|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | xx.xxx |
| CCS | xxx/xx |

|  |
| --- |
|  T/SDAQI |

团体标准

T/SDAQI xxx—xxxx

聚烯烃类降解塑料降解性能快速评价

技术规范

Technical Specification for Rapid Evaluation of the Degradability of Polyolefin Degradable Plastics

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

山东质量检验协会  发布

202X - xx - xx 发布

 202X - xx - xx 实施

1. 版权声明

本文件系由山东质量检验协会（简称“协会”）组织创制的团体标准文本（含制定过程中的草案），协会拥有本文件的著作权，受《中华人民共和国著作权法》保护。除法律所允许的情形或事先得到协会书面许可外，任何组织和个人不得以任何理由进行复制、销售、传播本文件，或抄袭、歪曲本文件等侵权行为，否则，行为人应承担相应的民事、行政责任，构成犯罪的，将依法追究其刑事责任。其他文件引用本文件，不属侵权行为。

凡利用本文件进行或支持贸易、认证等商业活动，应事先购买正式文本或得到协会书面授权。购买本文件或获得授权，请与协会联系。

欢迎社会各界举报侵权盗版行为，协会将依法严格保护举报人信息。

联系人：范红梅

联系电话：0531-89701986 15668365153

联系邮箱：keyanjishuzhongxin@163.com

协会对本版权声明拥有最终解释权。

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由山东质量检验协会提出、归口并组织实施。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

聚烯烃类降解塑料降解性能快速评价技术规范

1. 范围

本标准规定了聚烯烃类降解塑料老化试验处理规范，老化后的技术指标及试验方法。

本标准适用于经过露天环境老化后满足生物降解的要求PE、PP等聚烯烃类降解塑料薄膜、片材类材料及制品。

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 1040.3 塑料拉伸性能的测定 第3部分：薄膜和薄片的试验条件

GB/T 2828.1 计数抽样检验程序 第1部分:按接收质量限(AQL)检索的逐批检验抽样计划

GB/T 2918 塑料试样状态调节和试验的标准环境

GB/T 16422.2 塑料 实验室光源暴露试验方法 氙弧灯

GB/T 16422.3 塑料 实验室光源暴露试验方法 荧光紫外灯

GB/T 17603 光解性塑料户外暴露试验方法

GB/T 36214.2-2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第2部分：普适校正法

GB/T 36214.4-2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第4部分：高温法

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

老化

通过实验室加速测试或自然户外暴露，使塑料与自然环境接触的过程，如空气、阳光和湿气。

* 1.

生物碳

有机碳中易于发生生物同化作用的部分，具有亲水性，易被微生物分解利用的有机碳。在本标准中特指能被重铬酸钾-硫酸氧化的有机碳。

羰基指数

用来衡量PE、PP等聚烯烃塑料的氧化程度，可以通过ATR红外来测定。

1. 要求
	1. 环境试验降解要求应符合表1的规定
2. 降解评价指标

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 指标 |
| 薄膜类 | 片材类 |
| 拉伸断裂伸长率保留率a（纵/横）% | ≤5c |
| 羰基指数 | ≥1 |
| 分子量 | 数均分子量b（Mn） | ≤5000 |
| 重均分子量(Mw)下降率，% | ≥70 |
| 重均分子量＜10000的分子百分含量，% | ≥20 |
| 生物碳转化率，% | ≥70 | ≥60 |
| 注：a,仅薄膜类材料及制品测试拉伸断裂伸长率保留率b,Mn为老化后试样的数均分子量c,片材及制品的拉伸断裂伸长率保留率可根据使用需求不做要求 |

1. 试验方法
	1. 取样

取足够数量的样品进行试验。试样状态调节和试验的标准环境按GB/T 2918中标准环境与正常偏差范围进行，状态调节时间不少于4h。

* 1. 降解老化性能处理方法按照表2规定进行（任选其一）。
1. 降解老化处理测试方法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 方式 | 方法 | 依据标准 | 备注 |
| 自然曝晒 | 采用B暴露架 | GB/T 17603 | 累计辐照能量510MJ/m2 |
| 氙灯人工加速箱内曝晒 | 采用方法A，循环序号1，使用日光滤光器的暴露（人工气候法） | GB/T 16422.2 | 累计辐照能量a：26MJ/m2 |
| 紫外线加速箱曝晒 | 采用方法A，人工气候法 | GB/T 16422.3 | 允许的最大总测试时间b：14天 |
| 热氧老化 | 采用方法A（重力对流恒温箱） | ASTM D5510 | 60℃，90天 |
| 备注 | a,厚度≥0.25mm的片材累计辐照量104 MJ/m2；b,厚度≥0.25mm的片材允许的最大总测试时间28天 |

* 1. 拉伸断裂伸长率保留率（纵/横）测试

待测样品经5.2方式老化后，按照GB/T 1040.3规定进行拉伸断裂伸长率保留率（纵/横）测试。

* 1. 分子量

待测样品经5.2方式老化后，按照GB/T 36214.2、GB/T 36214.4方法进行,Mn、Mw下降率及Mw＜10000的分子百分含量的测试。

* 1. 羰基指数

待测样品经5.2方式老化后，按照附录A方法进行测试。

* 1. 生物碳转化率测定
		1. 方法原理

用定量的重铬酸钾—硫酸溶液，在加热条件下，将降解塑料产物中的的生物活性碳氧化，多余的重铬酸钾溶液用硫酸亚铁标准溶液滴定，同时以二氧化硅作空白试验。根据氧化前后消耗的氧化剂消耗量，计算生物活性碳含量，用该含量与降解产物的总有机碳含量的比值作为降解产物中生物碳含量转化率。

* + 1. 试剂

浓硫酸（分析纯）、重铬酸钾（1/6 K6CrO4=0.8mol/L）、硫酸亚铁（FeSO4=0.2 mol/L）、邻菲啰啉指示剂。

* + 1. 仪器、设备

总有机碳分析仪、电子天平（0.01mg）、水浴锅、滴定管（0.1mL）等实验室常用玻璃量器具。

* + 1. 实验步骤

称取老化后降解产物约0.03～0.05g（精确至0.01mg）左右，置于300mL三角瓶中，准确加入10.00mL 0.8mol/L重铬酸钾标准溶液，加入10mL硫酸溶液，三角瓶加一弯颈漏斗，置于沸水浴中60min后，取出冷却，加水至80mL左右，加入2～3滴邻菲啰啉指示剂，用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定近终点时，溶液由绿色变为暗绿色，再逐滴加入至变成砖红色。同时，称取二氧化硅0.04g左右代替试样，采取同样的分析步骤，进行空白试验。

同时测试降解产物的总有机碳含量X0。

* + 1. 分析结果

计算试样中生物碳的质量分数：

·

式中：

X ——试样中生物碳的质量分数（%）

C ——硫酸亚铁标准溶液浓度（mol/L）

V,V0  ——试样和空白溶液分别消耗的硫酸亚铁标准溶液的体积（mL）

M ——试样中碳的总质量（g）

3 ——四分之一碳原子的摩尔质量的数值（g/mol）

生物碳释转化率（%）：



* + 1. 允许差
			1. 计算结果保留到小数点后1位，取三次平行测定的算数平均值为测定结果。
			2. 平行测定结果的绝对差值应符合表3的要求.
1. 平行测定结果的绝对差值

|  |  |
| --- | --- |
| 生物碳的质量分数（w），% | 绝对差值，% |
| W≤20 | 0.8 |
| 20＜w＜30 | 1.0 |
| w≥30 | 1.2 |

1. （规范性）
羰基指数（CI）测定 红外光谱法
	1. 检测原理

采用羰基区1850～1650cm-1吸收谱带作为表征峰，用1500～1420cm-1处吸收谱带作为参比峰，表征峰面积与参比峰面积的比值即为羰基指数，以此反映聚烯烃材料的氧化降解程度。

* 1. 仪器

傅里叶变换红外光谱仪：符合 GB/T 6040 中 4.2.1 的规定，仪器分辨率为 4 cm-1 , 扫描次数为 832 次，红外光谱范围为 4000cm -1600 cm-1，配有衰减全反射附件（ATR）。

* 1. 测量步骤
		1. 样品前处理

选取洁净无褶皱塑料薄膜上无印刷油墨和胶黏剂的部位（若不洁净，需用水清洗干净并烘干）。裁成面积不小于 16 mm2 （或尺寸不小于 4 mm×4 mm）的样品上机测试。

* + 1. 检测过程

调节傅里叶变换红外光谱仪处于正常工作状态，选择波数范围 4000 cm-1600 cm-1，分辨率为 4 cm-1。在衰减全反射模式下，依次采集红外光谱背景吸收谱图和试样吸收谱图，扫描 32 次，谱图不进行平滑处理。

选取聚烯烃塑料具有代表性的一组吸收峰，位置为 725 cm-1±5 cm-1、1472 cm-1±5 cm -1、2849 cm-1±5 cm-1 和 2916 cm-1±5 cm-1，作为其特征峰。氧化降解后的聚烯烃材料在羰基区1850～1650cm-1处出现吸收峰。



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Absorbance[a.u.]吸光度[a.u.] | Wave numbers [cm-1]波数[cm-1] | Corrected area=5.79校正面积 =5.79 |

* 1. 用于测定CI的聚烯烃的红外光谱(示例)
	2. 计算公式

  ................... (A.1)

：1850～1650cm-1波段处峰面积

：1500～1420cm-1波段处峰面积

* 1. 精密度

 每个样品的CI值由三组数据的平均值计算得到，在重复性条件下获得的三次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

参 考 文 献

[1] Almond, J.、Sugumaar、P., Wenzel、M., Hill、G. & Wallis、C. 利用ATR-FTIR光谱法测定聚乙烯和聚丙烯的羰基指数。e-Polymers 20, 369–381 (2020). DOI: 10.1515/epoly-2020-0041

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**