

食品接触用低密度聚乙烯中 BHA 扩散的分子动力学模拟

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.0001

李谋海^{1,2} 于文喜²

程娟³ 易夕剑²

雷琴²

1. 华南理工大学

轻工科学与工程学院

广东 广州 510641

2. 湖南工业大学

包装工程学院

湖南 株洲 412007

3. 暨南大学

包装工程学院

广东 珠海 519070

摘要: 食品接触材料中有害化学物的迁移是污染食品 and 危害人们身体健康的主要途径之一。采用分子动力学模拟方法构建低密度聚乙烯/丁基羟基茴香醚 (LDPE/BHA) 单相模型和 LDPE/BHA-食品模拟物两相模型, 采用均方位移探究 BHA 分子在 4 个温度 (278, 298, 310, 333 K) 下的扩散行为, 并进一步从扩散系数、自由体积分数、溶解度参数、相互作用能、BHA 分子运行轨迹, 以及所接触食品模拟物种类等方面阐述了 BHA 分子的扩散机理。结果表明, BHA 分子的扩散受多种因素综合影响。在高温下, BHA 分子具有较大的扩散系数, 这主要归因于温度升高使分子获得更多能量, 同时更高的自由体积分数及更显著的聚合物链节运动为 BHA 分子的扩散提供了更多空穴。BHA 分子与聚合物之间的强相互作用导致其扩散系数降低, 与聚合物溶解度参数值相近的食品模拟物有助于 BHA 的迁移。

关键词: 分子动力学模拟; 扩散系数; 低密度聚乙烯; 丁基羟基茴香醚; 食品接触材料

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)04-0033-08

引文格式: 李谋海, 于文喜, 程娟, 等. 食品接触用低密度聚乙烯中 BHA 扩散的分子动力学模拟 [J]. 包装学报, 2025, 17(4): 33-40.

1 研究背景

食品包装材料中的化学物质向食品迁移, 可能会改变食品的感官特性和品质, 甚至对人类的健康安全构成威胁^[1,2]。因此, 食品包装材料需经严格的迁移测试与安全性评估, 以确保其符合有关食品接触材料的法规要求。丁基羟基茴香醚 (butyl hydroxyanisole, BHA) 是一种广泛应用于食品行业

的酚类抗氧化剂^[3]。在塑料基体中添加 BHA 能够显著提升薄膜的机械性能、阻隔性能、抗氧化性能和外观质量^[4], 有效抑制食品氧化^[5]。已有研究表明, 过量摄入 BHA 会对人体产生一定的毒害, 并可能存在致癌风险^[6-8]。早在 1987 年, 世界卫生组织下属的国际癌症研究机构已将 BHA 列为 2B 类致癌物。我国在 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中明确规定了 BHA

收稿日期: 2024-10-19

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2024JJ7159); 湖南省教育厅科学研究基金资助重点项目 (23A0415)

作者简介: 李谋海, 男, 硕士生, 主要研究方向为分子动力学模拟, E-mail: 1743267953@qq.com

通信作者: 于文喜, 男, 讲师, 博士, 主要从事食品包装技术与包装安全研究, E-mail: yuwx@hut.edu.cn

在食品接触材料及制品的特定迁移总量限量。因此，深入研究 BHA 的扩散机制并明确影响其扩散的主要因素，对保障食品包装安全具有重要意义^[9]。

聚乙烯 (PE) 因其良好的耐水性、耐化学腐蚀性、加工性能，被广泛应用于食品包装领域。近年来，国内外学者针对 PE 薄膜内 BHA 的迁移行为进行了广泛研究^[10-13]。林勤保研究团队的研究成果表明：温度越高，PE 膜中 BHA 向食品模拟物异辛烷的总迁移量越大^[11]；高密度聚乙烯 (HDPE) 瓶盖中，BHA 的迁移量受浓度、迁移时间及食品模拟物极性的影响，更容易释放到对氧化高度敏感的脂肪类食品和乳制品中^[13, 14]；在聚丙烯/PE 共挤膜中，BHA 在不同剂量的 ⁶⁰Co- γ 辐照下未产生辐解产物，且其迁移行为不受辐照剂量的影响^[15]。此外，研究者们也尝试结合数学模型^[12]和迁移模拟软件^[13]计算 BHA 的扩散系数，但这些方法所依赖的数据多来源于宏观实验，未能对其具体的运动机制进行深入解析和量化分析。

分子动力学模拟 (molecular dynamics, MD) 能够从分子层面揭示材料之间的微观相互作用机制，已在聚合物共混物的相容性研究中得到广泛应用^[16, 17]，还用于预测聚合物材料的结构和性能^[18]，分析纯聚合物^[19, 20]、聚合物共混物^[21, 22]中小分子物质的扩散，并逐步用于塑料聚合物中大分子扩散或迁移研究^[23-25]。上述研究从不同角度深入探讨了特定体系中小分子物质的扩散机理。然而，有关低密度聚乙烯 (LDPE) 中 BHA 分子的 MD 模拟研究尚未有相关报道。故本研究以 MD 模拟技术，构建了 LDPE/BHA 单相模型和 LDPE/BHA-食品模拟两相模型，从分子层面探究 BHA 在 LDPE 中的扩散行为，通过计算与分析均方位移、相互作用能、小分子的运动轨迹和自由体积等，进一步揭示了其扩散机理，以期对 BHA 分子的迁移动力学机制提供微观层面的理论参考。

2 分子动力学模拟

2.1 模型构建

使用 Materials Studio 软件进行 MD 模拟。力场为 COMPASS II，截断半径为 12.5 Å。使用 Sketch Atom 建立 BHA、H₂O、乙醇分子模型和 100 个重复单元的 LDPE 链模型。采用 Smart 方法对构建的模型进行几何优化。通过 Amorphous Cell 模块构建具有三维周期结构的 LDPE/BHA 模型和食品模拟物 (10% 乙醇、50% 乙醇) 模型。进一步采用 Build Layer 构

建 LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型和 LDPE/BHA-50% 乙醇两相模型。模型详细参数见表 1。

表 1 单相模型和两相模型参数
Table 1 Parameters of the single-phase and two-phase models

模 型	元胞组成
LDPE/BHA 单相模型	100 × 2 LDPE + 2 BHA
LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型	(100 × 2 LDPE + 2 BHA) + (11 ethanol + 323 H ₂ O)
LDPE/BHA-50% 乙醇两相模型	(100 × 2 LDPE + 2 BHA) + (55 ethanol + 191 H ₂ O)

2.2 MD 模拟

2.2.1 单相模型动力学模拟

用等温等压 (NPT) 系综对结构优化后的 LDPE/BHA 单相模型进行退火处理。退火处理可消除模型构建过程中可能产生的内应力，提升模型的稳定性。退火程序采用 Forcite 模块中的 Anneal MD，以 50 K 的温度间隔将系统从 300 K 升温到 600 K，并以同样的间隔降温到 300 K，循环 5 次。随后，分别在 278, 298, 310, 333 K 下对退火处理的最优 LDPE/BHA 单相模型进行 100 ps 的 NPT MD 模拟，当系统的能量变化较小、温度达到设定值时就可以认为系统达到平衡^[26, 27]。最后，选择等温等容 (NVT) 系综在对应温度下进行 1500 ps 的 MD 模拟，时间步长为 1 fs，采样频率为 1 帧/2000 步。整个 MD 模拟过程中，温度和压力分别采用 Andersen 和 Berendsen 法控制。使用范德华相互作用和库伦相互作用表示非键合作用。具体模拟过程见图 1。

2.2.2 两相模型动力学模拟

为研究包装材料中 BHA 向食品模拟物的迁移行为，建立了聚合物-食品模拟物的两相模型。与单相 MD 模型类似，建立的 LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型和 LDPE/BHA-50% 乙醇两相模型依次经历 NPT 退火模拟、NPT MD 模拟和 NVT MD 模拟。

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

在进行 NVT MD 模拟计算前，需对元胞模型是否达到稳定进行判断。在 298 K 下 LDPE/BHA 单相模型和 LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型的结构稳定性如图 2 所示。经过 100 ps 的 NPT MD 模拟，系统的温度和能量均在一定范围内稳定波动，表明系统达到了平衡。

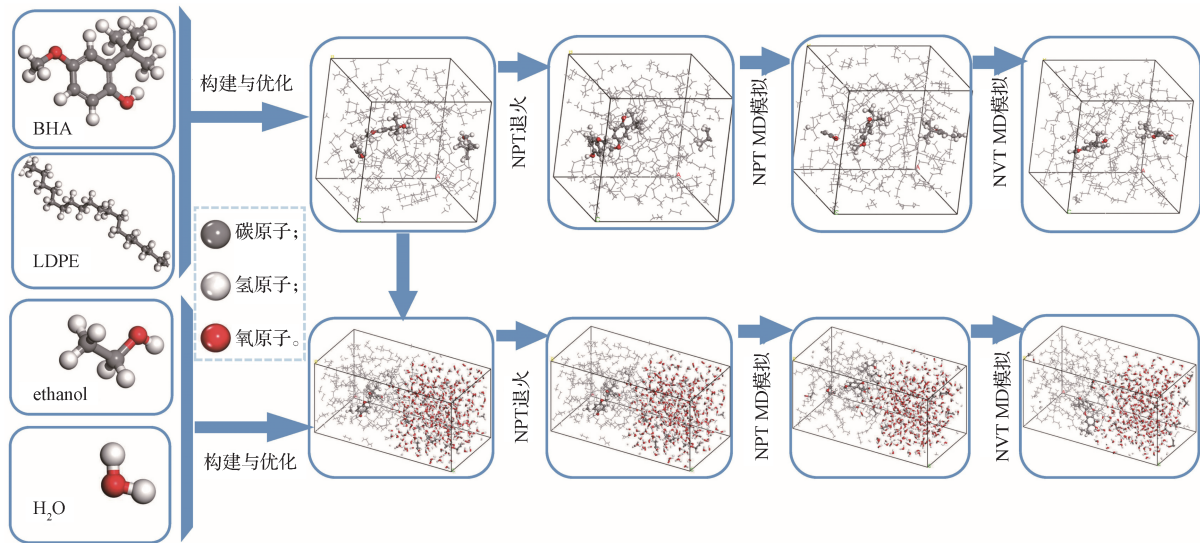


图1 分子动力学模型过程

Fig. 1 Process of the molecular dynamics simulations

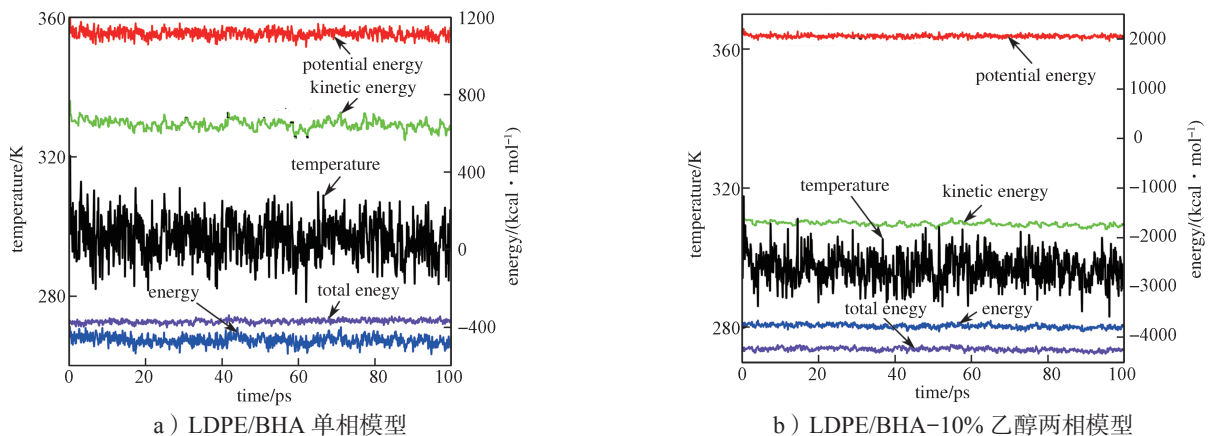


图2 NPT MD 过程中温度和能量随模拟时间的变化图

Fig. 2 Temperature and energy fluctuations of the models observed during the NPT MD

3.2 BHA 扩散系数

1500 ps 的 NVT MD 模拟完成后, 得到单相模型和两相模型中 BHA 分子链扩散的均方位移 (MSD) 曲线, 如图 3 所示。取 MSD 曲线的线性部分做线性最小二乘线性拟合, 使用 Einstein 关系式 (式 (1)) 求得 BHA 分子的扩散系数 (D_s)^[24, 28]:

$$D_s = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2, \quad (1)$$

式中: N 为扩散粒子数目; t 为扩散时间; $r_i(t)$ 为 t 时刻的位移; $r_i(0)$ 为初始位移。

Piringer 模型 (式 (2)) 和 Limm-Hollified 模型 (式 (3)) 常用于计算聚合物中迁移物的扩散系数。

$$D_{PI} = D_0 \exp \left(A_p - 0.1351 M_r^{\frac{2}{3}} + 0.003 M_r - \frac{10454}{T} \right), \quad (2)$$

$$D_{LH} = D_0 \exp \left(\alpha M_r^{\frac{1}{2}} - \frac{K M_r^{\frac{1}{3}}}{T} \right), \quad (3)$$

式 (2)、(3) 中: D_{PI} 、 D_{LH} 分别为由 Piringer 模型、Limm-Hollified 模型计算的扩散系数; D_0 为指前因; M_r 为迁移物分子量; A_p 为引入的参数, 表示塑料材料对扩散过程的特定贡献, $A_p = A_p^* - \tau/T$, 其中 A_p^* 和 τ 是两个简化参量, 分别表示某类聚合物体系的上限传质系数和聚合物内扩散活化能对参照活化能的偏离; α 、 K 为模型可调参数; T 为迁移温度。

用 Einstein 关系式、Piringer 模型、Limm-Hollified 模型计算 LDPE 聚合物中 BHA 向食品模拟物迁移的扩散系数, 结果如表 2 所示。温度对扩散系数的影响可以解释为: 高温下, 添加剂分子会得到更多的

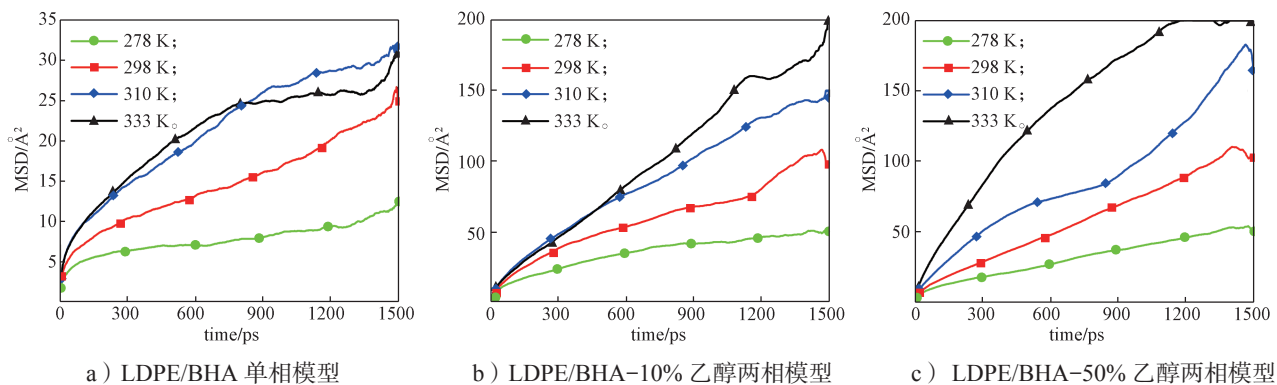


图3 278~333 K下BHA扩散的MSD曲线

Fig. 3 MSD curves for BHA at 278~333 K

表2 由不同方法得到的LDPE聚合物中BHA分子的扩散系数

Table 2 Diffusion coefficients of BHA molecules in LDPE polymers obtained by different methods

温度 /K	食品模拟物	扩散系数 / (cm ² ·s ⁻¹)			比值	
		D_S	D_{PI}	D_{LH}	D_S/D_{PI}	D_S/D_{LH}
278		1.06×10^{-8}	1.06×10^{-9}	2.32×10^{-9}	10.00	4.57
298		3.17×10^{-8}	1.32×10^{-8}	1.10×10^{-8}	2.40	2.88
310		5.58×10^{-8}	5.15×10^{-8}	2.53×10^{-8}	1.08	2.21
333		6.64×10^{-8}	5.28×10^{-7}	1.06×10^{-7}	0.13	0.63
278	10% 乙醇	1.07×10^{-7}				
298		1.68×10^{-7}				
310		2.71×10^{-7}				
333		3.16×10^{-7}				
278	50% 乙醇	0.85×10^{-7}				
298		1.79×10^{-7}				
310		2.50×10^{-7}				
333		5.23×10^{-7}				

能量, 动能增大, 分子的运动越活跃。由表2可知, 随着温度的升高, BHA的 D_S 增加, 此结果与林勤保等^[11]所得结果一致。由此可见, 温度对迁移物质的扩散影响较大, 这种趋势符合小分子的扩散随着温度变化的一般规律^[29]。此外还发现, BHA分子在两相模型中的扩散系数高于单相模型, 尤其是在LDPE/BHA-50%乙醇两相模型中, 随着温度升高, 扩散系数差值加大。以上结果表明食品模拟物也影响BHA分子扩散。

BHA分子的 D_S 随着温度的升高逐渐增大, 这与图3中均方位移随温度的变化一致。通过对比发现, 在298, 310 K下, D_S 与 D_{PI} 、 D_{LH} 均在同一数量级, 但在278 K下, D_S 大于 D_{PI} 、 D_{LH} , 在333 K下, D_S 小于 D_{PI} 、 D_{LH} 。此结果亦表明Limm-Hollifield模型对聚合物材料中BHA扩散系数的预测较Piringer模

型更为理想。

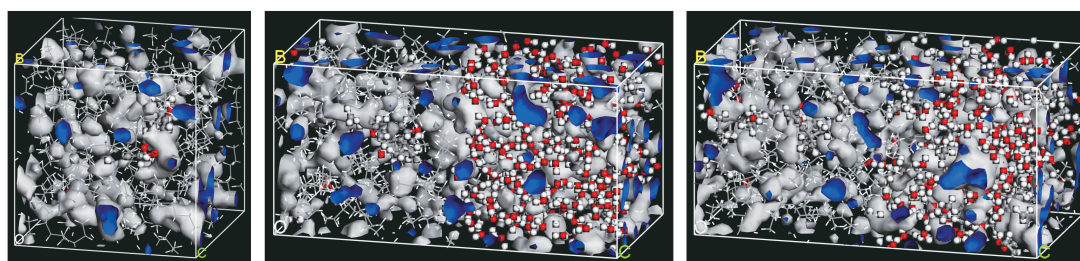
3.3 自由体积分数

自由空间理论被广泛用于描述小分子在聚合物中的扩散。自由空间以不同的形状不均匀地分布在聚合物中, 在聚合物链运动和扩散分子相互作用的干扰下, 小分子从一个空间通过一个临时通道移动到相邻的空间, 即发生扩散^[30-31]。自由体积分数(FFV)计算式为

$$FFV = \frac{V_f}{V_f + V_a} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: V_f 为自由体积, $\text{\AA}^3$; V_a 为占据体积, $\text{\AA}^3$ 。

图4是Connolly探针半径 r_p 为1.0 $\text{\AA}$ 时, 含BHA分子的LDPE/BHA单相模型、LDPE/BHA-10%乙醇两相模型、LDPE/BHA-50%乙醇两相模型的元胞自由体积形态。



a) LDPE/BHA 单相模型 b) LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型 c) LDPE/BHA-50% 乙醇两相模型

注: 颜色“●”表示空穴自由体积的高势能面; 颜色“●”表示空穴自由体积的低势能面。

图 4 3 种模型元胞自由体积形态 ($r_p=1.0 \text{ \AA}$)

Fig. 4 Free volume morphology of three models ($r_p=1.0 \text{ \AA}$)

温度对物质扩散的影响也可从自由体积的角度解释, 聚合物高分子链在较高温度下更大的节段运动导致了其自由体积的增大, 扩散增强。278~333 K 下, r_p 为 $1.0 \text{ \AA}$ 时, 单相和两相模型在动力学模拟过程中的 FFV 如图 5 所示。LDPE/BHA 单相模型和 LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型的 FFV 随着温度的升高有升高的趋势, 但在 333 K 时, FFV 变化不明显; LDPE/BHA-50% 乙醇两相模型的 FFV 随温度的变化较大。这一现象与 BHA 分子的扩散情况基本一致, 但是与 Li B. 等^[23]的研究结果不同, 该研究显示聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料的 FFV 在 293~333 K 间没有明显变化, 这可能与模拟温度远高于 LDPE 玻璃态转化温度有关。

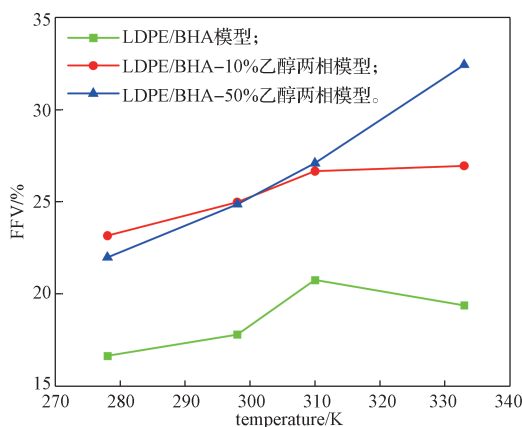


图 5 3 个模型 NVT MD 模拟过程的自由体积分数变化 ($r_p=1.0 \text{ \AA}$)

Fig. 5 Fractional free volume of the NVT MD simulation process in 3 models ($r_p=1.0 \text{ \AA}$)

3.4 食品模拟物

食品模拟物对添加剂分子迁移行为的影响不容忽视。分别构建了包含 BHA、LDPE 链、10% 乙醇和 50% 乙醇的元胞模型, 且元胞模型尺寸相近, 以

确保模拟条件的一致性。通过 MD 模拟计算得出的溶解度参数值从小到大依次为: $17.66 \text{ MPa}^{0.5}$ (LDPE) < $19.70 \text{ MPa}^{0.5}$ (BHA) < $35.87 \text{ MPa}^{0.5}$ (50% 乙醇) < $46.11 \text{ MPa}^{0.5}$ (10% 乙醇)。对比发现, BHA 与 LDPE 的溶解度参数值接近, 二者表现出良好的相容性。相较于 10% 乙醇, 50% 乙醇的溶解度参数值与 BHA 的更为接近, 这表明其能够促进 BHA 在体系中的溶解, 从而加速 BHA 的迁移过程。由此推测, BHA 分子的迁移扩散系数由大到小依次为 50% 乙醇、10% 乙醇, 这一结果与模拟扩散系数的计算结果一致。可见, BHA 分子更容易溶解于高浓度乙醇中, 这也与任纪州等^[13]和 Wang Y. W. 等^[14]的研究结论相符。

3.5 BHA 分子与聚合物链的相互作用能

BHA 分子与 LDPE 链的相互作用能 (ΔE) 为

$$\Delta E = E_{\text{BHA}} + E_{\text{LDPE}} - E_{\text{BHA+LDPE}}, \quad (5)$$

式中: E_{BHA} 是 BHA 分子的能量, kcal/mol; E_{LDPE} 是 LDPE 链的能量, kcal/mol; $E_{\text{BHA+LDPE}}$ 是含有 BHA 分子的 LDPE 元胞模型的总能量。

参考文献 [32] 中方法, 并根据表 1 中参数值, LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型和 LDPE/BH-50% 乙醇两相模型依次经过 NPT 退火模拟、NPT MD 模拟和 NVT MD 模拟, 结果如图 6 所示。结果显示, 在 LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型和 LDPE/BHA-50% 乙醇两相模型中, ΔE 分别为 32.33, 27.24 kcal/mol, 均低于单相模型的 ΔE (51.75 kcal/mol)。可见, ΔE 越大, 则 BHA 与 LDPE 聚合物越难分离, BHA 扩散系数也越小。

3.6 BHA 分子的运动轨迹

运动轨迹能直观地展示小分子在聚合物中的运动情况。不同温度下 LDPE/BHA 单相模型、LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型和 LDPE/BHA-50% 乙醇两

相模型中 BHA 分子的运动轨迹如图 7 所示。由图 7 可知, 多数 BHA 分子轨迹重叠, 这说明 BHA 分子长时间在空穴内振动^[29]; 随着温度升高, BHA 分子的扩散路径形成和消失的幅度波动变大, 这主要归因于温度较高时分子获得了更多能量, LDPE 链的节段运动程度也更大, 为 BHA 分子提供了更多从空穴内跳跃的机会。该现象在 Li B.^[23]、Wang Z. W.^[24]、章凯情^[29]和路婉秋^[33]等的研究中也体现。此外, 333 K 下 BHA 分子在两相模型中的运动轨迹较单相模型

更加活跃, 这是由于单相模型中 BHA 分子与 LDPE 链的 ΔE 高于两相模型的, 单相模型中 LDPE 链对 BHA 分子运动的阻碍更大。这一现象进一步验证了 BHA 的扩散系数在两相模型中高于单相模型的结论。

图 8 进一步描绘了 333 K 下 BHA 分子在 LDPE/BHA 单相模型和 LDPE/BHA-10% 乙醇两相模型中不同时刻的运动情况。图 8 从另一个角度描述了 BHA 分子从 LDPE 向接触的食品模拟物迁移的微观运动过程。

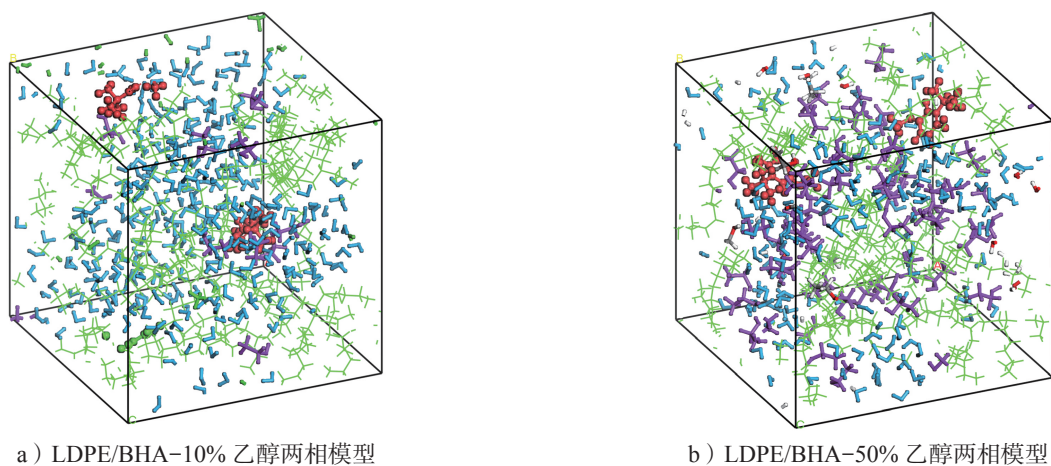


图 6 LDPE/BHA-模拟物混合模型

Fig. 6 LDPE/BHA-simulate mixture models

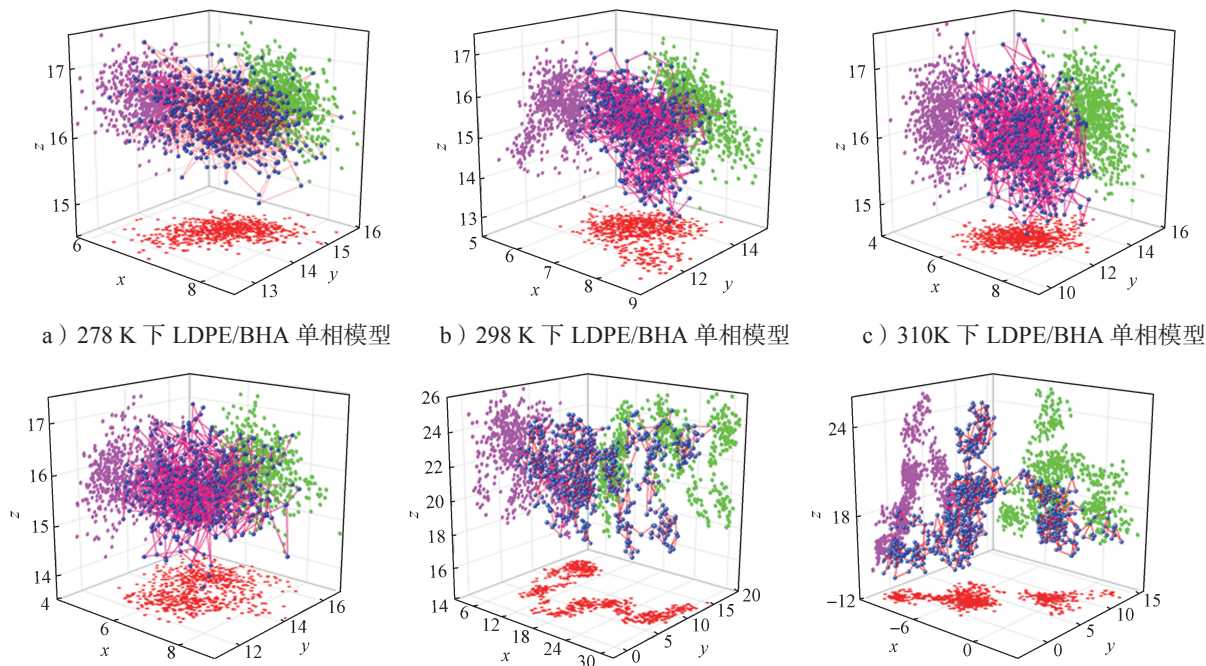
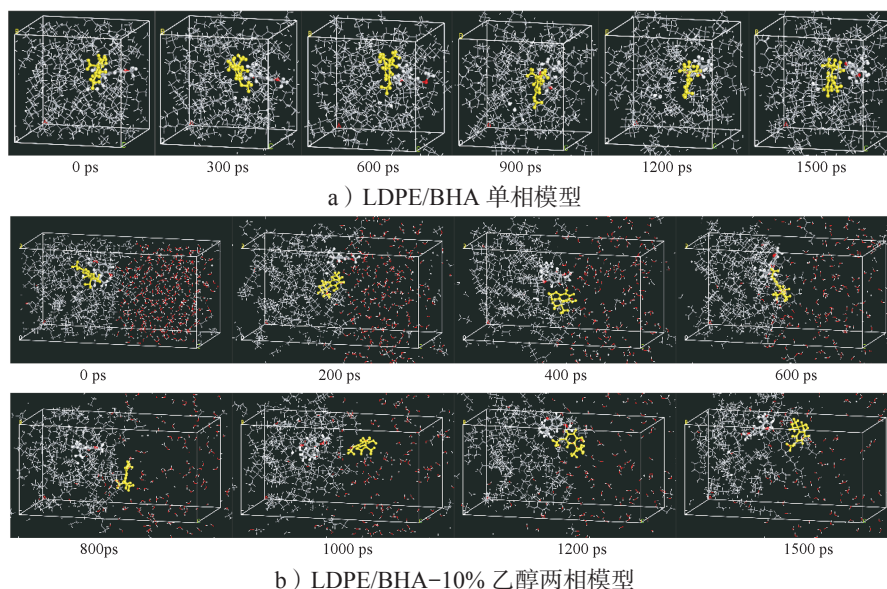


图 7 BHA 分子的运动轨迹

Fig. 7 Movement trajectories of BHA molecules



注: “”表示BHA分子。

图8 333 K下BHA分子在LDPE/BHA单相模型和LDPE/BHA-10%乙醇两相模型中不同模拟时刻的运动情况

Fig. 8 Movements of BHA molecules in LDPE/BHA model and LDPE/BHA-10% ethanol model with different simulation time at 333 K

4 结语

为了深入了解塑料包装材料内有害物质向所接触食品中迁移的微观机理,本研究利用MD模拟方法分析BHA分子在LDPE内的扩散行为,用Einstein关系式预测BHA分子在不同温度、不同模拟物条件下的扩散系数,并与用Piringer模型、Limm-Hollified模型计算的结果进行对比。所得结论如下:

1) 在298 K和310 K时,预测结果与模型计算结果有良好的吻合性。

2) Limm-Hollifield模型对聚合物材料中BHA扩散系数的预测较Piringer模型更为理想。

3) BHA的扩散是食品模拟物和温度共同作用的结果。LDPE中BHA的扩散系数与温度呈现出正相关性,温度越高,BHA分子越活跃,其在LDPE中扩散及向食品模拟物中迁移的速度越快。高温使聚合物链更加柔韧,导致自由体积分数增加,为BHA分子的扩散提供了更多的机会。BHA分子与聚合物之间的强相互作用导致其扩散系数降低,BHA更加容易向溶解度参数相近的食品模拟物中迁移。

后期研究可通过增加模型聚合物链数量、延长模拟时间等方式进一步优化模型,还可以增加验证手段提高分子模拟方法预测的准确性,结合迁移实验或宏观模型共同评估添加剂的安全性。

参考文献:

- [1] GUPTA R K, PIPLIYA S, KARUNANITHI S, et al. Migration of Chemical Compounds from Packaging Materials into Packaged Foods: Interaction, Mechanism, Assessment, and Regulations[J]. Foods, 2024, 13(19): 3125.
- [2] VITRAC O, HAYERT M. Risk Assessment of Migration from Packaging Materials into Foodstuffs[J]. AIChE Journal, 2005, 51(4): 1080-1095.
- [3] CAROCHO M, MORALES P, FERREIRA I C F R. Antioxidants: Reviewing the Chemistry, Food Applications, Legislation and Role as Preservatives[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 71: 107-120.
- [4] FASIHNI S H, PEIGHAMBARDUST S H, PEIGHAMBARDUST S J, et al. Migration Analysis, Antioxidant, and Mechanical Characterization of Polypropylene-Based Active Food Packaging Films Loaded with BHA, BHT, and TBHQ[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(8): 2317-2328.
- [5] MINH N P, NHI T T Y, LAP T T, et al. Quality of Frozen Black Tiger Shrimp (*Penaeus Monodon*) Under a Low-Density Polyethylene Bag Coextruded with Butylated Hydroxyanisole[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2019, 11(4): 1483-1486.
- [6] KIM H S, LEE K Y, JUNG J S, et al. Comparison of Migration and Cumulative Risk Assessment of Antioxidants, Antioxidant Degradation Products, and Other Non-Intentionally Added Substances from Plastic Food Contact Materials[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 35: 101037.

- [7] HAM J, LIM W, YOU S, et al. Butylated Hydroxyanisole Induces Testicular Dysfunction in Mouse Testis Cells by Dysregulating Calcium Homeostasis and Stimulating Endoplasmic Reticulum Stress[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702: 134775.
- [8] 王继才, 李少飞, 熊小婷, 等. 气相色谱-质谱联用法测定食品包装材料中 4 种苯酚类抗氧化剂迁移量[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(7): 815-819.
- [9] 郭春海, 薄海波, 贾海涛, 等. 食品接触材料 PVC 中 32 种增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(7): 9-13, 61.
- [10] 蔡翔宇, 陈璐, 吴玉杰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯复合食品接触材料中 16 种抗氧化剂特定迁移量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 5974-5982.
- [11] 吕晓敏, 蔡翔宇, 陈璐, 等. PET/LDPE 复合膜中三种抗氧化剂向脂性食品模拟物的迁移研究及扩散系数估算[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(18): 46-53.
- [12] 林勤保, 李小梅, 宋欢, 等. 聚乙烯塑料包装材料中 4 种抗氧化剂向脂肪食品模拟物迁移的研究[J]. *分析科学学报*, 2010, 26(6): 631-635.
- [13] 任纪州, 张珍红, 林勤保, 等. 活性塑料瓶盖中抗氧化剂的特定迁移与模拟迁移对比研究[J]. *包装学报*, 2022, 14(1): 60-69.
- [14] WANG Y W, LI Y N, LIN Q B, et al. Functional and Antioxidant Properties of Plastic Bottle Caps Incorporated with BHA or BHT[J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4545.
- [15] 赵胜男, 林勤保, 蓝碧锋. ^{60}Co - γ 辐照对 PP/PE 共挤膜中 BHA、BHT、TBHQ 辐解迁移行为的影响[J]. *塑料*, 2022, 51(3): 40-44.
- [16] 杨金蒙, 杨斌, 李云龙, 等. 用分子动力学模拟研究丁腈橡胶/顺丁橡胶共混物的相容性及耐低温性能[J]. *合成橡胶工业*, 2020, 43(4): 291-295.
- [17] 袁晓钦, 曹献超, 马艳彬, 等. 天然橡胶/顺丁橡胶共混物相容性的分子模拟研究[J]. *热带作物学报*, 2022, 43(11): 2215-2223.
- [18] KIM D, LIM J, JUNG D, et al. Thermal and Mechanical Properties of Polymeric Materials for Automotive Applications Using Molecular Dynamics Simulation[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106529.
- [19] BALCIK M, WANG Y G, PINNAU I. Exploring the Effect of Intra-Chain Rigidity on Mixed-Gas Separation Performance of a Triptycene-Tröger's Base Ladder Polymer (PIM-Trip-TB) by Atomistic Simulations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 677: 121614.
- [20] KAWAKAMI T, SHIGEMOTO I. Molecular Dynamics Studies on the Structures of Polymer Electrolyte Membranes and Diffusion Mechanism of Protons and Small Molecules[J]. *Polymer*, 2014, 55(24): 6309-6319.
- [21] LIAO L Q, FU Y Z, LIANG X Y, et al. Diffusion of CO_2 Molecules in Polyethylene Terephthalate/Poly(lactide) Blends Estimated by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 34(3): 753-758.
- [22] 李亚莎, 王佳敏, 夏宇, 等. 纳米 ZnO 改性聚丙烯热力学性能的分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(1): 485-494.
- [23] LI B, WANG Z W, LIN Q B, et al. Molecular Dynamics Simulation of Three Plastic Additives' Diffusion in Polyethylene Terephthalate[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2017, 34(6): 1086-1099.
- [24] WANG Z W, LI B, LIN Q B, et al. Two-Phase Molecular Dynamics Model to Simulate the Migration of Additives from Polypropylene Material to Food[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 122: 694-706.
- [25] WANG Z W, LI B, LIN Q B, et al. Molecular Dynamics Simulation on Diffusion of Five Kinds of Chemical Additives in Polypropylene[J]. *Packaging Technology and Science*, 2018, 31(5): 277-295.
- [26] PAAJANEN A, VAARI J, VERHO T. Crystallization of Cross-Linked Polyethylene by Molecular Dynamics Simulation[J]. *Polymer*, 2019, 171: 80-86.
- [27] WANG Y H, WANG W H, ZHANG Z Q, et al. Study of the Glass Transition Temperature and the Mechanical Properties of PET/Modified Silica Nanocomposite by Molecular Dynamics Simulation[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 75: 36-45.
- [28] 李韶缘, 孙玲, 蔡恒芳. CO_2 和 O_2 在聚乳酸/聚偏二氟乙烯共混物中扩散行为的分子动力学模拟研究[J]. *中国塑料*, 2021, 35(10): 51-55.
- [29] 章凯倩, 王志伟, 曾少甫, 等. 再生聚乙烯中挥发性气味物质扩散的分子动力学模拟[J]. *材料导报*, 2023, 37(22): 251-258.
- [30] NAGEL C, GÜNTHER-SCHADE K, FRITSCH D, et al. Free Volume and Transport Properties in Highly Selective Polymer Membranes[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(6): 2071-2077.
- [31] RAPTIS V E, ECONOMOU I G, THEODOROU D N, et al. Molecular Dynamics Simulation of Structure and Thermodynamic Properties of Poly(Dimethylsilamethylene) and Hydrocarbon Solubility Therein: Toward the Development of Novel Membrane Materials for Hydrocarbon Separation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 1102-1112.
- [32] THU A M, SONG M, WU S Z, et al. Artificial Neural Network Prediction and Mechanism Analysis for Migration of Environmental Contaminant Cyclic Organosiloxane Oligomer from Silicone Rubber[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(25): 11093-11100.
- [33] 路婉秋, 潘嘹, 卢立新, 等. 超高压处理下 BHT 在不同分子量聚乙烯中扩散的分子动力学模拟[J]. *塑料工业*, 2019, 47(6): 98-103.

(责任编辑: 邓彬)
(下转第 47 页)