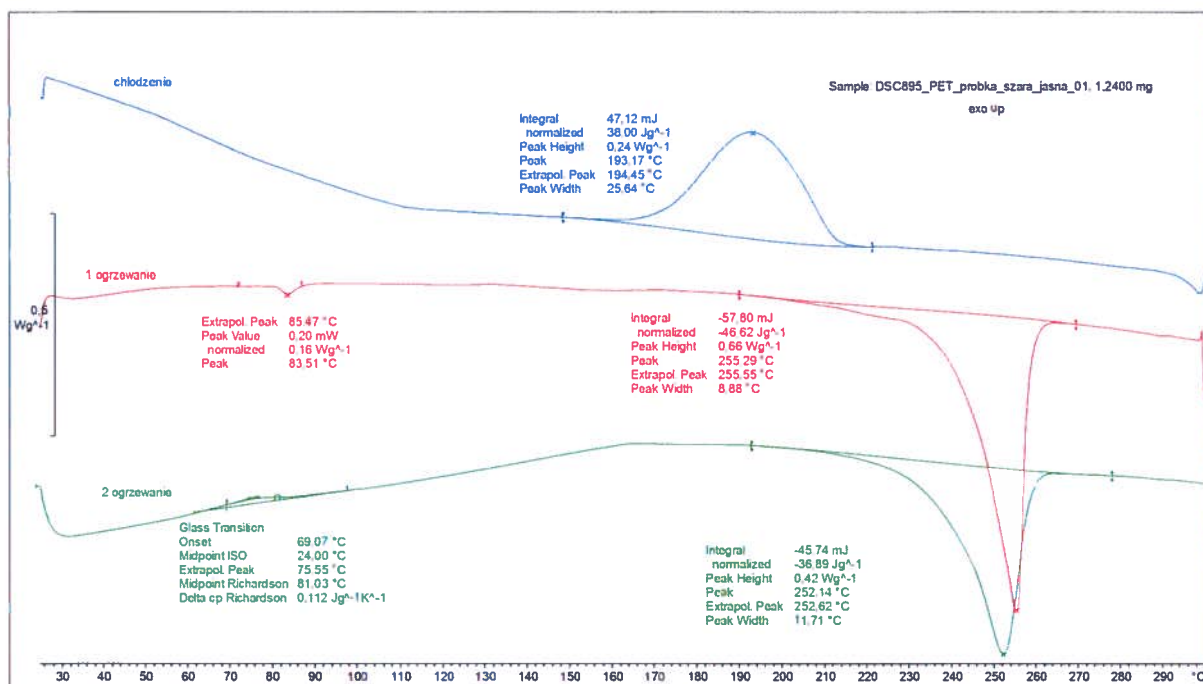


Rys. 6 Termogram DSC próbki PET_probka_szara_ciemna

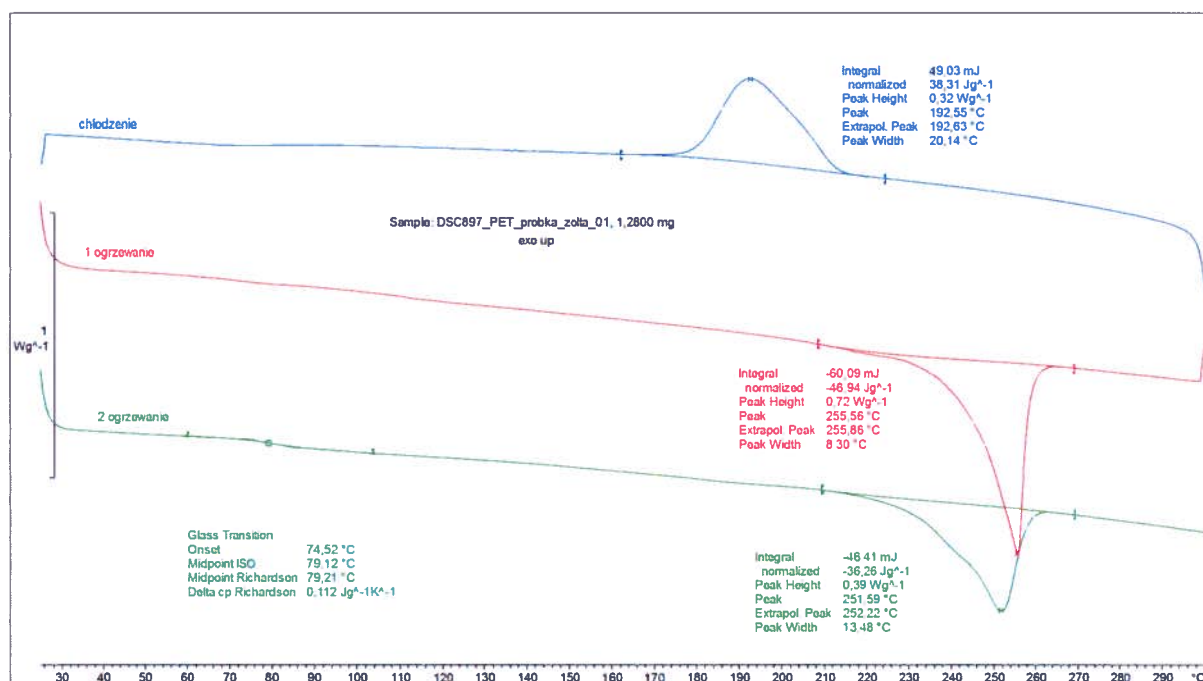
SPRAWOZDANIE Z BADAŃ nr POLY-LAB-2019-77
z dnia 30.09.2019

Strona 8 z 11

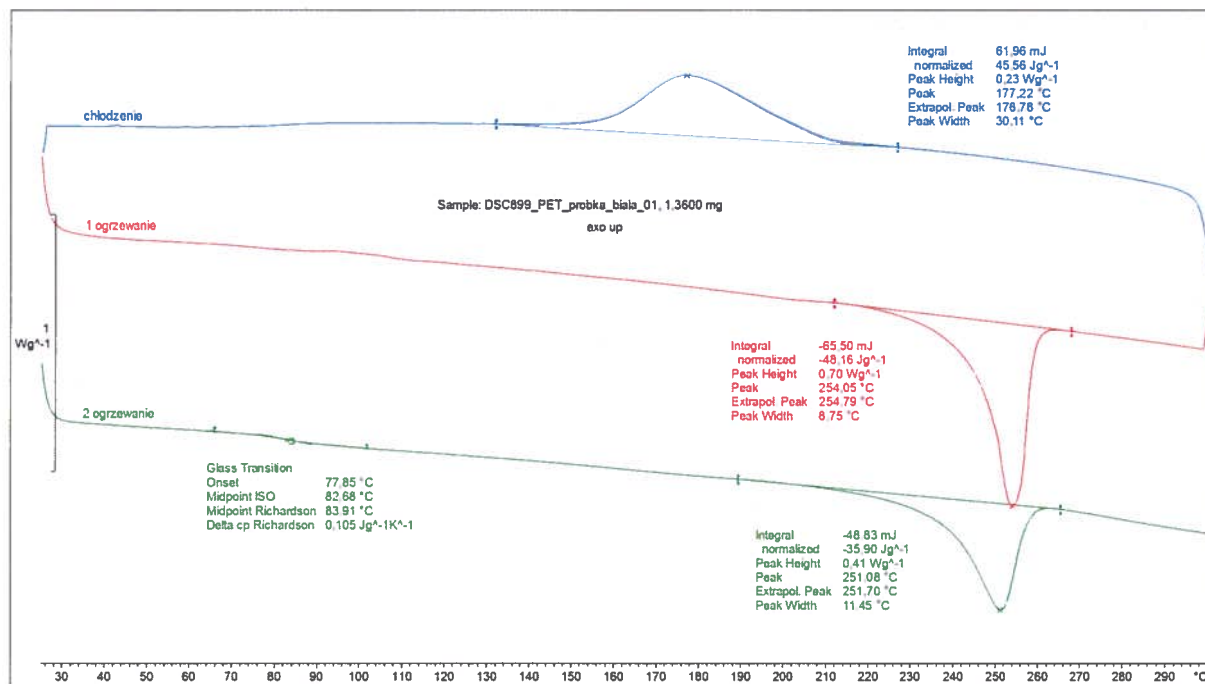
Egzemplarz nr 2



Rys. 7 Termogram DSC próbki PET_probka_szara_jasna



Rys. 8 Termogram DSC próbki PET_probka_żółta



Rys. 9 Termogram DSC próbki PET_probka_biała

Tab. 3 Parametry termiczne wyznaczone w badaniu DSC (T_g – temperatura zeszklenia podczas przejścia szklistego, T_m – temperatura topnienia, ΔH_m – entalpia procesu topnienia, T_c – temperatura krystalizacji, ΔH_c – entalpia procesu krystalizacji)

Próbka	1 ogrzewanie			chłodzenie		2 ogrzewanie		
	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
Kremowa	78	254	48,07	186	35,06	79	251	36,03
Żółta	-	256	46,94	193	38,31	79	252	36,26
Szara jasna	-	255	46,62	193	38,00	81	252	36,89
Szara ciemna	-	254	45,89	189	41,52	81	252	39,88
biała	-	254	48,16	177	45,56	84	251	35,90

Stopień krystaliczności próbek

Stopień krystaliczności (X_c) definiuje się jako stosunek entalpii topnienia analizowanej próbki (ΔH_m) do entalpii topnienia polimeru o stopniu krystaliczności 100% (ΔH_{m100}) [1]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100}} 100\% \quad (1)$$

Stopnie krystaliczności policzono dla pierwszego oraz drugiego ogrzewania w celu porównania ich wartości przed i po wymazaniu przeszłości termicznej próbek.

W przypadku wszystkich próbek obserwowany jest spadek stopnia krystaliczności po wymazaniu przeszłości termicznej oraz mechanicznej (Tabela 4). Najmniejszy stopień krystaliczności jest obserwowany dla próbki szarej ciemnej podczas pierwszego ogrzewania, ale największy podczas drugiego ogrzewania. Pomimo nieznacznych zmian, wszystkie stopnie krystaliczności znajdują się w podobnym zakresie wartości dla wszystkich otrzymanych próbek folii.

Bardzo podobne wartości X_c ponownie wskazują na to, iż najprawdopodobniej wszystkie badane próbki są wykonane z tego samego rodzaju tworzywa.

Tab. 4 Stopnie krystaliczności próbek

Próbka	Pierwsze ogrzewanie	Drugie ogrzewanie
	X_c [%]	X_c [%]
Kremowa	34,34	25,74
Żółta	33,53	25,90
szara jasna	33,30	26,35
Szara ciemna	32,78	28,49
biała	34,40	25,64

Wnioski

Przeprowadzone wyniki badań FTIR, TG i DSC wykazały, że wszystkie analizowane folie są wykonane z PET, najprawdopodobniej w formie semikrystalicznej.

Literatura

- [1] Pereira A., Prado da Silva M., Junior E., Paula A., Tommasini F., *Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste*, Materials Research. 2017; 20, 411-420
- [2] Vijayakumar S., Rajakumar P. R., *Infrared spectral analysis of waste pet samples*, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2012, 4, 58-65
- [3] Popescu, G. L., Filip, N., Molea, A., & Popescu, V. (2015). The effect of using pyrolysis oils from polyethylene and diesel on the pollutant emissions from a single cylinder diesel engine. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 60(4), 273-288.

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ nr POLY-LAB-2019-77
z dnia 30.09.2019

Strona 11 z 11

Egzemplarz nr 2

[4] Zheng, S., Li, X., Zhang, Y., Xie, Q., Wong, Y. S., Zheng, W., & Chen, T. (2012). PEG-nanolized ultrasmall selenium nanoparticles overcome drug resistance in hepatocellular carcinoma HepG2 cells through induction of mitochondria dysfunction. International journal of nanomedicine, 7, 3939.

[5] Demirel, B., Yaraş, A., & Elcicek, H. (2011). Crystallization behavior of PET materials.

[6] <https://www.arm-alysis.de/thermoformfolien-pruefen-mittels-temperaturmodulierter-dynamischer-differenzkalorimetrie-dsc-mehr-informationen-fuer-die-materialcharakterisierung/>

[7] Barany, T., & Czigany, T. (2004). Effect of thermal ageing on fracture characteristics of an amorphous copolyester (PETG). International Polymer Science and Technology, 31(3), 43-48.

[8] Dydek, K., Latko-Durałek, P., Trynkiewicz, P., & Boczkowska, A. (2017). Właściwości termiczne i reologiczne regranulatu PET-G po recyklingu zadrukowanej folii odpadowej. Przetwórstwo Tworzyw, 23.

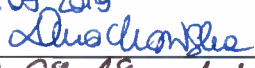
Dodatkowe informacje**

**stosować jeżeli dotyczy

*w przypadku badań wykonywanych przez kilka laboratoriów powyższy punkt należy powielić

V. Uwagi, załączniki

Sprawozdanie sporządzono w 2 jednobrzmiących egzemplarzach

	Stanowisko	Imię i nazwisko	Data/Podpis
Sporządził	Asystent ds. Naukowo-Technicznych	Anna Dmochowska	30.09.2019 
Zatwierdził	Koordinator Procesów Laboratoryjnych	Anna Kolbe-Panek	30.09.19 

Egzemplarz nr 1 – dla laboratorium

Egzemplarz nr 2 – dla Klienta

- Koniec Sprawozdania z badań -

Wrocław, dnia 30.09.2019r.

