

 塑料助剂系列丛书

丛书主编 欧育湘

抗氧化剂

Antioxidant

胡行俊 主编



国防工业出版社
National Defense Industry Press

塑料助剂系列丛书

抗 氧 剂

胡行俊 主编

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

抗氧化剂/胡行俊主编. —北京:国防工业出版社,2009.10
(塑料助剂系列丛书)

ISBN 978-7-118-06206-9

I. 抗... II. 胡... III. 抗氧化剂 IV. TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 016737 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 8 字数 233 千字

2009 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 22.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

《塑料助剂系列丛书》

编委会

顾 主 副 编	问 编 主 编 委	毛炳权	廖正品	杨明	
		欧育湘			
		李建军	郑德	龚浏澄	陈宇
		(按姓氏笔划排序)			
		于建	王玮	王朝晖	包永忠
		刘延华	孙忠祥	李杰	李玉清
		李建军	李钟宝	杨明锦	杨惠娣
		吴立峰	吴良义	沈琦	陈生
		陈宇	张晔	欧育湘	金泽平
		周澜	周永芳	郑德	胡行俊
高献国	唐煌	黄锐	龚浏澄		
蒋平平	腾谋勇	薛普峰			

前 言

聚合物暴露于太阳和大气环境条件下,受太阳光谱紫外线的作用与高气温、雨水等环境因素的影响,大分子链段发生了一系列复杂而有害的断链或交联,这个过程,即人们常说的光诱导下的氧化降解过程(老化);此外,聚合物在加工和使用过程中亦会引发材料的自动氧化降解反应,所以聚合物与抗氧化剂(防老剂)是孪生产物。

“抗氧化剂”一词始于 1898 年,1922 年提出“自动氧化”概念。人们最早是通过日常生活和食品发现了氧的作用以及生物的老化现象,而本书的宗旨是论述高聚物的老化机理与工业抗氧化剂作为高聚物防老化剂的应用技术。

抗氧化剂从 264 问世发展至今已有 70 多年历史,品种丰富。有胺类、酚类、硫代双酚和多酚类、三嗪酚类、硫酯类、亚磷酸酯类、受阻胺类及各类复合协同类等,但品种的发展与其应用效果是密切相关的。最初人们注重的是抗氧化剂的应用效果,今天人们更关注它们的环保性、无毒性和非污染性,这些原则都是今天选择应用于高聚物防老化的基本准则。总之,抗氧化剂的发展影响着高聚物材料的防老化进展;抗氧化剂的应用试验研究更是引导着高聚物材料的科学发展。所以希望行业人士在发展多功能抗氧化剂品种的同时,关注抗氧化剂品种的应用研究,将实实在在的应用试验结果推广到用户手中。

本书除第 5 章由胡行俊、马玫共同完成外,其他各章均由胡行俊完成。

胡行俊
2008 年 11 月

目 录

第 1 章 概述	
1.1 聚合物降解与稳定化	1
1.2 (热)氧、臭氧降解(老化)与稳定化	2
1.3 抗氧化剂行业、市场与技术经济状况	8
第 2 章 聚合物(热)氧、臭氧降解论述	11
2.1 单线态氧	11
2.2 聚合物(热)氧、臭氧降解反应	14
2.3 金属离子加速氧化降解反应	23
第 3 章 抗氧化剂抑制(延缓)聚合物氧化反应的作用机理	25
3.1 抗氧化剂概述	25
3.2 抗氧化剂、金属离子钝化剂的结构活性与抗氧化机理	26
3.3 稳定剂的协同作用	37
第 4 章 抗氧化剂的化学物理性能与其稳定性能的评估技术	45
4.1 抗氧化剂应具备的化学物理性能	45
4.2 抗氧化剂品质的评估技术	47
4.3 抗氧化剂效能的评估技术	49
第 5 章 抗氧化剂类别、生产简述与应用举例	69
5.1 受阻酚类	70
5.2 芳胺类	89
5.3 应用实例	93
第 6 章 聚合物的热稳定化	165
6.1 通用聚合物材料加工过程熔体的稳定化	165
6.2 通用聚合物材料在热氧环境中的稳定化	169

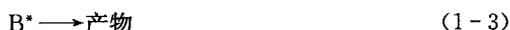
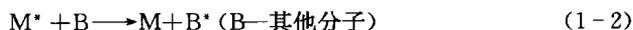
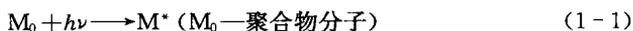
6.3	添加填料的聚合物材料的热稳定化	173
6.4	聚合物材料在特殊环境中的热稳定化	174
6.5	工程用橡胶塑料材料的热稳定化	176
第7章	聚合物材料的气候老化与耐候性(稳定性)	191
7.1	聚合物材料的气候老化	191
7.2	大气环境因素影响聚合物材料的老化	193
7.3	合成材料在我国大气环境中(含户内外)的耐候性 及规律性研究	200
7.4	聚合物制品的耐候性(稳定性)	214
参考文献	235

第 1 章 概 述

1.1 聚合物降解与稳定化

聚合物暴露于太阳光和大气环境条件下,受太阳光谱紫外线的作用与高气温、雨水和温度等环境因素的影响,大分子链发生了一系列复杂而有害的断链或交联过程,人们常称之为光诱发的氧化降解过程(老化)。不同聚合物表征的降解行为虽不完全相同,但总体表现不外乎外观变色、表面龟裂、变形、变硬、变脆,力学性能和电性能下降等宏观变化;表现在微观状态是大分子链降解或交联导致含氧基团如酮、羧酸、过氧化物和醇等的生成。

激发与降解历程可简单描述为



即聚合物受热或光、热双重的激发后形成了激发态分子 M^* ,它是具有额外能量的新的化学粒子,具有自己特殊的化学和物理性质,因此降解过程应具体分为激发物理过程和化学降解过程。分子受激后的电子由能级最低的基态 S_0 向三线态、单线激发态跃迁 $S_0 \rightarrow (T_1) \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$,三线态 (T_1)是处于较低的能级,而 S_1 则是单线态的最低能级。在初级跃迁后的一瞬间,在激发态分子发生次级反应之前,分子内部还会迅速发生许多变化,使一个受激分子 M^* 通过各种不同的途径来降低活性。例如,在单线激发态上的电子通过内部能量转换从较高的能级无辐射地转换掉能量(弛豫效应),回到较低的能级;三线态上的电子也可通过发射磷光或系间窜跃回到基态 S_0 ;单线态最低能级 S_1 也可通过发射荧光或系间窜跃回到基态,上述种种皆属于分子自身内部去活的物理过程。另一种是分子

间传递能量的物理过程,是由单线态(S_1)或三线态(T_1)将能量转移到另外的分子以致去活,但条件是只有当接受能量转移的分子可以生成能量比激发态分子低的激发态时,能量才可能转移,而且只有当这两者的能垒相差很大时,这种能量转移过程实际上才是不可逆的,因此这种能量转移的过程也就提供了稳定化的途径。

不管分子是处于单线态还是三线态,其能量都是比较高的,都有可能发生初级光化学过程,曾发现多数有机光化学过程的起始点是最低激发单线态(S_1)和三线态(T_1)。其实, T_1 态的能量转移过程更需要较长时间,因此 T_1 态比 S_1 态更有可能参与能量转移过程,所以研究三线态光化学与稳定化的关系就显得格外重要。当处在激发态的分子排除不了多数激发能时,就会发生一系列的化学反应。例如,激发态分子有可能通过分子重排或者通过与另外分子B作用,使能量接受者 B^* 作进一步反应生成产物或进行次级反应,激活别的分子等反应过程。处于高能级的聚合物分子,在有氧存在的大气环境中则更易发生一系列的氧化反应过程,即聚合物分子的化学降解历程。这种分子降解过程是非自由基过程和自由基过程的结合,属无规降解过程。首先表现在高分子链含氧量增加,然后发生一系列由氧化引起的主链断裂。

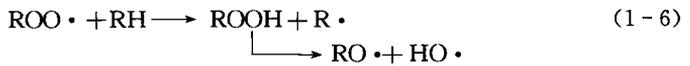
高分子链发生断裂,实质上是被激发至高能级的分子,以化学反应的形式来消散其电子能量,其中就包括了形式自由基、离解、环化、分子重排、裂解等作用。此外,尚有许多辐射和非辐射的物理过程也能消散所吸收的能量。因此,只有清楚地理解了降解机理,才能更有效地确保处于激发态的能量以物理过程的方式消散,也就是最有效的稳定化措施和稳定化的方向。

1.2 (热)氧、臭氧降解(老化)与稳定化

“纯”高聚物在不见太阳光又隔绝氧和受热的条件下,可以长期贮存,无降解过程,因此也是非常稳定的,事实上这只是一种理想的状态。实践证明,由于高聚物自身的分子结构、配方和组分以及它所处的环境和使用状况,无时不伴随着降解过程,因此需要稳定化处理。

高聚物分子在受热激发并存氧的环境中,首先出现分子链含氧量增

加,随后诱发一系列由氧化引起的主链断裂,形成了氢过氧化物 (ROOH)和羰基($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$),常称为高分子链的吸光基团或生色团,这两个基团在吸收紫外线后能进一步诱发光氧化反应,是引起进一步光氧降解反应的主要基团。聚烯烃类的热氧降解正是发生在分子链结构的薄弱点,如聚乙烯的支链、聚丙烯的叔碳原子、二烯类橡胶的双键处等。氧化反应的特点是自动催化的游离基链式反应机理。基本反应为



RO—OH 键的解离能较小,而在相同浓度下 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 对紫外线能量的吸收要比 ROOH 约大 8 倍,所以 ROOH 的热分解速率比 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 快得多。实验证明^[1]ROOH 的分解也促进了 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 的生成,所以在引发反应初期以 ROOH 为主,而后,随着 ROOH 迅速分解,量子产率大于 1 ($\Psi_{-\text{OOH}} > 1$),在 高分子链中, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 含量急剧增高,此时的降解反应以 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 为主。这样看来,为防止高分子链的自动氧化降解反应,早期除去 ROOH 是非常重要的。

大气环境中的氧约占整个空气容积的 1/5,而接近地面的大气层中臭氧浓度并不高,为 $(1\sim 5)\times 10^{-8}$,雷雨闪电季节可能达 10×10^{-8} ,它对高聚物的作用如同氧一样,起氧化反应。可是,高层大气常因太阳短波紫外辐射和雷雨放电高电场的作用,臭氧浓度相当高。

当聚合物材料暴露于大气环境中,不可避免地受到氧和臭氧作用而发生氧老化;如果材料暴露于户外,还受到阳光辐射,这时氧老化速度会大大加快。我们的试验结果也表明^[2],当聚合物材料处于室温和避光条件下,氧老化速度是相当缓慢的。例如,从广州暴露场长期试验的聚合物

材料来看, 烯烃类塑料户外 0.5 年~1 年几乎丧失了主要的力学性能, 而室内贮存 8 年~10 年, 主要力学性能仅稍有下降或基本未变; 硬聚氯乙烯户外 5 年主要力学性能已有明显下降, 可室内贮存 15 年各项力学性能都仍保留原值^[3]; 其他工程塑料情况也是如此, 户外 1 年或 2 年缺口冲击性能已显著下降, 可室内贮存 10 年未变。表 1-1~表 1-5 为塑料在本院广州暴露场长期试验结果。

表 1-1 HDPE 在万宁地区户内外试验拉伸强度保留率 (%)

牌号	户外(1年)	室内(8年)	牌号	户外(1年)	室内(8年)
GD7255	52.1	90.5	J-II	59.0	100
GC7260	53.1	76.6	GF7750	<59.4	<75.4

表 1-2 LDPE 在广州地区户内外试验断裂伸长率保留率 (%)

牌号	户外(1.5年)	室内(9年)	牌号	户外(1.5年)	室内(9年)
1F0.5A	31.0	92.0	2F0.3A-1	38.0	87.0
1F1.5B	21.8	100	112A-1	36.4	86.8
1F7B	23.6	91.3	DO25	<42.4	97.0

表 1-3 PP 在万宁地区拉伸强度保留率 (%)

牌号	户外(4年)	室内(15年)	牌号	户外(4年)	室内(15年)
1330	48.3	85.8	3402M	43.3	88.8
1300	15.2(2年)	92.8	3402N	83.2	99.2

表 1-4 PVC 电缆料在广州地区断裂伸长率保留率 (%)

牌号	户外(7年)	室内(15年)	牌号	户外(7年)	室内(15年)
5312	61.1	86.8	5320-2	43.0	100
5320-1	89.4	100			

表 1-5 几种工程塑料在万宁地区缺口冲击强度保留率 (%)

牌号	户外(3年)	室内(10年)	牌号	户外(3年)	室内(10年)
PSI	43.1	96.9	PCEST	6.7	97.5
PSII	50.6	100	PA1010	39.6	66.0
PSG	43.7	100	ABS COM	84.3	100
PSA	28.9	100	ABS CL-R	96.5	100

上述各种塑料户内外试验结果充分说明了塑料受阳光或避阳光的老化状况是绝然不同的,也再次证明塑料对光氧化敏感性的重要特征^[4]。这批试验结果也是我国有史以来时间最长、规模最大的一次试验,具有十分重要的参考价值。

橡胶类高聚物,主要是双烯分子链结构中的双键,特别不耐臭氧侵袭,生成的臭氧化合物很不稳定,在转化为异臭氧化物阶段,使分子链断裂。尤其在应力状态下,如 20% 拉伸的顺丁胶,在广州户外暴露试验,仅半年时间其扯断伸长率就下降了 50%,而自由态(无应力)则需两年。自由态胶老化后的表面因形成了氧化屏蔽膜不易龟裂,而拉伸态胶破坏了这种状态使表面出现了沿应力垂直方向的臭氧龟裂,且迅速向纵深发展。因为臭氧的稳定性比氧分子小得多,而臭氧分解生成的原子态氧的活性比氧分子要高得多,因而破坏性比氧更大。在太阳光的参与下,紫外线的活化会加速臭氧老化的进行,事实上光臭氧老化比纯臭氧老化更为剧烈。

橡胶是高分子材料的一大类别,其大气老化特征类似于塑料,受大气诸因素(光、热、氧、臭氧、雨水等)作用会发生老化破坏,力学性能下降,最终失去使用价值。我们试验了 5 大类胶种 15 种生胶和 25 种配方的硫化胶及热塑弹性体 SBS 的 3 种牌号。这几大类胶是天然胶、顺丁胶、丁苯胶、丁腈胶、氯丁胶,皆属于不饱和碳链橡胶,它们的老化机理本质上与塑料相同:老化初期以降解为主导,老化后期因生成不稳定的醚氧键而产生交联反应。它们在室内外试验的结果差别也很大。

大气老化试验能真实反映材料的实际使用环境和耐候性,生胶及其制品在大气环境中存放和使用状况是人们非常关心的问题,尤其作为一种战略物质储备考虑,是有其实际意义的。例如,这些大胶种的生胶在室内贮存 10 年仍有较好的可塑性,可是硫化胶在户外仅 1 年~2 年,力学性能却有较明显的变化。

研究生胶及其制品在室内存放一定时间后的状况,掌握胶种库存后的行为特征是具有实际意义和应用价值的。我们将各胶种生胶和硫化胶(自由态)在典型气候区广州或万宁和内蒙集宁或海拉尔同时投试了室内贮存试件。试验生胶胶块用袋封装,硫化胶按 GB/T 13938—1992《硫化橡胶自然贮存老化试验方法》进行试验。0°角放置,显然此时橡胶的老化主要是避光条件下自然气候环境中热氧老化,所以试验结果表明了低纬

度的南方地区贮存老化速率高于北方高纬度地区,而且户内老化速率也比户外缓慢得多。表 1-6~表 1-8 的试验结果说明橡胶生胶,除天然橡胶外,其他胶种库存 10 年后再硫化形成的硫化胶耐候性未变,即长期贮存后的生胶仍然是可以利用的。如果从使用的角度考虑,当然采取生胶贮存,使用时再硫化为宜。与其他高分子材料类似,橡胶分子链中双键含量越多就越易发生光氧化,如 SBS,虽是一种新型橡胶,有良好的加工性能,又具有弹性,但由表 1-8 的数据显然可见,其耐候性极差。

表 1-6 硫化胶(自由态)贮存拉伸性能的老化时间对比系数

试样类别	扯断伸长率(相对值)		扯断强度(相对值)	
	广州	集宁	广州	集宁
标准胶检验方	1.0	2.6	1.0	4.0
吉化丁苯 1500 检验方	1.0	1.5	1.0	1.7
岳化顺丁胶检验方	1.0	3.7	1.0	4.3
丁腈 26 检验方	1.0	5.6	1.0	2.3
氯丁 120 检验方(长寿)	1.0	1.1	1.0	1.9

表 1-7 生胶与硫化胶(自由态)在广州本院暴露场
户内外强力性能保留率

试样类别	扯断强度保留率/%			扯断伸长率保留率/%		
	硫化胶		生胶 硫化胶	硫化胶		生胶 硫化胶
	户外	室内	户内	室外	户内	室内
标准胶检验方	35.8 (10月)	52.0 (5年)	59.8 (7年)	64.4 (4月)	73.6 (5年)	100 (7年)
吉化丁苯 1500 检验方	43.0 (3年)	87.0 (5年)	100 (7年)	50.0 (3年)	77.8 (5年)	100 (7年)
岳化顺丁胶检验方	38.4 (2年)	57.6 (10年)	100 (5年)	40.0 (2年)	46.7 (10年)	100 (5年)
丁腈 26 检验方	29.0 (4年)	56.8 (10年)	100 (10年)	26.1 (4年)	47.8 (10年)	100 (10年)

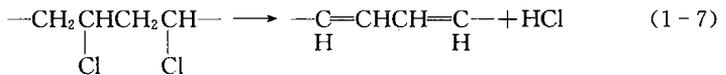
(续)

试样类别	扯断强度保留率/%			扯断伸长率保留率/%		
	硫化胶		生胶 硫化胶	硫化胶		生胶 硫化胶
	户外	室内	户内	室外	户内	室内
丁腈 40 检验方	45.9 (4年)	73.5 (10年)	100 (10年)	40.5 (4年)	59.5 (10年)	100 (10年)
氯丁 230 检验方(长寿)	21.3 (1年)	74.8 (8年)	100 (5年)	26.9 (3年)	100 (8年)	100 (5年)

表 1-8 SBS 在三个地区户内外强伸性能保留率

品种	暴露时间	扯断强度保留率/%		
		万宁	广州	海拉尔
SBS1# (线型)	户外(15天)	15.5	38.4	43.2
	室内(3年)	22.9	49.4	85.2
SBS2# (星型)	户外(15天)	17.6	23.6	24.5
	室内(3年)	84.2	85.1	86.3

高聚物的热加工成型过程就是热氧老化的一种表现形式,熔体在料筒内高热剪切以及经模口出料,都会与氧接触而发生热氧老化,所以为满足聚合物的加工成型要求,不同聚合物都需要经过前期热稳定化处理。比较常见的有聚氯乙烯(PVC),其分子中的氯原子是极性键,在受热过程中易脱 HCl 而在分子中产生双键,且这种脱 HCl 的反应,在有氧存在下会继续加速进行,形成不稳定的多烯体系:



这类高活性的共轭多烯结构,是聚氯乙烯的生色团,它不仅会加剧氧化反应导致脱 HCl 反应加速,同时还会发生交联反应,最终分子链断裂和交联。此外,聚氯乙烯在加工成型时,它的成型温度高于分解温度,为此,必须通过添加热稳定剂来满足加工成型工艺,而稳定剂的主要功能就是吸收脱出的 HCl 终止自动催化反应;置换分子中的氯原子抑制脱 HCl 反应;与多烯结构进行双键加成反应,防止氧化变色。实践中表征聚氯乙烯

烯的降解反应,观其颜色由浅黄变棕黄至褐色,就是 HCl 催化生成多烯结构(—CH=CH—)_n 生色团所致,而热稳定剂的效能延缓了它的变色时间和变色程度,这就是稳定化措施与稳定化效果。

聚丙烯也是易热氧老化的聚合物,由于其分子链中存在叔碳原子,熔体在热加工过程中易发生热降解反应,为此,常添加少量的抗热氧稳定剂 2,6-二叔丁基对甲基苯酚(264),帮助它顺利通过加工关。已证实 264 虽属相对分子质量较小的酚类抗氧剂,挥发性也较大,但它却是聚丙烯加工过程中最佳的熔体稳定剂^[4]。因此对于聚丙烯而言,熔体稳定化措施也是必需的。

1.3 抗氧剂行业、市场与技术经济状况

抗氧剂是一类用途极为广泛的有机化合物,属重要的精细化工产品类别之一。自 1937 年出现抗氧剂 264 以来的 70 年间,更是不断有不同分子结构类型的抗氧剂新品种问世,尤其是 20 世纪七八十年代,随着石油化工、高分子材料工业的飞速发展,抗氧剂新品种的开发研究和抗氧剂产品生产的规模也随之发展、壮大起来;随着食品加工和饲料行业的兴起,除需求量增加外,人们对抗氧剂的毒性、污染性等,提出了更严格的要求。因此从品种、产量和市场需求等衡量,抗氧剂已经成为我国化学工业中的一个专业化化学品。

目前,北美、西欧和亚太地区抗氧剂用量估计约占全球的 80%。为扩大产能、降低成本,生产商近 20 年来已趋于向中国和印度转移,同时也可满足亚洲本土聚合物的大量需求。据统计,当前亚太地区抗氧剂的产量已占全球的 40%。表 1-9 为三个主要地区近几年的消费量;表 1-10 为不同行业的总消费量。

表 1-9 主要地区抗氧剂消费

国家	用量/kt			平均年增长率/%	金额/百万美元		单位价格/ (美元/kg)	
	1999年	2002年	2007年	2002年~2007年	1999年	2002年	1999年	2002年
美国	132.7	165.8	188.0	2.5	779	830	5.87	5.01

(续)

国家	用量/kt			平均年增长率/%	金额/百万美元		单位价格/ (美元/kg)	
	1999年	2002年	2007年	2002年~2007年	1999年	2002年	1999年	2002年
西欧	105.1	114.8	126.5	2.0	496	438	4.72	3.79
日本	57.8	59.3	61.0	0.6	348	286	6.02	4.82
合计	295.6	339.9	375.5	2.0	1623	1554	5.49	4.57

表 1-10 抗氧化剂在行业中的消耗

用途	用量/kt			平均年增长率/%	
	1999年	2002年	2007年	1999年~2002年	2002年~2007年
橡胶	155.4	168.6	182.1	2.7	1.5
塑料	97.2	123.2	141.0	8.2	2.7
石油燃料	16.0	15.8	16.7	-0.4	1.1
食品和饲料	27.0	32.3	35.6	6.2	2.0
合计	295.6	339.9	375.4	4.8	2.0

从表 1-9 和表 1-10 可见,2007 年抗氧化剂总消费量达到 376kt,消费年平均增长率约为 2%;2002 年三个主要地区用于橡胶和胶乳市场的消费量约占总消费的 50%,而胺类的消费量又占了各类抗氧化剂总消费量的 46%。

报道中,2002 年三个主要地区抗氧化剂的总销售额约为 15.5 亿美元,其中美国占 54%、西欧 28%、日本 18%,每千克平均销售价美国为 5.01 美元,西欧为 3.79 美元,日本为 4.82 美元。表 1-11 为各类抗氧化剂产品的价格。

表 1-11 各类抗氧化剂价格

用途	总额/百万美元		单位价格/(美元/kg)	
	1999年	2002年	1999年	2002年
胺类	660	601	4.66	3.86
受阻酚类	574	499	6.42	5.22

(续)

用途	总额/百万美元		单位价格/(美元/kg)	
	1999年	2002年	1999年	2002年
亚磷酸盐类	158	223	3.89	3.55
硫酯类	60	57	6.06	5.59
自由基类	171	174	12.13	10.81
合计	1.623	1.554	5.49	4.56

在全球经济复苏的环境下,亚太区域,如中国大陆、中国台湾、韩国、印度、新加坡等已开始形成从抗氧化剂原料直至产品生产、营销一条线的主要基地,并转向美、欧出口。我国为满足塑料、橡胶、食品、饲料及化妆品等领域的快速发展需求,近10年来也已吸引了全球顶级的生产企业在我国投资了他们各自的生产装置,如上海汽巴高桥化学公司和宁波金海阿尔贝玛拉化学工业公司,使我国主要抗氧化剂的生产能力(不包括BHT)从1980年的0.5kt/年增长到2000年的16kt/年,20年间增长了三十多倍。2001年中国消耗抗氧化剂总量约52kt,而消耗在橡胶工业的胺类抗氧化剂约为38kt,主要都是由我国国内厂商供应,而受阻酚类产品主要还是来自于国外生产商。

从全球化宏观分析,抗氧化剂产品生产与经营策略的主要目标应该是大型聚合物生产商与聚合物加工行业,其次是油品、饲料、食品、化妆品等行业,并急需展开多元化的品种服务与专业的技术服务,深入拓宽应用技术的水平与能力。因此,除继续多元化新品种的研发外,更应注重已有产品的协同复合技术与作用,使两个或多个抗氧化剂复合后能创造出最佳的应用效果,而非单一效果的加和。

在当前全球或地区抗氧化剂生产营销更趋合理化的情况下,生产企业尤其应加强自身的成本管理,如更新可供多元化品种的生产装置、确保产品质量的可靠性与生产工艺的先进性。在预测未来抗氧化剂的产销链随整个格局优化会连接得更紧密时,为使产品应市场而生存发展,更应加强抗氧化剂的应用领域开发,这是抗氧化剂行业每一个工程技术人员应尽的努力与责任。