

极端辐射环境下 高分子防老剂自由基捕捉性能及分子设计策略

张祎茜 刘强 黄玮 唐佳薇 陈洪兵
(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 高分子材料在核电站、太空及医疗灭菌等辐射相关极端环境下, 易受高能射线、热、光协同作用引发链断裂与自由基链式降解, 造成性能劣化与失效。自由基捕捉型防老剂可高效淬灭活性自由基, 是提升高分子辐射稳定性的关键助剂, 但传统实验筛选难以从分子层面揭示构效关系, 限制了高效抗辐射防老剂的理性设计。本文以量子化学计算为核心手段, 构建包含189种酚类、胺类、硫醇类及其衍生物的防老剂计算数据集, 系统计算键解离能(BDE)、单电子转移能(SET⁺)、羟基自由基亲和能(RAF-OH)与甲基自由基亲和能(RAF-CH₃)四类关键描述符, 结合统计分析方法探究分子结构与自由基捕捉性能的内在关联, 揭示面向辐射诱导基态自由基过程的防老剂构效规律, 并提出理性分子设计策略。结果表明, BDE呈现高离散性, 是区分防老剂氢转移活性的核心指标; RAF-OH与RAF-CH₃高度集中, 体现出强自由基加成能力的共性特征; SET⁺分布紧凑, 整体表现为体系内分子的共性电子结构特征, 但在窄区间内仍存在可量化的电子结构差异, 可作为分子设计的精细化辅助优化方向。不同类别防老剂呈现显著性能分层: BDE受官能团本征属性影响显著, SET⁺呈中等分化, RAF无明显类别差异、结构鲁棒性强。官能团数量对BDE的调控具有类型依赖性, 酚羟基、胺基、巯基分别表现为稳定区间效应、累加效应与非单调竞争效应。据此, 本文提出“多机制协同”设计思路: 以高自由基亲和性为基石、BDE为精准调控靶点、SET⁺为辅助方向, 实现多路径淬灭自由基协同增效。研究可为辐射环境下长效防老剂的理性设计与高通量筛选提供理论支撑, 提升高分子材料在辐射老化场景下的服役稳定性。

关键词 密度泛函理论, 描述符, 自由基捕捉型防老剂, 构效关系, 分子设计

中图分类号 O631.3⁺3

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0042

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0042

引用该文:

张祎茜, 刘强, 黄玮, 等. 极端辐射环境下高分子防老剂自由基捕捉性能及分子设计策略[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0042.

ZHANG Yiqian, LIU Qiang, HUANG Wei, *et al.* Research on free radical scavenging performance and molecular design strategies of polymer antioxidants in extreme radiation environments[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0042.



基金资助: 国家自然科学基金(52473102, U2230202)和中国工程物理研究院院长基金(YZJJZQ2022005)

第一作者: 张祎茜, 女, 2002年4月出生, 中国工程物理研究院硕士研究生在读

通信作者: 陈洪兵, 研究员, E-mail: hongbing2014@foxmail.com; 刘强, 副研究员, E-mail: forliubinqiang@163.com

收稿日期: 初稿 2026-03-26; 修回 2026-04-12

Supported by National Natural Science Foundation of China (52473102, U2230202) and Presidential Foundation of CAEP (YZJJZQ2022005)

First author: ZHANG Yiqian (female) was born in April 2002, and now she is a graduate student of Graduate School of China Academy of Engineering Physics

Corresponding author: CHEN Hongbing, professor, E-mail: hongbing2014@foxmail.com; LIU Qiang, associate professor, E-mail: forliubinqiang@163.com

Received 26 March 2026; accepted 12 April 2026

Research on free radical scavenging performance and molecular design strategies of polymer antioxidants in extreme radiation environments

ZHANG Yiqian LIU Qiang HUANG Wei CHEN Hongbing

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT Polymer materials exposed to radiation-related extreme environments (e.g., nuclear power plants, space, and medical sterilization) easily undergo chain scission and radical-induced degradation under the synergistic effects of high-energy radiation, heat, and light, leading to performance degradation and failure. Radical-scavenging antioxidants can effectively quench active radicals and are crucial for enhancing the radiation stability of polymers. However, traditional experimental methods are inefficient in revealing structure-activity relationships at the molecular level, limiting the rational design of high-performance radiation-resistant antioxidants. In this study, quantum chemical calculations were performed to construct a dataset of 189 phenol-, amine-, thiol-based antioxidants and their derivatives. Four key descriptors, including bond dissociation energy (BDE), single electron transfer energy (SET⁺), hydroxyl radical affinity (RAF-OH), and methyl radical affinity (RAF-CH₃), were systematically calculated. The intrinsic relationship between molecular structure and radical scavenging activity was analyzed using statistical methods, and the structure-activity rules for radiation-induced ground-state radical processes were determined. Results show that BDE exhibits high dispersion and acts as the core descriptor for hydrogen transfer activity. RAF-OH and RAF-CH₃ are highly concentrated, indicating strong radical addition capability. SET⁺ shows a narrow distribution as a common electronic feature but still provides a refined auxiliary optimization direction in a small range. Antioxidants present distinct performance stratification: BDE strongly depends on functional groups, SET⁺ shows moderate differentiation, and RAF is robust with little class difference. The effect of functional group count on BDE is type-dependent. Accordingly, a multi-mechanism synergistic design strategy is proposed, using radical affinity as the foundation, BDE as the tuning target, and SET⁺ as the auxiliary factor. This work provides theoretical support for the rational design and high-throughput screening of long-acting antioxidants, helping improve the service stability of polymers under radiation aging.

KEYWORDS Density functional theory, Descriptors, Free radical antioxidant, Structure-activity relationship, Molecular design

CLC O631.3⁺3

高分子材料在核电站、太空、医疗灭菌等极端服役环境中, 极易受到高能辐射 (如 γ 射线、高能电子束)、极端温度及强光的协同作用, 这种复杂极端条件会直接引发材料分子链的断裂与激发, 进而产生大量高活性自由基 (如羟基自由基、烷基自由基等)^[1-3]。这些高活性自由基具有极强的反应活性, 会快速引发链式降解反应, 导致材料的力学性能、化学稳定性及服役寿命显著下降, 最终引发材料失效, 这已成为限制高分子材料在极端辐射环境中应用的核心瓶颈^[4-6]。传统防老剂因自身化学结构易被高能辐射破坏、自由基淬灭能力有限, 在该类极端条件下常迅速失去防护效能, 难以满足长期稳定防护需求。

在众多防老剂类型中, 自由基捕捉型防老剂 (如受阻酚、芳香胺及杂环化合物) 凭借其能够直

接与辐射诱导产生的高活性自由基发生反应、有效淬灭自由基活性、阻断链式降解反应的独特优势, 成为极端环境下高分子材料辐射老化防护的研究重点, 其自由基捕捉效能直接决定了高分子材料的辐射稳定性能与服役可靠性^[7-9]。然而, 传统的防老剂筛选与性能评价方法多依赖于耗时费力的实验测试的经验总结, 不仅效率低下, 且难以从分子层面系统、快速地洞悉防老剂结构与自由基捕捉性能之间的构效关系, 也无法明确其与辐射诱导自由基的作用机理本质, 严重制约了高效防老剂的研发进程^[10-12]。

近年来, 计算化学的快速发展为在分子层面解析材料辐射老化机制、评价防老剂性能提供了强大的理论工具^[13-16]。其中, 键解离能(BDE)是评价防老剂通过氢原子转移(HAT)机制清除辐射诱导

自由基倾向的关键热力学描述符，直接反映防老剂提供氢原子、淬灭自由基的难易程度^[17-18]；单电子转移(SET^+)能力则刻画了防老剂在辐射极端环境下作为电子给体或受体，通过电子转移方式清除自由基的潜力，单电子转移能的微小变化($\Delta\text{SET}^+ < 0.05 \text{ eV}$)可显著改变自由基离子中间体的稳定性与反应势垒，进而影响极端环境下的防护长效性^[19-22]；而自由基亲和力(RAF)则描述了防老剂分子与辐射产生的高活性自由基直接发生加成反应、终止自由基链式反应的难易程度^[17, 23]。系统性地整合BDE、 SET^+ 与RAF这三类核心描述符，能够全面、多维度地刻画防老剂对辐射诱导自由基的潜在清除能力，同时明确其自由基捕捉的反应机理偏好，为防老剂性能评价提供精准的理论支撑。

尽管已有部分研究对少数几类防老剂的单一计算描述符进行了探讨，但针对大规模、结构多样化的自由基捕捉型防老剂分子集合，同时集成上述多维计算描述符，开展系统性的结构-性能关系(QSPR/QSAR)分析的研究仍显不足^[21]。这种系统性分析的缺失，导致无法从海量化学空间中精准挖掘防老剂结构与自由基捕捉性能、辐射防护效果之间的内在规律，极大地限制了防老剂分子的理性设计与筛选高效、多功能、抗辐射性能优异的自由基捕捉剂的能力，难以满足高分子材料在航空航天、核能工业、医疗器械等极端辐射环境中的长期稳定服役需求。

基于此，本研究致力于探索一种适用于极端辐射环境的自由基捕捉型防老剂理性分子设计策略，研究普适化的防老剂构效关系，以解决高分子材料在航空航天、核能工业、医疗器械等领域面临的长期辐射稳定难题。本文的研究思路为：以量子化学计算为核心工具，通过构建涵盖HAT、 SET^+ 、RAF机制的多维计算描述符，量化评估防老剂对辐射诱导自由基的捕捉能力，进而系统解析防老剂分子结构与自由基捕捉性能的构效关系，最终提炼出可直接指导实验合成的普适性设计策略。核心工作包括：首先，通过密度泛函理论(DFT)等量子化学计算方法，精确获取每个目标分子关于HAT、 SET^+ 及RAF三种自由基捕捉机制的关键描述符(BDE、 SET^+ 、RAF)，明确不同机制下防老剂与辐射诱导自由基的作用特性；其次，运用统计分析方法，系统探究这些计算描述符与分子结构特征（如官能团类型与数量、共轭效应、

取代基电子效应、拓扑参数等）之间的内在关联，挖掘影响防老剂自由基捕捉性能的核心结构因素；最后，严谨揭示防老剂“分子结构-自由基捕捉性能-辐射防护机理”的内在规律，为极端环境下高分子材料防老剂的逆向分子设计提供清晰、定量的理论指导，加速高效抗辐射防老剂的研发与应用。

1 方法

本研究采用量子化学计算与化学信息学相结合的策略，系统构建了189种防老剂分子的数据集，本数据集的构建遵循了从“二维信息→三维结构→多尺度描述符”的完整流程，旨在系统评估高分子防老剂的自由基清除能力，详细揭示其结构-性能关系。基于密度泛函理论(DFT)在高精度水平下(如B3LYP/6-311G(d,p))进行分子结构优化，通过Gaussian计算得到以下关键性能参数：键解离能(BDE)、单电子转移能(SET^+)、自由基亲和力(RAF)^[24-26]。整体研究框架如图1所示，主要包括三个关键步骤。(1) 分子收集与二维结构标准化：从MolAid等公共数据库及文献中收集了涵盖酚类、胺类、硫基类及其多功能衍生物的189个分子(附件1)，并以标准ASCII(SMILES)字符串记录，确保了结构信息的准确性与可计算性；(2) 三维结构建模与初步优化：利用GaussView软件，绘制分子三维结构，生成初始三维坐标。通过量子化学计算优化分子结构，对分子的电子结构进行计算，进一步计算描述符BDE、 SET^+ 及RAF；(3) 基于计算描述符的多维结构-性能关系分析。

1.1 数据集构建与分子描述符计算

为了建立可靠的定量构效关系模型，首要任务是构建一个覆盖范围广、信息丰富的自由基捕捉型防老剂分子数据库。

本研究从公共化学数据库（摩熵化学MolAid-化合物检索及合成设计平台|摩熵化学MolAid化学数据库）中收集了189种具有代表性的高分子防老剂，涵盖传统酚类（如防老剂264）、胺类（如防老剂PA）、硫基类（如抗氧剂300）及其多功能衍生物。每个分子结构均以SMILES字符串形式记录，同时为进行后续的量子化学计算，本研究通过Gaussian view软件进行分子三维几何结构绘制。

此外，为全面表征分子特性，本研究收集并

统计了三类描述符，如表 1 所示。

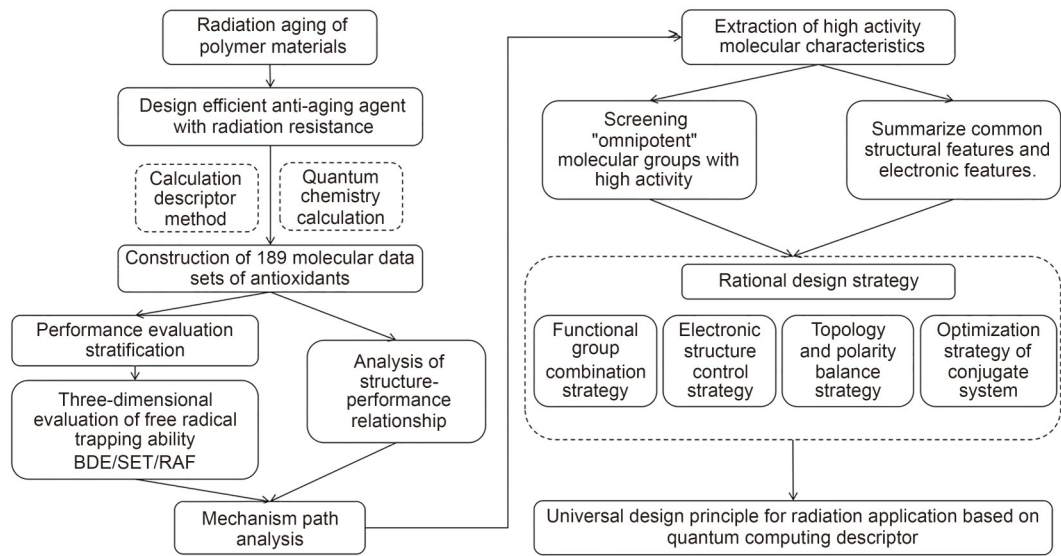


图1 整体研究框架
Fig. 1 Overall research framework

表1 描述符类型及计算方法统计说明
Table 1 Descriptor types and statistical description of calculation methods

描述符	计算方法	简要说明
Descriptor	Calculation method	Brief description
物理化学性质描述符	MolAid 化学数据库	获取抗氧化分子的 ASCII(简化分子线性输入规范)代码、LogP 值、氢受体和氢供体的数量,以及反应分子的基本物理和化学信息
Physical and chemical descriptor	MolAid chemical database	Obtain ASCII(SMILES) code, LogP, number of hydrogen acceptors and hydrogen donors of antioxidant molecules, and basic physical and chemical information of reaction molecules
拓扑结构描述符	Python 语句, calculate_wiener_index 计算 ^[27-28]	维纳指数和拓扑极性表面积 (TPSA) 反映了分子的整体分支程度和紧密度
Topological structure descriptor	Python statement calculate_wiener_index calculation ^[27-28]	Wiener index and topological polar surface area (TPSA) reflect the overall branching degree and compactness of molecules
官能团描述符	Python 语句, SMARTS 分子模式语言 ^[29]	活性氢供体:酚羟基的数量、氨基的数量和巯基的数量;稳定性/协同效应相关性:芳香环的数量和共轭双键的数量;其他官能团:硫醚基的数量
Functional group descriptor	Python statement, SMARTS molecular mode language ^[29]	Active hydrogen donors: the number of phenolic hydroxyl groups, the number of amino groups and the number of thiol groups; stability/synergistic effect correlation: number of aromatic rings and number of conjugated double bonds; other functional groups: number of thioether groups

1.2 量子化学计算方法与性能参数计算

所有量子化学计算均使用 Gaussian 完成。为确保计算结果的准确性和可靠性，针对不同的性能参数，本研究选取了经过验证、适用于自由基反应研究的理论方法和基组。

1.2.1 几何优化与频率计算

所有分子的基态几何结构优化及频率分析均在 B3LYP-D3 (BJ) /6-31G (d) 理论水平下进行^[30]。该方法的优势在于：(1) B3LYP 泛函是研究有机分子结构和能量的可靠标准；(2) GD3BJ

经验色散校正的引入，能更准确地描述含有大芳香体系和烷基链的分子间的弱相互作用；(3) 6-31G(d) 基组在计算精度与效率之间提供了良好平衡；(4) 频率计算确认了所有优化结构均为势能面上的极小点（无虚频），并为后续热力学修正提供了数据。

1.2.2 键解离能计算

键解离能（BDE）是评估防老剂通过氢原子转移机制清除自由基能力的关键参数^[31]，定义为式（1）、（2）反应的反应焓。



$$E_0 = \Delta H_f(\text{A}\cdot) + \Delta H_f(\text{H}\cdot) - \Delta H_f(\text{AH}) \quad (2)$$

式中：AH为防老剂分子，A是防老剂的分子骨架（如芳香环等结构），H是可转移的活性氢原子（通常结合在O、N等原子上）；A·为防老剂分子失去1个活性氢原子后形成的自由基中间体；H·为转移出的氢原子； E_0 为防老剂分子中A-H键的键解离能； ΔH_f 为标准生成焓（kJ/mol）。

本研究采用了两步法确保BDE值的精确性，在B3LYP-D3(BJ)/6-31G(d)水平下优化中性分子(AH)及其相应的自由基(A·)的几何结构并进行频率分析；为提高能量精度，对优化后的构型使用更高级别的M062X/def2TZVP方法进行单点能计算。M062X是一种meta-杂化泛函，对自由基体系和非共价相互作用具有出色的描述能力，特别适用于精确计算BDE，def2TZVP基组则提供了更高的质量。

最终BDE值在考虑单点能校正后，通过高级别的单点能计算得到，共获得189组有效的BDE数据。

1.2.3 单电子转移能计算

单电子转移（SET⁺）机制涉及分子失去或得到一个电子。本研究计算了一个关键参数，SET⁺（氧化电位）：表征分子被氧化的难易程度，对应反应式（3）、（4）。



$$\text{SET}^+ = G(\text{M}^+) - G(\text{M}) \quad (4)$$

所有分子（中性分子M、阳离子M⁺）的几何优化和能量计算均在M062X/6-311+G(d,p)理论水平下进行，并采用SMD隐式溶剂化模型，溶剂设为环己烷，以模拟非极性的高分子环境^[32-33]。M062X泛函对电离能和电子亲和能的计算较为准确，6-311+G(d,p)基组带有弥散函数，能更好地描述阴离子的弥散电子分布^[21-22, 34]。

1.2.4 自由基亲和力计算

自由基亲和能（RAF）用于评估防老剂清除特定自由基的能力。本研究计算了对两种代表性自由基的亲和能。

对羟基自由基的亲和能（RAF-OH）：评估清除高活性·OH的能力（式（5））。

$$\text{RAF} - \text{OH} = E(\text{M}\cdot) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{M}) - E(\cdot\text{OH}) \quad (5)$$

对甲基自由基的亲和能（RAF-CH₃）：评估清除碳中心自由基（如聚合物烷基自由基）的能力（式（6））。

$$\text{RAF} - \text{CH}_3 = E(\text{M}\cdot) + E(\text{CH}_4) - E(\text{M}) - E(\cdot\text{CH}_3) \quad (6)$$

式中：M为中性分子，·OH和·CH₃为羟基自由基和甲基自由基，M·为防老剂分子自由基，E(·)为单点电子能。计算方法：在B3LYP-D3(BJ)/6-31G(d)水平下，分别优化反应物(M, ·R)和产物(M·, RH)的结构。反应能通过上述公式计算，负值越大表示反应放热越多，清除该自由基的效率越高、速率越快^[35-36]。

1.3 数据分析与建模

将上述计算获得的所有描述符（物理化学、拓扑、官能团）与三个核心性能参数（BDE，SET⁺，RAF）整合成一个结构化数据库。采用统计分析方法探究单一描述符与性能之间的线性关系。进一步，本研究利用聚类分析和三维性能空间投影的方法，直观地对所有189个分子进行分类，识别在多种机制下均表现优异的高性能分子，并归纳其共同的结构特征。这些分析为后续的理性分子设计提供了定量依据和明确方向。

2 结果与讨论

2.1 多维度防老剂计算数据库的系统构建与性能评估分层

为系统评估极端辐射环境下高分子防老剂的自由基清除能力，本研究构建了一个包含189个多样化结构分子的标准化计算数据库，涵盖酚类、胺类、硫醇类及其衍生物，保证了分子结构的代表性与覆盖面。所有量子化学计算均基于密度泛函理论，在B3LYP-D3(BJ)/6-31G(d)水平下完成全优化与频率验证，确保优化结构均为势能面极小点；并采用更高精度基组完成单点能校正，保

证BDE、SET⁺、RAF等关键参数的可靠性。

为实现对自由基清除行为的多机制、定量化评估，本研究选取四类核心性能描述符：BDE，用于评价氢原子转移机制捕获自由基的倾向；RAF-OH与RAF-CH₃，分别反映分子与羟基自由基和甲基自由基通过加成反应捕获自由基的能力；以及SET⁺，用以考察单电子转移反应倾向。上述参数共同构成了面向辐射诱导自由基链式反应的多维性能评价体系，为构效关系分析提供了量化基础。

本研究基于基态量子化学模型开展计算，未直接考虑高能辐射诱导的激发态、离子化及非热平衡过程。极端辐射场下高分子体系确实会经历光子吸收、电子激发、离子化及快速弛豫等初级物理过程，但此类激发态寿命极短、迅速弛豫至基态自由基中间体，辐射老化的核心化学损伤仍由基态自由基链式反应主导。因此，采用基态DFT方法描述自由基捕捉热力学与反应趋势，在辐射化学理论研究中具备广泛适用性与合理性。本研究的计算模型聚焦极端辐射环境下基态自由基链式反应的淬灭机制与热力学趋势，适用于防老剂分子的高通量筛选、构效关系解析与理性分子设计；不适用于辐射初级物理过程、激发态动力学、时间分辨反应路径及高能离子径迹微区效应的精准描述。

需要指出的是，SET⁺计算中采用SMD隐式溶剂模型并将溶剂设为环己烷，用以模拟非极性的高分子材料环境，这一简化假设在理论筛选中具有合理性与计算可操作性。然而，实际高分子材料在极端辐射环境下的内部环境并非均相非极性：一方面，高分子基体本身可能含有酯基、羰基等极性片段；另一方面，辐射降解过程会产生含氧极性产物（如羧酸、酮、醇等），同时高能射线与材料的相互作用还可能诱导局部电荷积累或极性微区的形成。因此，环己烷模型无法完全反映真实辐射场中局部极性环境变化对SET⁺路径的影响。该简化可能导致对某些极性较强防老剂分子单电子转移能力的预测偏差。在本研究中，SET⁺主要作为辅助优化方向参与多机制协同设计，其分布紧凑、差异较小，故该简化对整体构效规律的趋势判断影响有限。但在后续精准分子设计中，如需更严格评估极端辐射环境下的SET⁺贡献，建议采用混合溶剂模型或显式考虑极性碎片、水分子等环境因素。此处局限性不影响本文的主要结论。

图2为BDE、RAF-OH、RAF-CH₃、SET⁺的性能分布直方图。整体来看，四项性能参数呈现明显不同的分布规律：BDE经Shapiro-Wilk正态性检验 ($p>0.05$)，整体符合近似正态分布；偏度系数为-0.32，呈轻度左偏特征。其均值为84.366 kJ/mol，中位数为85.134 kJ/mol，中位数略大于均值，进一步印证轻度左偏；标准差为4.707，在四项指标中离散程度最大，数值分布于75~95 kJ/mol较宽区间内，无明显聚集特征。这一结果表明，HAT机制活性是分子结构差异最敏感的指标，也是区分不同防老剂性能的核心变量。

RAF-OH与RAF-CH₃分布均呈显著右偏，绝大多数样本集中于高自由基亲和区域(约-0.1附近)，均值与中位数高度接近，标准差仅为0.048，离散度极低。这说明所选取的防老剂分子普遍对羟基自由基和碳中心自由基具有强捕获能力，功能靶向性明确，是该类分子实现自由基快速终止的共性功能基础，与辐射环境下高分子材料对快速淬灭高活性自由基的需求高度契合。

SET⁺则呈现良好的正态分布，峰值位于0.240附近，均值(0.242)与中位数(0.244)基本重合；其标准差仅为0.016，数据高度集中于0.200~0.280狭窄区间内。这表明单电子转移能力是研究体系内分子的共性电子结构特征，不同分子间差异较小，可作为自由基清除的辅助机制。

四项性能描述符的分布特征存在明显差异BDE的高离散性与RAF、SET⁺的高聚集性形成鲜明对比，既体现了分子结构多样性，也为后续构效关系挖掘、高性能分子筛选提供了清晰的数据特征依据。

2.2 结构-性能关系分析

通过对189个防老剂分子的BDE、SET⁺与RAF计算数据进行系统分析，本研究揭示了自由基捕捉能力与分子结构特征之间深刻且多维的关联。

图3为四类性能指标箱线图分析，进一步揭示了数据集中趋势、四分位分布与离群点特征。BDE箱体集中于80~90 kJ/mol，但上下须线延伸范围宽，并存在明显低BDE离群值，说明多数分子HAT活性相近，而少数分子因特殊官能团与共轭结构表现出极优异的供氢能力，可作为高效辐射防护分子的候选骨架。RAF-OH与RAF-CH₃箱体高度压缩，四分位距接近0，仅存在少量低亲和能

离群点，再次证明高自由基加成能力是防老剂的共性功能，不受分子骨架细节的显著影响，保证了对辐射产生的多种活性自由基的广谱清除效果。 SET^+ 箱体紧凑、离群点极少，整体差异小、普适性强，但在0.20~0.28 eV窄区间内仍存在可区分的定量差异，该差异源于分子共轭体系、芳香环数量与取代基电子效应的细微调控，可用于极端辐射环境下自由基捕捉稳定性的精细化优化。

在此基础上，按分子类别对比性能差异（图4），结果呈现明显的“性能分层调控”规律。BDE受官能团本征属性主导，类别差异显著，酚类、胺类分子BDE集中在80~90 kJ/mol；硫醇类因S-H键本征键能更低，BDE整体偏低；混合功能分子结构复杂，BDE分布更离散。这一差异直接对应O-H、N-H、S-H键的键能差异，也解释了不同类型防老剂在氢原子转移淬灭聚合物烷基自由基上的本征活性区别。 SET^+ 受电子结构调控，呈现中等类别差异，酚类与胺类 SET^+ 集中在0.22~0.24；硫醇类因S原子孤对电子易失去，电离能偏高；混合类覆盖区间更宽。说明单电子转移路径

可作为HAT机制的重要补充，尤其在强辐射场、高氧化环境下更具意义。RAF-OH与RAF-CH₃无明显类别差异，体现功能共性，无论酚类、胺类、硫醇类或混合类，自由基亲和能均集中在-0.1附近，说明各类防老剂均能高效加成捕获羟基自由基与碳中心自由基，这是其能够阻断辐射引发的自由基链式降解的共同结构基础。

本研究发现，以BDE低于85 kJ/mol、RAF-OH高于-0.07、 SET^+ 介于0.22~0.26 eV为潜在高效防老剂的参考阈值，同时满足上述条件的分子往往并非在某单一机制上表现极端，而是在HAT、 SET^+ 和RAF三种主要机理上具备均衡且优异的潜力。这种三维评估视角明确提示，理想的设计应追求“机制协同”，而非“单一机制强化”。防老剂性能呈现“BDE差异化、 SET^+ 中等分化、RAF共性化”的分层特征，为理性设计“多机制协同”的抗辐射防老剂提供了关键依据。这一规律既反映了不同防老剂的结构特异性，也明确了其“自由基捕获”的核心功能一致性。

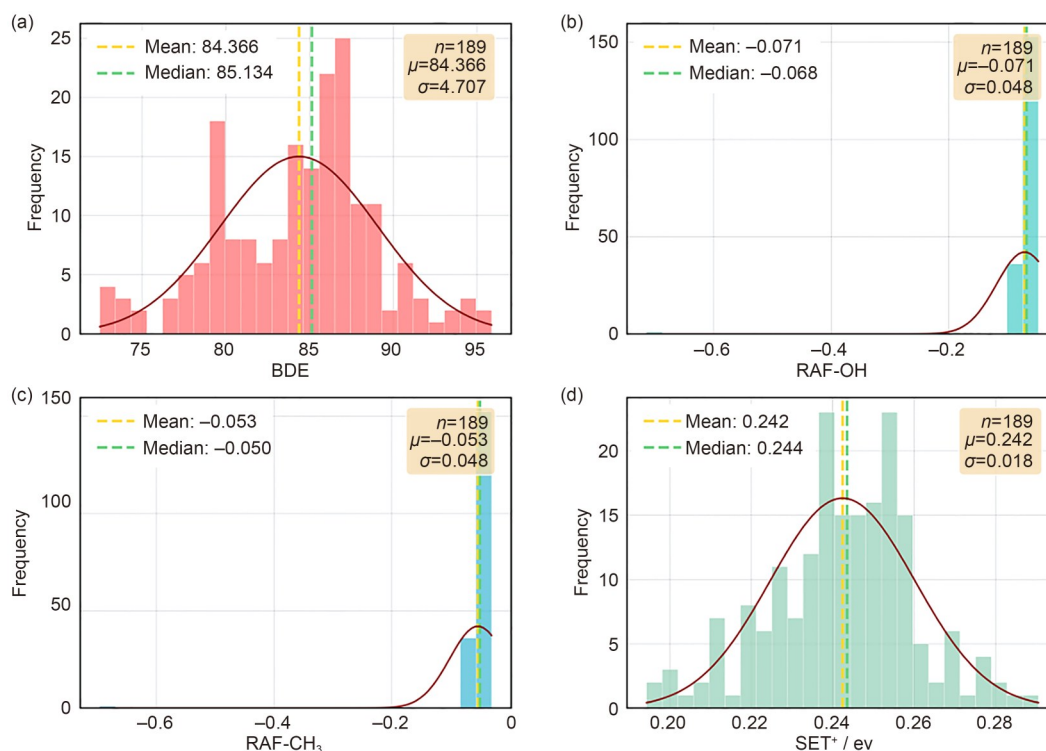


图2 防老剂性能分布直方图：(a)BDE；(b)RAF-OH；(c)RAF-CH₃；(d)SET⁺
Fig. 2 Performance distribution histogram of antioxidant: (a) BDE; (b) RAF-OH; (c) RAF-CH₃; (d) SET⁺

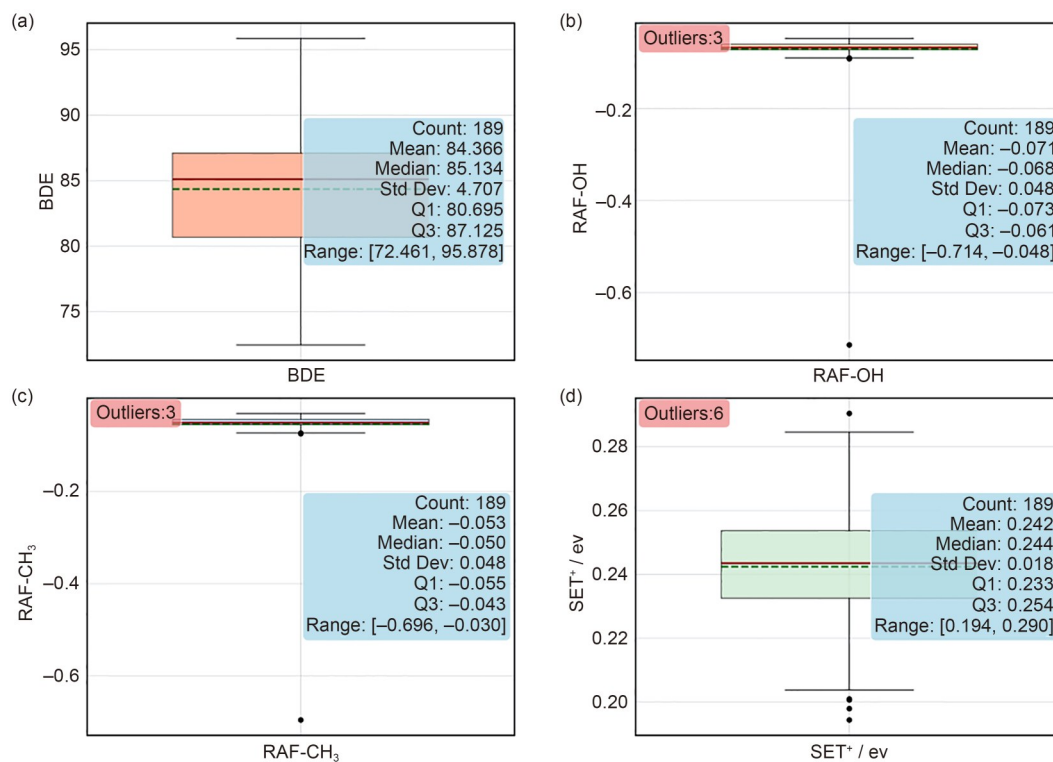


图3 性能描述符箱线图分析: (a) BDE; (b) RAF-OH; (c) RAF-CH₃; (d) SET⁺
Fig.3 Box diagram analysis of performance descriptors: (a) BDE box; (b) RAF-OH; (c) RAF-CH₃; (d) SET⁺ box

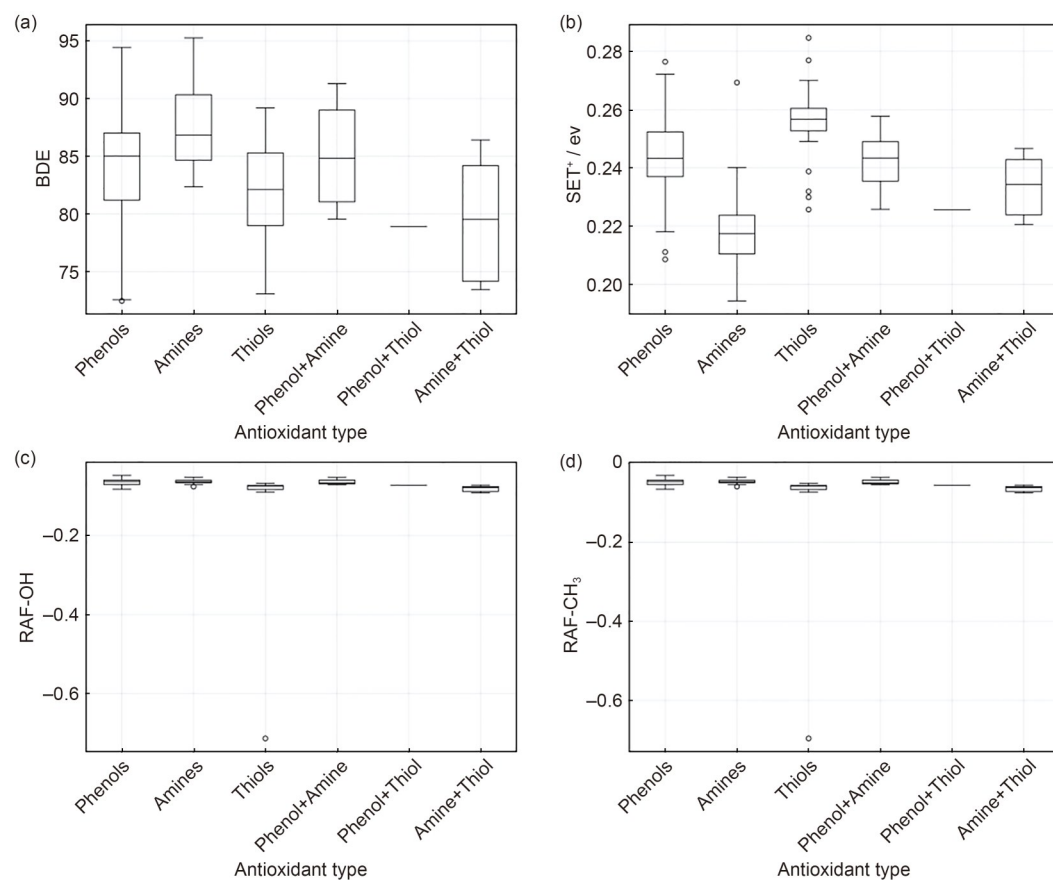


图4 各类防老剂在不同指标上的分布对比: (a) BDE; (b) SET⁺; (c) RAF-OH; (d) RAF-CH₃
Fig.4 Distribution comparison of various antioxidants on different indexes: (a) BDE ; (b) SET⁺; (c) RAF-OH; (d) RAF-CH₃

2.3 高分子防老剂自由基捕捉性能理性设计策略

为进一步实现性能的精准调控，本研究系统分析了酚羟基、胺基、巯基等活性官能团数量与BDE、SET⁺、RAF的内在关联（图5~6），并据此提出面向极端辐射环境的防老剂理性设计策略。

由图5可见，官能团数量对BDE的调控呈现

强烈的类型依赖性。酚羟基数量1~3个时BDE稳定在80~85 kJ/mol；数量增至4~6个时分布显著变宽，表明高位阻与多中心共轭效应开始竞争，活性预测复杂度提升。胺基随数量增加呈现明显的累加供电子效应，BDE由80~85逐步升至85~90 kJ/mol，规律清晰可预测。巯基数量与BDE呈非单调变化（先降低后升高），源于S原子低电负性导致的弱键效应与共轭稳定效应的相互竞争。

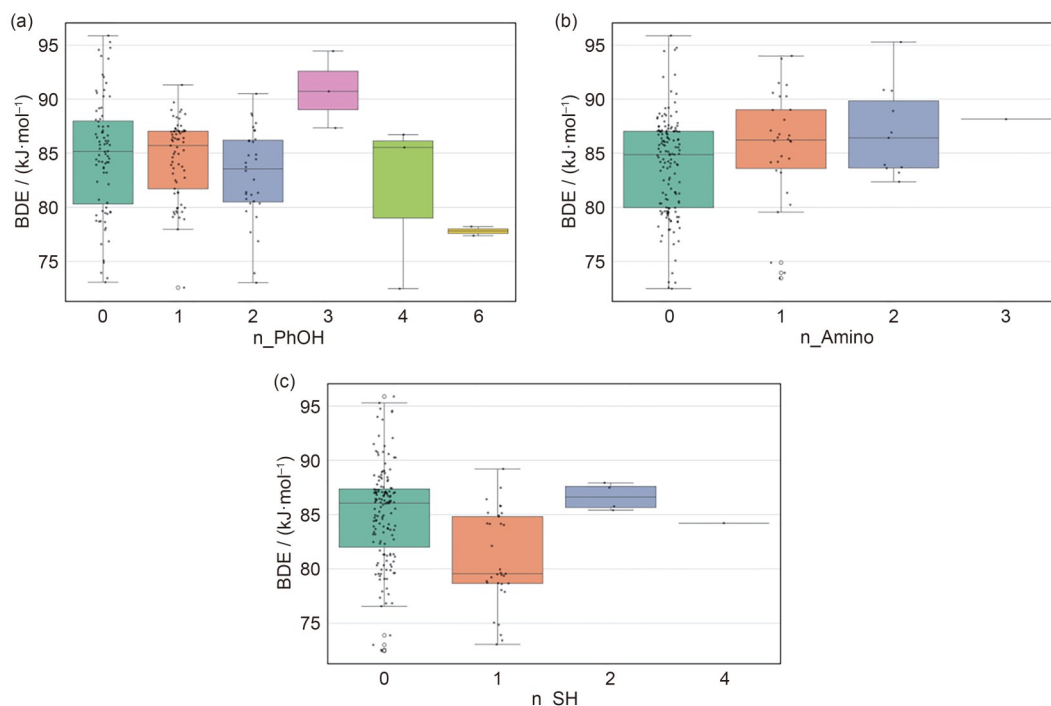


图5 BDE随官能团数量的分布特征分析：(a) BDE按酚羟基分组分布图，(b) BDE按胺基数量分组分布图，(c) BDE按硫醇基团数量分组分布图

Fig.5 Analysis of the distribution characteristics of BDE with the number of functional groups, in which (a) is the distribution diagram of BDE grouped by phenolic hydroxyl groups, (b) is the distribution diagram of BDE grouped by amino groups and (c) is the distribution diagram of BDE grouped by thiol groups

上述规律说明，BDE可通过官能团种类与数量组合实现精准定制，是调控HAT路径活性的核心“分子开关”。

图6的散点关系进一步表明，对于RAF-OH与RAF-CH₃，几乎不随官能团数量变化，所有点高度聚集，趋势线平坦，说明自由基加成能力具有极强的结构鲁棒性，可作为防老剂设计的“功能底线”，保证对辐射自由基的快速捕获。对于BDE与SET⁺，受官能团数量影响较弱且离散程度高，说明其不仅依赖局部官能团，更受分子整体共轭体系、芳香骨架、空间位阻等全局结构调控。

基于以上构效关系分析，本研究提出一套多机制协同的理性分子设计策略。以RAF为功能基石，构建富电子芳香环、共轭双键等亲自由基内核，保证对羟基自由基、烷基自由基等高活性粒

子的加成能力，实现辐射自由基的快速初始捕获。以BDE为精准调控靶点，根据需求选择性引入酚羟基、胺基或巯基，并利用其数量效应实现HAT活性的定制化，高效阻断聚合物链自由基的链式传递。以SET⁺为精细化辅助优化方向。尽管SET⁺整体分布高度集中（标准差0.016），在窄区间内的微小差值仍对应显著的自由基反应热力学与动力学差异。通过调控芳香环数量、共轭长度与取代基电子效应，可在0.22~0.26 eV最优窗口内精准微调电离能，提升分子在强辐射、高氧化极端环境下的抗降解稳定性与电子转移可逆性。同时避免单一机制过度强化，追求HAT-SET⁺-RAF多路径协同，使防老剂在复杂辐射老化场景下兼具快速捕获、持续供氢、长效稳定的综合优势。

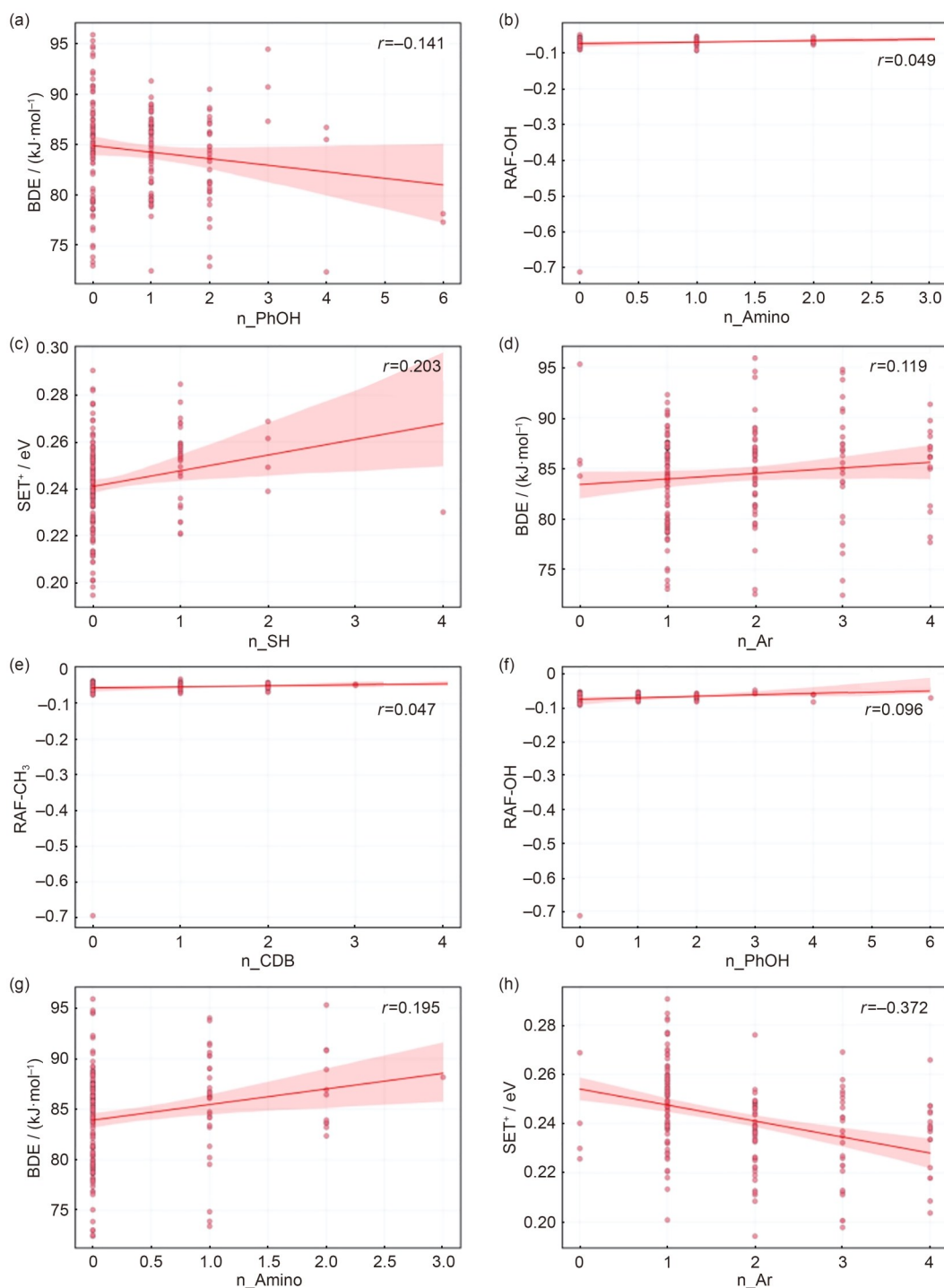


图6 防老剂官能团与性能关系散点图,其中(a)为BDE与酚羟基数量关系散点图,(b)为RAF-OH与胺基数量关系散点图,(c)为SET⁺与硫醇基团关系散点图,(d)为BDE与芳香环数量关系散点图,(e)为RAF-CH₃与共轭双键关系散点图,(f)为RAF-OH与酚羟基数量关系散点图,(g)为BDE与胺基关系散点图,(h) SET⁺与芳香环关系散点图

Fig.6 is a scatter plot of the relationship between functional groups and properties of antioxidant, in which (a) is a scatter plot of the relationship between BDE and the number of phenolic hydroxyl groups, (b) is a scatter plot of the relationship between RAF-OH and the number of amino groups, (c) is a scatter plot of the relationship between SET⁺ and thiol groups, (d) is a scatter plot of the relationship between BDE and the number of aromatic rings, (e) is a scatter plot of the relationship between RAF-CH₃ and conjugated double bonds, (f) is a scatter diagram of the relationship between RAF-OH and the number of phenolic hydroxyl groups, (g) is a scatter diagram of the relationship between BDE and amino groups, and (h) is a scatter diagram of the relationship between SET⁺ and aromatic rings

为直观展示上述策略的可行性,本研究设计了一个示例分子 (CSC1CC(O)C(C(C)(C)C)

CC1-C1CC(C)C(O)CC1C#N) (图7)。该分子采用联苯共轭骨架作为RAF基石;两侧苯环各含一

个酚羟基，且邻位分别由叔丁基和甲基调控BDE；甲硫基（ $-\text{SCH}_3$ ）增强 SET^+ 与自由基加成能力；氰基（ $-\text{C}\equiv\text{N}$ ）微调电子结构，使 SET^+ 保持在适中范围。根据Gaussian计算可得，该分子的BDE为84.3 kJ/mol，RAF-OH高于-0.057 8， SET^+ 约为0.237 3 eV，三项指标均进入“较优区间”，实现了HAT- SET^+ -RAF的协同增效。该示例说明，通过合理的官能团组合与共轭调控，可将多机制协同策略转化为具体的分子修饰方案。

该策略突破了传统仅以BDE为核心的设计思路，实现了从“经验筛选”到“定量、可编程、面向极端辐射环境”的理性分子设计，为极端辐射环境下高分子材料长效抗老化分子开发提供了理论支撑。

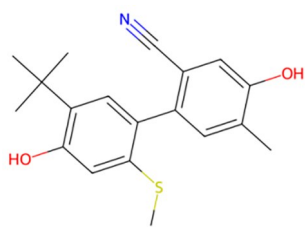


图7 示例分子
Fig.7 Example molecule

该策略突破了传统仅以BDE为核心的设计思路，实现了从“经验筛选”到“定量、可编程、面向极端辐射环境”的理性分子设计，为极端辐射环境下高分子材料长效抗老化分子开发提供了理论支撑。

3 结论

本研究围绕高分子材料在极端辐射环境下的自由基老化问题，采用密度泛函理论与化学信息学方法，系统构建了包含189个典型自由基捕捉型防老剂的多维计算数据库，通过量化BDE、 SET^+ 、RAF-OH、RAF- CH_3 等关键性能描述符，深入解析了分子结构与自由基清除能力之间的构效关系，得出以下主要结论：

1) 所构建的防老剂性能描述符呈现显著差异化分布特征：BDE离散度最高，是反映氢原子转移活性差异的核心指标；RAF-OH与RAF- CH_3 高度集中，表明分子普遍具备强自由基加成能力，是淬灭辐射诱导自由基的共性功能基础； SET^+ 呈窄正态分布，体现单电子转移能力为体系内分子的共性电子结构特征；

2) 不同类型防老剂表现出明显的性能分层规律：BDE受官能团本征键能主导，酚类、胺类、硫醇类差异显著； SET^+ 受电子结构影响呈现中分化；而RAF几乎不受分子类别影响，具备优异的结构鲁棒性，可保证对羟基自由基与烷基自由基的清除效果；

3) 活性官能团数量对性能的调控具有明显类型依赖性：酚羟基数量增加使BDE先稳定后波动，胺基表现出规律性累加效应，巯基则因弱键效应与共轭效应竞争呈现非单调变化，为BDE的精准定制提供了可操作的分子调控策略；

4) 基于多维构效关系，提出面向辐射诱导自由基主导老化场景的防老剂理性设计策略：以高自由基亲和性为功能底线，以键解离能为活性调控核心，以窄区间可量化的单电子转移能力为精细化辅助稳定机制，实现HAT- SET^+ -RAF多路径协同，避免单一机制过度强化，从而提升防老剂在复杂辐射场下的综合防护能力。

本研究实现了从经验筛选到定量、可编程分子设计的跨越，为开发适用于辐射相关极端服役场景的长效抗辐射高分子防老剂提供了系统的理论支撑与设计指引。为构建“计算-实验”闭环，后续将开展系统性辐射老化验证工作：选取低BDE酚类、高活性胺类及多机制协同型三类代表性分子，进行 γ 射线辐照老化实验；采用原位监测自由基浓度衰减，结合ATR-FTIR、凝胶含量与力学性能测试，量化评估防老剂的实际防护效率；最终建立BDE、RAF、 SET^+ 等计算描述符与辐射防护性能之间的定量关系模型，完善理论预测与实验验证的全链条研究。

致谢 感谢四川理工学院高性能计算中心提供的理论计算帮助。

作者贡献声明 张祎茜完成了本工作的数据分析和论文的撰写；刘强和陈洪兵完成论文的方法建立；黄玮和唐佳薇参与了数据讨论分析；陈洪兵和刘强指导本研究开展，为本研究提供基金支持。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 白鹏翔, 梁彬, 王建军, 等. 橡胶材料辐照老化的研究进展[J]. 润滑与密封, 2023, 48(3): 171. DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2023.03.023.

- BAI Pengxiang, LIANG Bin, WANG Jianjun, *et al.* Research Progress on Irradiation Aging of Rubber Materials[J]. Lubrication Engineering, 2023, **48**(3): 171. DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2023.03.023.
- 2 Liu J, Li X. Progress in study of polymer degradation behaviors and mechanisms in various environment conditions[J]. Polymer Bulletin, 2022, **18**(3): 62-69. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2005.03.009.
- 3 豆睿扬, 张祎茜, 金碧辉, 等. 聚苯醚泡沫材料 γ 辐射-压缩耦合老化行为与机理[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060207. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0100.
- DOU Ruiyang, ZHANG Yiqian, JIN Bihui, *et al.* Coupled γ -radiation and compression aging behavior and mechanism of polyphenylene oxide foam materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060207. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0100.
- 4 Maraveas C, Kyrtopoulos I V, Arvanitis K G, *et al.* The aging of polymers under electromagnetic radiation[J]. Polymers, 2024, **16**(5): 689. DOI: 10.3390/polym16050689.
- 5 Jiang T K, Qi Y L, Wu Y C, *et al.* Application of antioxidant and ultraviolet absorber into HDPE: Enhanced resistance to UV irradiation[J]. e-Polymers, 2019, **19**(1): 499-510. DOI: 10.1515/epoly-2019-0053.
- 6 Al-Malaika S. Plastics additives[M] Dordrecht: Springer, 1998: 55-72. DOI: 10.1007/978-94-011-5862-6_8.
- 7 Liu Q, Huang W, Liu B, *et al.* Gamma radiation chemistry of polydimethylsiloxane foam in radiation-thermal environments: experiments and simulations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, **13**(34): 41287-41302. DOI: 10.1021/acsami.1c10765.
- 8 Liu Q, Huang W, Liu B, *et al.* Experimental and theoretical study of gamma radiolysis and dose rate effect of *o*-cresol formaldehyde epoxy composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, **14**(4): 5959-5972. DOI: 10.1021/acsami.1c19609.
- 9 Zhang R, Liang B, Bai W J, *et al.* One-component anti-aging agents[J]. Materials Horizons, 2025, **12**(9): 2977-2988. DOI: 10.1039/d4mh01780c.
- 10 Filippov S K, Domnina N, Vol'eva V. Future and the past of polymeric antioxidants[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, **32**(7): 2655-2668. DOI: 10.1002/pat.5203.
- 11 Yarabahally R G, Kothanahally S S, Kalappa P, *et al.* Significance of antioxidants and methods to evaluate their potency[J]. Materials Chemistry Horizons, 2023, **2**(2): 93-112. DOI: 10.22128/mch.2023.647.1037.
- 12 Cirilo G, Iemma F. Antioxidant polymers: synthesis, properties, and applications[M]. Hoboken: Wiley, 2012. DOI: 10.1002/9781118445440.
- 13 Sha F X, Cheng G J, Xuan Z Y, *et al.* Free-radical evolution and decay in cross-linked polytetrafluoroethylene irradiated by gamma-rays[J]. Nuclear Science and Techniques, 2022, **33**(5): 62. DOI: 10.1007/s41365-022-01039-5.
- 14 Ramos-Ballesteros A, Pino-Ramos V H, López-Saucedo F, *et al.* γ - rays and ions irradiation[J]. Surface Modification of Polymers: Methods and Applications, 2019: 185-209. DOI: 10.1002/9783527819249.ch7.
- 15 Ruipérez F. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2019, **38**(3/4): 343-403. DOI: 10.1080/0144235x.2019.1677062.
- 16 Soroush M, Grady M C. Polymers, polymerization reactions, and computational quantum chemistry[M]// Computational Quantum Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2019: 1-16. DOI: 10.1016/b978-0-12-815983-5.00001-5.
- 17 Vo Q V, Van L T N, Hoa N T, *et al.* Modelling the mechanism and kinetics of the radical scavenging activity of iminostilbene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, **185**: 109483. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109483.
- 18 Zhu M, Huang H Y, Li H Y, *et al.* A study on the aging mechanism and anti-aging properties of nitrile butadiene rubber: experimental characterization and molecular simulation[J]. Polymers, 2025, **17**(11): 1446. DOI: 10.3390/polym17111446.
- 19 Di Meo F, Lemaury V, Cornil J, *et al.* Free radical scavenging by natural polyphenols: atom versus electron transfer[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, **117**(10): 2082-2092. DOI: 10.1021/jp3116319.
- 20 Zhang N, Samanta S R, Rosen B M, *et al.* Single electron transfer in radical ion and radical-mediated organic, materials and polymer synthesis[J]. Chemical Reviews, 2014, **114**(11): 5848-5958. DOI: 10.1021/cr400689s.
- 21 Platzer M, Kiese S, Herfellner T, *et al.* Common trends and differences in antioxidant activity analysis of phenolic substances using single electron transfer based assays[J]. Molecules, 2021, **26**(5): 1244. DOI: 10.3390/

- molecules26051244.
- 22 Martínez A, Hernández-Marin E, Galano A. Xanthonas as antioxidants: a theoretical study on the thermodynamics and kinetics of the single electron transfer mechanism[J]. *Food & Function*, 2012, **3**(4): 442. DOI: 10.1039/c2fo10229c.
 - 23 Kim H, Tse Y, Webb A, *et al.* PolyRad - protection against free radical damage[J]. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 8335. DOI: 10.1038/s41598-020-65247-y.
 - 24 Gillies M B, Matyjaszewski K, Norrby P O, *et al.* A DFT study of R-X bond dissociation enthalpies of relevance to the initiation process of atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(22): 8551-8559. DOI: 10.1021/ma0351672.
 - 25 Filatov M, Huix-Rotllant M, Burghardt I. Ensemble density functional theory method correctly describes bond dissociation, excited state electron transfer, and double excitations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, **142**(18): 184104. DOI: 10.1063/1.4919773.
 - 26 Galano A, Álvarez-Diduk R, Ramírez-Silva M T, *et al.* Role of the reacting free radicals on the antioxidant mechanism of curcumin[J]. *Chemical Physics*, 2009, **363** (1/2/3): 13-23. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.07.003.
 - 27 Sardar M S, Iqbal M S, Hassan M M, *et al.* Improved QSAR methods for predicting drug properties utilizing topological indices and machine learning models[J]. *The European Physical Journal E*, 2025, **48**(4/5): 25. DOI: 10.1140/epje/s10189-025-00491-6.
 - 28 Ahmed W, Ali K, Zaman S, *et al.* A Python based algorithmic approach to optimize sulfonamide drugs *via* mathematical modeling[J]. *Scientific Reports*, 2024, **14**: 12264. DOI: 10.1038/s41598-024-62819-0.
 - 29 McKenzie J, Hunter C A. Competitor analysis of functional group H-bond donor and acceptor properties using the Cambridge Structural Database[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**(39): 25324-25334. DOI: 10.1039/c8cp05470c.
 - 30 Vargas-Sánchez R D, Mendoza-Wilson A M, Balandrán-Quintana R R, *et al.* Study of the molecular structure and chemical reactivity of pinocembrin by DFT calculations [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, **1058**: 21-27. DOI: 10.1016/j.comptc.2015.01.014.
 - 31 Leopoldini M, Marino T, Russo N, *et al.* Antioxidant properties of phenolic compounds: H-atom versus electron transfer mechanism[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(22): 4916-4922. DOI: 10.1021/jp037247d.
 - 32 Tsuji T, Fujita H. Excluded-volume effects in dilute polymer solutions. V. Butyl rubber in various solvents[J]. *Polymer Journal*, 1973, **4**(4): 409-420. DOI: 10.1295/polymj.4.409.
 - 33 Pai S J, Kang E J, Ahn W M, *et al.* Swelling behaviors of natural rubber/solvent systems based on the extended modified double lattice model[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2024, **33**(4): 2400015. DOI: 10.1002/mats.202400015.
 - 34 Klein E, Lukeš V. DFT/B3LYP study of the substituent effect on the reaction enthalpies of the individual steps of single electron transfer-proton transfer and sequential proton loss electron transfer mechanisms of phenols antioxidant action[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, **110**(44): 12312-12320. DOI: 10.1021/jp063468i.
 - 35 Martínez A, Galano A, Vargas R. Free radical scavenger properties of α -mangostin: thermodynamics and kinetics of HAT and RAF mechanisms[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, **115**(43): 12591-12598. DOI: 10.1021/jp205496u.
 - 36 Biswas S, Shukla P K. A DFT study on the scavenging activity of curcumin toward methyl and ethyl radicals[J]. *Molecular Simulation*, 2023, **49**(6): 589-598. DOI: 10.1080/08927022.2023.2178236.