



受阻酚类抗氧化剂的研究进展及发展趋势

张永鹏^{1,2} 陈俊² 郭绍辉¹ 詹亚力¹ 钱玉英²

(1.中国石油大学(北京)化学工程学院,北京,102249; 2.广东炜林纳功能材料有限公司,佛山,528521)

摘要 介绍了受阻酚类抗氧化剂的作用机理和分类,综述了受阻酚类抗氧化剂的研究概况,并对各种类型的受阻酚(单酚型,双酚型,多酚型以及复合型)作了详细的介绍,同时指出受阻酚类抗氧化剂的发展趋势,强调应加强受阻酚类抗氧化剂的研究。

关键词 受阻酚抗氧化剂 单酚型 双酚型 多酚型 发展趋势

Research Progress and Development Tendency of Hindered Phenol Antioxidant

Zhang Yongpeng^{1,2} Chen Jun² Guo Shaohui¹ Zhan Yali¹ Qian Yuying²

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing, 102249;

2. Guangdong Winner Functional Materials Co., Ltd, Foshan, 528521)

Abstract: Action mechanism and classification of hindered phenol antioxidants was introduced, research survey of hindered phenol antioxidants were summarized, and various types of hindered phenol (monophenol, bisphenol, polyphenol and complex) were introduced in detail, development tendency of hindered phenol antioxidants was put forward to and research on hindered phenol antioxidants should be paid attention to.

Keywords: hindered phenol antioxidant; monophenol; bisphenol; polyphenol; development tendency

高分子聚合物及其制品在使用或贮存过程中,由于受热、光照、臭氧氧化、或金属离子的催化作用,其表面逐渐发生变化,例如变色、发粘、变硬发脆、裂纹等;同时机械性能降低,伸长率等大幅度下降,透气率增大,以致失去使用价值,这种现象^[1-2]称为老化或热氧老化。

为了抑制或延缓上述变化的进程,延长它们的使用寿命,提高其使用价值,人们在高分子聚合物的制备过程中加入一些能延缓其老化的化合物,这类化合物就是抗氧化剂^[3]。

近一个世纪的发展,抗氧化剂的品种从简单到复杂,从低效率到高效率,经过科学的指导和时代的筛选,目前市场上的抗氧化剂产品中,受阻酚类和

芳胺类使用最广泛,其中受阻酚类以其毒性低、色泽污染性小、相容性强等优点^[4-5],有取代芳胺的趋势^[6]。

本文主要就受阻酚类抗氧化剂的抗老化机理、及受阻酚类抗氧化剂的分类和研究进展作详细介绍。

1 酚类抗氧化剂的作用机理

1.1 老化的机理

高分子聚合物具有特定的分子结构,某些部位含有弱键和缺陷;在外界各种因素的作用下,这些弱键和缺陷,自然成了老化的突破口,成为化学反应的起点,并引发一系列的化学反应,使聚合物分子结构发生变化,失去应用价值。在诸多的因素中,氧化作用是导致老化的重要因素之一。目前普遍接受的观点是老化现象是一种自动氧化反应,

具有自由基链式氧化机理和自动催化的特性。如图1所示,图中RH代表有机物。

1.2 受阻酚类抗氧剂的防老化机理^[7-9]

受阻酚是最有效的抗氧剂之一,其结构中含有一OH官能团,比较容易给出氢原子,即通过质子给予作用,从而破坏自由基自动氧化链反应:



此过程生成的芳氧自由基比较稳定,它兼具捕获活性自由基的能力,进而还可以终止第二个动力学链: $\text{Ar-O}\cdot + \text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROO-O-Ar}$ (非自由基产物)。包括醌类在内的中间产物,对防止高分子的热氧老化也有重要意义。

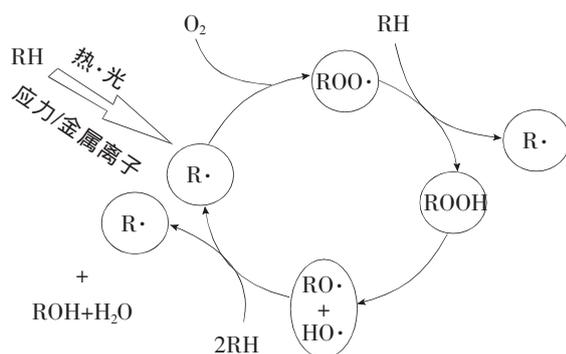
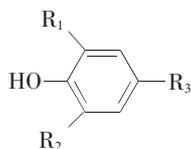


图1 聚合物老化时的自由基链反应过程

Fig.1 Reaction process of polymer aging free radical chain in polymer aging

研究表明^[10],受阻酚类抗氧剂的抗氧效率,与其本身的分子结构有密切关系。现以单酚类抗氧剂加以说明。单酚类抗氧剂的通式为:



在羟基的邻、对位引入斥电子基团,抗氧化效率显著增大;而引入吸电子基团,抗氧化性能则降低。另外,当 R_1 、 R_2 为较大体积的取代基时,有利于保护酚羟基不被氧化消耗和减少电荷转移的络合作用、提高其抗氧效率。当 R_3 为长链的烷基时,有利于改进相容性,进一步提高受阻酚抗氧剂的效率。同时提高相对分子质量也是改进受阻酚类抗氧剂热稳定性和效率的重要手段。

其次受阻酚类抗氧剂的抗氧性还与生成的自

由基的稳定性有关。芳氧自由基的稳定性决定于自由基上孤电子的离域程度以及空间阻碍的大小,所以优良的抗氧剂必须具有合适空间阻碍和很高的电子离域性。

2 传统受阻酚类抗氧剂 BHT 存在的问题

BHT(二丁基羟基甲苯,又名2,6-二叔丁基对甲酚)产品的工业化始于20世纪30年代,其工艺成熟,成本低,目前在国内仍是产量最大的抗氧剂,其产量的40%~45%用于橡胶抗氧剂,但每年的增幅逐年降低,在国外,BHT的产量更是逐年下降^[11]。这是因为以BHT为抗氧剂制备的橡胶及其制品抗老化能力较差。研究表明^[12-14]BHT的摩尔质量小,挥发性强,容易从聚合物内扩散迁移至表面,逐渐挥发,最终使聚合物中抗氧剂的含量消失殆尽;其次BHT进入环境,破坏生态,对人体健康有危害^[15-16]。所以受阻酚类抗氧剂应运而生。

3 受阻酚类抗氧剂的类型及研究

受阻酚类抗氧剂的抗氧效率与其自身的分子结构、相对分子质量和电子的离域性有着必然的联系;近半个世纪以来,科研工作者从受阻酚类抗氧剂的结构、相对分子质量等方面入手,进行了卓有成效的科学研究,新型产品也不断涌现,至今其产品累计100多种,专利报导达万篇以上^[6,10]。

受阻酚类抗氧剂按化学结构大体可分为三种:单酚、双酚和多酚。现分别介绍其最近研究进展。

3.1 单酚型受阻酚抗氧剂

单酚型受阻酚抗氧剂^[17]的分子中只有一个受阻酚单元,具有很好的不变色、无污染性,但没有抗臭氧效能,并且相对分子质量小、挥发性和抽出损失比较大,因此抗老化性能弱,只能用于要求不苛刻的场合。新的单酚类抗氧剂通常在羟基对位上引入烷基长链,以提高相对分子质量,降低挥发性。这个长链就如同单酚的一条“臂”,它能够起到控制抗氧剂的溶解性、挥发性和提高抗老化效率的作用。另外,根据羟基邻位 R_1 和 R_2 的结构的不同,可以将单酚型受阻酚抗氧剂分为对称性受阻酚和半受阻酚,实践证明半受阻酚表现出很好的防老化作用。目前市场上的产品有1222、1076、1135、54、730、BHA、SP、BHT等,同时新单酚型受阻酚抗氧剂^[18-19]也不断涌现,如PCRF^[20-22],2,6-二叔

丁基-4(二甲氨基)苯酚^[23]。

据文献报道^[24-26],当物质达到纳米尺寸时,其在聚合物中的分散性更高,表现出更加优良的化学物理性质及热稳定性。Xiaowei Gao 等^[27]将3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烯酸(AO)固定在纳米级的二氧化硅聚合物上,制得一种高相对分子质量和高抗氧化性能的抗氧化剂 AO-AEAPS-silica,其分子结构式如图2所示。并分别通过扫描式电子显微镜(SEM)、差式扫描式量热法(DSC)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对添加了AO及AO-AEAPS-Silica的聚合物进行了测试,并以这些聚合物的氧化诱导时间(OIT),证明了正是由于它的加入,大大提高了聚合物的抗氧化性能。其中AO-AEAPS-silica的抗氧化效能最高,分散性明显优于AO,在温度高达120℃时,随着热氧时间的推移,更表现出优良的热稳定性。究其原因受阻酚与纳米级二氧化硅的有机结合,形成了高相对分子质量的优质抗氧化剂。

研究表明,受阻酚抗氧化剂的抗氧化效能与分子中羟基的数目也有着密不可分的关系,在提高相对分子质量的同时,增加羟基的数目,能进一步提高受阻酚类抗氧化剂的抗氧化效率^[28]。所以对双酚

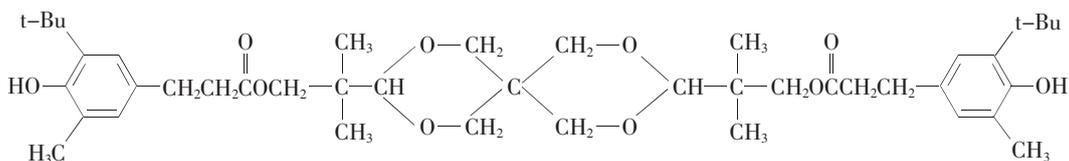


图3 AO-80结构式

Fig.3 Molecular structure of AO-80

以亚烷基相连的双酚通常由相应的酚与醛缩合制得,如抗氧化剂2246、甲叉736、BBM等;而以硫键相连的双酚通常由相应的酚和 SCl_2 缩合制得,如2246-S、736、4426-S、300等;目前对双酚型抗氧化剂的研究主要集中在两个方面:一是开发新型高相对分子质量的双酚抗氧化剂^[29],二是改进合成双酚抗氧化剂的工艺^[30-31]。

需要特别指出的是^[6],过氧自由基从酚的羟基上获得氢原子生成氢过氧化物(ROOH),此氢过氧化物不稳定,继续分解并加速老化进程;但硫原子能将其分解成醇而使自由基反应中止^[32]。由于两步反应在同一个分子内进行,反应时间极短。据报道:一个分子的含硫分解剂能分解20个氢过氧化

物^[33-34]。所以硫代受阻酚兼有主抗氧化剂的抑止氧化链反应和辅助抗氧化剂的分解氢过氧化物的双重功效。目前的硫代受阻酚类抗氧化剂的相对分子质量大多在300~500之间^[6,35],而普遍认可的通用型抗氧化剂的理想相对分子质量在500~1000之间,高分子抗氧化剂的相对分子质量在1000~3000之间^[36],所以研发高相对分子质量硫代受阻酚类抗氧化剂仍是发展趋势之一。

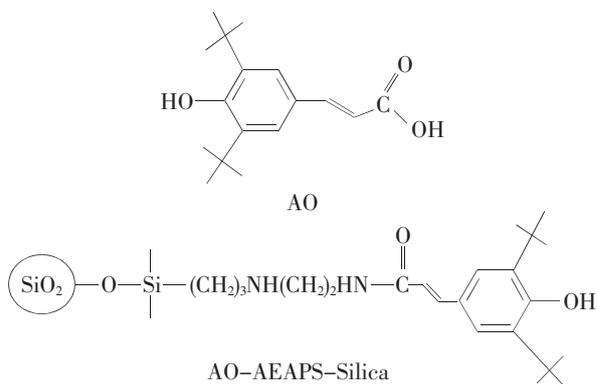


图2 AO和AO-AEAPS-silica的结构式

Fig.2 Molecular structures of AO and AO-AEAPS

3.2 双酚型受阻酚类抗氧化剂

双酚型受阻酚类抗氧化剂是指用亚烷基或者硫键直接连接两个受阻酚单元的酚类抗氧化剂。与单酚型相比,双酚型的挥发和抽出损失比较小,热稳定性高,因而防老化效果较好,许多品种的防老化效果相当或者略高于二芳基仲胺类抗氧化剂,比较典型的产品是AO-80,其结构式如图3所示。

另外,以邻位链烷基取代酚为原料,经丙烯酸酯化生产出的双酚单丙烯酸酯类抗氧化剂^[11]也值得关注。由于此抗氧化剂中的2个特效官能团的协同作用,具有提前捕获碳自由基($\text{R}\cdot$)的特效功能,能在聚合物发生自动氧化的起始阶段就切断链增

长的根源,提前增加了一道抗老化防线。充分体现出其具有高的防老化效率、并且用量少,环保,代表了链烷基取代酚发展的一种新趋势^[37]。

刘微微等^[38]以 2-[1-(2-羟基-3,5-二特戊基苯基)-乙基]-4,6-二特戊基苯基丙烯酸酯(简称 GS)作为稀土顺丁橡胶 NdBR 的抗氧化剂,结果表明,添加 GS 的胶样,经热氧老化后门尼黏度 ML (1+4) 100 °C、凝胶质量分数的变化明显比 BHT 小;加速氧化实验的氧化诱导期明显比 BHT 延长;抗氧化剂 GS 初始热失重温度高,有效地减少了稀土顺丁橡胶在生产、贮存、使用等过程中,抗氧化剂挥发与迁移扩散所造成的损失。

3.3 多酚型受阻酚类抗氧化剂

多酚是指分子结构中含有两个以上受阻酚单元的酚类抗氧化剂,如下图 4 所示的 AO-60 就是

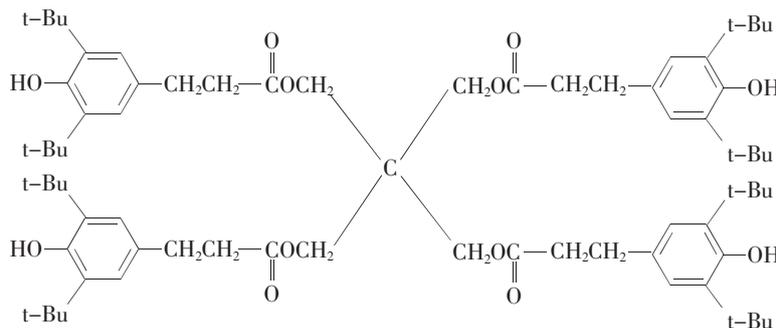


图 4 AO-60 结构式

Fig.4 Molecular structure of AO-60

近年来^[39],国内对高分子质量多元受阻酚抗氧化剂 KY-1330[又称:抗氧化剂 330,化学名称 1,3,5-三甲基 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯]进行了大量的应用性研究。由于其具有高效、成本低、低挥发及无污染等优点,而被广泛应用。目前已有年产 300 t 抗氧化剂 KY-1330 工业示范装置在北京试产^[40]。

国内近年研制成功的新型抗氧化剂 AC-400,是一种通过苯酚烷基化、一氯化硫硫代缩合而成的双硫代多元受阻酚类抗氧化剂,呈粘稠状液体,比固体抗氧化剂有更好的相容性。其分子结构如图 5 所示。

杨洪军^[41]首次提出了一种新的树状大分子末端基转化的方法,通过分子设计将具有抗氧化功能的中间体接枝到树状大分子上,成功地合成了一类新型树状酚类抗氧化剂。将具有受阻酚 BHT 结

典型的多元受阻酚抗氧化剂,它也是一种典型的相对高相对分子质量抗氧化剂,主要特点是功能性基团多,抗氧化效率高;由于相对分子质量高,挥发性小,抽出损失少。但是,这类受阻酚的缺陷是与聚合物的相容性和分散性欠佳,因而,在使用过程中,应充分考虑各种性能之间的平衡。

多元受阻酚类抗氧化剂的品种较多,所以链接受阻酚的分子骨架也不尽相同。如抗氧化剂 1010 是以季戊四醇为骨架的四元酚结构,抗氧化剂 3114、3125 是以均三嗪为骨架的三元酚结构,而抗氧化剂 330 则是以均三甲基为骨架的三元酚结构。可以看出,多酚类抗氧化剂的发展方向有二:一是进一步优化多元受阻酚抗氧化剂的合成条件,降低成本;二是受阻酚单元和链接骨架的选取,引入其他基团,增加受阻酚的功能,并且提高受阻酚的相对分子质量。

构单元的抗氧化剂中间体 3,5-丙酰氯接枝到整代树状大分子 PAMAM 骨架上;又将具有受阻酚 BHT 结构单元的抗氧化剂中间体 2,6-二叔丁基-4-氨基苯酚接枝到半代的树状大分子 PAMAM 骨架上。采用高密度聚乙烯为评价材料,对合成的新型树状酚类抗氧化剂进行了抗氧化性能评价,通过 DSC 测试了抗氧化性能中的最重要指标 OIT。测试结果表明,新型树状酚类抗氧化剂具有明显抗氧化功能,是同条件下抗氧化剂 1076 的 1.8 倍。

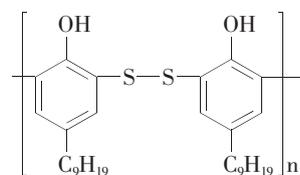


图 5 AC-400 结构式

Fig.5 Molecular structure of AC-400

3.4 受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的复配应用

由酚类抗氧化剂的作用机理可知,其分子中存在着比聚合物碳链上的氢原子(包括碳链上双键的氢)更活泼的氢原子。该氢原子首先与大分子链自由基 R· 或 ROO· 结合,生成氢过氧化物和稳定的酚氧自由基(ArO·);氢过氧化物对热氧化降解具有自动催化作用,而受阻酚本身不能分解氢过氧化物,所以单独使用受阻酚类抗氧化剂时,难以达到理想的抗氧化效果。

研究表明^[42-43],亚磷酸酯虽然不具备捕捉过氧化自由基的能力,但能够分解氢过氧化物,从而抑制了自动催化反应导致的聚合物降解;但是亚磷酸酯类抗氧化剂水解稳定性较差,使其抗氧化稳定性下降,同时水解生成的磷酸衍生物还会导致加工机械锈蚀。亚磷酸酯类抗氧化剂的水解稳定性与结构中磷原子周围的空间位阻有关,空间位阻越大,水解稳定性越好。实践和理论研究证明二者复合使用时,其作用互相补充,可达到理想的协同作用^[44-48],即两者的复合不仅可分解氢过氧化物,还具有链终止剂的功能,习惯上将受阻酚类称为主抗氧化剂,亚磷酸酯类称为辅助抗氧化剂。

目前市场上复合抗氧化剂中,许多是受阻酚和亚磷酸的复合物,如汽巴精化公司生产的 IrganoxB、Irganox LC、Irganox LM、Irganox HP、Irganox XP 系列。除此之外^[49],通用公司的 Ultrinox 815A、817A、875A、877A 等,美国康普顿公司的复合抗氧化剂 Naugard900 系列产品(据称该产品具有低挥发及无析出的特点),Cytec 公司开发的抗氧化剂 CyanoxXS4 等,都是受阻酚和亚磷酸的复合物产品。汽巴精化公司又将碳中心自由基捕获剂引入复合抗氧化剂体系,使复合抗氧化剂由早期的二元体系发展成为三元、四元体系,性价比也更趋合理。

此外,硫代酯类抗氧化剂和酚类抗氧化剂也具有互补的抗氧化稳定功能,但硫代酯类抗氧化剂的主要缺点是挥发性较大,耐抽出性也不好,这些缺点可通过适当高相对分子质量而得以克服。但目前研究最多的仍然是亚磷酸酯与酚类抗氧化剂复合应用。

4 受阻酚类抗氧化剂的发展趋势

综上所述,目前受阻酚类抗氧化剂的发展趋势,

概括为以下几点。

4.1 高相对分子质量化

受阻酚类抗氧化剂可以通过改变酚中羟基邻位取代基的种类、空间效应、电子效应等,达到增效与提高相对分子质量的目的。正是本着增效与提高相对分子质量的原则,才开发出双酚型、多酚型、复合型以及聚合型^[36,50-51]等形式多样的受阻酚类抗氧化剂。

持久性和有效性是衡量抗氧化剂稳定化效能的两个方面。高相对分子质量一方面可以减少抗氧化剂在制品加工和应用中的挥发、抽出和逸散损失;但另一方面又会阻碍抗氧化剂分子的内部迁移,同时也会带来配合困难的问题,两者对立统一的结果就是优化一个最佳相对分子质量范围。

4.2 优秀结构、高效基团的充分利用

许多优秀的结构、高效基团能大大提高受阻酚类抗氧化剂的抗氧化效能。这方面的研究工作有:

4.2.1 半受阻酚抗氧化剂的研究

半受阻酚抗氧化剂由于羟基一个邻位取代基空间位阻较小(多为甲基),抗氧化效率较高,与传统抗氧化剂相比,其显示出更加优异的抗热稳定性和耐变色性;尤其与硫代酯等辅助抗氧化剂之间存在氢键缔合,协同效果更为显著,代表了当今世界受阻酚类抗氧化剂领域的大趋势^[52]。

4.2.2 邻位含有 α -氢原子取代基的酚类抗氧化剂的开发

研究表明^[53],当受阻酚给出质子形成酚氧自由基,当受阻酚的一个邻位取代基具有 α 氢原子时,该氢原子可以转移到酚氧自由基以实现酚的再生,从而大大提高受阻酚抗氧化剂的效率。这一研究也越来越受到抗氧化剂领域的重视^[54]。

4.2.3 其他

加强邻位烯丙基受阻酚类抗氧化剂的开发,它是一种既能捕获过氧自由基又能捕获烷基自由基的酚类抗氧化剂,从而能在聚合物的表面和内部同时起到抗氧化的作用。还有碳自由基捕获剂的开发等,总之越来越多新的高效结构和基团在不久的将来也会被发现。

4.3 反应型受阻酚类抗氧化剂的开发

反应型受阻酚类抗氧化剂^[41]是利用反应性基团将受阻酚抗氧化剂分子键合到聚合物主链上,因此与聚合物相容性好、具有耐抽出、不易迁移、不易

挥发和不污染环境的优点,可以保持持久的抗氧化效果,用不饱和异氰酸酯直接加成或可控异氰酸酯化法可以合成出适当相对分子质量的反应型抗氧化剂。目前,反应型受阻酚类抗氧化剂已逐渐成为高分子聚合物领域中的一个研究热点。

4.4 天然环保型受阻酚类抗氧化剂

为了满足环保和人们身体健康的需要,近年来提倡使用天然抗氧化剂。其中维生素E是合成天然抗氧化剂应用于聚合物加工工业中最成功的例子。维生素E的主要成分是 α -生育酚,它的特点是具有受阻酚结构,并且与聚合物相容性好,相对分子质量大、无毒^[55]。科研工作者通过对 α -生育酚结构以及其抗氧化机理的分析过程中,得到启示,进而应用到其他抗氧化剂的研究当中,生产出了新型的高效商用酚类抗氧化剂^[56]。

5 结语

(1)抗氧化剂的发展仍将以受阻酚类为主,约占到总份额的50%^[57],并有不断增大的趋势。

(2)受阻酚类抗氧化剂的发展趋势是提高抗氧化剂的相对分子质量和抗氧化效率。此外,复合型^[58]、反应型和聚合型受阻酚类抗氧化剂品种开发也非常活跃。

(3)抗氧化剂理论^[59]已发展到用量子化学方法来探讨其作用机理,通过分子轨道来计算,所以这些理论的发展也将促进受阻酚类乃至整个抗氧化剂领域迈上一个历史新台阶。

参考文献

- [1] 张会平. 三叉结构受阻酚类抗氧化剂的合成与性能研究[D].大庆:大庆石油学院,2008:11
- [2] 李昂. 橡胶的老化与寿命估算[J]. 橡胶参考资料,2009,39(3):2-13
- [3] 火贤磊,王伟军.漫谈抗氧化剂品质[J].塑料助剂,2002,(3):37-40
- [4] Vulic I,Vitarelli G,Zenner J M. Structure Property Relationships: Phenolic Antioxidants with High Efficiency Andlow Colour Contribution [J]. Polym Degrad Stab, 2002,78(1):27-34
- [5] Tochacek J. Effect of Secondary Structure on Physicalbehaviour and Performance of Hindered Phenolic Antioxidants in Polypropylene [J]. Polym Degrad Stab,2004,86(2):385-389
- [6] 王斌,王庆,钟思智.硫代受阻酚类抗氧化剂[J].合成材料老化与应用,2007,36(4):43-46

- [7] Rabek J F. Photostabilization of Polymers [M]. New York : Elsevier Pub, 1990:63-69
- [8] Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants [M]. NewYork: Elsevier Pub,1993:25-29
- [9] GugumusF.New Trends in the Stabilization of Polyolefin Fibers[J].Polym Degrad Stab, 1994,44(3) :273-279
- [10] 王俊,杨洪军,李翠勤.受阻酚类抗氧化剂的研究进展[J].化学与生物工程,2005,(8):10-12
- [11] 杜飞,郭付远.桥键烷基酚及其衍生物用于合成橡胶抗氧化剂的研究进展[J].合成橡胶工业,2009,32(4):352-354
- [12] Knobloch D G, KanouniDM, FagouriC. Improved Processingstabilizer Systems[J]. RubberWorld, 2006, 234(5): 22-27
- [13] 李志弘. 两种新型酚类抗氧化剂在天然胶制品中的应用及稳定性的研究[J].橡塑资源利用,2006,(3):13-17
- [14] DopicoGM S,LopzeV JM,GonzalerRM V. Antioxidantcontent of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypro-pylene, and Polyvinyl Chloride Packages [J]. Agric Food Chem, 2007, 55(8): 3225-3231
- [15] Meier B W,Gomez J D,Kirichenko O V,et al.Mechanistic Basis for Inflammation and Tumorpromotion in Lungs of 2, 6 -di -tert -butyl -4 -methylphenol -treatedmice: Electrophilicmetabolites Alkylate Andinactivate Antioxidant Enzymes[J]. Chem Res Toxicol,2007, 20(2): 199-207
- [16] Bertoldo M, Ciardelli F. Water Extraction and Degradation of a Sterically Hindered Phenolic Antioxidant in Polypropylene films[J]. Polymer,2004;45(26):875-8759
- [17] 安孟学.塑料橡胶加工助剂[M].北京:化学工业出版社,2002:166-170
- [18] Tomihiro Nishiyama, Taiji Sugimoto, Yu Andoh. Antioxidant Activity of Phenols in Intramolecularly Cooperating Stabilizing System [J]. Polym Degrad Stab,2001,74:189-193
- [19] Boyong Xue, Kenichi Ogata, Akinori Toyota. Synthesis of Polymeric Antioxidants Based on Ring-opening Metathesis Polymerization (ROMP) and Their Antioxidant Ability for Preventingpolypropylene (PP) from Thermal Oxidation Degradation[J]. Polym Degrad Stab, 2008,93:347-352
- [20] Breese KD, Lam ethe JF, DeArmitt C.Improving Synthetic Hindered Phenol Antioxidants: Learning From of Vitamin E[J]. Polym Degrad Stab, 2000,70(1):89-96
- [21] Nishiyama T, Sugimoto T, Andoh Y. Antioxidant Activity of Phenols in Intramolecularly Cooperating Stabilizing Systems[J]. Polym Degrad Stab ,2001,74(1):189-193
- [22] Meng X, Xin Z, Feng Wang X. Structure Effect of Benzofuranone on the Antioxidant Activity in Polypropylene[J]. Polym Degrad Stab,2010,95(10):2076-2081
- [23] 曹伟,谢峰,王潇潇,等.2,6-二叔丁基-4-(二甲氨基)苯酚的合成[J].内江师范学院学报,2010,25(4):37-39
- [24] Kontou E, Niaounakis M. Thermo-mechanical Properties of LLDPE/SiO₂ Nanocomposites [J]. Polymer ,2006,47(4):

- 1267-1280
- [25] Zhang Q, Archer LA. Poly (ethylene oxide)/Silica nanocomposites: Structure and Rheology [J]. Langmuir, 2002,18(26):10435-10442
- [26] Peng H S, Tang J, Yang L, et al. Responsive Periodic Mesoporous Polydiacetylene/silica Nanocomposites [J]. J Am Chem Soc, 2006,128(16):5304-5305
- [27] Xiaowei Gao, Xiangfu Meng, Haitao Wang, et al. Antioxidant Behaviour of a Nanosilica-immobilized Antioxidant in Polypropylene [J]. Polym Degrad Stab, 2008,93:1467-1471
- [28] 李铮. 烷基单酚、双酚及多酚抗氧化剂在聚合物中抗氧化基础因素的比较研究 [J]. 橡塑资源利用, 2004,5(6): 12-16
- [29] 李培军, 吾满江·艾力, 张乐涛. 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6- α -甲基苄基苯酚)的合成与性能评价[J]. 应用化工, 2010,39(4):554-557
- [30] 刘尚莲. 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基-硫化物的合成[J]. 广东化工, 2009,36(10):70-71
- [31] 朱永国, 王文举, 黄东华. 抗氧化剂 736 的制备及其在聚丙烯树脂中的应用[J]. 塑料工业, 2009,37(5):50-52
- [32] 王刚, 王鉴, 王立娟, 等. 抗氧化剂作用机理及研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2006,35(2):38-42
- [33] 潘江庆. 抗氧化剂在聚合物领域的研究和应用[J]. 高分子通报, 2002, (1): 57-66
- [34] 高宏, 饶小平, 商士斌, 等. PS-10 对松香的浅色化作用机理初探[J]. 林产化学与工业, 2005,25:23-26
- [35] Pospisil J. Chain-breaking Stabilizers in polymers: the Current status[J]. Polym Degrad Stab, 1995, 49(1): 99
- [36] Helena Bergenudd, Petter Eriksson, Chris DeArmitt, et al. Synthesis and Evaluation of Hyperbranched Phenolic Antioxidants of Three Different Generations[J]. Polym Degradation and Stability, 2002,76:503-509
- [37] 杜飞, 常美荣, 刘军, 等. 新型抗氧化剂 XD-1580 在顺丁橡胶 BR 9000 中的应用研究 [J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(6): 414-417
- [38] 刘微微, 杜飞. 抗氧化剂 GS 在稀土顺丁橡胶(NdBR)中的应用[J]. 精细化工, 2009,26(6):595-598
- [39] 孙秀英. 高相对分子质量受阻酚抗氧化剂 KY-1330 的合成与应用[J]. 化学与黏合, 2008,30(6):65-67
- [40] 王克智, 张惠芳. 年产 300 t 抗氧化剂 KY-1330 工业示范装置在京顺利投产 [J]. 全国塑料加工工业信息中心, 2007, (1): 17-18
- [41] 杨洪军. 新型树状酚类抗氧化剂的合成及性能研究[D]. 大庆:大庆石油学院, 2006:12-14
- [42] K Schwellick, T König, C. Rüger, et al. Chain-breaking antioxidant Activity of Phosphite Esters[J]. Polymer Degradation and Stability, 1986,15(2):97-108
- [43] Enik T Foldes, Erik Maloschik, Ildiko Kriston, et al. Efficiency and Mechanism of Phosphorous Antioxidants in Phillips Type Polyethylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006,91(3):479-487
- [44] Ildiko Kriston, Agnes Orban-Mester, Gabriel Nagy, et al. Melt Stabilisation of Phillips Type Polyethylene, Part I: The Role of Phenolic and Phosphorous Antioxidants [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(3):719-729
- [45] Chang T C, Yu P Y, Hong Y S, et al. Effect of Phenolic Phosphite Antioxidant on the Thermo-oxidative Degradation of PMMA [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(1):29-34
- [46] Wu, Yu Tseng-Rong, Lin Pin-Yang, et al. Phenolic Phosphite Antioxidants and Polymer Compositions containing Said Antioxidant: US, 6759461 [P]. 2004-06-06
- [47] 包静严. 复合型 ABS 树脂抗氧化剂的研制 [J]. 塑料科技, 2007,35(8):98-102
- [48] 纪巍, 张学佳, 王鉴. 亚磷酸酯类抗氧化剂研究进展 [J]. 塑料科技, 2008,36(6):88-93
- [49] 王东军. 酚酯类低污染复合型抗氧化剂的研究 [D]. 大庆:大庆石油学院, 2009:6-8
- [50] Jiang Qing Pan, N C Liu, Wayne W Y Lau. Preparation and Properties of New Antioxidants with Higher MW [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998,62(1):165-170
- [51] 潘江庆. 最佳相对分子质量新型稳定剂的合成与特征 [J]. 塑料助剂, 2002,1:14-20
- [52] 沈昌乐, 高金玲. 酚类抗氧化剂在聚合物中的应用及研究进展 [J]. 天津化工, 2006,20(4):16-18
- [53] Yasukazu Ohkatsu, Takeshi Nishiyama. Phenolic Antioxidants Effect of Ortho-substituents [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000,67(2):313-318
- [54] Testate Kajiyama, Yasukazu Ohkatsu. Effect of Meta-substituents of Phenolic Antioxidants-proposal of Secondary Substituent Effect [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002,75(3):535-542
- [55] 平岳. 塑料助剂产品的发展及展望 [J]. 化工新型材料, 2006,34(8):81-84
- [56] K D Breese, J. F. Lamethe, C DeArmitt. Improving Synthetic Hindered Phenol Antioxidants: Learning From Vitamin E [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000,70(1):89-96
- [57] 张凤军. 新型酚酯类抗氧化剂的合成 [D]. 大庆:大庆石油学院, 2009:12
- [58] 纪巍, 王鉴, 张学佳, 等. 受阻酚类抗氧化剂的复配及发展方向 [J]. 化学工业与工程技术, 2007,28(2):34-38
- [59] 孙友敏, 张红雨. 五味子素清除自由基构效关系的理论解释 [J]. 淄博学院报, 2001,3(2):76-80

更正

本利 2011 年第 2 期第 3 页“表 4 国内外水菱镁石矿资源”中, 中国的储量应为 100 Mt。在此向广大读者表示诚挚的歉意!

《塑料助剂》编辑部