

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.024

绿茶茶叶渣提取物对聚乙烯性能影响

隋昆,李享瑶,王忠卫,韩玉玺,程桂青,于青

(山东科技大学材料科学与工程学院,山东青岛 266590)

摘要: 将绿茶的茶叶渣用于聚乙烯 (PE) 改性,对比研究了改性前后 PE 的热氧化稳定性、加工稳定性、紫外 (UV) 稳定性、拉伸性能和燃烧性能。利用氧化诱导时间 (OIT) 检测样品的热氧化稳定性,一次挤出所得绿茶渣提取物改性样品 (PE-TW₁₈) 和绿茶渣提取物与四 (2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯二亚磷酸酯 (PEPQ) 共改性样品 (PE-TW₁₈-P) 的 OIT 分别比未改性 PE 样品提升 28 和 51 倍。利用羰基指数表征 UV 照射后样品的羰基含量,即样品的氧化程度,一次挤出所得上述两种改性样品 UV 照射后的羰基指数变化量仅为未改性样品的 35.6% 和 31.8%。相比于一次挤出,五次挤出后改性样品的熔体流动速率变化较小,经 UV 照射后样品的拉伸强度、断裂伸长率变化也较小。绿茶渣提取物是一种优异的多功能 PE 稳定剂。此外,在 PE 中添加绿茶渣提取物还可以一定程度地抑制 PE 的燃烧。

关键词: 聚乙烯; 绿茶渣; 稳定剂; 力学性能; 燃烧

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0137-07

Effects of Green Tea Waste Extract on Properties of PE

Sui Kun, Li Xiangyao, Wang Zhongwei, Han Yuxi, Cheng Guiqing, Yu Qing

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract : Green tea waste was used in the modification of polyethylene (PE). Thermo-oxidative, processing and UV stabilities of PE and modified PE samples were investigated together with mechanical properties and flammability. Oxidation induction time (OIT) was tested to characterize the thermo-oxidative stability of samples. The OIT of tea waste extract modified sample (PE-TW₁₈) and the both tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonite (PEPQ) and tea waste extract modified sample (PE-TW₁₈-P) obtained by 1st extrusion are 28 and 51 times higher than that of unmodified PE sample, respectively. Carbonyl index was measured for the content of carbonyl group and thus giving the oxidation status of samples. The changes of carbonyl index of these two modified samples obtained by 1st extrusion after UV irradiation are 35.6% and 31.8% of pure PE, respectively. Compared with the 1st extrusion, the melt flow rate of two modified samples after 5th extrusion changes a little, and the tensile strength and elongation at break of the samples after UV irradiation also changed a little. Green tea waste extract is an effective multifunctional stabilizer of PE, which can also inhibits the combustion of PE to some extent.

Keywords : polyethylene ; tea waste ; stabilizer ; mechanical property ; combustion

聚烯烃价格低廉、工艺简单、实用性好,被广泛应用到日常生活中^[1]。然而其成型、存放、加工和使用过程中均存在氧化降解问题。其中,加工高温和剪切力的作用尤为明显^[2]。为了解决这一问题,通常会在聚烯烃材料合成或加工中加入抗氧化剂^[3-4]。随着食品包装越来越普及,人们发现包装材料中的

抗氧化剂存在向食品迁移的问题。由于目前所用抗氧化剂多为人工合成化合物,因此这一问题将会导致对食品的潜在污染。基于此,寻找环保、高效的聚烯烃抗氧化剂尤为重要^[5]。

维生素 E 作为常用的天然抗氧化剂被应用到聚烯烃的抗氧化领域^[6]。研究表明,α-生育酚是

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2020LFG002, ZR2020QB023), 青岛西海岸新区自主创新重大专项 (2019-18), 青岛富斯林化工科技有限公司研发基金项目 (FSL-RF2019)

通信作者: 于青,副教授,博士,主要从事抗氧化剂、阻燃剂、光引发剂等高分子改性剂研究开发工作

收稿日期: 2021-04-16

引用格式: 隋昆,李享瑶,王忠卫,等. 绿茶茶叶渣提取物对聚乙烯性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 137-143.

Sui Kun, Li Xiangyao, Wang Zhongwei, et al. Effects of green tea waste extract on properties of PE[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 137-143.

维生素 E 中最具生物活性的一种结构,且已成为一种公认的环保有效的食品抗氧化剂。 α -生育酚的抗氧化作用主要体现在其具有非常高的断链供体活性,通过释放大量的氢与脂质过氧自由基结合来抑制脂质的自氧化^[6]。除此之外,姜黄素^[7]、二氢杨梅素^[8]、芦丁^[9]、槲皮素^[10]和胡萝卜素^[11]被应用到聚乙烯(PE)中,从熔体流动速率(MFR)和键解离焓等方面验证它们对PE热稳定性的影响。J. L. Koontz等^[12]将天然抗氧化剂 α -生育酚、环糊精和槲皮素复合应用到PE薄膜中,发现三者一同添加可以有效保护基体免于熔融加工过程中氧化降解,同时在存储过程中也能够起到延迟包装食品氧化的作用。此外,可再生的自然资源,如植物油、脂肪酸、纤维素和木质素也可以被用作聚烯烃的热氧化稳定剂^[13]。K. A. Iyer等^[14]还报道了葡萄渣、咖啡渣、姜黄、橙皮在PE热氧化稳定性方面的作用。由此可知,基于天然物质的抗氧化研究已经成为了聚烯烃改性的一大热点。

通过前期研究,笔者发现芹菜、枸杞、竹叶、葛根和石榴皮的提取物^[15-16]都能够作为高效、多功能聚烯烃的抗氧化稳定剂。中国是茶叶大国,绿茶是我国的传统饮品,其中含有大量与人体健康密切相关的成分。据报道,绿茶提取物是一种富含多酚化合物的食品添加剂,具有抗病毒、抗过敏、抗炎、抗肿瘤和抗氧化等诸多益处^[17]。作为一种潜在的抗氧化剂来源,绿茶、红茶、金丝桃和柠檬皮曾被用作聚丙烯(PP)的稳定剂^[18]。研究表明,绿茶提取物中的儿茶素和表儿茶素可作为抗氧化剂,二者改性PP样品的热氧化稳定性与合成抗氧化剂改性PP样品相当。但是此研究只通过不同挤出次数下氧化诱导时间(OIT)和MFR的变化来说明抗氧化能力。

由于茶叶是中国人非常喜爱的一种饮品,若直接利用茶叶作为聚烯烃抗氧化剂的来源,则势必会出现饮品与添加剂的冲突。那么茶叶渣能否再利用呢?笔者以绿茶的茶叶渣为聚烯烃抗氧化剂的来源,将其提取物应用于PE改性,对比研究了改性前后PE的热氧化稳定性、加工稳定性、紫外(UV)稳定性、力学性能、阻燃性能,并推测了绿茶渣提取物的抗氧化作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

线型低密度聚乙烯(PE-LLD):DFDA-7042, MFR=4 g/(10 min),中国石化茂名石化公司;

四(2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯二亚磷酸酯(PEPQ):工业级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硬脂酸钙(CaSt):工业级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,青岛正业化学试剂有限公司;

绿茶:青岛崂山。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:HT-35型,南京橡塑机械厂有限公司;

差示扫描量热仪:DSC-100型,南京大展检测仪器有限公司;

UV加速老化机:BG5118型,苏州本高仪器有限公司;

MFR仪:XNR-400AM型,东莞市锡华检测仪器有限公司;

万能材料试验机:AI-7000M型,宁波市鄞州瑾瑞仪器设备有限公司;

平板硫化机:XLB-D50MN型,青岛锦九洲橡胶机械有限公司;

万能制样机:ZHY-W型,承德建德检测仪器有限公司;

注塑机:SA900II/260型,宁波海天塑机集团有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 380型,美国赛默飞世尔科技(上海)有限公司;

质谱(MS)仪:Mircomass Q-TOF micro型,沃特世(上海)科技有限公司;

水平垂直燃烧仪:CZF-3型,沧州科兴仪器设备有限公司。

1.3 样品制备

将绿茶渣放入70℃烘箱中烘干,用研磨机研磨成粉末,过40目(0.425 mm)筛。将粉末在70℃下用无水乙醇加热回流提取三次(粉末和乙醇的质量比为1:10),得到绿茶渣提取物。将绿茶渣提取物、PEPQ、PE及适量无水乙醇在三口瓶中搅拌混合约4.5 h。随后,将无水乙醇蒸出(110℃),所得改性PE粉末放入70℃烘箱中烘干。用双螺杆挤出机挤出之前,向改性PE粉末中加入CaSt,混合均匀。挤出时各区域温度依次为:155,180,190,200,200,195,195,195,190,75℃,转速为40 r/min。挤出后用造粒机进行切粒,在相同条件下再进行四次挤出

得到改性后的 PE 颗粒。同时采用上述方法制备了绿茶提取物改性 PE 样品。

将所得颗粒用注塑机制成标准样条,用于力学性能测试,各区域温度依次为 205,215,215,210,190℃。将所得颗粒用平板硫化机制成厚度 3 mm 的样板,温度为 150℃,用万能制样机将样板制备成燃烧用标准样条。

表 1 绿茶和绿茶渣提取物改性 PE 样品配方

样品编号	PE	绿茶提取物	绿茶渣提取物	PEPQ	CaSt
PE	3 000	-	-	-	15
PE-T _{3.6}	3 000	3.6	-	-	15
PE-T _{3.6} -P	3 000	3.6	-	6	15
PE-TW _{3.6}	3 000	-	3.6	-	15
PE-TW _{3.6} -P	3 000	-	3.6	6	15
PE-T ₁₈	3 000	18	-	-	15
PE-T ₁₈ -P	3 000	18	-	6	15
PE-TW ₁₈	3 000	-	18	-	15
PE-TW ₁₈ -P	3 000	-	18	6	15

1.4 分析方法

MS 测试:以氯仿为溶剂,采用 MS 仪进行测试。

OIT 按照 ASTM D3895-2014 测试,温度为 200℃,每个样品测试五次,结果取平均值。

UV 加速老化按照 ASTM D4329-2005 测试,辐照强度为 0.68 W/(m²·nm),时间为 168 h,样品的抗 UV 稳定性通过衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)测试其羰基指数(CI)进行表征。

MFR 按照 ASTM D1238-2010 测试,温度 190℃,负载 5 kg。每个样品测试五次,结果取平均值。

拉伸性能按照 GB/T 1040.1-2018 测试。每个样品测试五次,结果取平均值。

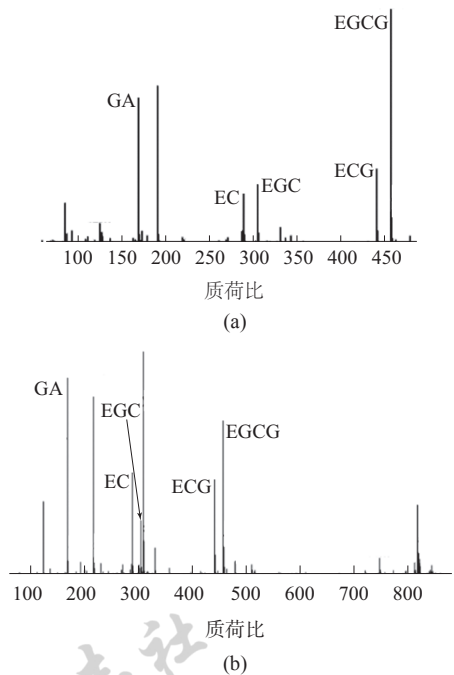
水平燃烧性能按照 GB/T 2408-2008 测试,每个样品测定三次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 绿茶和绿茶渣提取物的有效成分对比

据报道^[19],茶叶中含有茶多酚等酚类物质,如没食子酸(GA)、表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸脂(ECG)、表没食子酸儿茶素(EGC)和表没食子儿茶素没食子酸脂(EGCG)。这些物质结构中都具有多个酚羟基,可有效阻断自由基连锁反应,抑制自由基的形成^[20-21],从而发挥抗氧化活性。基于此,在将绿茶和绿茶渣提取物用于 PE 改性前,首先对其进行了 MS 分析,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,绿茶渣和绿茶提取物中都存在上述酚类物质,说明绿茶虽然经过浸泡后有效成分有所损失,但仍有大量的抗氧化成分未被有效利用,可



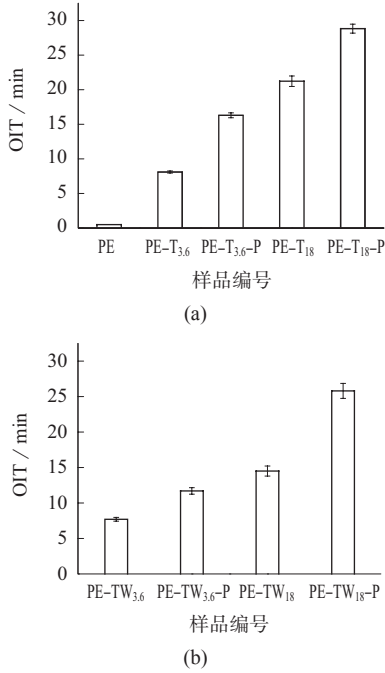
a—绿茶提取物;b—绿茶渣提取物

图 1 绿茶提取物和绿茶渣提取物的 MS 谱图

用于聚烯烃改性。

2.2 绿茶和绿茶渣提取物对 PE 热氧化稳定性的影响

OIT 是表征聚烯烃热氧化稳定性最有代表性的指标。OIT 越大,聚烯烃的热氧化稳定性越好。一次挤出所得 PE、绿茶改性 PE 和绿茶渣改性 PE 的 OIT 如图 2 所示。



a—PE 和绿茶改性 PE;b—绿茶渣改性 PE

图 2 一次挤出所得 PE、绿茶改性 PE 和绿茶渣改性 PE 样品的 OIT

由图 2a 可见,一次挤出所得绿茶改性 PE 样品的 OIT 远高于纯 PE 样品。纯 PE 样品的 OIT=0.5 min,而 PE-T₁₈ 样品的 OIT=21.2 min,PE-T₁₈-P 样品的 OIT=28.8 min,相比纯 PE 的 OIT 分别提升了 41 和 57 倍。表明绿茶提取物可以有效抑制 PE 的降解。另外,PEPQ 的加入能够进一步提高绿茶改性 PE 的 OIT。说明 PEPQ 与绿茶提取物具有一定相互协同作用,进一步提高 PE 的热氧化稳定性。由图 2b 可见,一次挤出所得绿茶渣改性 PE 的 OIT 亦有明显提升。其中,PE-TW₁₈,PE-TW₁₈-P 样品的 OIT 分别为 14.5 min 和 25.8 min,较纯 PE 样品提高了 28 和 51 倍。说明绿茶渣提取物也具有抑制 PE 降解的作用,可用作聚烯烃的抗氧化剂;PEPQ 与绿茶渣提取物配合使用也具有协同作用,有利于提高 PE 的热氧化稳定性。对比可知,绿茶渣改性 PE 样品的热氧化稳定性虽然略低于绿茶改性 PE 样品,但相比于 PE 基体而言,仍有大幅度提升。鉴于采用新鲜茶叶用于 PE 改性势必会造成不必要的浪费,而绿茶渣是一种饮品废弃物,因此后续主要针对绿茶渣提取物作为抗氧化剂对 PE 进行研究。

2.3 加工过程中绿茶渣提取物的稳定作用

首先探究了在多次挤出过程中绿茶渣提取物对 PE 的保护作用。不同挤出次数下 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的 OIT 如图 3 所示。

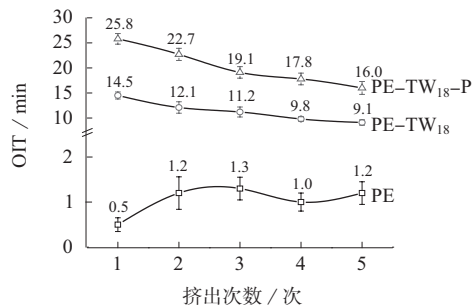


图 3 不同挤出次数下 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的 OIT

由图 3 可见,五次挤出后,PE-TW₁₈,PE-TW₁₈-P 样品的 OIT 分别为 9.1 min 和 16.0 min,仍远高于一次挤出所得未改性样品。说明绿茶渣提取物可以非常好地保护基体。这是由于在挤出过程中,绿茶渣提取物中含有的多酚物质捕获氧化产生的自由基,抑制基体的降解。在所考察的挤出次数范围内,添加 PEPQ 的样品的 OIT 均高于未添加的样品。进一步说明绿茶渣提取物和 PEPQ 协同作用。

众所周知,热氧化时 PE 主要发生交联反应^[22],

生成长链支化产物,导致黏度增加。不同挤出次数下 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的 MFR 如图 4 所示。

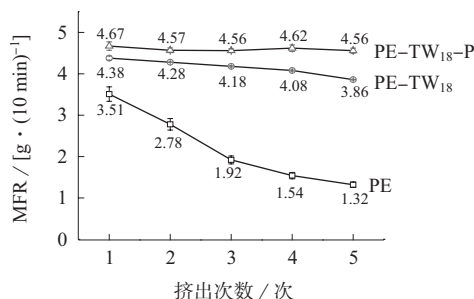


图 4 不同挤出次数下 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的 MFR

从图 4 可以看出,随着挤出次数的增加,纯 PE 样品的 MFR 明显降低,五次挤出后,纯 PE 样品的 MFR 从一次挤出后的 3.51 g/(10 min) 降低到 1.32 g/(10 min),下降幅度达 62.4%。说明 PE 的加工稳定性差。与之相比,两个改性 PE 样品的 MFR 下降趋势明显减缓,相比于一次挤出,五次挤出后 PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的 MFR 下降幅度分别为 11.9% 和 2.4%。表明绿茶渣提取物能够有效地抑制交联反应,延缓基体的降解,提高 PE 的加工稳定性。另外,PEPQ 的加入使得上述延缓作用更加有效。这一结果与 OIT 测试结果一致,进一步说明了绿茶渣作为抗氧化剂的有效性和其与 PEPQ 协同使用的高效性。

2.4 UV 照射过程中绿茶渣提取物的稳定作用

在研究绿茶渣提取物对 PE 热氧化稳定性和加工稳定性作用的基础上,进一步探究了其对 PE 耐 UV 稳定性的影响。通过 FTIR 光谱测定 CI,用以表示 UV 照射过程中聚合物发生的老化。该技术是测量波数约 1720 cm⁻¹ 处的羰基峰,作为聚合物降解的指标。PE 在空气中对 UV 敏感,在 UV 的照射下易发生氧化生成氢过氧化物及羰基产物^[23]。一次挤出所得 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品 UV 照射前后的 CI 变化量如图 5 所示。

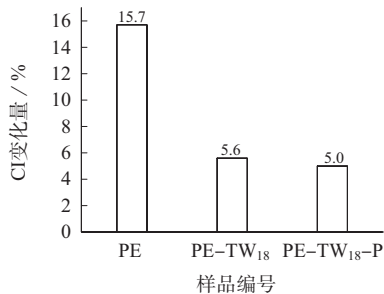


图 5 一次挤出所得 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品 UV 老化前后 CI 的变化量

由图 5 可见,UV 照射后,一次挤出所得纯 PE 样品的 CI 增加了 15.7%,说明 PE 在紫外光照射下迅速老化降解。相比之下,一次挤出所得 PE-TW₁₈, PE-TW₁₈-P 样品的 CI 变化量仅为 PE 的 35.6% 和 31.8%,表明绿茶渣提取物具有优异的耐 UV 老化作用。这可能是由于在 UV 条件下,绿茶渣提取物仍有自由基清除能力,可以抑制聚合物链的断链,并长期保持较高的分子结构水平,可有效延缓 PE 的降解。另外,对比两个改性样品的结果可知,PEPQ 在提升 PE 耐 UV 稳定性方面作用不大,说明绿茶渣提取物可单独作为 PE 的 UV 稳定剂使用。

2.5 绿茶渣提取物对 PE 拉伸性能的影响

力学性能是聚合物应用和改性时应考虑的重要指标。聚烯烃的降解会导致分子链的断裂、支化和交联,从而导致力学性能的降低。一次、五次挤出所得 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品拉伸强度和断裂伸长率的变化量如图 6 所示。

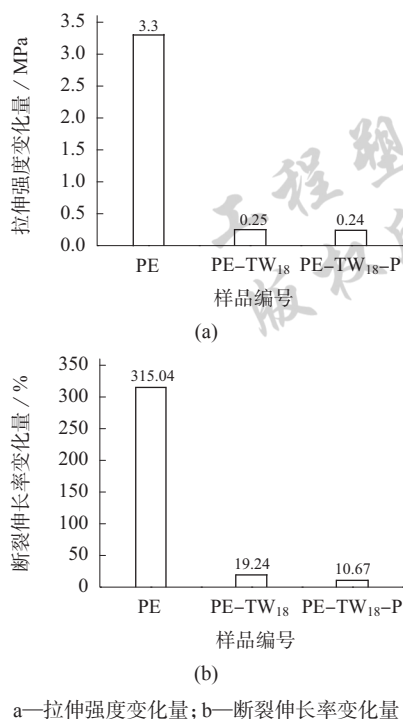
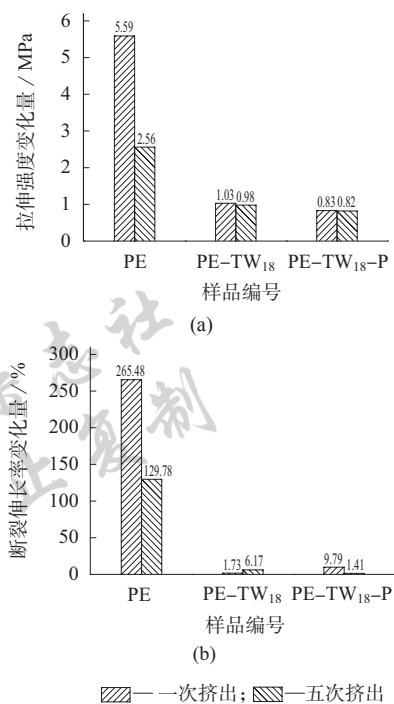


图 6 一次与五次挤出所得 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的拉伸强度变化量和断裂伸长率变化量

随着挤出次数的增加,样品的拉伸强度和断裂伸长率降低。由图 6a 可以看出,五次挤出后纯 PE 样品的拉伸强度和断裂伸长率较一次挤出分别降低 3.3 MPa 和 315.04%。这是由于多次挤出导致样品发生热氧老化所致。与一次挤出相比,五次挤出后绿茶渣提取物改性样品 PE-TW₁₈ 的拉伸强度降低 0.25 MPa,断裂伸长率降低 19.24%,拉伸性能变化

较小。说明在挤出过程中绿茶渣提取物能够很好地保护基体,延缓其氧化降解,从而稳定 PE 基体的力学性能。另外,对比 PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品的结果可知,PEPQ 对 PE 基体的拉伸性能影响不大。

为了进一步确认绿茶渣提取物改性 PE 的效果,对一次、五次挤出所得 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品 UV 老化前后的拉伸强度变化量和断裂伸长率变化量进行测试,结果如图 7 所示。



a—拉伸强度变化量; b—断裂伸长率变化量

图 7 一次与五次挤出所得 PE, PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品 UV 老化前后的拉伸强度变化量和断裂伸长率变化量

由图 7 可知,一次挤出所得纯 PE 样品经 UV 照射后拉伸强度降低了 5.59 MPa,断裂伸长率降低了 265.48%,说明 PE 在 UV 照射下发生降解进而导致拉伸性能下降。相比而言,一次挤出所得 PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品经 UV 照射后的拉伸强度仅有小幅下降,分别降低了 1.03 MPa 和 0.83 MPa,二者的断裂伸长率变化也较小。说明绿茶渣提取物在 UV 老化过程中对 PE 基体的拉伸性能也能起到很好的保护作用。五次挤出所得 PE-TW₁₈ 和 PE-TW₁₈-P 样品经 UV 照射后,其拉伸强度和断裂伸长率降幅也较小。此外,是否添加 PEPQ 对样品经 UV 照射后的拉伸性能无明显影响,进一步说明绿茶渣提取物可以单独作为 PE 的高效 UV 稳定剂。

2.6 绿茶渣提取物对 PE 燃烧性能的影响

据报道^[24],受阻酚类抗氧化剂通过捕获自由基发挥抗氧化作用。这一机理与阻燃剂的气相阻

燃机理^[25-26]类似。此外,PE属于易燃材料,其阻燃改性也是一大研究热点。因此,在研究绿茶渣提取物对PE热氧化稳定性、加工稳定性和UV稳定性影响的基础上,通过水平燃烧法探索了其对PE燃烧性能的影响。一次挤出所得PE, PE-TW₁₈和PE-TW₁₈-P样品的水平燃烧时间和水平燃烧速率如图8所示。

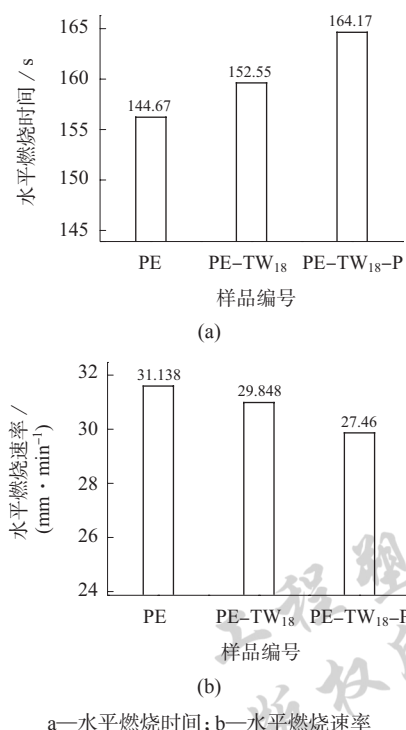


图8 一次挤出所得PE, PE-TW₁₈和PE-TW₁₈-P样品的水平燃烧时间和水平燃烧速率

从图8可以看出,与纯PE样品相比,两个改性样品的水平燃烧时间明显延长,水平燃烧速率明显降低。PE-TW₁₈和PE-TW₁₈-P样品的水平燃烧时间分别为152.55 s和164.17 s,相比于纯PE样品的144.67 s,分别增加了5.4%和13.5%。说明绿茶渣提取物有利于PE阻燃性能的提升;PEPQ与绿茶渣提取物协同作用可以进一步提升阻燃性能。

3 结论

将绿茶的茶叶渣用于PE改性,分析了绿茶渣对PE基体热氧化稳定性、加工稳定性、UV稳定性、力学性能和燃烧性能的影响,结果表明:

(1) 一次挤出所得PE-TW₁₈和PE-TW₁₈-P样品的OIT分别为14.5 min和25.8 min,较纯PE样品的0.5 min提升28倍和51倍。五次挤出所得改性样品的OIT均远高于纯PE样品。说明绿茶渣提取物可以作为PE的热氧稳定剂,PEPQ与绿茶渣提

取物配合使用有利于提高PE的热氧化稳定性。

(2) 相比于一次挤出,五次挤出纯PE, PE-TW₁₈和PE-TW₁₈-P样品的MFR分别下降62.4%,11.9%和2.4%。绿茶渣提取物可以作为PE的加工稳定剂,PEPQ与绿茶渣提取物配合使用有利于提高PE的加工稳定性。

(3) UV照射后,一次挤出所得纯PE, PE-TW₁₈和PE-TW₁₈-P样品的CI分别增加15.7%,5.6%和5.0%。绿茶渣提取物可以作为PE的UV稳定剂。

(4) 经五次挤出和UV照射,绿茶渣改性样品的拉伸强度和断裂伸长率变化较小,说明绿茶渣提取物能很好地稳定PE的拉伸性能。

(5) 绿茶渣提取物改性样品的水平燃烧时间相比于纯PE增加了5.4%和13.5%。绿茶渣提取物对PE的燃烧有一定抑制作用。

参考文献

- [1] Allen N S, Edge M. Perspectives on additives for polymers. I. Aspects of stabilization[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020, 27:5-27.
- [2] 辛明亮,李茂东,杨波,等. 高分子材料抗氧剂的抗氧机理及发展趋势[J]. 塑料科技, 2017, 45(8):100-106.
Xin Mingliang, Li Maodong, Yang Bo, et al. Antioxidant mechanism and development trend of antioxidants in polymers[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(8):100-106.
- [3] 黄兆阁,张昊. 高分子材料用抗氧剂的应用现状与展望[J]. 上海塑料, 2018(1):1-6.
Huang Zhaoge, Zhang Hao. Current applications and prospects of antioxidants for polymer[J]. Shanghai Plastics, 2018(1):1-6.
- [4] 白琪俊,刘先龙,李阳,等. 受阻酚类抗氧剂在聚合物领域的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(5):72-76.
Bai Qijun, Liu Xianlong, Li Yang, et al. Research progress of hindered phenolic antioxidants in polymer area[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(5):72-76.
- [5] Al-Malaika S, Ashley H, Issenhuith S. The antioxidant role of α -tocopherol in polymers. I. The nature of transformation products of α -tocopherol formed during melt processing of LDPE[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32(16):3099-3113.
- [6] Kirschweg B, Tátraaljai D, Földes E, et al. Natural antioxidants as stabilizers for polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 145:25-40.
- [7] Tátraaljai D, Kirschweg B, Kovács J, et al. Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(6):1196-1203.
- [8] Kirschweg B, Bencze K, Sárközi M, et al. Melt stabilization of polyethylene with dihydromyricetin, a natural antioxidant[J]. Poly-

- mer Degradation and Stability, 2016, 133:192–200.
- [9] Kirschweg B, Tilinger D M, Hégely B, et al. Melt stabilization of PE with natural antioxidants: Comparison of rutin and quercetin[J]. European Polymer Journal, 2018, 103:228–237.
- [10] Kirschweg B, Vörös B, Tátraaljai D, et al. Natural antioxidants as melt stabilizers for PE: Comparison of silymarin and quercetin[J]. European Polymer Journal, 2017, 90:456–466.
- [11] Tátraaljai D, Major L, Földes E, et al. Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β -carotene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102:33–40.
- [12] Koontz J L, Marcy J E, O'Keefe S F, et al. Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with α -tocopherol, quercetin, and their cyclodextrin inclusion complexes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4):2 299–2 309.
- [13] Schoors L V, Minerbe M G, Moscardelli S, et al. Antioxidant properties of flax fibers in polyethylene matrix composites[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 126:333–339.
- [14] Iyer K A, Zhang Lanhe, Torkelson J M. Direct use of natural antioxidant-rich agro-wastes as thermal stabilizer for polymer: Processing and recycling[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 4:881–889.
- [15] Gao Hui, Zhang Yuxi, Xin Weijie, et al. Natural compounds for the stabilization and coloration of polypropylene[C]//Physics and Techniques of Ceramic and Polymeric Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference 2018. Berlin: Springer, 2019: 67–75.
- [16] Xia Huimin, Gao Hui, Zhang Yuxi, et al. Natural antioxidant from bamboo leaves for the processing stability of polypropylene[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020. doi:10.1007/s10973-020-10115-0.
- [17] 白亚欣, 侯彩云. 几种茶叶生化成分及其抗氧化活性分析[J]. 中国食物与营养, 2020, 26(1):31–36.
- Bai Yaxin, Hou Caiyun. Analysis on biochemistry components and antioxidant activities in several kinds of tea[J]. Food and Nutrition in China, 2020, 26(1):31–36.
- [18] Dopico-García M S, Castro-López M M, López-Vilariño J M, et al. Natural extracts as potential source of antioxidants to stabilize polyolefins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(6):3 553–3 559.
- [19] 周洁, 王璐媛, 王宁泽, 等. 茶多酚在肉制品保鲜中的应用研究进展[J]. 肉类研究, 2018, 32(11):58–65.
- Zhou Jie, Wang Luyuan, Wang Ningze, et al. Recent advances in application of tea polyphenols as preservatives in meat products[J]. Meat Research, 2018, 32(11):58–65.
- [20] de Dicastillo C L, del Mar Castro-López M, López-Vilariño J M, et al. Immobilization of green tea extract on polypropylene films to control the antioxidant activity in food packaging[J]. Food Research International, 2013, 53(1):522–528.
- [21] Leopoldini M, Russo N, Toscano M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants[J]. Food Chemistry, 2011, 125(2):288–306.
- [22] 刘圣华, 王硕, 董万庆, 等. 聚乙烯中不同抗氧剂的抗热氧化性能[J]. 弹性体, 2018, 28(6):43–47.
- Liu Shenghua, Wang Shuo, Dong Wanqing, et al. Thermal oxidation resistance of different antioxidants in polyethylene [J]. China Elastomers, 2018, 28(6):43–47.
- [23] Marek A A, Verney V. Rheological behavior of polyolefins during UV irradiation at high temperature as a coupled degradative process[J]. European Polymer Journal, 2015, 72:1–11.
- [24] Porfyrus A D, Vouyiouka S N, Luyt A S, et al. Development of value-added polyethylene grades with extended service lifetime: Weathering resistant flame retarded materials for outdoor applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(19). doi:10.1002/app.50370.
- [25] 陶四平, 索倩倩, 张现军. 二乙基次磷酸铝在增强聚酰胺体系中的阻燃机理[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12):133–139.
- Tao Siping, Suo Qianqian, Zhang Xianjun. Flame retardant mechanism of aluminum diethylphosphite in reinforced polyamide system [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48 (12):133–139.
- [26] 王金泳, 王兴旺. 无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝的热降解和阻燃机理[J]. 中国塑料, 2019, 33(2):82–85, 130.
- Wang Jinyong, Wang Xingwang. Thermal degradation and flame retardant mechanism of halogen-free flame retardant aluminum diethylphosphite [J]. China Plastics, 2019, 33(2):82–85, 130.
- [17] Jiang Jicheng, Wang Yanbin, Luo Zhonglin, et al. Design and application of highly efficient flame retardants for polycarbonate combining the advantages of cyclotriphosphazene and silicone oil[J]. Polymers, 2019, 11(7). doi:10.3390/polym11071155.
- [18] Qiao Yihui, Wang Yanbin, Zou Menghao, et al. One-step synthesis of highly efficient oligo(phenylphosphonic dihydroxypropyl silicone oil) flame retardant for polycarbonate[J]. Polymers, 2019, 11(12). doi:10.3390/polym11121977.

(上接第 136 页)

126(5):1 489–1 496.

- [16] 卞国栋, 罗钟琳, 王标兵. 含氟硅环三磷腈衍生物的合成及其阻燃改性聚碳酸酯的性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6):118–122.
- Bian Guodong, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Synthesis of cyclotriphosphazene derivate containing fluorosilicone and its properties of flame retardant polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6):118–122.