

新型抗氧剂研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.011

冯建湘 吴任钊
何雨霖 石璞

湖南工业大学
包装新材料与技术重点实验室
湖南 株洲 412007

摘要:近几十年来,高分子材料因具有高性能、易改性、质量轻等特点,已成为人们生产和生活中必不可少的一类材料。但高分子材料在加工、储存和使用过程中会发生氧化老化,延缓高分子材料氧化的方法较多,添加抗氧剂是其中简单且有效的方法。因此,对近10 a高分子材料抗氧剂的研究进行梳理,将其分为抗析出型、高效型和无毒环保型3类进行详细分析。根据高分子材料抗氧剂最新的发展动态,认为抗析出、高效和无毒环保是其研发的主要方向。大分子型抗氧剂、负载型抗氧剂和反应型抗氧剂能有效提升小分子抗氧剂的抗析出性能,其中,大分子型抗氧剂具有更好的发展潜力;分子内协同作用是抗氧剂高效化的有效手段;生物基抗氧剂是无毒环保型抗氧剂的主要研发方向。

关键词:抗氧剂;抗析出;高效;无毒环保

中图分类号:TQ314.24⁺9 **文献标志码:**A

文章编号:1674-7100(2021)03-0071-12

引文格式:冯建湘,吴任钊,何雨霖,等.新型抗氧剂研究进展[J].包装学报,2021,13(3):71-82.

0 引言

高分子材料,特别是分子结构中含有不饱和双键、侧甲基、端羟基等活性基团的高分子材料,在加工、储存和使用过程中,易受到光照、热、氧气、机械剪切力等的作用而发生老化降解,导致其性能下降,失去使用价值^[1-2]。

添加抗氧剂是延缓高分子材料氧化的有效方法。胺类抗氧剂是高分子材料抗氧剂中应用最早、发展最快的一类抗氧剂,但由于其存在污染制品颜色和部分品种毒性较大的问题,使得其应用受限,因而逐渐被浅色低毒的酚类抗氧剂所替代。但是,与胺类抗氧剂

相比,酚类抗氧剂的抗氧化性能较差,因而需要进一步提升其抗氧化性能。此外,传统的酚类和胺类抗氧剂由于分子量较小,在使用过程中容易析出,这不仅会降低它们在材料中的浓度,导致高分子材料的抗氧化性能减弱;还会使得有毒的抗氧剂因直接与人体和自然环境接触,导致人体病变和环境污染。

针对以上问题,相关研究人员提出了许多的解决办法。本文拟对高分子材料抗氧剂在抗析出、高效及无毒环保方面的最新研究进行梳理与分析,并在此基础上对今后高分子材料抗氧剂的主要研究方向进行展望,以期为高分子材料抗氧剂的研发提供一定的理论参考。

收稿日期:2021-03-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51805524);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(19B163);湖南省教育厅科学研究创新平台开放基金资助项目(20K043)

作者简介:冯建湘(1983-),女,湖南湘潭人,湖南工业大学副教授,硕士生导师,主要从事绿色功能包装材料,生物基高分子材料与添加剂设计与合成研究, E-mail: 14157@hut.edu.cn

通信作者:石璞(1976-),男,安徽安庆人,湖南工业大学副教授,硕士生导师,主要从事可降解材料和新能源材料研究, E-mail: 739603197@qq.com

1 抗析出抗氧化剂

与基材具有良好的相容性是高分子材料添加剂的基本要求^[2]。若抗氧化剂与高分子材料的相容性较差,则会导致其在高分子材料中分布不均,加工后制品的温度降低会使得抗氧化剂的溶解度再次降低^[3],最终致使抗氧化剂从高分子材料表面析出。防止抗氧化剂从高分子材料中析出可以保证抗氧化剂持续有效地保护基体。为达到这一目的,研究者们提出了许多的解决方法,根据抗析出机理的不同,可以将抗析出抗氧化剂归纳为反应型、大分子型和负载型 3 类。

1.1 反应型

反应型抗析出抗氧化剂分子中含有反应性基团,在加工或聚合的过程中,可通过化学反应键合在基体聚合物中,从而使得抗氧化剂具有抗析出和耐抽提的性能。以李常太为首的橡胶新材料研究室助剂研究组^[4-6],以苯酚衍生物和氯丙烯为原料,制备了 2,4,6-三烯丙基苯酚、2,6-二特丁基-4-烯丙基苯酚和 2-甲基-4-烯丙基-6-特丁基苯酚 3 种丙烯基苯酚,其分子结构如图 1 所示。其抽提实验结果表明,与非反应型的酚类抗氧化剂相比,3 种丙烯基苯酚具有更好的耐抽提性能。此外,其它反应型抗氧化剂也有类似的改性研究^[7-8]。

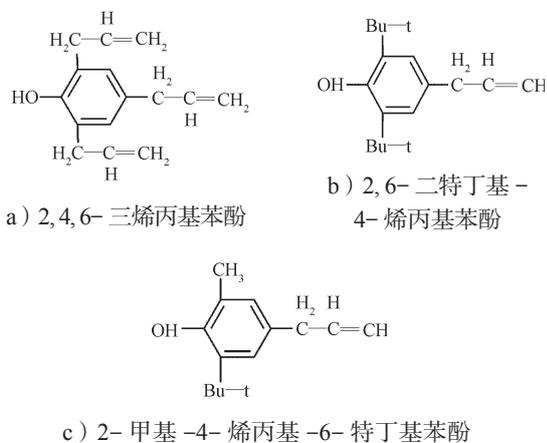


图 1 3 种丙烯基苯酚的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of three propenyl phenols

1.2 大分子型

大分子型抗析出抗氧化剂具有较大的空间体积,这会增大其迁移阻力,使其扩散运动减弱,因而材料的抗析出性能提升。另外,与小分子抗氧化剂相比,大分子型抗析出抗氧化剂具有更高的分子量,可使其耐热性能提升,有利于在加工过程中保护高分子材料。

大分子型抗析出抗氧化剂的制备方法主要有聚合^[9-10]、引入大分子侧基^[11-14]以及超分子化^[15-16]3 种。

聚合是提升分子量的常用方法之一,可用来制备大分子型抗析出抗氧化剂。如 N. A. Abdelwahab 等^[9]以咪喃和噻吩为原料,经均聚反应,制备了聚咪喃和聚噻吩两种大分子型抗析出抗氧化剂。在此基础上,M. A. A. El-Ghaffar 等^[10]又以噻吩和 4 种芳香胺为原料,经共聚反应,制备了 4 种大分子型抗析出抗氧化剂。聚合法制备的大分子型抗析出抗氧化剂具有很好的抗析出效果,且对环境友好,但这种方法的普适性较差,大多数小分子抗氧化剂不能聚合或者聚合条件苛刻,不利于推广使用。另外,聚合法制备的大分子型抗析出抗氧化剂的性能不稳定,反应的可控性较差,相比于小分子抗氧化剂,制备成本更高。

向小分子抗氧化剂结构中引入大分子侧基,除了从增大空间体积的角度增大了小分子抗氧化剂的迁移阻力外,还可通过聚烯烃类的大分子侧基与高分子材料分子链的吸引作用来进一步提高材料的抗析出性能。Wang Y. H. 等^[11]以端羟基聚丁二烯(hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)、异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)以及 2,2-噻二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(2,2-Thiabis(4-methyl-6-tert-butylphenol), TPH)为原料,经过两步反应,制备了大分子型抗氧化剂 HTPB-IPDI-TPH,其结构式如图 2 所示。

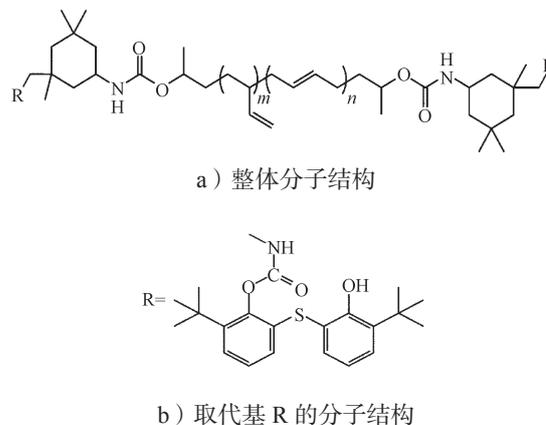


图 2 HTPB-IPDI-TPH 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of HTPB-IPDI-TPH

Wu W. J. 等^[12]在 Wang Y. H. 的基础上,进一步增大了引入侧基的分子量,经过 3 步反应,制备了大分子型抗氧化剂 PHPBT-b-TPH,其分子结构如图 3 所示。而后,他们以端羟基聚丁二烯、聚乙二醇及聚

丙二醇为参比, 探讨了 PHPBT-b-TPH 的耐抽提机理, 发现其可能的耐抽提机理如下: 第一, PHPBT-b-TPH 中的聚丁二烯上的不饱和键断开, 然后与基材的分子链连接在一起; 第二, PHPBT-b-TPH 具有较高的分子量, 空间位阻较大, 且迁移活化能较高, 因此其迁移活动较为困难; 第三, PHPBT-b-TPH 的主链为丁二烯结构, 与基体的相容性较好, 分子间的作用力较大, 不易移动。

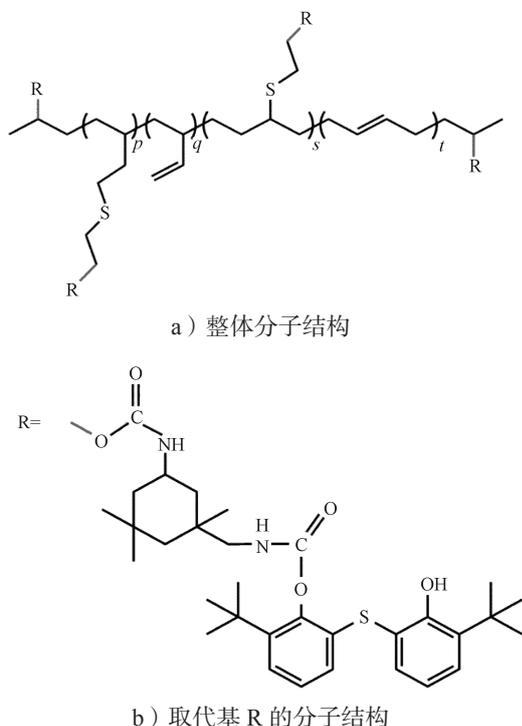


图 3 PHPBT-b-TPH 的分子结构

Fig. 3 Molecular structure of PHPBT-b-TPH

聚烯烃类大分子侧基的引入, 增大了抗氧剂的分子量, 与小分子抗氧剂相比, 此类大分子抗氧剂的分子量是小分子类抗氧剂分子量的数倍。但是大分子侧基的引入, 降低了小分子抗氧剂在大分子抗氧剂分子中所占的比例, 使得相同的质量下, 小分子抗氧剂分子的物质的量是大分子抗氧剂的数倍, 从而导致大分子抗氧剂的抗氧化效率不如小分子抗氧剂的。

超支化大分子型抗析出抗氧剂可以弥补上述不足。如树枝状大分子具有支化度较高, 分子空间构型呈球状, 以及分子腔广泛存在的特点, 使其备受研究者的关注。Wang X. P. 等^[15]以乙二胺和甲基丙烯酸酯为原料, 经多次迈克尔加成与亲核取代反应, 制备了一系列具有树枝状结构和胺基的非芳香族抗氧化剂 DPAMAM (dendritic polyamidoamine) (图

4 为 DPAMAM 的制备过程), 并对比了添加质量份数都为 1 的 DPAMAM 系列抗氧剂和芳胺类抗氧剂 4010NA 的耐萃取性能和抗氧化性能。其研究结果表明: 1.0 G 和 2.0 G DPAMAM 与芳胺类抗氧剂 4010NA 的抗氧化性能处于同一水平, 而 3.0 G DPAMAM 的抗氧化性能更高, 且有更好的耐萃取性能。

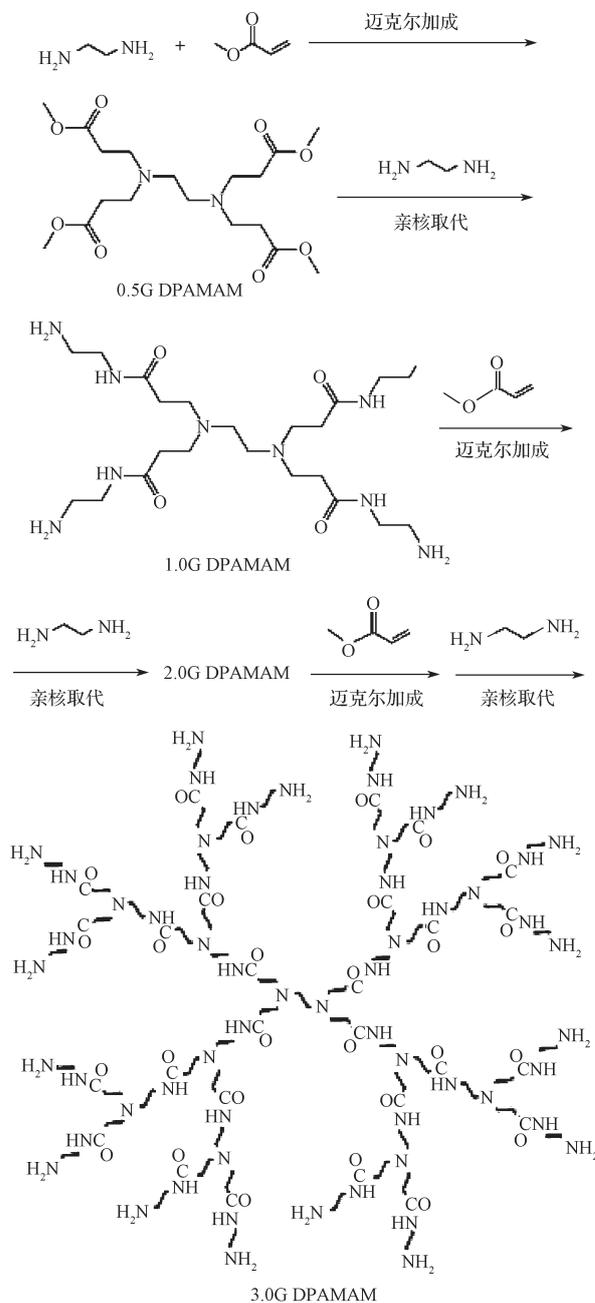


图 4 DPAMAM 的制备过程

Fig. 4 DPAMAM preparation process

杯芳烃也是一种被研究较多的大空间结构抗氧化剂, 它是继环糊精和冠醚之后的第三代超分子宿主

化合物，其三维结构与圣杯相似。Li H. Q. 等^[16]首先通过间苯二酚与乙醛的缩合反应，合成了C-甲基杯[4]间苯二酚（C-methylcalix[4]resorcinarene, CMCR），后以其作为功能单体，分别与四乙氧基甲基链和四己基硫醇链反应，合成了C-甲基杯[4]间苯二酚-1（CMCR-1）和C-甲基杯[4]间苯二酚-2（CMCR-2），它们的分子结构如图5所示。随后，他们测试了CMCR、CMCR-1和CMCR-2 3种抗氧化剂在NR（natural rubber）硫化胶中的耐抽提性能，其结果显示，CMCR、CMCR-1和CMCR-2对NR的老化系数保留率分别为84%、83%、86%，均高于BHT（butylated hydroxytoluene）的。

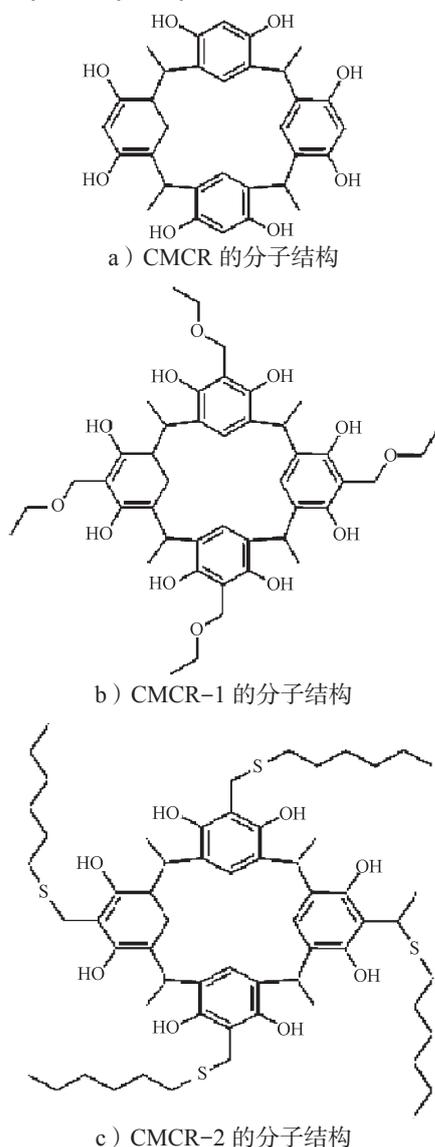


图5 CMCR、CMCR-1和CMCR-2的分子结构

Fig. 5 Molecular structure of CMCR, CMCR-1 and CMCR-2

大分子抗析出抗氧化剂的耐萃取性能良好，效果明显，但仍然存在一些问题。大分子抗氧化剂的理想分子量为1 000~3 000^[1]，分子量越大，其抗氧化官能团所占的质量分数越低，则需要添加更多抗氧化剂以达到优异的抗氧化效果，这会增加高分子材料制品的生产成本。而分子量越低，耐萃取性能也会随之降低。如何在抗析出性能或耐萃取性能与抗氧化效率之间找到最佳的关系，有待深入、系统地研究。

1.3 负载型

负载型抗析出抗氧化剂是将抗氧化剂接枝在负载体上，以增大迁移所需能量及抗氧化剂迁移的阻力，从而达到阻止抗氧化剂扩散迁移目的的一类抗氧化剂。纳米填料是一类高分子材料中重要的增强助剂，它具有较大的比表面积和许多暴露在外的官能团，是很好的负载体。利用抗氧化剂与纳米固体填料相结合，既可以提升抗氧化剂的抗析出性能，也有助于纳米填料在材料中的分散，增强高分子材料的力学性能。根据纳米填料的形态，可将负载型抗氧化剂分为如下3类。

1) 颗粒型^[17-20]。如Li H. Q. 等^[18]以偶联剂（3-巯基丙基）三甲氧基硅烷（KH590）和抗氧化剂2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)甲基-4-甲基苯基丙烯酸酯（2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl acrylate, GM）、纳米二氧化硅为原料，经两步法制备了颗粒负载型抗氧化剂SiO₂-KH590-GM。抽提后的热氧老化实验结果表明，与GM相比，SiO₂-KH590-GM具有更好的抗氧化性能，这说明SiO₂-KH590-GM提升了GM的耐萃取性能。

2) 片层型^[21-24]。氧气的渗入是氧化的重要因素之一，片层固体填料的加入可以降低氧气的渗透量，减弱氧化反应，提高抗氧化剂的抗氧化效果^[21]。Zhang L. 等^[22]以KH590为桥联剂，将GM接枝到氧化石墨烯（graphene oxide, GO）表面上，制备了片层负载型抗氧化剂FGE（functionalized graphene），并测试了其抗氧化性能。氧化诱导期测试和加速老化实验结果表明，FGE具有优异的抗热氧老化性能。这不仅受阻酚基团和硫醚键在FGE中协同抗氧化的效果，还与GO阻挡氧气渗透的作用密切相关。

3) 中空管型^[25-28]。中空管型填料因具有较大的内空间体积，抗氧化剂除了附在其内外表面外，还可以填充于其中空的管道中。Zhang J. H. 等^[26]制备了含抗氧化剂AO80的碳纳米管（CNT-AO80），经长时

间老化后的结果表明, CNT-AO80 具有持久的抗氧化能力。这种在管中填充抗氧剂的中空管负载型抗氧剂, 可以缓慢释放出抗氧剂, 为高分子材料提供更持久的保护作用。

相比于小分子抗氧剂, 负载型抗氧剂的析出性能得到了较大提升, 然而后者在抗氧剂负载于填料上后还要进行多溶剂清洗、离心、过滤、干燥等处理, 操作步骤较为繁杂, 制备周期较长。此外, 负载型抗氧剂的抗氧剂添加量较大, 增加了其生产成本。

2 高效抗氧剂

2.1 抗氧剂分子间的协同互配

利用抗氧剂分子间的协同原理进行复配应用, 是工业上提高抗氧剂抗氧化效率行之有效的方法, 主要有如下两种组合。

1) 不同类型抗氧剂之间的协同互配^[29-31]。王俊等^[30]制备了一种新型复合酚类抗氧剂, 并将其与亚磷酸酯类抗氧剂 168 一起用于聚丙烯 (polypropylene, PP) 和低密度聚丙烯 (low density polypropylene, LDPP), 实验结果表明, 两者具有良好的协同效果。互配后 PP 和 LDPP 的加工稳定性分别达到了 274.62% 和 257.74%, 热氧稳定协同效应分别为 59.90% 和 109.64%。吴文剑等^[31]通过对甲基苯酚-双环戊二烯-异丁基化树脂 (KY-616) 与硫代二丙酸双十三醇酯 (ditridecyl 3, 3'-thiodipropionate, DTDTP) 复配, 研究了 DTDTP 的用量对顺丁橡胶 (butadiene rubber, BR) 抗氧化性能的影响。其实验结果表明, KY-616 与 DTDTP 具有良好的协同抗氧化作用。且得出当每 100 g 基材中 KY-616 的添加量为 1 g 时, 每 100 g 基材中 DTDTP 的适宜用量为 0.7 g。这主要是因为酚类抗氧剂消除了过氧自由基和氧化自由基, 减轻了亚磷酸酯类抗氧剂的负担; 同时, 亚磷酸酯类抗氧剂可以补充酚类抗氧剂消除自由基时失去的氢自由基。

2) 同类型抗氧剂间的协同互配。当两个链终止型抗氧剂并用时, 高活性抗氧剂可以捕获自由基, 使活性链反应终止; 而低活性抗氧剂可以供给高活性抗氧剂氢原子, 使其再生。此外, 不同稳定剂之间也存在协同作用, 例如抗氧剂与紫外光吸收剂间的协同作用等^[32-33]。

2.2 多官能团型

高分子材料用的抗氧剂主要是芳胺类和受阻酚

类, 这两类抗氧剂都属于氢供体, 因此, 它们的抗氧化效率主要由它们自身提供氢原子的数目和能力决定。多官能团化, 即增加抗氧化基团的数目, 是提高抗氧剂效率的有效办法^[15-16, 34-35]。B. Baum 等^[34]探究了影响酚类抗氧剂的抗氧化性能的因素, 他们认为, 随着酚羟基邻位羟基的增多, 其抗氧化性能增强。Xie H. 等^[35]首先合成了 Per-2, 3-乙酰基- β -环糊精, 并以其为核心分子, 采用两步法制备了星形大分子抗氧化剂 β -CD-DBHMP (b-Cyclodextrin-2, 6-ditert-butyl-4-hydroxy methyl phenol), 其分子结构如图 6 所示。然后, 他们以 2, 6-二叔丁基-4-羟甲基苯酚 (2, 6-ditert-butyl-4-hydroxy methyl phenol, DBHMP) 为参比, 对其进行了氧化诱导期测试和加速热氧老化试验。其结果表明: 与 DBHMP 相比, 等质量 β -CD-DBHMP 抗氧剂的抗氧化性能更高。作者认为, β -CD-DBHMP 的抗氧化性能更高的原因, 是其分子结构中含有更多的抗氧化官能团, 即 β -CD-DBHMP 的每个臂最多可以捕获 4 个 ROO^{\cdot} , 因此 β -CD-DBHMP 最多能捕获 20 个 ROO^{\cdot} , 远远超过 DBHMP 能捕获的数量, 所以 β -CD-DBHMP 的抗氧化效率更高。

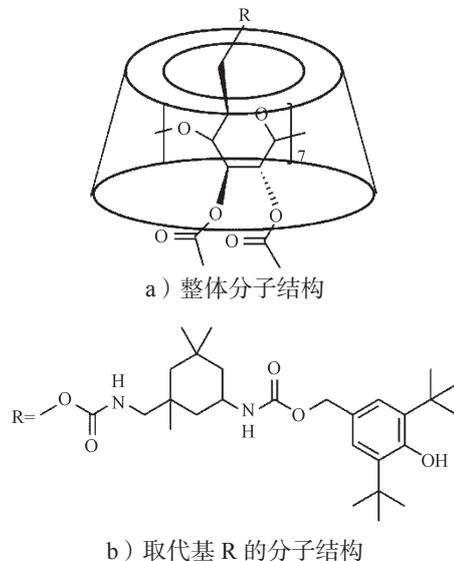


图 6 β -CD-DBHMP 的分子结构

Fig. 6 Molecular structure of β -CD-DBHMP

2.3 分子内协同型

多官能团化确实能提高抗氧剂的抗氧化效率, 但等质量分数的条件下, 与改性前相比, 多官能团化抗氧剂的抗氧化效率提升不明显; 另外, 随着官能团数量的增多, 反应步骤也会增多, 反应控制难度随之增

大。那么如何通过尽可能少的反应来制备高效的抗氧化剂? A. L. Chohli^[36]提出,在同一抗氧化剂分子中也具有官能团间的协同作用,即分子内协同作用,可使抗氧化剂的抗氧化效率大幅度提高,这也从许多研究中得到了证实^[37-41]。

Wang X. F. 等^[37]通过光引发的硫醇-烯点击反应,成功合成了新型的高分子量含硫二次抗氧化剂 OS-POSS,并将其与两种商业化的含硫二次抗氧化剂对聚丙烯的稳定性进行了比较。在 150 °C 空气烘箱中长期加速热老化的研究结果表明,除分子量的影响外,含硫二次抗氧化剂的分子结构也是影响其抗氧化性能的另一个重要因素,具有相邻酯基部分的硫醚基,可以较快地分解更多的氢过氧化物。同年, Wang X. F. 等^[38]又通过硫醇-丙烯酸酯的 Michael 加成反应,成功合成了新型的含硫受阻酚类抗氧化剂 SAO。

Wu W. J. 等^[39]制备了两种新型的含硫醚基团和氨基甲酸酯基团的大分子受阻酚类抗氧化剂 GM-ME-IPDI (2-Tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl) methyl-4-methylp-henyl acrylate-2-Mercaptoethanol-Isophorone diisocyanate) 和 GM-ME-TDI (2-Tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl) methyl-4-methylp-henyl acrylate-2-Mercaptoethanol-toluene diisocyanate)。氧化诱导时间和加速热氧化试验结果表明, GM-ME-IPDI 和 GM-ME-TDI 的硫醚和氨基甲酸酯基团对提高抗氧化效率起着重要作用。图 7 所示为 GM-ME-IPDI 的抗氧化机制示意图,其中,受阻酚和氨基甲酸酯基团充当主要的抗氧化基团,以拦截和稳定自由基,而硫醚基可分解过氧化氢,形成稳定的产物。此外,与脂环相连的氨基甲酸酯基团相比,与苯环相连的氨基甲酸酯基团具有更好的抗氧化能力。

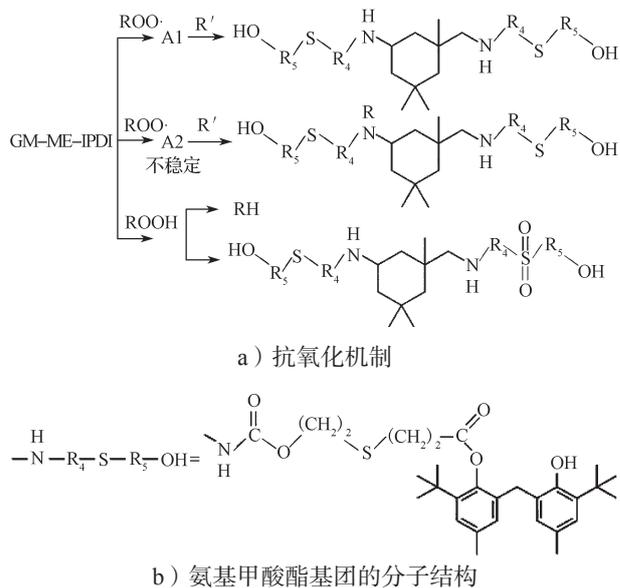


图 7 GM-ME-IPDI 的抗氧化机制及氨基甲酸酯基团的分子结构

Fig. 7 Antioxidant mechanism of GM-ME-IPDI and molecular structure of carbamate groups

Feng J. X. 等^[40]以氢化腰果酚、多聚甲醛和 3 种芳胺为原料,通过曼尼希缩合反应,制备了 3 种酚-芳胺型抗氧化剂 (biobased antioxidants, BAs)。其热氧化稳定性测试结果显示,与市售抗氧化剂 1010 相比, BAs 具有优异的抗氧化性能和热氧化稳定性。这主要得益于分子内的协同作用,图 8 所示为酚-芳胺型抗氧化剂协同作用示意图^[29],主要体现为胺转化为氨基自由基后,会从苯酚中接受氢原子再生为胺,同时生成苯氧基。随着反应性胺的再生,抗氧化剂的使用寿命延长,系统的整体有效性得到提升。Zhao H. R. 等^[41]也对酚胺类抗氧化剂进行了研究,并得出与 Feng J. X. 相同的结论。

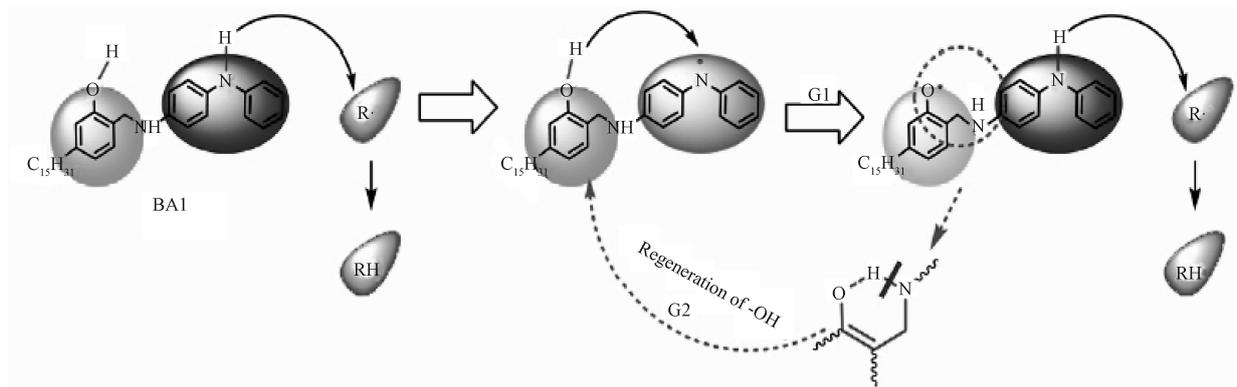


图 8 酚胺型抗氧化剂分子内协同作用示意图

Fig. 8 Schematic diagram of intramolecular synergy of phenolamine groups

与抗氧化剂的多官能团化相比,分子内协同并不是简单增加抗氧化官能团的数量,而是通过搭配不同官能团,形成抗氧化剂分子内的协同作用,进而达到提升抗氧化剂的抗氧化效率的目的。另外,与两种抗氧化剂的简单共混协同相比,官能团协同的高效抗氧化剂的抗氧化效率更高,且加工更简单。

3 无毒环保型抗氧化剂

近年来,随着环境污染的日益严重和人们生活水平的不断提高,无毒环保化已经成为高分子材料抗氧化剂研究的重点发展方向。此外,石化资源消耗量较大,但是石化能源不可再生,因而终有一日会被消耗完毕。而以石油为原料的化工产品,也将无法继续生产使用,因此,寻找合适的替代资源已经成为当务之急。

3.1 天然抗氧化剂

生物资源以其低毒环保、可再生和来源广泛的特点而被广泛研究^[42-44]。自从维生素E^[45-47]被研究报道以来,人们从未停止对天然抗氧化剂的研究。如M. Komethi等^[48]研究了将从油棕叶中获得的天然抗氧化剂(natural antioxidant, NA)作为天然橡胶(NR)硫化橡胶中的抗老化剂的有效性。与市售抗氧化剂BHT和TMQ(poly(1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline))相比,经NA改性的NR表现出较低的拉伸性能、交联密度、黏性强度和较高的撕裂强度。但是,NR老化后,NA改性的NR硫化橡胶保留了与商业抗氧化剂BHT和TMQ相同的性能。因此,NA可被用作抗老化剂,可在需要适度拉伸性能的应用中提供短期保护,并可被用作商业抗氧化剂的替代来源。K. M. Z. Hossain等^[49]将柿子水提取物作为NR的抗氧化剂,研究了其抗氧化性能。其研究表明,在100℃下,老化24h后,每100g橡胶中添加了10g天然抗氧化剂的橡胶膜的拉伸强度降低了9.34%,而没有添加天然抗氧化剂的橡胶膜的拉伸强度降低了13.89%。此外,可以将其提取物作为橡胶抗氧化剂的还有稻草^[50]、山竹果皮^[51]、指甲花^[52]等。这是由于这些提取物中含有酚类物质,能延缓高分子材料的氧化。然而,大多数植物的提取物为混合物,将其直接添加到高分子材料中难以分析其作用机制,不利于进一步应用;并且部分纯度较高的提取物不耐高温,不能满足高分子材料的加工要求。此外,与商用抗氧化剂相比,天然提取物抗氧化剂的抗氧化效率较低,因此需要对其进行改性,以满足人们的使用要求。

目前,腰果酚^[40-41]、壳聚糖(chitosan, CS)^[53-58]、木质素^[59-62]等天然抗氧化剂的改性研究,已经取得了一定的成果。

3.2 生物基抗氧化剂

壳聚糖是一种潜在的可再生、用途广泛的氨基多糖,已经被国家食品药品监督管理局批准用于食品、化妆品、制药等行业中^[53-54]。A. I. Khalaf等^[55]制备了聚二乙氨基-甲基丙烯酸乙酯-壳聚糖接枝共聚物(壳聚糖-g-DEAEMA)、聚羧酸-壳聚糖接枝共聚物(壳聚糖-g-COOH)、聚乙烯醇-壳聚糖接枝共聚物(壳聚糖-g-VOH)和羧甲基壳聚糖(CM-壳聚糖)4种壳聚糖衍生物。并在老化7d后,与商用抗氧化剂苯基β-萘胺(phenyl β-naphthylamine, PβN)和N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺(N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, IPPD)进行了比较研究。其拉伸强度和100%应变增量下的断裂伸长率对比结果表明,4种壳聚糖衍生物的抗氧化性能比IPPD的好。Jing Y. J.等^[56]通过自由基法将鞣酸(tannic acid, TA)接枝在壳聚糖(CS)上,以提高其抗氧化能力。其研究表明,TA-CS的DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)自由基清除活性最高可达91.6%,比CS的DPPH自由基清除活性高6.4倍。

木质素是一种天然的酚类聚合物,广泛存在于植物中,其在自然界中的储存量仅次于纤维素的^[63]。近年来,关于木质素作为抗氧化剂的应用研究逐渐增多^[61-62]。N. A. Sa'don等^[59]研究了从油棕叶(oil palm fronds, OPF)中提取的自水解乙醇有机溶剂木质素(autohydrolyzed ethanol organosolv lignin, AH EOL)和通过掺入对硝基苯酚(autohydrolyzed ethanol organosolv lignin via incorporation of p-nitrophenol, AHNP EOL)改性的自水解乙醇有机溶剂木质素的结构特征和抗氧化活性。其研究表明,与未改性的有机溶剂木质素相比,改性木质素的抗氧化性能有所提高。此外,改性的木质素在水中的溶解性能更好。

目前,在生物资源的广泛开发利用和合成改性技术的支持下,生物基抗氧化剂得到了快速发展与应用,尤其是该类抗氧化剂以天然提取物为原料,无毒可再生,完全符合抗氧化剂无毒环保的要求。然而,生物基抗氧化剂也有不足之处,如原料种类较少、产量较低,且提取工艺较为复杂,耐高温等恶劣环境性能较差,

抗氧化效率较低等, 仍有待进一步改进。

3.3 碳量子点

碳量子点 (carbon nanodots, CD) 由于其具有低毒性、出色的生物相容性, 以及合成工艺简单而被广泛研究^[64-65]。CD 表现出有效的自由基清除性能和抗氧化活性^[66-67]。Wu S. W. 等^[66]以柠檬酸和乙二胺为原料, 在微波条件下热解, 合成了胺基化碳点, 图9为碳点在高分辨透射电子显微镜下的图片^[66]。其静态和动态力学性能表征结果表明, 与商业抗氧化剂4010NA相比, 胺基化碳点的抗氧化性能更好。

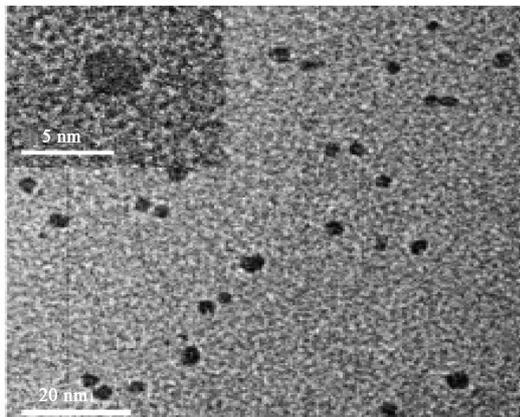


图9 碳点在高分辨透射电子显微镜下的图片

Fig. 9 The picture of carbon dots under the high-resolution projection electron microscope

Wu S. W. 等^[67]继而将上述制备的胺基化碳点填充至直径为50 nm的埃洛石黏土管中, 制备出缓释碳点负载型抗氧化剂。其研究表明: 缓释碳点负载型抗氧化剂具有更好的耐长期热氧老化性能, 更有效地保护了基材。另外, 通过使用硅烷双(γ -三乙氧基甲硅烷基丙基)-四硫化物对纳米管进行表面改性, 发现改性后的纳米管释放碳量子点的速率降低。

碳量子点的应用, 改变了人们对抗氧化剂的传统看法, 创新了抗氧化剂的研究思路, 这有利于抗氧化剂的发展。然而碳量子点抗氧化剂也存在如下不足:

1) 反应条件苛刻, 需要高温高压或者微波环境, 而且后处理较为繁琐, 需要透析和冷冻干燥, 整个试验周期较长;

2) 碳点密度小, 加工时易扬起。

这些不足限制了碳量子点抗氧化剂的应用范围。此外, 碳量子点作为新兴抗氧化剂, 仍有许多内容需要被探索和研究, 如与传统的抗氧化剂相比, 碳量子点的抗氧化机理有何不同? 碳量子点能否衍生出效果更优

的抗氧化剂等。

4 总结与展望

1) 大分子型抗氧化剂、负载型抗氧化剂和反应型抗氧化剂都能有效提升小分子抗氧化剂的抗析出性能。其中, 反应型抗氧化剂的普适性相对较差, 大多数小分子抗氧化剂不具备反应性基团或者改性条件苛刻, 不利于推广使用。负载型抗氧化剂因其负载后的处理步骤繁杂, 试验周期较长, 抗氧化剂用量较多等缺点, 使得其应用受限。大分子型抗氧化剂增大了分子量, 具有优异的耐萃取性能, 但与小分子抗氧化剂相比, 等质量的大分子抗氧化剂的抗氧化效率降低, 找到抗氧化剂抗析出性能和抗氧化效率的最佳平衡点, 是大分子抗氧化剂研发中需要解决的重要问题。

2) 利用分子内协同作用是抗氧化剂高效化的有效手段。分子内协同抗氧化剂相比于多官能团化抗氧化剂, 具有制备过程简单、抗氧化效率更高的优势。

3) 生物基抗氧化剂是无毒环保型抗氧化剂的主要研发方向, 也是整个高分子材料抗氧化剂领域的发展趋势。随着无毒环保材料的全球化发展, 高分子材料助剂行业也及时调整了产品结构, 以无毒环保材料替代有毒有害的产品, 并取得了显著成绩。为了满足人们对健康与环保的需求, 高效、低毒、环保型高分子材料抗氧化剂将成为人们研究的一个重要方向。

参考文献:

- [1] 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.
PAN Jiangqing. Study and Application of Antioxidant in Polymer Area[J]. Polymer Bulletin, 2002(1): 57-66.
- [2] 汉斯·茨魏费尔. 塑料添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 5-31.
HANS Zweifel. Plastics Additives Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 5-31.
- [3] AMERONGEN G J V. Diffusion in Elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1964, 37(5): 1065-1152.
- [4] 李长太. 烯丙基酚类的反应性防老剂的研制(第一报)[J]. 山东化工学院学报, 1980(1): 13-21.
LI Changtai. Development of Allylphenol Reactive Anti-Aging Agent (Report 1)[J]. Journal of Shandong Institute of Chemical Technology, 1980(1): 13-21.
- [5] 朱凤珍, 陶英丕, 周安, 等. 烯丙基酚类的反应

- 性防老剂的研制(第二报)[J]. 山东化工学院学报, 1981(1): 17-20.
- ZHU Fengzheng, TAO Yingpi, ZHOU An, et al. Development of Allylphenol Reactive Anti-Aging Agent (Report 2)[J]. Journal of Shandong Institute of Chemical Technology, 1981(1): 17-20.
- [6] 李长太, 陶英丕, 朱凤珍, 等. 烯丙基酚类的反应性防老剂的研制(第三报): 反应型抗氧剂 TAP、P-ABP、P-ABC 的抗氧化性能[J]. 山东化工学院学报, 1981(1): 21-28.
- LI Changtai, TAO Yingpi, ZHU Fengzheng, et al. Development of Allylphenol Reactive Anti-Aging Agent (Report 3): Antioxidant Properties of Reactive Antioxidants TAP, P-ABP, P-ABC[J]. Journal of Shandong Institute of Chemical Technology, 1981(1): 21-28.
- [7] KONSTANTINOVA T, KONSTANTINOV H, AVRAMOV L. Synthesis and Properties of Copolymers of Triazinylaminobenzotriazole Stabilizers with Methyl Methacrylate[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(2): 235-237.
- [8] BOJINOV V B, GRABCHEV I. Synthesis of New Combined 2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidine-2-Hydroxyphenyl-Benzotriazole 1, 3, 5-Triazine Derivatives as Stabilizers for Polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(3): 543-550.
- [9] ABDELWAHAB N A, EL-NASHAR D E, EL-GHAFFAR M A A. Polyfuran, Polythiophene and Their Blend as Novel Antioxidants for Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates[J]. Materials & Design, 2011, 32(1): 238-245.
- [10] EL-GHAFFAR M A A, SHAFFEI K A, ABDELWAHAB N A, et al. Evaluation of Some Conducting Polymers as Novel Antioxidants for Rubber Vulcanizates[J]. International Journal of Polymer Science, 2014, 2014. DOI: 10.1155/2014/893542.
- [11] WANG Y H, ZENG X R, LI H Q, et al. Synthesis and Thermo-Oxidative Aging Resistance of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Bound 2-Thiobis(4-Methyl-6-Tert-Butylphenol)[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(10): 1006-1013.
- [12] WU W J, LI H Q, YANG S Y, et al. Extraction Resistance and Mechanism of a Macromolecular Hindered Phenol Antioxidant in Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(22). DOI: 10.1002/app.44905.
- [13] WANG Y H, ZHANG X R, LIU C C, et al. Characterisation of Novel Polymeric Antioxidant and Its Thermo-Oxidative Aging Resistance for Natural Rubber Vulcanizates[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2015, 44(8): 330-338.
- [14] ZHANG H Y, LIU K K. The Synthesis of Novel Schiff Base Antioxidants to Promote Anti-Thermal Aging Properties of Natural Rubber[J]. Chemical Papers, 2017, 71(8): 1481-1489.
- [15] WANG X P, FANG K, XI X, et al. Synthesis and Anti-Aging Property in Acrylonitrile-Butadiene Rubber of Non-Aromatic Dendritic Antioxidant with Amine Groups[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2017, 54(9): 612-621.
- [16] LI H Q, ZHONG Y, WU W J, et al. Phenolic Antioxidants Based on Calixarene: Synthesis, Structural Characterization, and Antioxidative Properties in Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(31). DOI: 10.1002/app.45144.
- [17] LEI H X, HUANG G S, WENG G S. Synthesis of a New Nanosilica-Based Antioxidant and Its Influence on the Anti-Oxidation Performance of Natural Rubber[J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 2013, 52(1): 84-94.
- [18] LI H Q, LIANG T, LI F, et al. Preparation, Structural Characterization, and Antioxidative Behavior in Natural Rubber of Antioxidant GM Functionalized Nanosilica[J]. Polymer Composites, 2017, 38(7): 1241-1247.
- [19] HU D C, JIA Z X, ZHONG B C, et al. A Facile and Green Preparation of Nanosilica-Supported Antioxidant and Its Reinforcement and Antioxidation Effect on Styrene-Butadiene Rubber[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2016, 21(3): 185-197.
- [20] LUO K Q, ZHENG W, ZHAO X Y, et al. Effects of Antioxidant Functionalized Silica on Reinforcement and Anti-Aging for Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber: Experimental and Molecular Simulation Study[J]. Materials & Design, 2018, 154: 312-325.
- [21] ZHENG W, WU Y P, YANG W, et al. A Combined Experimental and Molecular Simulation Study of Factors Influencing the Selection of Antioxidants in Butadiene Rubber[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121(6): 1413-1425.
- [22] ZHANG L, LI H Q, LAI X J, et al. Functionalized Graphene as an Effective Antioxidant in Natural Rubber[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 107: 47-54.
- [23] ZHOU J J, WEI L Y, WEI H T, et al. The Synthesis of Graphene-Based Antioxidants to Promote Anti-

- Thermal Properties of Styrene-Butadiene Rubber[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(84): 53596–53603.
- [24] BELLAS R, DÍEZ J, RICO M, et al. Accelerated Ageing of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Stabilized by Phenolic Antioxidant[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(2): 334–343.
- [25] FU Y, YANG C, LVOV Y M, et al. Antioxidant Sustained Release from Carbon Nanotubes for Preparation of Highly Aging Resistant Rubber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328(15): 536–545.
- [26] ZHANG J H, ZHANG H, WANG S T, et al. Antioxidant-Loaded Carbon Nanotube to Sustain a Long-Term Aging Protection for Acrylonitrile-Butadiene Rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 93–99.
- [27] GUAN Y, YANG R, HUANG Y K, et al. Multi-Walled Carbon Nanotubes Acting as Antioxidant for Fluorosilicone Rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156: 161–169.
- [28] ZHONG B C, LIN J, LIU M L, et al. Preparation of Halloysite Nanotubes Loaded Antioxidant and Its Antioxidative Behaviour in Natural Rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 141: 19–25.
- [29] CHIRINOS-PADRON A J, 李金忠. 高密度聚乙烯中抗氧剂的协同作用[J]. *合成材料老化与应用*, 1990, 19(4): 41–47.
CHIRINOS-PADRON A J, LI Jinzhong. Synergistic Effect of Antioxidants in High-Density Polyethylene[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 1990, 19(4): 41–47.
- [30] 王 俊, 史春霞, 吕春胜, 等. 新型聚烯烃抗氧剂的协同抗氧化作用[J]. *化工进展*, 2011, 30(7): 1546–1551.
WANG Jun, SHI Chunxia, LÜ Chunsheng, et al. Synergistic Antioxidant Performance of a New Antioxidant for Polyolefin[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(7): 1546–1551.
- [31] 吴文剑, 王忠冬, 吴开赞, 等. 抗氧剂 KY-616 对顺丁橡胶的抗热氧老化作用及其与硫酯的协同抗氧化性能[J]. *合成材料老化与应用*, 2015, 44(3): 5–8, 14.
WU Wenjian, WANG Zhongdong, WU Kaiyun, et al. Thermo-Oxidative Aging Resistance of KY-616 and Its Synergistic Effect with Thioether for Butadiene Rubber[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2015, 44(3): 5–8, 14.
- [32] 刘胜声. 抗氧剂作用机理: 抗氧剂和紫外光吸收剂的协同作用[J]. *老化通讯*, 1978, 7(2): 65.
LIU Shengsheng. Antioxidant Mechanism of Action: Synergistic Effect of Antioxidant and Ultraviolet Light Absorber[J]. *Aging Communication*, 1978, 7(2): 65.
- [33] JIANG T K, WANG S C, ZHANG J. Enhanced UV Resistance of Solar Cooling High Density Polyethylene/Titanium Dioxide Composites for Long Outdoor Life Via Synergy Effect of UV Absorber and Antioxidant[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019, 25: 303–309.
- [34] BAUM B, PERUÑ A. Antioxidant Efficiency Versus Structure[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1962, 2(3): 250–259.
- [35] XIE H, LI H Q, LAI X J, et al. Synthesis of A Star-Shaped Macromolecular Antioxidant Based on β -Cyclodextrin and Its Antioxidative Properties in Natural Rubber[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(9): 893–900.
- [36] CHOLLI A L. Novel Macromolecular Antioxidants for Industrial Applications in Multiple Sectors[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2006, 43(12): 2001–2006.
- [37] WANG X F, XING W Y, TANG G, et al. Synthesis of a Novel Sulfur-Bearing Secondary Antioxidant with a High Molecular Weight and Its Comparative Study on Antioxidant Behavior in Polypropylene with Two Commercial Sulfur-Bearing Secondary Antioxidants Having Relatively Low Molecular Weight[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(11): 2391–2398.
- [38] WANG X F, WANG B B, SONG L, et al. Antioxidant Behavior of a Novel Sulfur-Bearing Hindered Phenolic Antioxidant with a High Molecular Weight in Polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(9): 1945–1951.
- [39] WU W J, ZENG X R, LI H Q, et al. Synthesis and Antioxidative Properties in Natural Rubber of Novel Macromolecular Hindered Phenol Antioxidants Containing Thioether and Urethane Groups[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 232–238.
- [40] FENG J X, ZHAO H R, YUE S, et al. One-Pot Synthesis of Cardanol-Derived High-Efficiency Antioxidants Based on Intramolecular Synergism[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3399–3408.
- [41] ZHAO H R, FENG J X, ZHU J, et al. Synthesis and Application of Highly Efficient Multifunctional Vegetable Oil Additives Derived from Biophenols[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118274.
- [42] JOHN G, NAGARAJAN S, VEMULA P K, et al. Natural Monomers: A Mine for Functional and Sustainable Materials-Occurrence, Chemical Modification

- and Polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 92: 158–209.
- [43] RODDY D J. Biomass in a Petrochemical World[J]. Interface Focus, 2013, 3(1): 20120038.
- [44] RAGAUSKAS A J, WILLIAMS C K, DAVISON B H, et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484–489.
- [45] AL-MALAIKA S, ASHLEY H, ISSENHUTH 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, 1994, 32: 3099–3113.
- [46] AL-MALAIKA S, ISSENHUTH S. The Antioxidant Role of Vitamin E in Polymers. IV. Reaction Products of DI- α -Tocopherol with Lead Dioxide and with Polyolefins[J]. Polymer, 2001, 42(7): 2915–2939.
- [47] AL-MALAIKA S, ISSENHUTH S. The Antioxidant Role of α -Tocopherol in Polymers. III. Nature of Transformation Products During Polyolefins Extrusion[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65(1): 143–151.
- [48] KOMETHI M, OTHMAN N, ISMAIL H, et al. Comparative Study on Natural Antioxidant as an Aging Retardant for Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 1490–1500.
- [49] HOSSAIN K M Z, CHOWDHURY A M S, HAQUE M E, et al. Effect of Natural Antioxidant (Diospyros Peregrina) on the Aging Properties of Radiation Vulcanized (γ -Radiation) Natural Rubber Latex Film[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(2): 136–140.
- [50] ABDEL ZAHER K S, SWELLEM R H, NAWWAR G A M, et al. Proper Use of Rice Straw Black Liquor: Lignin/Silica Derivatives as Efficient Green Antioxidants for SBR Rubber[J]. Pigment & Resin Technology, 2014, 43(3): 159–174.
- [51] AHMAD MAHIR N, ISMAIL H. Study of Mangosteen (Garcinia Mangostana) Peel Powder as Antioxidant in Natural Rubber Compound[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2017, 23(2): 86–92.
- [52] ÖNCEL Ş, KURTOĞLU B, KARAAĞAÇ B. An Alternative Antioxidant for Sulfur-Vulcanized Natural Rubber: Henna[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2019, 51(5): 440–456.
- [53] RAVI KUMAR M N V. A Review of Chitin and Chitosan Applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 46(1): 1–27.
- [54] SHAHID UL I, BUTOLA B S, ROY A. Chitosan Polysaccharide as a Renewable Functional Agent to Develop Antibacterial, Antioxidant Activity and Colourful Shades on Wool Dyed with Tea Extract Polyphenols[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120(Pt B): 1999–2006.
- [55] KHALAF A I, HELALY F M, EL-SAWY S M. Effect of Chitosan Derivatives as Rubber Antioxidants for Increasing Durability[J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(4): 1383–1401.
- [56] JING Y J, DIAO Y J, YU X Q. Free Radical-Mediated Conjugation of Chitosan with Tannic Acid: Characterization and Antioxidant Capacity[J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 135: 16–22.
- [57] ZHANG X, LIU J, QIAN C L, et al. Effect of Grafting Method on the Physical Property and Antioxidant Potential of Chitosan Film Functionalized with Gallic Acid[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 1–10.
- [58] WEI L, TAN W, WANG G, et al. The Antioxidant and Antifungal Activity of Chitosan Derivatives Bearing Schiff Bases and Quaternary Ammonium Salts[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226: 115256.
- [59] SA'DON N A, RAHIM A A, HUSSIN M H. The Effect of P-Nitrophenol Toward the Structural Characteristics and Antioxidant Activity of Oil Palm Fronds (OPF) Lignin Polymers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 701–708.
- [60] SA'DON N A, RAHIM A A, IBRAHIM M N M, et al. Modification of Oil Palm Fronds Lignin by Incorporation of M-Cresol for Improving Structural and Antioxidant Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 251–260.
- [61] GADIOLI R, WALDMAN W R, DE PAOLI M A. Lignin as a Green Primary Antioxidant for Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(45): 43558.
- [62] POUTEAU C, DOLE P, CATHALA B, et al. Antioxidant Properties of Lignin in Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(1): 9–18.
- [63] PAN X J, KADLA J F, EHARA K, et al. Organosolv Ethanol Lignin from Hybrid Poplar as a Radical Scavenger: Relationship Between Lignin Structure, Extraction Conditions, and Antioxidant Activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(16): 5806–5813.
- [64] LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon Quantum Dots and Their Applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 362–381.
- [65] XIA C, ZHU S, FENG T L, et al. Evolution and

- Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(23): 1901316.
- [66] WU S W, WENG P J, TANG Z H, et al. Sustainable Carbon Nanodots with Tunable Radical Scavenging Activity for Elastomers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(1): 247–254.
- [67] WU S W, QIU M, GUO B C, et al. Nanodot-Loaded Clay Nanotubes as Green and Sustained Radical Scavengers for Elastomer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2): 1775–1783.

(责任编辑: 廖友媛)

Research Progress of New Antioxidants

FENG Jianxiang, WU Renzhao, HE Yulin, SHI Pu

(Key Laboratory of Packaging New Materials and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In recent decades, polymer materials have become one of the indispensable materials in production and daily life owing to their high performance, easy modification, and light weight. Polymer materials undergo oxidative aging during processing, storage and use. There are many ways to delay the oxidation of polymer materials. Adding antioxidants is one of the simple and effective methods. The research on antioxidants of polymer materials in the past decade was sorted out, and they were divided into three types: anti-precipitation type, high-efficiency type, and non-toxic environmental protection type for analysis. According to the latest development of polymer material antioxidants, it is believed that anti-precipitation, high efficiency and non-toxic environmental protection are the main directions of its research and development. Macromolecular antioxidants, loaded antioxidants and reactive antioxidants can effectively improve the anti-precipitation performance of small molecular antioxidants. Among them, macromolecular antioxidants have better development potential. The use of intramolecular synergy is one of the effective means to increase the efficiency of antioxidants, and bio-based antioxidants are the main research and development direction of non-toxic environmental protection antioxidants.

Keywords: antioxidant; anti-precipitation; high efficiency; non-toxic environmental protection