

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。

202X - xx - xx 发布

202X - xx - xx 实施

山东质量检验协会 发布

单击或点击此处输入文字。

。

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。

2 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

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。

3.2

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。

4 要求

4.1 环境试验降解要求应符合表 1 的规定

表1 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）%		≤5 ^c	
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			

5 试验方法

5.1 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。

5.2 降解老化性能处理方法按照表 2 规定进行（任选其一）。

表2 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/m ²

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/m ²
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/m ² ; b,厚度≥0.25mm 的片材允许的最大总测试时间 28 天		

5.3 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。

5.4 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。

5.5 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。

5.6 生物碳转化率测定

5.6.1 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。

5.6.2 试剂

浓硫酸(分析纯)、重铬酸钾(1/6 K₂CrO₄=0.8mol/L)、硫酸亚铁(FeSO₄=0.2 mol/L)、邻菲罗啉指示剂。

5.6.3 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。

5.6.4 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滴邻菲罗啉指示剂，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 X_0 。

5.6.5 分析结果

计算试样中生物碳的质量分数：

$$X(\%) = \frac{C \times (V_0 - V) \times 3}{m \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

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, V_0 —— 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（%）：

$$w(\%) = \frac{X}{X_0} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

5.6.6 允许差

5.6.6.1 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。

5.6.6.2 平行测定结果的绝对差值应符合表3的要求。

表3 平行测定结果的绝对差值

生物碳的质量分数（w），%	绝对差值，%
$w \leq 20$	0.8
$20 < w < 30$	1.0
$w \geq 30$	1.2

附录 A

(规范性)

羰基指数 (CI) 测定 红外光谱法

A.1 检测原理

采用羰基区 $1850\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 吸收谱带作为表征峰,用 $1500\sim 1420\text{cm}^{-1}$ 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。

A.2 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 4cm^{-1} ,扫描次数为 8~32 次,红外光谱范围为 $4000\text{cm}^{-1}\sim 600\text{cm}^{-1}$,配有衰减全反射附件 (ATR)。

A.3 测量步骤

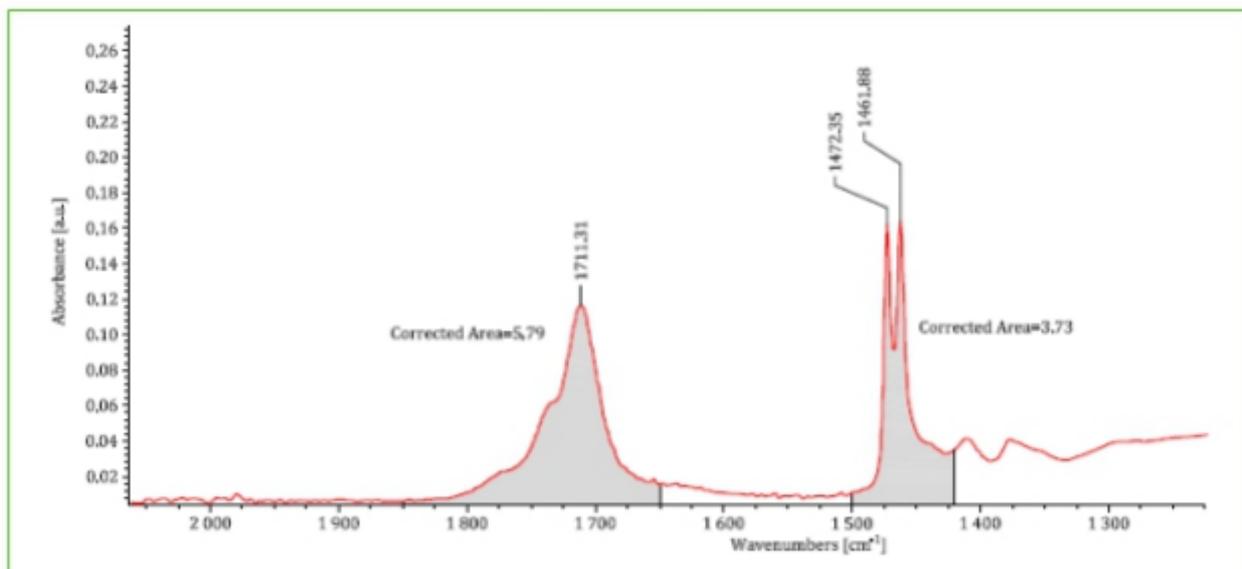
A.3.1 样品前处理

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 16mm^2 (或尺寸不小于 $4\text{mm}\times 4\text{mm}$) 的样品上机测试。

A.3.2 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 $4000\text{cm}^{-1}\sim 600\text{cm}^{-1}$,分辨率为 4cm^{-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 $725\text{cm}^{-1}\pm 5\text{cm}^{-1}$ 、 $1472\text{cm}^{-1}\pm 5\text{cm}^{-1}$ 、 $2849\text{cm}^{-1}\pm 5\text{cm}^{-1}$ 和 $2916\text{cm}^{-1}\pm 5\text{cm}^{-1}$,作为其特征峰。氧化降解后的聚烯烃材料在羰基区 $1850\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 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
---------------------------------	---	-----------------------------------

图A.1 用于测定CI的聚烯烃的红外光谱(示例)

A.4 计算公式

$$\text{羰基指数 (CI)} = \frac{A_{1850-1650\text{cm}^{-1}}}{A_{1500-1420\text{cm}^{-1}}} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

$A_{1850-1650\text{cm}^{-1}}$: 1850~1650cm⁻¹波段处峰面积

$A_{1500-1420\text{cm}^{-1}}$: 1500~1420cm⁻¹波段处峰面积

A.5 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

《聚烯烃类降解塑料降解性能快速评价技术规范》山东质量检验协会团体标准编制说明

(征求意见稿)

一、工作简况

(一) 任务来源

按照《山东质量检验协会关于下达 2021 年第三批团体标准制修订计划的通知》安排，制定团体标准《PE 生态降解塑料降解性能快速评价技术规范》（立项编号：SDAQI2021005），该标准由山东质量检验协会归口管理，山东省产品质量检验研究院负责牵头制订。

(二) 起草单位、起草人

标准起草单位：山东省产品质量检验研究院等

标准起草人：李林林等。

(三) 起草过程

1. 成立标准起草工作组（2020 年 12 月）

为了推动标准制定，山东省产品质量检验研究院作为牵头单位成立了《PE 生态降解塑料降解性能快速评价技术规范》标准起草工作组，筹备标准研究工作。工作组在查阅国内外相关政策法规、检测方法和标准以及安全风险评估情况，并收集了相关标准信息后，确定了整体工作方案。

1. 标准预研（2021年1月-2021年6月）

标准起草工作组开展了标准调研和草案编制工作，通过查阅文献资料、企业调研、专家咨询等方式，开展标准需求调研，形成标准起草工作组讨论稿和团体标准项目建议书。

2. 标准立项（2021年7月）

2021年7月1日，山东质量检验协会组织专家对该团体标准进行了立项论证，专家听取了项目汇报，审阅了申报材料，一致同意该标准作为山东质量检验协会团体标准予以立项。

2021年7月30日，山东质量检验协会印发了《关于下达2021年第三批团体标准制修订计划的通知》，标准正式获得立项。

3. 形成标准草案（2021年8月-2022年12月）

2021年8月至12月，标准起草工作组根据PE、PP等聚烯烃降解材料和制品的降解原理，进行了大量的方法研究试验，将PE生态降解塑料扩展至PP、PE两种聚烯烃材料，确定了标准的关键技术参数；

2022年1月至5月，对所建立的检测方法参数进行了确认，确认内容包括：适用范围、老化条件、准确度、精密度等；

2022年6月至9月，形成汇总研究结果，撰写了标准文本草案、编制说明草案；

2022年10月至12月，组织外部实验室间验证工作，外部实验室包括：山东省基本化工产品质量监督检验站、青岛市产品质量监督检测院、安徽省包装印刷产品质量监督检验中心，采用本方法进行了生物基降解塑料聚乳酸（PLA）的快速评价技术规范法的检测，并对验证数据进行了全面的总结分析。

4. 形成征求意见稿（2023年1月-2024年9月）

多次召开工作组讨论会，对标准文本草案和编制说明进行修改完善，形成了征求意见稿。

5. 开展标准征求意见工作（20XX年X月-X月）

为了确保标准征求意见的广泛性，一方面由山东质量检验协会在全国团体标准信息平台和协会公众号面向社会公众公开征求意见，另一方面由标准起草工作组向生产者、经营者、使用者、消费者、教育科研机构、检测及认证机构、政府部门等相关方发送征求意见函，定向邀请相关方代表针对标准内容提出宝贵意见，以期标准能充分反映各方的共同需求。

1. 形成标准送审稿（20XX年X月-X月）

2. 形成标准报批稿（20XX年X月-X月）

二、标准制定背景、目的和意义

2020年底，我国将禁止生产和销售一次性发泡塑料餐具、一次性塑料棉签。针对当前塑料制品带来的“白色污染”，今年以来，国家和地方层面均出台了一揽子新政，生态环境部发布了《关于进一步加强塑料污染治理的意见》（以下简称《意见》），《意见》明确指出，推广使用可降解购物袋、可降解包装膜（袋），在餐饮外卖领域推广使用可降解塑料袋等替代产品；加强可降解替代材料和产品研发；加大可循环、可降解材料关键核心技术攻关和成果转化，可降解塑料已经被世界各国视为实现环境可持续发展的重要途径之一。

降解塑料根据降解机理主要分为光降解塑料、热氧降解塑料、生物降解塑料以及环境降解塑料等。根据原料来源分为生物基降解塑料和聚烯烃降解塑料（通过添加催化剂实现降解）。通过研究现有的可降解塑料标准体系发现，除了现有GB/T

20197-2006《降解塑料定义、分类、标志和降解性能要求》和一系列生物基降解塑料标准外，其他降解塑料制品的标准几乎为零，但目前由于使用性能和成本的优势，市场上聚烯烃降解塑料占据较大的份额；这类可降解塑料不同于生物基降解塑料降解机理，它是通过传统塑料PE、PP中添加少量的催化剂制成，降解后得到PE、PP氧化小分子（醇酮酯类化合物），由疏水性变成亲水性物质之后，在自然环境中被微生物分解为二氧化碳和水，被自然环境接纳。目前市场上很多聚烯烃类降解塑料产品虽然按照GB/T 20197-2006标准检测断裂拉伸强度保留率和重均相对分子量的下降率符合要求，但不能进一步被微生物分解，引发微塑料对环境造成更大的危害。目前的生物基降解塑料的降解性能均采用生物分解率或相对生物分解率进行判定，也有相应的方法标准，2020年，英国发布实施的PAS 9017《塑料—聚烯烃在露天陆地环境中的生物降解规范》中通过对聚烯烃类的薄膜和刚性材料老化后进行分子量、羰基指数测试，满足技术要求后进而测试730天土壤环境降解产物相对生物分解率达到90%。因此无论是生物基降解塑料还是聚烯烃降解塑料，生物分解率是判定能否彻底降解的关键指标。而聚烯烃降解塑料现有标准缺少对生物分解率等降解性能要求的标准规范，导致市场上聚烯烃类降解塑料质量参差不齐，鱼龙混杂，可降解塑料制品市场恶性循环。英国的检测标准虽然能够证明聚烯烃类降解塑料能够降解彻底，

但检测周期过长，不利于政府监管和指导企业生产及健康发展。因此亟需出台关于快速评价聚烯烃类降解塑料降解性能的标准规范。

三、标准编制原则、主要技术内容和确定依据

（一）标准编制原则

1. 合规性：

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/805303130140012011>