

抗氧剂在高分子领域的研究和应用

潘江庆

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 世界每年约生产高分子材料 2×10^8 t, 它们中的大部份均要各种稳定剂来防止其老化。大量的有机物(包括高分子、食用油脂、食品、石油制品和润滑油)都存在氧化问题。防止这些有机材料氧化方法很多, 但加入抗氧剂则是当今最有效和最有用的方法。本文介绍了抗氧剂的作用机理、最有效的组合、理想分子量、高分子抗氧剂、反应型抗氧剂、多功能抗氧剂和生物抗氧剂等方面的最近进展。近期抗氧剂发展倾向是无毒抗氧剂代替有毒抗氧剂, 更注意合成理想分子量的、高分子化的、多功能化和反应型的抗氧剂, 对生物抗氧剂也将更详细研究。除对抗氧剂在防护高分子热氧化外, 在润滑油, 食品工业和医疗保健中的应用也作了讨论。

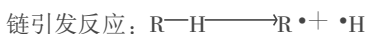
关键词: 抗氧剂; 受阻酚; 芳胺; 有机物氧化; 高分子热氧化稳定化

前言

所有有机材料均有大气氧化问题, 合成高分子对氧化降解特别敏感。防止它们的大气氧化, 对许多常用的材料如橡胶、塑料、纤维、润滑油和石油制品是非常重要的^[1~16]。另一方面, 食用油脂和食品的氧化不仅破坏了其营养价值, 而且还会产生不愉快的气味和有害的过氧化物, 当人们吃了这些氧化变质的食物时, 会导致生病。故防止上述物质这种不希望的氧化是至关重要的^[1, 10~12]。防止有机物氧化的方法很多, 但加入抗氧剂则是有效和最方便的方法^[1~5, 7~12]。因为这种加入, 不须改变现有的生产工艺, 同时已有许多有效的抗氧剂可供选用^[1, 2, 9, 11, 12]。所谓抗氧剂(Antioxidant)是指那些能防止或阻缓有机材料氧化的化合物。早在 1870 年, Bogge^[1, 13, 14]首先用 β -萘胺和对苯胺作为橡胶制品的抗降解剂(Antidegrader), 而大大改进了橡胶的使用寿命。显然, 上述二个化合物是属于今天的芳胺抗氧剂。Moureon 于 1920 年首先提出抗氧剂(Antioxidant)一词^[1]; 而作为工业规模生产抗氧剂则从 1921 年开始^[13]。由于近年来高分子工业迅速发展的需求, 导致抗氧剂巨大发展, 本文将介绍抗氧剂近期研究的进展和应用。

1 有机材料的热氧化机理和抗氧剂作用机理

经过近 50 年研究, 包括高分子在内的有机材料的氧化, 一般认为是自由基的自氧化枝化链反应过程, 大气中的氧, 环境温度增加和某些金属离子杂质将加速这种氧化反应^[1~5, 7, 9~12]:



作者简介: 潘江庆(1937—), 男, 汉族, 中国科学院化学所副研究员。1961 年毕业于中山大学化学系, 高分子专业, 同年进入化学所从事高分子材料研究至今。国内外已发表学术论文 100 篇, 参加并出版了三部英文专著。参加的工作有多项获国家级奖励, 1993 年起, 作为访问科学家在国立新加坡大学(National University of Singapore)从事研究多年。主要领域有功能高分子、复合材料、碳纤维和高分子材料的降解与稳定化。

链增长反应: $R\cdot + O_2 \longrightarrow R-O-O\cdot$

$R-O-O\cdot + R-H \longrightarrow ROOH + R\cdot$

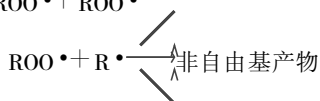
$ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH$

$R-H + RO\cdot \longrightarrow R\cdot + ROH$

$R-H + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + H_2O$

$RO\cdot \longrightarrow$ 链切断, 成分子产物

链终止反应: $ROO\cdot + ROO\cdot$

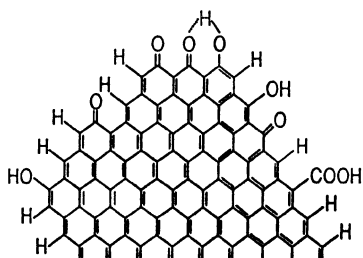


$R\cdot + R\cdot$

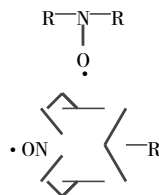
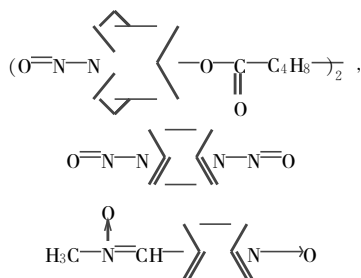
能抑止或阻缓上述氧化链反应的物质, 均可作为抗氧化剂来应用。经过近 30 年的研究, 发展了五类抗氧化剂可有效地防止有机-高分子材料的热氧化^[1~5, 7, 9~12]:

1.1 自由基的俘获和清除(Free Radical Traper, Scavenger)

当一个化合物能和上述氧化反应中所产生的自由基反应, 从而中断自由基链反应, 就能防止有机物的氧化。具有自由基俘获功能的抗氧化剂有炭黑、某些亚硝基化合物(nitroso)和稳定自由基化合物, 结构如下所示:



炭黑的结构



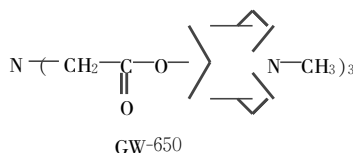
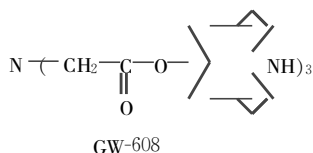
炭黑的特殊结构, 使它具有俘获自由基、紫外光屏蔽和激发态能量的猝灭功能。它已广泛地用作橡胶轮胎的抗氧化剂和补强剂。含 2% 炭黑的聚乙烯和 30% 碳黑的轮胎其户外使用寿命分别达 20a~10a。从 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶衍生的稳定氮氧自由基化合物 ($\langle N-O\cdot$), 是有效的自由基清除剂^[1~8]。最近研究表明, $\langle N-O\cdot$ 氮氧稳定自由基仅能清除烷基自由基 ($R\cdot$), 且在 100℃ 以下才能有效地抑止热氧化, 而 100℃ 以上, 它会促进高分子的热氧化^[1~5], 故包括氮氧稳定自由基在内的受阻胺光稳定剂, 虽是最有效的光稳定剂, 但不是最有效的抗氧化剂。但稳定自由基化合物已广泛地用作自由基聚合的阻聚剂和分子量调节剂^[17~19]。

1.2 电子给予作用(Electron donors)

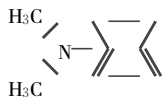
某些叔胺可按下式的给电子作用, 破坏自由基自氧化的链反应, 保护有机-高分子材料免于氧化:



有趣的是, 含有叔胺的受阻胺 GW-608, GW-650, 具有极高的抗氧化效率^[20], 显然, 这和上述化合物中含有叔胺的给电子作用有关:

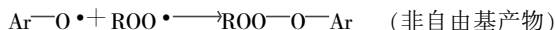
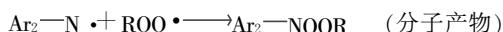
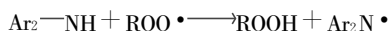


几个具有电子给予作用功能的抗氧剂如下:



1.3 质子给予作用 (Proton donors)

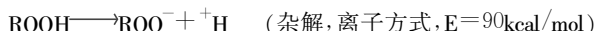
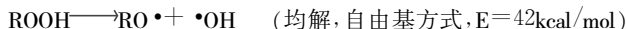
受阻酚和芳胺是最有效的抗氧剂^[1,2,5,7,9~12],其作用机理是通过质子给予作用而破坏自由基自氧化链反应实现的:



最近,对受阻酚在防止高分子热氧化中所产生的一系列中间产物进行了详细的研究,结果表明,包括醌类在内的中间产物,对防止高分子的热氧化有重要意义^[21]。

1.4 氢过氧化物的分解作用 (Decomposer)^[1,2,9~12]

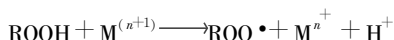
氢过氧化物的生成和积聚是有机-高分子材料降解最关键的步骤,当一定浓度的氢过氧化物生成后,自由基枝化链的自氧化反应即快速推进。氢过氧化物可按均解和杂解方式分解^[1,2]:



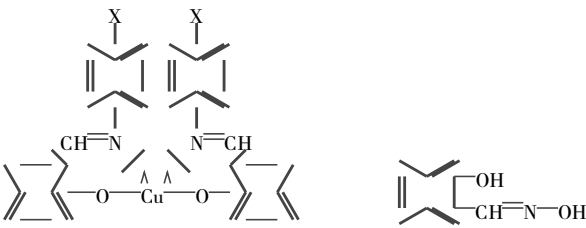
由于自由基均解活化能较低 ($E=42\text{kcal/mol}$),故在室温下,高分子和有机物的氢过氧化物总是按自由基方式均解,从而引起自由基加速自氧化反应。所谓氢过氧化物的分解剂的抗氧剂就是一种使氢过氧化物按离子型机理分解的化合物,通过这种分解作用,从而防止了自由基枝化链自氧化反应。某些含硫、亚磷酸酯的有机物是非常有效的氢过氧化物的分解剂^[1,2,9~12]。研究表明,一个分子的含硫分解剂可分解 20 个氢过氧化物;而一个含亚磷酸酯分子可分解 6 个氢过氧化物,且在室温下有效^[1,9]。

1.5 降低金属离子的活性^[1,2,9,22] (Deactives)

作为有害杂质的金属离子总是存在于高分子和有机材料中,它们是在合成、加工、包装存放和使用中被引入上述材料中。某些金属离子通过单电子氧化-还原反应,加速了氢过氧化物的自由基方式的分解,从而加速了材料的自氧化反应,特别是变价金属如 Cu、Fe、Ni、Co、Ti、Cr 等的存在更易促进材料的自氧化,因此,降低金属离子活性,常有效地用作防护高分子-有机材料氧化:



其方法是把有害的金属离子络合物化,减少这些离子的催化氧化活性,使高分子-有机材料免于氧化,肪的有机物常用作铜离子的络合剂,可非常有效地防止电缆、电线(铜-高分子)的热氧化,其抗氧效率和受阻酚相当^[1,9,22](结构如下)。



显然,高分子-有机材料的热氧化,可以用上述五个方法来有效地防止,许多新型的抗氧剂就是基于上述五种抗氧剂的作用机理而开发的。

2 抗氧剂的合成和动向^[1,2,5,6~12]

2.1 受阻酚将取代芳胺抗氧剂^[1,2,9~12,23,24]

经过 80 年的开发和研究,特别是近 40 年来高分子工业对抗氧剂的需求,已合成了许多有效的抗氧剂。研究表明,主抗氧剂和副抗氧剂并用是最有效的抗氧化作用体系,且近期和不远的将来,仍不可能为其它体系所取代^[1,2,7,9]。受阻酚和芳胺是两类最有效的主抗氧剂,但由于芳胺的毒性(致癌、不孕)、颜色污染和对聚烯烃较差的相容性,它将为更有效的、无毒、无颜色污染的受阻酚抗氧剂所取代^[7]。今天,芳胺仅限于不大考虑毒性和颜色污染的轮胎工业应用,而不能用于医用橡胶制品、塑料和纤维方面。必须指出,无毒的抗氧剂代替有毒的抗氧剂是近期抗氧剂发展的一个重要倾向^[1,2,7,9~12,23,24]

2.2 协同作用和反协同作用^[1,2,7,9,25~27]

当两种稳定剂并用时,其稳定效率大于二者的加和性,则称为协同作用;反之,如果观察到的效率比二者加和性小,则称为反协同作用。协同作用能更大的发挥稳定剂的效率,反协同作用则会降低其效率。最有效的协同作用可使稳定剂效率提高 10 倍^[1,2,7,9,27]。受阻酚(主抗氧剂)和氢过氧化物分解剂(副抗氧剂)的并用是非常有效的协同体系,表 1 列举了一些稳定剂的稳定效应。

表 1 稳定剂的并用效应^[1~12,25~27]

稳定剂-A	稳定剂-B	防护	效果	机理
受阻酚(芳胺)	过氧化氢分解剂	热氧化	协同	二者相辅相承
受阻酚	离子减活剂	热氧化	协同	二者相辅相承
维生素-E	维生素-C	生物氧化	协同	V-C 使 V-E 再生,循环使用
HALS(受阻胺)	UV-吸收剂	光氧化	协同	二者相互保护防止自身光分解
硫代双酚	硬脂酸镍	光氧化	协同	二者形成更有效的镍盐螯合物
受阻酚	炭黑	热氧化	反协同	酚在炭黑表面被催化氧化而消耗
受阻酚	受阻胺	光氧化	反协同	酚和 $\text{NO}\cdot$ 反应,消耗 $\text{NO}\cdot$
过氧化氢分解剂	UV-吸收剂	光氧化	协同	二者相互保护、防止自身分解

应指出,对协同作用和反协同作用的理解和预测仍处在经验阶段,然而,尽可能采用协同体系,避开反协同作用,使稳定剂合理组合是防止有机-高分子材料氧化至关重要的。

2.3 结构对抗氧剂效率的影响^[1,2,9]

抗氧剂的结构非常影响它的效率,如下式的受阻酚。

(1)当 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 取代基为推电子集团时,将提高其抗氧剂的效率,当 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 为吸电子基团

时,则降低其效率

(2)当 R₁、R₂ 为较大体积的取代基时,则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,因而提高其效率。近年来研究表明, R₁、R₂ 为叔丁基时,其抗氧效率最高,原因是较大体积的推电子的叔丁基对酚羟基的立体保护作用,故大部份受阻酚抗氧剂都是 2,6-位为叔丁基取代的(见表 2)。

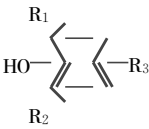
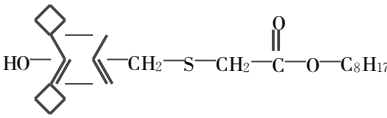
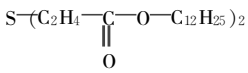
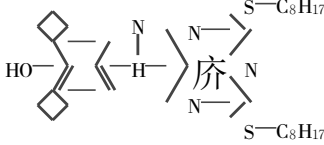
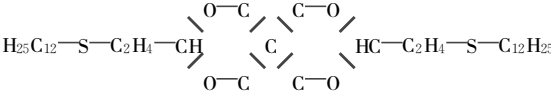
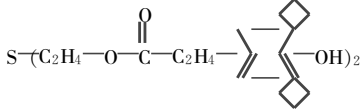
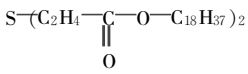
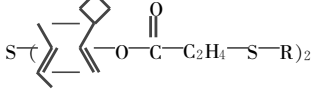
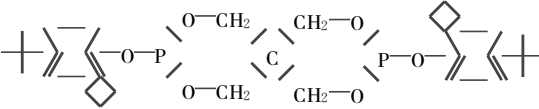
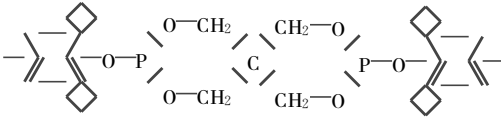
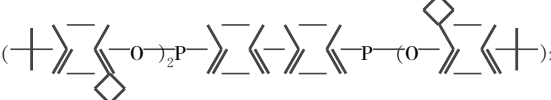


表 2 近期有效的商品抗氧剂

商品名称	结构	M _W	m·p/℃	制造公司
Irganox-1076		531	49~54	Ciba Geigy
Irganox-1019		594	224~229	Ciba Geigy
Irganox-1098		637	156~161	Ciba Geigy
Irganox-259		639	103~108	Ciba Geigy
Irganox-1330		775	240	Ciba Geigy
Irganox-3114		784	218~223	Ciba Geigy
Irganox-1010		1178	110~125	Ciba Geigy
Irganox-1425		694	260	Ciba Geigy

商品名称	结构	M_w	m.p./℃	制造公司
Irganox-1192 1920		422		Ciba Geigy
Irganox PS 800 (DLTDP)		515	38~40	Ciba Geigy
Irganox-565		589	93~98	Ciba Geigy
Sumilizer TM610		616		Sumitomo Chem.
Irganox-1035		643	63~67	Ciba Geigy
Irganox PS 802 (DSTDP)		683	53~65	Ciba Geigy
MARK A-02-3		900	液体	Adeka Argus
Ultramax-626 MARK-PEP24		604	165	Borg-Warner Adeka Argus
MARK PEP36		634	237	Adeka Argus
Irganox-168 MARK-2112		647	183	Ciba Geigy Adeka Argus
Sandostab P-EPQ		992	75	Sandoz

对芳胺的结构和抗氧化性能也进行了研究,结果表明,其效率和芳胺的电位势有很大关系,高效的芳胺抗氧剂,其电位势均在 $0.7 \sim 0.9$ 间^[1,2,9~12]。

2.4 分子量对抗氧剂效率的影响^[1,2,5,7,15,28]

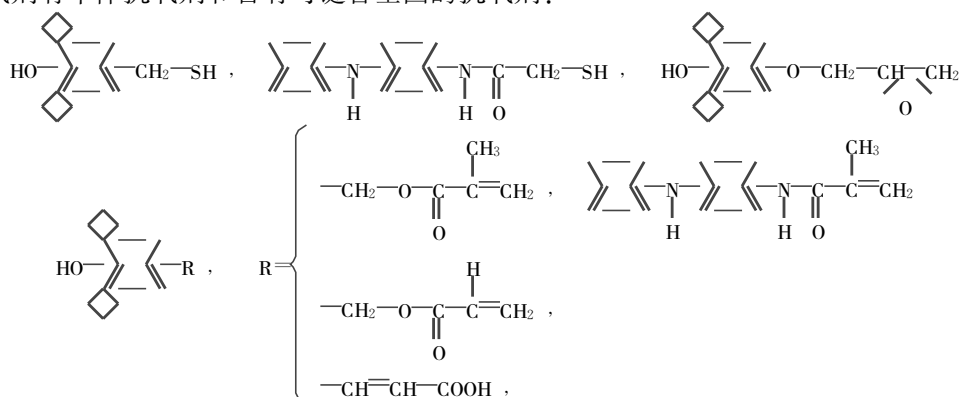
大多数高分子须在空气中经过 $220^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 热加工才能成为有用的部件。因此,必须用抗氧剂来防止这种热加工中的氧化。为此,所用抗氧剂的热稳定性是非常重要的。近年来研究表明,提高分子量是改进抗氧剂热稳定性及其效率的重要手段。并不是分子量愈大愈好^[5,28],而是存在着理想的分子量。具有理想分子量的抗氧剂其效率最高。经多年研究表明,对通用的抗氧剂其理想分子量在 $500 \sim 1000$ 间,而对于高分子抗氧剂其分子量在 $1000 \sim 3000$ 间^[1,2,5,15]。最近研究表明,用异氰酸酯化反应方法,可非常方便地合成理想分子量的稳定剂^[28~31]。

2.5 高分子抗氧剂的合成^[1,2,5,15,28~34]

由于高分子抗氧剂具有高的热稳定性、耐抽提性、相容性好及相对的无毒,故抗氧剂的大分子化是近期抗氧剂发展的一个重大方向。高分子抗氧剂可以通过聚合、共聚和大分子反应而获得^[28~34]。

2.6 反应型抗氧剂的开发^[1,2,34,35]

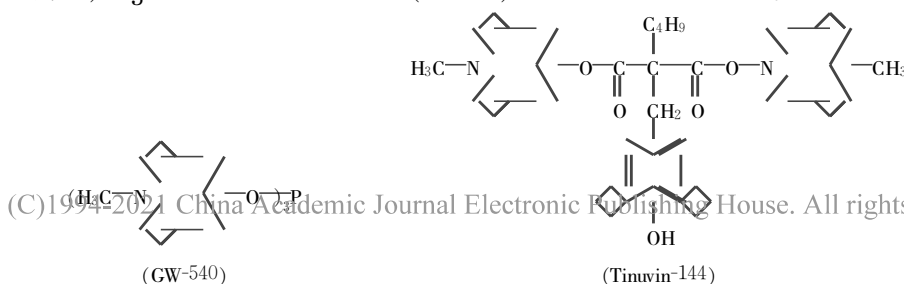
反应型抗氧剂也称为高分子结合型抗氧剂(Polymer-bound Antioxidant),它通过含有反应基团的抗氧剂,在热加工中或在聚合中,通过化学反应或自由基反应键合在所保护的高分子链上,从而使低分子量的抗氧化作用化合物达到高分子抗氧剂所具有的耐热、耐抽提、易相容的效果。反应型抗氧剂有单体抗氧剂和含有可键合基团的抗氧剂:



最近研究表明,不饱和异氰酸酯直接加成和可控异氰酸酯化方法是制备反应型抗氧剂非常有效的方法^[29~33,35]。

2.7 多功能抗氧剂的合成^[1~5,29~31,36]

多功能稳定剂的合成是近期抗氧剂发展的新动向,因为此类稳定剂集多种防老化功能于一身,故其具有一剂多功效的特性,且常出现自协同作用,其效率高。常见的多功能稳定剂有 GW-608、GW-650(见前述),Irganox 1035, 1425, PS 800(见表 2)和 GW-540、Tinwin-144。



多功能抗氧剂可以通过抗氧剂单体和其它稳定功能单体共聚合反应,大分子反应和有机功能基反应而获得^[1~5,29,31~33]。最近研究表明,控制异氰酸酯化反应可方便地制取双功能的抗氧剂^[29~33,36]。

2.8 生物抗氧剂的合成^[1,7,37]

早年历史材料揭示许多植物的抽提物对防止油脂变味(氧化)的重要作用^[1,7],长期生化研究表明,这与植物含有天然抗氧剂有关。从植物中得到的天然抗氧剂(也叫生物抗氧剂),大多数是酚类的衍生物^[1]。生物抗氧剂一般是无毒的,可以在食品工业、油脂工业和医疗保健中应用。为了环境保护和人民的健康,近年来提出用生物抗氧剂来代替合成抗氧剂,因此,模拟生物抗氧剂合成是近年来抗氧剂研究的热门课题。但生物抗氧剂一般耐热性差,无法通过高分子的热加工工艺,常会在热加工中产生难闻的气味并使产物变色,故首要任务是提高生物抗氧剂的热稳定性。人工合成的 Vitamin-E 是近年成功的例子,已作为抗氧剂用于高分子热加工中,无产品颜色污染问题^[1,7]。

3 抗氧剂在高分子工业中的应用^[1~5,9~12]

从高分子的合成、存放、热加工到最后制品的使用中均存在着氧化问题。防止高分子的氧化主要是通过加入抗氧剂来达到。在高分子工业中加入的抗氧剂一般在 0.1%~3% 间(塑料,纤维约 0.1%,橡胶 3%)。表 2 列举了近期高分子工业中常用的抗氧剂。应指出,主抗氧剂和副抗氧剂的并用是最有效的防止高分子热氧老化的体系,受阻酚和氢过氧化物分解剂组合是最常用的体系,它具有协同作用、无毒、高效、不产生颜色污染的特点。大部分合成抗氧剂均用于防止高分子的热氧老化。较高分子量的抗氧剂为 Irganox-1010、Irganox-1076、Irganox-1098、Irganox-1330、Irganox-3114 等的应用已几乎解决了高分子热氧化稳定化的问题(见表 2)。例如,聚丙烯是不耐热氧老化的高分子之一,无抗氧剂存在时,其室温下安全寿命仅为一年,但加入 0.1%~0.2% 的 Irganox-1010 后,聚丙烯制品如水桶和丙纶衣着,其室内使用寿命已达 10 年。将 Irganox-1425(酚类)和亚磷酸酯(Weston 618)并用,由于产生强烈的协同作用,使聚丙烯薄膜寿命由 250h 增加到 1000h。邻羟基苯酮的紫外光吸收剂和亚磷酸酯并用,也产生协同作用,可使聚乙烯光老化寿命从 400h 提高到 8500h。

应该指出,抗氧剂除在高分子工业中广泛应用外,它还可以在石油制品、润滑油、食品工业及医疗保健中应用。在石油制品和润滑油中常用受阻酚、芳胺、氢过氧化物分解剂和某些金属离子减活剂作为有效的抗氧剂。因食品工业中用的抗氧剂要求无毒,故天然抗氧剂和高分子受阻酚抗氧剂倍受重视。在医疗保健中用的抗氧剂要求绝对无毒和能被人体吸收,故现今仅限于 Vitamin-E、Vitamin-C、 β -胡萝卜素和茶多酚在医疗保健上应用^[37~45]。

4 小结与展望

自从 100 年前芳胺用作橡胶的抗降解剂以来,特别是近 40 年高分子工业迅速发展的需求,抗氧剂得到迅速的发展。对抗氧剂抗氧作用机理的深入研究,开发出许多有效、新型的抗氧剂。增加效率,增加抗氧剂的分子量是人们关注的课题,但不是抗氧剂分子量愈高愈有效,多年来研究表明,稳定剂的效率常常是单体>均聚物>共聚物的稳定剂,这和高分子稳定剂不良的移动性有关^[1~5,15,28]。因此,抗氧剂分子量有一个理想值,具有理想分子量的抗氧剂其效率最高,这种理想分子量值随抗氧剂的化学结构 and 应用条件而变。基于抗氧剂的热稳定性、耐抽提性、相容性、移动性

的均衡,一般认为抗氧剂的理想分子量为 500~1000,对高分子抗氧剂其分子量在 1000~3000 间。主抗氧剂和副抗氧剂组合是最有效的防止高分子-有机材料被氧化的模式;受阻酚和芳胺是二种有效的主抗氧剂,但由于芳胺的毒性和颜色污染问题,受阻酚将取代芳胺抗氧剂。为了增加抗氧剂的效率,多功能抗氧剂和反应型抗氧剂将迅速发展,为了人类健康和环境安全,近期将会加快研究模拟生物合成方法合成天然抗氧剂,而无毒的高分子抗氧剂将被发展成为高分子工业、食品工业和医疗上应用的抗氧剂,但仍须进行更多的开发和研究工作。

参考文献:

- [1] Scott G· Atmospheric Oxidation and Antioxidants, New York;Elsevier Pub, 1993.
- [2] Rabek J F· Photostabilization of Polymers, New York;Elsevier Pub, 1990.
- [3] Lau W W Y, Pan J Q· IES Journal, 1995, 35(3):31.
- [4] 潘江庆·高分子通报, 1992, (3):138.
- [5] Lau W W Y, Pan J Q· Polymer Light Stabilizers and Antioxidants, in desk Reference of Functional Polymer, Ed by Arshady, R, New York;ACS Press, 1996, 621.
- [6] Kikkawa K· Polym Degrad Stab, 1995, 49(1):135.
- [7] Pospisil J· Polym Degrad Stab, 1995, 49(1):99.
- [8] Gugumus F· Polym Degrad Stab, 1994, 44(2):273.
- [9] Hawkins W L· Stabilization of Polymers· New York;Wiley Inter· Sci· 1972.
- [10] Ranney, M· W· Antioxidants·Recent Developments· Noyrs Date Corp· 1979.
- [11] Mark, H· F· Encyclopedia Polym Sci and Eng· New York;John Wiley & Sons Pub· 2nd Ed· 1985, Vol 2, 73
- [12] Mark, H· F· Encyclopedia Chemical Technology· New York;John Wiley & sons Pub· 3rd Ed· 1978, Vol 3 128.
- [13] Tranta, Z· Elastomers and Rubber Compounding Materials· New York; Elsevier Pub, 1989.
- [14] Murphy J· US Patent 99935, 1870.
- [15] Motonob, Minagawa· Polym Degrad Stab, 1989, 25(2):121.
- [16] Gugumus F· Polym Degrad Stab, 1989, 24(40):289.
- [17] Liang W· Polym Degrad Stab, 1991, 31(3):353.
- [18] Zu L, Shen D· Gaofenzi Tongxun, 1982, (5):388.
- [19] Pan J Q· Chinese J Polymer Sci, 2000, 18(6):541.
- [20] 潘江庆,张灿·塑料工业, 1984, (6):48.
- [21] Pospisil J· Polym Degrad Stab, 1996, 54(1):7.
- [22] Osawa Z· Developments of Polymer Stabilization-7· New York;Elsevier Pub· 1984, 193.
- [23] Pospisil J· Polym Degrad Stab, 1993, 39(1):103.
- [24] Pospisil J· Polym Degrad Stab, 1991, 34(1):85.
- [25] Pan J Q· Polym Degrad Stab, 1991, 33(1):67.
- [26] Pan J Q· Polym Degrad Stab, 1991, 32(3):313.
- [27] Scott G· Synergism and Antagonism· in Atmospheric Oxidation and Antioxidant· Scott, G· Ed· New York;Elsevier Pub, 1993, Vol· 2, 431.
- [28] Pan J Q· Polym Degrad Stab, 1994, 44(1):85.
- [29] Pan J Q, Lau W W Y· J Macromol Sci Rev, Macromol Chem Phys, 2001, 41(1):95.
- [30] Pan J Q, Liu N C, Lau W W Y· Polym Degrad Stab, 1998, 62:165.
- [31] Pan J Q· Chinese J Polym Sci, 2001, 19(4):341.
- [32] Pan J Q, Queck P W, Liu N C, Lau W W Y· J Appl Polym Sci, 2000, 78:403.
- [33] Pan J Q, Liu N C, Lau W W Y· New Polymeric Stabilizers· In Proceeding of the 4th National Symposium on Progress in Materials Research, Singapore, 1998, 247.
- [34] Munteanu D· Developments of Polymer Stabilization-8· New York;Elsevier Pub, 1987, 179.

- [35] Pan J Q, Liu N C, Lau W W Y. Polym Degrad Stab 1998, 62, 315.
- [36] Liu N C, Pan J Q, Lau W W Y. Polym Degrad Stab 1998, 62, 307.
- [37] Balz Frei. Natural Antioxidant in Human Health and disease. San Diego; Academic Press, 1994.
- [38] Hanguk Yongyang, Siklyong Hakhoechi, 1995, 24, 299.
- [39] Kornhauser A. Nutr Cancer Prev Treat, 1995, 83-100.
- [40] Stepien K, Wilczok K T D. Curr Top Biophys, 1994, 18(2), 135.
- [41] Pospisil J. Polym Degrad Stab, 1996, 52(2), 109.
- [42] Xu X Q. Books of Abstract for 5th Eurasia Conference on Chemistry Sciences, Guangzhou, China, 1996, 318.
- [43] Chen Y Z. Ibid. 311.
- [44] Klemchuk P. Polymer Stabilization and Degradation, ACS Symposium Series 280, Washiton; Americal Chem Soc, 1985.
- [45] Lau W W Y, Pan J Q. Hindered Amine Light Stabilizers-Monomeric. in the Polymeric Materials Encyclopedia, Salamone, J. C. Ed. New York; CRC Press. 1996, 3054-3067.

Study and Application of Antioxidant in Polymer Area

PAN Jiang-Qing

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Over 2×10^8 million tons of polymers are produced worldwide every year, of which a large portion needs various types of stabilizers against degradation for longer service life. Atmospheric oxidation of organic materials including polymer, edible oil, food-stuff, petroleum products and lubricants occurs during their synthesis, production, storage, heat processing and end-use applications. There are many methods to prevent this oxidation, and addition of antioxidants is the most effective and convenient one. In this article we reviewed the recent study advances on acting mechanism of antioxidants, the most effective antioxidant system, optimal molecular weight M_w , polymeric antioxidant, polymeric bound antioxidant, multifunctional antioxidant and bio-antioxidant. Attention is drawn to a conclusion that combination of primary antioxidant and secondary antioxidant is the most effective mode for protecting organic materials against atmospheric oxidation. This mode is not likely to be displaced by any other mode in the near future. Hindered phenol antioxidants will displace aromatic amine antioxidants which are toxic. Trends in antioxidant development are that toxic antioxidants will be displaced by non-toxic ones, and more attention will be paid to synthesis of antioxidant with optimal M_w , polymeric antioxidant, polymer bound antioxidant, multifunctional antioxidants and bio-antioxidants. Applications of antioxidants in the thermal processing of polymers, lubricants, food and medicines are also discussed.

Key words: Antioxidant; Hindered phenol; Aromatic amine; Oxidation of organic compounds; Thermal oxidative stabilisation of polymers