

## 不同结构聚丙烯中紫外线吸收剂的迁移

李波<sup>1,2</sup>, 王志伟<sup>1,2</sup>, 林勤保<sup>1,2</sup>, 胡长鹰<sup>2,3</sup>

(1.暨南大学包装工程研究所, 珠海 519070;

2.产品包装与物流广东普通高校重点实验室, 珠海 519070; 3.暨南大学 食品科学与工程系, 广州 510632)

**摘要:** **目的** 探究温度、时间、食品模拟物、材料结构及添加剂分子等对聚丙烯中3种紫外线吸收剂迁移的影响。**方法** 建立3种紫外线吸收剂(UV-P, UV-531, UV-327)的高效液相色谱检测方法。再在20, 40, 70 °C下, 研究添加剂向5种食品模拟物的迁移。**结果** 添加剂在0.1~20 µg/mL内线性良好( $R>0.99$ ), 检出限为0.03~0.05 µg/mL。加标含量为每克塑料中添加20, 80, 200 µg紫外线吸收剂时, 回收率为81.6%~99.8%, 相对标准偏差为2.3%~7.7%。在体积分数为10%的乙醇和质量分数为3%的乙酸溶液中, 未检出添加剂; 在体积分数为20%的乙醇溶液中, 只检测到UV-P; 在体积分数为50%的乙醇溶液和异辛烷中, 3种紫外线吸收剂均被检测到。**结论** 升高温度、延长时间, 紫外线吸收剂迁移量逐渐增加直到平衡; 紫外线吸收剂易于向异辛烷和乙醇溶液迁移, 乙醇溶液中, 随着乙醇含量的增加, 发生迁移的添加剂种类和质量也随之增加; 紫外线吸收剂的迁移量随着聚丙烯材料结晶度的增加而减小; 添加剂的分子量越大、结构越复杂, 越不容易发生迁移。

**关键词:** 聚丙烯; 食品包装; 紫外线吸收剂; 迁移

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0013-06

## Migration of Ultraviolet Absorbers in Polypropylene Materials with Different Structures

LI Bo<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-wei<sup>1,2</sup>, LIN Qin-bao<sup>1,2</sup>, HU Chang-ying<sup>2,3</sup>

(1.Packaging Engineering Institute of Jinan University, Zhuhai 519070, China;

2.Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China;

3.Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the influence of temperature, time, food simulant, material structure and additive molecule on the migration of three kinds of ultraviolet absorbers in polypropylene. A high-performance liquid chromatography was developed for three kinds of ultraviolet absorbers (UV-P, UV-531 and UV-327). Additionally, the migration of additive to five kinds of food simulants at 20, 40 and 70 °C was studied. The additive showed good linearity in the range of 0.1~20 µg/mL and the limits of detection ranged from 0.03~0.05 µg/mL. When the standard substance added was at concentration of 20, 80 and 200 µg/g, the recovery rate was 81.6%~99.8% with relative standard deviations ranging from 2.3% to 7.7%. No additives were detected in the solution with 10% (volume fraction) ethanol and 3% (mass fraction) acetic acid. Only UV-P was detected in the 20% ethanol solution(volume fraction). All three ultraviolet absorbers were detected in the 50% ethanol solution(volume fraction) and isooctane. With increased temperature and prolonged time, the migration amount of ultraviolet absorbers gradually increases till balanced. The ultraviolet absorbers are inclined to migrate to isooctane and ethanol solution. In the ethanol solution, the kinds and amount of the migrated additives increase with the increase of the ethanol content. The migration amount of ultraviolet absorber decreases with the increase of the

收稿日期: 2016-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(21277061, 21277085, 31571762)

作者简介: 李波(1986—), 男, 暨南大学博士生, 主要研究方向为食品包装与食品分析化学。

通讯作者: 王志伟(1963—), 男, 暨南大学教授、博导, 主要研究方向为运输包装与食品包装。

crystallinity of polypropylene materials. As for the additive with higher molecular weight and more complicated structure, it is more difficult to migrate.

**KEY WORDS:** polypropylene; food packaging; ultraviolet absorber; migration

聚丙烯(PP)以其优良的物理机械性能,被广泛应用于食品包装<sup>[1]</sup>。根据结构,将其分为3类,即均聚聚丙烯(PP-H)、嵌段共聚聚丙烯(PP-B)和无规共聚聚丙烯(PP-R)。PP-H是单一丙烯单体的聚合物;PP-B由丙烯和乙烯经嵌段共聚而得;PP-R由丙烯和乙烯经无规共聚而得<sup>[2]</sup>。聚丙烯材料的生产过程中,会加入一些化学添加剂以改变材料的性能<sup>[3]</sup>。在包装材料与食品的接触过程中,添加剂会进入食品,影响食品品质,甚至造成安全隐患。Commission Regulation (EU) 10/2011及Directive 2002/72/EC对塑料材料中添加剂的使用及迁移限量作了严格的规定,同时对迁移试验的测试条件进行了详尽的说明<sup>[4-5]</sup>。相关学者基于不同的萃取方法,结合色谱、光谱等分析检测技术,进行了大量添加剂的检测及迁移研究<sup>[6-14]</sup>。

目前,关于聚丙烯包装材料中添加剂迁移的影响因素的报道多集中于温度、时间、接触条件等,但关于材料结构对添加剂迁移影响的研究尚少。O'Brien和Cooper率先发现PP-R中添加剂的迁移大于其他结构的PP材料<sup>[15]</sup>。此后,Begley课题组<sup>[16]</sup>和Alin课题组<sup>[17]</sup>分别研究了常规加热和微波加热条件下,3种PP中抗氧化剂Irganox 1010和Irgafos 168向食品模拟物的迁移,结果显示PP-R中抗氧化剂的迁移量较其他2种材料更大。以上研究仅针对抗氧化剂,开展其他种类添加剂的迁移研究对于进一步探究聚丙烯材料结构对迁移的影响具有重要意义。文中选择3种紫外线吸收剂(UV-P, UV-531, UV-327),将其添加于PP-H, PP-B, PP-R母粒中,制作成膜;研究其向不同食品模拟物的迁移规律,重点考察材料结构对迁移的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料:添加剂标准品,美国AccuStandard公司;PP母粒,中国石油化工股份有限公司上海分公司;甲醇(色谱纯),德国默克公司;甲苯(分析纯)和二氯甲烷(色谱纯),天津市大茂化学试剂厂;乙酸(分析纯),天津市科密欧化学试剂厂;乙醇(色谱纯)、异辛烷(色谱纯),美国Tedia公司。主要仪器:Waters Alliance 2695高效液相色谱仪,美国沃特世科技有限公司;GZX-9420MBE电热鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司;TurboVap<sup>®</sup>II浓缩工作站,美国Caliper公司;AL204电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;EPED-10TS超纯水

器,南京易普达科技发展有限公司;双螺杆挤出造粒机,广州普同实验分析仪器有限公司;JFYC-35小型实验吹膜机,广州金中机械有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 PP膜的制备

添加剂与空白PP母粒充分混合,经双螺杆挤出造粒机进行造粒。为了保证膜中添加剂的均匀性,重复造粒3次。然后用JFYC-35小型实验吹膜机吹膜。空白PP膜按照同样方法制备。成膜厚度为0.047~0.051 mm,密度为0.93~1.03 g/cm<sup>3</sup>。

#### 1.2.2 标准溶液的配制

准确称取各化学物标准品0.01 g,用1 mL二氯甲烷溶解,并用甲醇定容至10 mL,配制成1000 µg/mL的标准储备液。准确量取3种标准溶液各1 mL,用甲醇定容至10 mL,配制成100 µg/mL的中间工作液。标准储备液和中间工作液于4 °C冰箱进行冷藏保存。

#### 1.2.3 紫外线吸收剂的提取

将PP膜冲洗、晾干、剪碎,称取0.2 g置于具塞锥形瓶中,加入20 mL甲苯,80 °C下加热至塑料溶解,缓慢加入60 mL甲醇沉淀塑料。静置5 min,真空抽滤,收集滤液,将沉淀物按上述方法重新溶解提取,合并2次提取液,并用甲醇定容至200 mL。提取液经0.22 µm微孔滤膜过滤后待HPLC检测。同时作空白对照,每组样品进行3次平行。

#### 1.2.4 迁移实验

1) 食品模拟物。选用体积分数为10%的乙醇溶液,质量分数为3%的乙酸溶液,体积分数为20%的乙醇溶液,体积分数为50%的乙醇溶液和异辛烷作为食品模拟物。

2) 迁移实验。用超纯水冲洗PP膜并晾干,剪成3 cm×20 cm大小,完全浸泡于装有100 mL模拟物的具塞锥形瓶中,将锥形瓶置于电热鼓风干燥箱中进行特定迁移实验。选取20, 40和70 °C作为迁移温度。每组实验包含3个平行,同时进行空白对照。20 °C下的取样时间为第1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10天;40 °C下的取样时间为第1, 2, 4, 6, 9, 12, 24, 36, 48, 72, 96小时;70 °C下的取样时间为第10, 20, 40, 60, 90分钟及第2, 4, 6, 9, 12, 24小时。

3) 食品模拟物的处理。到达特定时间后,对于乙醇/水和乙酸/水溶液,吸取0.5 mL,过0.22 µm微

孔滤膜, 经 HPLC 分析; 对于异辛烷, 吸取 0.5 mL, 45 °C 条件下氮吹至近干, 用 1 mL 甲醇定容, 振荡均匀后过 0.22 μm 滤膜, 经 HPLC 分析。

4) 计算方法。迁移出的紫外线吸收剂的含量的计算为:

$$C_S = \frac{(n+1) \cdot C_D \cdot V_S}{m_S}$$

式中:  $C_S$  为迁移到模拟物中紫外线吸收剂和模拟物的质量比(μg/g);  $C_D$  为模拟物中紫外线吸收剂经 HPLC 检测的质量浓度(μg/mL);  $V_S$  和  $m_S$  分别为食品模拟物的体积(mL)和质量(g);  $n$  为稀释倍数, 对于乙醇水和乙酸水模拟液, 无稀释,  $n=0$ , 对于异辛烷,  $n=1$ 。

### 1.2.5 色谱检测条件

色谱柱为 X Bridge™ C<sub>18</sub> column(250 mm × 4.6 mm, 5 μm; Waters), 流动相为纯甲醇, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 30 °C, 进样体积为 20 μL, 检测波长为 325 nm, 运行时间为 10 min。

### 1.2.6 分析方法

1) 标准曲线。依次进样 0.1, 0.5, 2.0, 5.0, 10.0 和 20.0 μg/mL 的混合标准溶液, 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标建立标准曲线。

2) 检出限及定量限。从高质量浓度到低质量浓度进样混合标准溶液, 根据信噪比为 3 和 10 得到各物质的检出限和定量限。

3) 加标回收实验。准确称取 0.2 g 空白 PP 膜, 添加混合标准溶液, 在每克塑料中添加 20, 80 和 200 μg 的添加剂, 按 1.2.3 节进行处理, 经 HPLC 检测。准确移取 10 mL 食品模拟物于具塞锥形瓶中, 添加混合标准溶液, 使各物质的质量浓度为 2.0, 5.0 和 10.0 μg/mL, 将锥形瓶密封, 并于 70 °C 放置 2 h, 再取出冷却至室温。对于非脂性食品模拟物, 溶液振荡摇匀后直接经 0.22 μm 滤膜过滤, HPLC 检测。对于异辛烷, 将其振荡摇匀后取 1 mL 至玻璃管中, 氮气吹干, 于 1 mL 甲醇中溶解, 经 0.22 μm 滤膜过滤, HPLC 检测。每组样品的回收实验均包括 3 组平行, 同时包含溶剂空白, 塑料或模拟物空白作为对照。

4) 稳定性实验。将质量浓度为 0.5, 2.0 和 10.0 μg/mL 的混合标准溶液连续进样, 1 d 内测定 6 次, 得到日内精密度, 连续 6 d 测定, 得到日间精密度。

此外, 为了检验添加剂在高温迁移过程中是否有损失, 将添加有已知质量浓度的混合标准溶液的乙醇溶液(体积分数为 50%)及异辛烷各自平分分为 4 份, 其中 3 份在 70 °C 下加热 2 h, 冷却至室温, 经 HPLC 检测, 另 1 份不加热直接经 HPLC 检测, 比较添加剂在 2 种情形下的色谱峰面积。

### 1.2.7 统计分析

使用 SPSS16.0 统计软件对实验结果进行统计分析。

## 2 结果

### 2.1 分析方法的确证性结果

3 种物质在建立的色谱条件下实现了良好的分离, 3 种物质混合标准溶液的色谱见图 1。

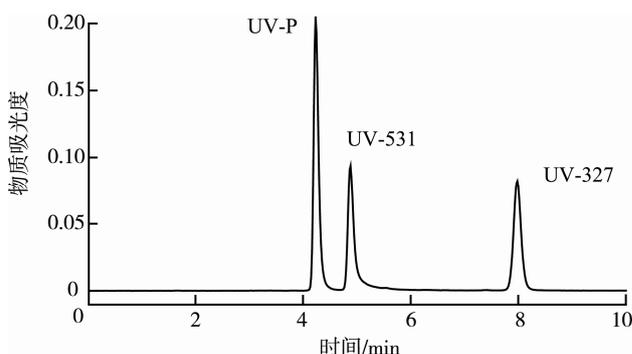


图 1 3 种紫外线吸收剂的混合标准溶液色谱  
Fig.1 HPLC chromatograms of mixed standard solution at the concentration of 20 μg/mL

在 0.1 ~ 20 μg/mL 的质量浓度范围内, 3 种添加剂呈现良好的线性, 相关系数均大于 0.99, 每组实验重复 3 次, 测得的 3 种物质的色谱保留时间、线性方程、相关系数、纯度角、纯度阈值、检出限及定量限见表 1。

每克塑料中添加的紫外吸收剂质量为 20, 80, 200 μg 时, 空白 PP 膜中 3 种紫外线吸收剂的加标回收率为 81.6% ~ 99.8%, 相对标准偏差小于 8%; 模拟物溶液中质量浓度为 2.0, 5.0, 10.0 μg/mL 时, 食品

表 1 3 种紫外线吸收剂的数据分析

Tab.1 The retention time, slope and intercept of linearity equation, correlation coefficient, purity angle, purity threshold, LOD, and LOQ of the 3 ultraviolet absorbers

紫外线吸收剂	保留时间/min	线性方程		相关系数 R	纯度角(纯度阈值)	检出限/(μg·mL <sup>-1</sup> )	定量限/(μg·mL <sup>-1</sup> )
		斜率	截距				
UV-P	4.24±0.01	26785±423	1096±359	0.9995	0.407 (0.654)	0.03	0.10
UV-531	4.89±0.01	34734±214	1263±174	0.9998	0.681 (1.009)	0.03	0.10
UV-327	8.00±0.02	12518±282	641±104	0.9999	0.425 (0.598)	0.05	0.15

模拟物中3种紫外线吸收剂的加标回收率为75.7%~106.9%，相对标准偏差为0.7%~7.2%。日间和日内精密度实验结果显示，3种紫外线吸收剂在不同质量浓度下的相对标准偏差均小于5%，表明所研究的化学物具有良好的稳定性。

在体积分数为50%的乙醇溶液及异辛烷中添加已知质量浓度的混合标准溶液，3种添加剂在加热后的回收率大于91%，表明3种物质在高温迁移过程中并未损失。

## 2.2 3种紫外线吸收剂的初始含量

3种紫外线吸收剂在PP-H, PP-B和PP-R中的初始含量见表2，每组实验重复3次。在95%的置信水平下，通过单因素方差分析对不同PP膜中同种添加剂的含量进行统计分析。UV-P, UV-531, UV-327的*P*值分别为0.505, 0.119, 0.215，均大于0.05，表明3种紫外线吸收剂在不同结构PP膜中的含量无显著性差异。

表2 不同结构PP膜中3种紫外线吸收剂在每克塑料中的初始含量

Tab.2 Initial concentration of 3 ultraviolet absorbers in PP films with different structure

紫外线吸收剂	含量/ $\mu\text{g}$		
	PP-H	PP-B	PP-R
UV-P	6048 $\pm$ 151	6204 $\pm$ 118	6191 $\pm$ 205
UV-531	7256 $\pm$ 142	7354 $\pm$ 48	7126 $\pm$ 192
UV-327	7242 $\pm$ 115	7009 $\pm$ 139	7123 $\pm$ 184

## 2.3 紫外线吸收剂向食品模拟物的迁移结果

在体积分数为10%的乙醇和质量分数为3%的乙酸溶液中，未检测到目标化合物；在体积分数为20%的乙醇溶液中，只检测到UV-P；而在体积分数为50%的乙醇溶液和异辛烷中，3种紫外线吸收剂均被检测到。不同条件下，PP膜中3种紫外线吸收剂在20~70℃条件下向体积分数为20%和50%的乙醇溶液及异辛烷的最大迁移量见表3，每组实验重复3次。

表3 PP膜中3种紫外线吸收剂在每克模拟物溶液中的最大迁移量

Tab.3 Maximum migration amounts of 3 ultraviolet absorbers from PP films to 20%, 50% ethanol solution and isoctane at 20~70℃

食品模拟物	紫外线吸收剂	迁移条件	最大迁移量/ $\mu\text{g}$		
			PP-H	PP-B	PP-R
体积分数为20%的乙醇	UV-P	20℃, 10 d	0.5 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1
		40℃, 96 h	0.8 $\pm$ 0.2	1.0 $\pm$ 0.3	1.5 $\pm$ 0.2
		70℃, 24 h	1.3 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.3
体积分数为50%的乙醇	UV-P	20℃, 10 d	5.9 $\pm$ 0.4	6.7 $\pm$ 1.2	9.0 $\pm$ 0.6
		40℃, 96 h	7.1 $\pm$ 0.7	8.5 $\pm$ 1.0	10.8 $\pm$ 1.2
		70℃, 24 h	8.7 $\pm$ 0.9	10.8 $\pm$ 1.4	11.2 $\pm$ 1.9
	UV-531	20℃, 10 d	7.5 $\pm$ 0.4	9.2 $\pm$ 0.9	10.3 $\pm$ 0.8
		40℃, 96 h	11.7 $\pm$ 1.3	13.8 $\pm$ 1.2	15.9 $\pm$ 1.8
		70℃, 24 h	13.0 $\pm$ 1.1	14.5 $\pm$ 1.6	17.0 $\pm$ 2.1
UV-327	20℃, 10 d	1.1 $\pm$ 0.2	1.3 $\pm$ 0.4	2.2 $\pm$ 0.6	
	40℃, 96 h	3.3 $\pm$ 0.7	3.8 $\pm$ 0.5	4.4 $\pm$ 0.3	
	70℃, 24 h	5.4 $\pm$ 0.5	8.0 $\pm$ 1.1	9.5 $\pm$ 1.2	
异辛烷	UV-P	20℃, 10 d	9.6 $\pm$ 1.3	10.4 $\pm$ 1.9	13.5 $\pm$ 2.6
		40℃, 96 h	12.8 $\pm$ 1.7	15.0 $\pm$ 2.6	17.6 $\pm$ 2.4
		70℃, 24 h	19.3 $\pm$ 2.8	21.0 $\pm$ 1.8	23.5 $\pm$ 1.7
	UV-531	20℃, 10 d	11.7 $\pm$ 1.8	13.6 $\pm$ 1.0	16.8 $\pm$ 2.3
		40℃, 96 h	19.2 $\pm$ 1.6	21.9 $\pm$ 3.0	25.7 $\pm$ 1.8
		70℃, 24 h	23.5 $\pm$ 1.2	24.9 $\pm$ 2.4	27.8 $\pm$ 2.0
	UV-327	20℃, 10 d	8.0 $\pm$ 0.2	10.8 $\pm$ 1.4	15.0 $\pm$ 1.3
		40℃, 96 h	14.4 $\pm$ 1.3	17.0 $\pm$ 1.5	20.6 $\pm$ 2.8
		70℃, 24 h	19.7 $\pm$ 2.6	23.7 $\pm$ 2.5	27.0 $\pm$ 3.3

### 3 各因素对紫外线吸收剂迁移的影响

#### 3.1 时间和温度

随着温度的升高和时间的延长, 3 种添加剂的迁移量逐渐增加直至达到平衡。与低温相比, 在高温状态下, 紫外线吸收剂迁移达到平衡所需的时间较短。其原因可能是, 温度的升高为化合物的扩散提供了更多的能量, 同时高温加剧了聚合物链的运动, 产生了更多利于化合物扩散的通道。

#### 3.2 食品模拟物

在体积分数为 10% 的乙醇和质量分数为 3% 的乙酸溶液中, 3 种添加剂均未发生迁移; 在体积分数为 20% 的乙醇溶液中, 只有 UV-P 进行了迁移; 3 种添加剂在体积分数为 50% 的乙醇和异辛烷中均有迁移, 且向异辛烷的迁移量大于向体积分数为 50% 的乙醇溶液的迁移量。特别是 UV-327, 在 20, 40, 70 °C 下, 向异辛烷的最大迁移量分别是向体积分数为 50% 的乙醇溶液最大迁移量的 8, 5, 3 倍。

#### 3.3 材料结构

70 °C 时, 3 种 PP 膜中 UV-327 向体积分数为 50% 的乙醇溶液的迁移见图 2, 每组实验重复 3 次, 可知, UV-327 在 PP-R 中的迁移量最大, PP-B 次之, PP-H 中的迁移量最小。其他 2 种添加剂也呈现出类似的规律。经分析, 这可能与材料的结晶度有关, 结晶度越高, 聚合物内部分子排列越紧密, 越不利于添加剂的迁移。3 种 PP 的结晶度大小关系为 PP-R < PP-B < PP-H, 因此紫外线吸收剂在其中迁移量的关系为 PP-R > PP-B > PP-H。这与 Alin 等的研究结果相一致<sup>[17]</sup>。另外, 王志伟等<sup>[18]</sup>运用分子动力学模拟的方法研究了柠檬烯在 3 种 PP 中的迁移, 发现在 PP-R 中用于分子扩散的自由体积大于 PP-B 和 PP-H。这些研究

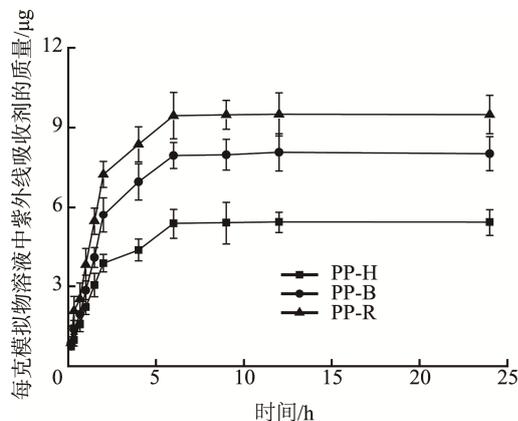


图 2 3 种结构 PP 膜中 UV-327 向体积分数为 50% 的乙醇溶液的迁移

Fig.2 Migration of UV-327 from three PP films to ethanol 50% at 70 °C

都表明聚丙烯的结构会对其中添加剂的迁移产生影响。

#### 3.4 紫外线吸收剂分子大小

根据自由体积理论, 聚合物内部体积包括聚合物分子占有体积和自由体积<sup>[19-21]</sup>。添加剂分子通过自由体积进行扩散, 结构复杂、相对分子质量较大的分子扩散所需的自由体积也越大, 越不容易发生迁移。文中所研究的 3 种添加剂中, UV-327 的相对分子质量最大, 结构最为复杂, 其向乙醇水溶液的迁移明显小于另外 2 种添加剂。在异辛烷中, 3 种添加剂的最大迁移量相差不大, 可能是此时模拟物对迁移的影响大于添加剂自身结构所产生的影响, 具体原因需要进一步研究。

### 4 结语

文中建立了聚丙烯中 3 种紫外线吸收剂的高效液相色谱检测方法, 方法具有良好的准确度和精密度。在此基础上, 进行了在 20, 40 和 70 °C 条件下, 3 种添加剂向 5 种食品模拟物 (体积分数为 10% 的乙醇, 质量分数为 3% 的乙酸, 体积分数为 20% 的乙醇, 体积分数为 50% 的乙醇和异辛烷) 的迁移研究。结果表明, 温度、时间、食品模拟物、聚丙烯材料结构及迁移分子大小等均会对迁移产生影响: 迁移温度和时间与迁移量呈正相关性, 随着温度的升高、时间的延长, 迁移量逐渐增加; 研究的 3 种紫外线吸收剂易于向异辛烷迁移, 在乙醇溶液中, 随着乙醇比例的增加, 发生迁移的添加剂的种类和质量也随之增加; 随着材料结晶度的增加, 其所含紫外线吸收剂向食品模拟物的迁移量逐渐减小, 即紫外线吸收剂在 3 种结构 PP 中迁移量的大小关系为 PP-R > PP-B > PP-H; 迁移分子的相对分子质量越大、结构越复杂, 越不容易发生迁移。

#### 参考文献:

- [1] 傅和青, 朱立红, 黄洪, 等. 聚丙烯薄膜特点及其在包装业的应用[J]. 包装工程, 2003, 24(5): 1—3.  
FU He-qing, ZHU Li-hong, HUANG Hong, et al. Characteristics and Applications of Polypropylene Film in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(5): 1—3.
- [2] 安峰, 李炳海, 庞波, 等. PPH/PPR/PPB 共混体系力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(11): 39—41.  
AN Feng, LI Bing-hai, PANG Bo, et al. Study on Mechanical Properties of PPH/PPR/PPB Blends[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(11): 39—41.
- [3] 尹芬, 林月城, 段继华, 等. 聚丙烯包装材料透明改性的研究[J]. 包装工程, 2016, 37(11): 27—31.  
YIN Fen, LIN Yue-cheng, DUAN Ji-hua, et al. Trans-

- parent Modified Polypropylene Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(11): 27—31.
- [4] 2002/72/EC, Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [5] EU 10/2011, On Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [6] 郭春海, 陈瑞春, 马育松, 等. 食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中 9 种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(17): 20—24.  
GUO Chun-hai, CHEN Rui-chun, MA Yu-song, et al. Research for Migration Rule of 9 Kinds of Antioxidants in Food Contact PE and PP Film to Food Simulants[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(17): 20—24.
- [7] 池海涛, 刘颖, 高峽, 等. 食品接触聚丙烯塑料中抗氧化剂迁移模型研究[J]. 分析化学, 2015, 43(3): 399—403.  
CHI Hai-tao, LIU Ying, GAO Xia, et al. Study on Migration of Antioxidants in Food Contact Polypropylene Plastics[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(3): 399—403.
- [8] 周松华, 林勤保, 李波, 等. 不同结构聚丙烯包装材料中 6 种添加剂向脂肪食品模拟物的迁移研究[J]. 食品工业科技, 2015(14): 330—334.  
ZHOU Song-hua, LIN Qin-bao, LI Bo, et al. Study on 6 Additives of Polypropylene Packaging Materials with Different Structure Migrate to Fatty Food Simulant[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015(14): 330—334.
- [9] 张智力, 王微山, 刘丞, 等. 微波食品包装用聚丙烯成型品中有害物质总迁移量测定方法探讨[J]. 轻工机械, 2011, 29(2): 91—94.  
ZHANG Zhi-li, WANG Wei-shan, LIU Cheng, et al. Research on Testing Method of Overall Harmful Matters Migration from Products of Polypropylene for Food Packaging in Microwaves[J]. Light Industry Machinery, 2011, 29(2): 91—94.
- [10] DOPICO-GARCIA M S, LOPEZ-VILARINO J M, GONZALEZ-RODRIGUEZ M V. Antioxidant Content and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(8): 3225—3231.
- [11] CANER C, HARTE B. Effect of High-pressure Processing on the Migration of Antioxidant Irganox 1076 from Polypropylene Film into a Food Simulant[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(1): 39—46.
- [12] CASTILLO R, BIEDERMANN M, RIQUET A M, et al. Comprehensive On-line HPLC-GC for Screening Potential Migrants from Polypropylene into Food: the Effect of Pulsed Light Decontamination as an Example[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1679—1687.
- [13] CHOI S S, JANG J H. Analysis of UV Absorbers and Stabilizers in Polypropylene by Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry[J]. Polymer Testing, 2011, 30(6): 673—677.
- [14] ALIN J, HAKKARAINEN M. Microwave Heating Causes Rapid Degradation of Antioxidants in Polypropylene Packaging, Leading to Greatly Increased Specific Migration to Food Simulants as Shown by ESI-MS and GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(10): 5418—5427.
- [15] O'BRIEN A, COOPER I. Polymer Additive Migration to Foods—a Direct Comparison of Experimental Data and Values Calculated from Migration Models for Polypropylene[J]. Food Additives and Contaminants, 2001, 18(4): 343—355.
- [16] BEGLEY T H, BRANDSCH J, LIMM W, et al. Diffusion Behavior of Additives in Polypropylene in Correlation with Polymer Properties[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(11): 1409—1415.
- [17] ALIN J, HAKKARAINEN M. Type of Polypropylene Material Significantly Influences the Migration of Antioxidants from Polymer Packaging to Food Simulants during Microwave Heating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2): 1084—1093.
- [18] WANG Z W, WANG P L, HU C Y. Investigation in Influence of Types of Polypropylene Material on Diffusion by Using Molecular Dynamics Simulation[J]. Packaging Technology and Science, 2012, 25(6): 329—339.
- [19] VRENTAS J S, DUDA J L. Diffusion in Polymer solvent Systems. II. A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration, and Molecular Weight[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1977, 15(1): 417—439.
- [20] VRENTAS J S, DUDA J L. Diffusion in Polymer solvent Systems. I. Reexamination of the Free Volume Theory[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1977, 15(1): 403—416.
- [21] VRENTAS J S, DUDA J L. Free-volume Theories for Self-diffusion in Polymer-solvent Systems. II. Predictive Capabilities[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1985, 23(1): 289—304.