

亚磷酸酯类抗氧化剂研究进展

Research Progress on Phosphite Antioxidant

纪巍¹, 张学佳², 王鉴³ Ji Wei¹, Zhang Xuejia², Wang Jian³

- 1. 大庆石化工程有限公司, 黑龙江 大庆 163714

2. 大庆石化公司炼油厂, 黑龙江 大庆 163711

3. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318

- 1. Daqing Petrochemical Engineering Co., Ltd, Daqing 163714, China

2. Refinery of Daqing Petrochemical Company, Daqing 163711, China

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China

● 摘要: 叙述了亚磷酸酯类抗氧化剂的特征、作用机理。研究了亚磷酸酯类抗氧化剂与酚类抗氧化剂、受阻胺光稳定剂之间的相互作用及亚磷酸酯分子内的自协同作用。列举了具有代表性的亚磷酸酯类抗氧化剂,并介绍了其应用领域。最后阐述了亚磷酸酯类抗氧化剂的研究现状,对我国亚磷酸酯类抗氧化剂的发展提出几点建议。

● Abstract: It discussed the characteristics and mechanism of phosphite antioxidant. It also studied the interaction between phosphite antioxidant and phenolic antioxidant, hindered amine light stabilizer, and investigated the self-synergism of phosphite molecules. The common phosphite antioxidants were introduced, and the application fields of them were pointed out. Finally it summarized the research actuality of antioxidant, and presented some suggestions for the development of phosphite antioxidant in China.

● 关键词: 抗氧化剂; 亚磷酸酯; 协同作用

● 中图分类号: TQ314.249

● 文献标识码: A

● Key words: Antioxidant; Phosphite; Synergism

亚磷酸酯类抗氧化剂具有突出的耐热性和耐变色性,其发展和应用越来越受到人们的重视。亚磷酸酯类抗氧化剂广泛应用于聚烯烃树脂的聚合加工。它与酚类抗氧化剂并用能够产生极好的协同效应,与受阻胺光稳定剂(HALS)一起使用时能提高聚合物的耐候性能及耐变色性^[1]。

1 亚磷酸酯类抗氧化剂作用机理

1.1 辅助抗氧化剂

能够除去易产生自由基的物质(主要是氢过氧化物)的抗氧化剂称为辅助抗氧化剂,又称为预防

型抗氧化剂。不仅高分子材料本身含有微量的过氧化物,主抗氧化剂的加入在抑制氧化降解的同时也能产生氢过氧化物。这些氢过氧化物是不稳定的,在光或热的作用下产生新的自由基,再度引起自由基链式反应。所以在高分子材料中除了需要加入主抗氧化剂外,还需配合使用辅助抗氧化剂,以分解高分子材料中所存在的氢过氧化物,使之生成稳定的化合物,从而阻止自由基产生。

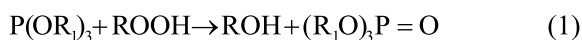
常用的辅助抗氧化剂为有机硫化物和亚磷酸酯类化合物。有机硫化物品种单调,分子量较小,在使用过程中容易挥发、使制品着色,且与HALS复合使用时产生反协同作用。亚磷酸酯类优于有机硫类抗氧化剂的主要原因是其不会和HALS发生

对抗效应,同时与主抗氧化剂并用时产生协同效应。此外它与聚烯烃的相容性以及耐热性均较好,也是亚磷酸酯类得到广泛应用的另一个主要原因^[2]。

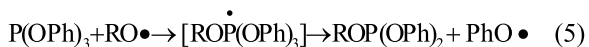
亚磷酸酯类抗氧化剂是一类将热氧老化链反应中生成的聚合物氢过氧化物分解,使之生成失去活性的化合物,从而终止或延缓热氧老化的稳定剂。主要包括烷基亚磷酸酯和芳基亚磷酸酯。

1.2 亚磷酸酯类抗氧化剂作用机理

亚磷酸酯类抗氧化剂的作用机理比较复杂。一般认为,亚磷酸酯与氢过氧化物反应使其还原成醇,本身被氧化成磷酸酯。烷基亚磷酸酯的作用机理为^[3-4]:



含受阻芳基的亚磷酸酯的作用机理为:



Holcik等^[5]测定了不同亚磷酸酯对氢过氧化物的分解速率,发现烷基亚磷酸酯分解ROOH的速率大于芳基亚磷酸酯,但实际使用中却发现,芳基亚磷酸酯的稳定效果更好,主要原因就是烷基类抗氧化剂对热、水的稳定性差,在贮存、加工和使用过程中易挥发、抽出和水解损失,同时由其稳定机理可知,烷基类在发挥稳定化作用的同时,也可能引起自由基反应;而受阻亚磷酸芳基酯不仅可分解氢过氧化物,还具有链终止剂的功能,研究和实践均证明了P原子周围有受阻基团时,可大大提高其耐热性和耐水解性。

2 亚磷酸酯类抗氧化剂与其他助剂的作用

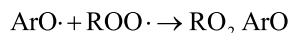
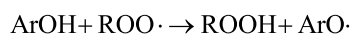
经典的聚合物热氧化降解机理是按链式自由基机理进行的自催化氧化反应。当添加主抗氧化剂、

辅抗氧化剂后,由于主抗氧化剂可以捕获自由基,辅助抗氧化剂能分解氢过氧化物,从而切断了自由基链式反应,所以不同程度地延缓了聚合物的降解,这一稳定化机理在实践和研究中得到了进一步的证实,并提出了一些复配机理^[6]。

抗氧化剂之间复配使用常发生两种效应:协同效应和反协同效应。合并使用两种或两种以上抗氧化剂,如果比单独使用一种的效果好,称为协同效应;如果比单独使用一种的效果差,称为反协同效应^[7]。协同作用包括分子间的协同和分子内的协同作用,其中分子间的协同又分为以下两种:①均协同作用,是指抗氧化机理相同的抗氧化剂之间的协同作用;②非均协同作用,是指抗氧化机理不同的抗氧化剂之间的协同作用。分子内的协同又称为自协同作用,它是指一种抗氧化剂含有多个官能团,彼此间有协同作用^[8]。

2.1 与酚类抗氧化剂的协同作用

实验表明,酚类抗氧化剂与亚磷酸酯之间并用时存在协同效应。酚类抗氧化剂分子中存在着活泼的氢原子,该氢原子比聚合物碳链上的氢原子(包括碳链上双键的氢)活泼,它被脱离出来能与大分子链自由基R·或ROO·结合,生成氢过氧化物和稳定的酚氧自由基(ArO·)。反应如下^[9]:



氢过氧化物对热氧化降解具有自动催化作用,而受阻酚自身不能分解氢过氧化物,所以单独使用受阻酚抗氧化剂的聚合物中,仍有潜在的热氧老化的危险,亚磷酸酯类化合物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,同时亚磷酸酯类抗氧化剂还可以还原被氧化的酚类抗氧化剂。二者配合使用时,其作用互相补充,可达理想的协同作用^[10]。现在出售的复合抗氧化剂中,许多是受阻酚和亚磷酸酯的复合物,如汽巴精化公司的IrganoxB系列是Irganox1010、Irganox1076、Irganox1330和Irganox168的不同比例的混合物^[11]。

2.2 与 HALS 的相互作用

I. Bauer等^[12]对亚磷酸酯类抗氧化剂与HALS间的相互作用进行了大量研究,发现磷类抗氧化剂稳定作用的发挥与其自身的结构、基础树脂的性质及老化条件有关。亚磷酸酯与HALS在PP稳定化过程中,不仅有协同作用,还有反协同作用,在热氧老化和加工稳定化中多为协同作用,协同的程度与亚磷酸酯的结构有关,这主要是由不同结构亚磷酸酯的抗氧化机理不同造成的。

由受阻芳基的亚磷酸酯的作用机理可知,其在发挥稳定化作用时会产生受阻酚氧自由基,同时在加工和热氧老化中,HALS会产生氮氧自由基和羟胺,由于受阻酚和氮氧自由基两种链终止抗氧化剂的协同作用,消除了进行链反应的R·和ROO·自由基,切断了氧化链反应,加上亚磷酸酯本身具有氢过氧化物分解作用,复合稳定剂在此三种稳定化作用下产生了协同作用。

烷基亚磷酸酯与HALS复合时,特别是在HALS浓度较高时也产生协同作用,但是远低于含受阻芳基亚磷酸酯与HALS的复合物。此现象在I. Bauer等的实验中得到了证实,通过对Irgafos168与Tinuvins 770、Tinuvins 292的双氮氧自由基化合物并用,在热氧老化中均有协同作用,此外用烷基亚磷酸酯TLP代替Irgafos168复合使用同样也均有协同作用,但协同程度要低于用Irgafos168的复合物^[12]。

对于HALS与亚磷酸酯复合进行PP光稳定化的研究表明,反协同作用居多^[13]: ①受阻亚磷酸酯Irgafos168分别与Tinuvins 770和叔胺Tinuvins 292以及Tinuvins 770的双氮氧自由基化合物并用,在光氧老化实验中大多数浓度比下均呈现反协同作用,这其中与Tinuvins 770的双氮氧自由基化合物的反协同作用最小; ②脂肪族亚磷酸酯TLP的热稳定性比Irgafos168低,但其与Tinuvins 770复合后具有协同作用,特别是Tinuvins 770浓度较高时; ③反协同作用随复合物中Irgafos168的比率增加而减小。对于光稳定化中的反协同作用至今仍未有较好的解释,一种可能的原因是在光氧老化

条件下,氮氧自由基的浓度低,加上亚磷酸酯分解了氢过氧化物,而这是生成氮氧自由基的主要物质,从而又减少了氮氧自由基的生成,产生了反协同作用^[14]。

通过合理选择磷类抗氧化剂与HALS复合,较好的协同作用是可以达到的,例如在HDPE中,Weston618与Tinuvins 622和Chimassorb944均有协同作用,LDPE中Irgafos P-EPQ与Spinuvex A36和Tinuvins 770也有协同作用,而Irgafos P-EPQ与Tinuvins 622却呈反协同作用^[15]。

2.3 分子内的自协同作用

随着对复合稳定剂机理的深入研究,已经出现了分子内复合的稳定剂,即把具有抗热氧和抗光氧功能的官能团结合到一个分子上,这类稳定剂通常都具有协同作用,而且还提高了稳定剂的其他性能,如耐热性、耐光性、耐抽提性等。例如:由原瑞士汽巴精华(Ciba-Geigy)公司开发的抗氧化剂1098是一种高分子量受阻酚类抗氧化剂,它是一种分子内复合型抗氧化剂,具有受阻酚和受阻胺类抗氧化剂的双重功效,有良好的热稳定性、抗析出性、抗辐射性和与树脂的相容性,是一种优良的高分子材料用抗氧化剂和热稳定剂。此外,S. Chmela等^[16]合成了HALS与亚磷酸酯的分子内复合稳定剂HALS/P1和HALS/P2。

热氧老化中,添加了HALS/P2的聚合物所用时间为1 200h,而其相应的分子间复合物所用时间仅为400h,稳定化效率提高了200%;而加入了HALS/P1的聚合物需用时4 700h,相应的分子间复合物用时只有700h,稳定化效率提高了600%。这两种稳定剂在PP中不仅显示了较好的光稳定性,而且热稳定效果也很好。

在I. Bauer^[12]和S. Chmela^[16]的实验中,采用的分子内复合型稳定剂主要是将亚磷酸酯与受阻胺的官能团结合在一个分子上,此类稳定剂不仅可作光稳定剂,还可作抗氧化剂,是真正的多功能稳定剂,大多具有协同作用,比其相应的HALS和亚磷酸酯复合物的协同作用略高或相当,很少出

现反协同作用。Tseng-Rong Wu等^[17]以BHQ和PCl₃作为反应原料合成了一种新型的受阻酚与亚磷酸酯复合的抗氧化剂。这种新型的抗氧化剂用于PMMA中进行氧化诱导期的测试,结果表明,加入新型抗氧化剂的体系热稳定性优于加入Irganox1010和Irganox1010与Irgafos168复配的两个体系。

3 磷类抗氧化剂研究现状

提高分子量、抑制添加剂在聚合物加工及应用中的挥发或迁移损失,是20世纪80年代聚合物助剂开发研究领域的共同特征。这些高性能品种的问世,无疑为提高再生塑料性能奠定了基础。亚磷酸酯类辅助抗氧化剂也属此类产品,其新品种的开发都是围绕增加分子量来减少挥发损失,引入双螺环结构来提高热稳定性,增加磷原子周围的空间位阻来提高水解稳定性这一主干思路进行的。以下就目前国际上具有代表性的亚磷酸酯类抗氧化剂品种进行介绍。

3.1 Irgafos 168

Irgafos 168, 化学名称: 三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, 分子量647。Irgafos 168是瑞士Ciba-Geigy公司开发的一种性能优异的通用型抗氧化剂,能有效防止加工过程中卤化氢的产生,从而大大减少了对模具的腐蚀,并能分解在聚合物降解中形成的氢过氧化物。其特点是:抗萃取性强、对水解作用稳定。可广泛用于PP、HDPE、LLDPE、LDPE、ABS和PC等,并能显著提高制品的光稳定性,已获美国FDA批准^[18-19]。

3.2 Irgafos 38

Irgafos 38, 化学名称: 双[2-甲基-4, 6-二(1, 1'-二甲基乙基)苯酚]磷酸乙基酯, 分子量514。Irgafos38是瑞士Ciba-Geigy公司开发的一种高水解稳定性、低挥发性抗氧化剂,同时具有优良的颜色稳定性和熔体流动稳定性,属低熔点辅助抗氧化剂。

Irgafos38主要用于聚烯烃特别是薄膜材料,在LLDPE中具有极好的相容性,这对超低密度聚乙烯新品种的加工特别有利,还可用于聚苯乙烯类聚合物、弹性体聚酯等,与酚类抗氧化剂并用有协同效应,许多国家允许用于食品包装制品^[20]。

3.3 Mark HP-10

Mark HP-10, 化学名称: 四(2,4-二叔丁基八烷氧基-4,4-联苯基)磷酸酯, 分子量570。Mark HP-10由日本旭电化公司针对传统亚磷酸酯存在不同程度易水解缺陷而开发的耐水解性品种,产品为自由流动的粒状物,在聚合物加工中显示出良好的色泽稳定性和熔融流动性,广泛应用于PE、PP、PS、PVC、PC、聚酯和纤维素等^[20-22]。

3.4 ADK Stab PEP-36

ADK Stab PEP-36, 化学名称: 双(2, 4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 又称季戊四醇双二亚磷酸二(2, 4-叔丁基苯基)酯, 分子量604。ADK Stab PEP-36是日本旭电化公司80年代末至90年代初开发的一种性能优异的抗氧化剂,属季戊四醇双亚磷酸酯螺环结构,其磷原子周围立体空间障碍大,稳定性能与经典的Ultranox626相当,但耐水解稳定性好,可提高聚合物加工稳定性,能较好的抑制热和紫外线产生的变色现象。ADK Stab PEP-36不仅能赋予制品优良的颜色稳定性,还可提高制品的光稳定性,改善加工性能,减少制品表面状况恶化,能代替部分高档抗氧化剂和光稳定剂以降低成本,作为辅助抗氧化剂广泛应用于PE、PP、PS、PVC、ABS、PC、聚酯等。ADK Stab PEP-36应用于PET中能够钝化残留在聚合物中的金属催化剂,改善色泽稳定性,清除凝胶现象,对再生PET有很好的稳定效果;与酚类抗氧化剂、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂复配使用,可以形成一个具有最佳加工性、耐长期老化性、紫外线稳定性及经济性的体系。美国FDA和德国批准用于食品包装材料中,但是使用温度不能超

过100℃。国外主要生产厂家为GE塑料公司；国内天津合成材料工业研究所、北京化工研究院正在进行研究，尚无工业化生产^[20-22]。

3.5 Ultrinox641

Ultrinox641，化学名称：(2, 4, 6-三叔丁基苯基-2-丁基-2-乙基)-1, 3-丙二醇亚磷酸酯，分子量450。Ultrinox641是Crompton公司90年代研制的具有全新结构的抗氧化剂。它没有传统Ultrinox626中的季戊四醇双螺环结构，但却保留了季戊四醇双亚磷酸酯抗氧化剂高稳定性的特点，水解稳定性能优于Ultrinox626，能够赋予制品良好的熔融加工稳定性、色泽稳定性和耐气熏性。主要应用于聚烯烃薄膜、纤维、注塑制品和PET、PBT、PC等^[23]。

3.6 Doverphos S-9228

Doverphos S-9228，化学名称：二(2, 4-二对异丙基苯基)季戊四醇双亚磷酸酯，分子量852。Doverphos S-9228是美国Dover化学公司研制的一种纯白色、可自由流动的粉末状产品，磷含量7.3%，熔点>225℃。Doverphos S-9228是季戊四醇双亚磷酸酯螺环结构。高位阻效应、高分子量和高有效磷含量则奠定了其高水解稳定性、低挥发性和高加工稳定性。Doverphos S-9228应用领域广泛，除聚烯烃树脂外，对苯乙烯类聚合物及聚酯、聚酰胺等树脂亦十分有效，赋予制品良好的加工稳定性和色泽改良性，可以说Doverphos S-9228代表了当今世界季戊四醇双亚磷酸酯抗氧化剂的最高发展水平^[22, 24-25]。

3.7 Ethanox 398

Ethanox 398，化学名称：2, 2'-亚乙基双(4, 6-二叔丁基苯基)氟代亚磷酸酯，分子量486。Ethanox 398是美国Albemarle公司开发的世界上唯一含氟亚磷酸酯辅助抗氧化剂，由于在双酚亚磷

酸酯结构中引入了电负性极强的氟原子，一方面大大改善了水解稳定性，使产品不吸湿，能与吸湿性较高的亚磷酸酯并用，甚至可以与水、表面活性剂一起制成乳液，该品种解决了长期困扰亚磷酸酯抗氧化剂生产、储存和应用上的难题；此外，Ethanox 398在288℃炭化，显示出较高的热稳定性，有效地抑制了聚合物树脂高温挤出过程中的“黑斑”现象。另外该产品还赋予制品耐伽玛射线的特点，可用于制作医用材料。

Ethanox 398用于PP、PE、PC时，除以上优点外，还具有加工控制性、颜色稳定性和熔融流动性好的特点。Ethanox 398还可用于涂料，黏合剂和聚酰胺纤维。用在滑石粉填充的乙烯-丙烯嵌段共聚物中，可显著改善熔融流动性能；用在PC中，可较好地抑制PC在高温下变黄^[20-22]。

3.8 Irgafos P-EPQ

Irgafos P-EPQ，化学名称：四(2, 4-二叔丁基苯基-4, 4-联苯基)双磷酸酯，分子量1 034。Irgafos P-EPQ是瑞士Sandoz公司开发的高分子抗氧化剂，具有良好的热稳定性和耐水解稳定性，在高温下抗氧化效能突出，不污染、不着色，在350℃左右仍保持稳定。同时Sandstab P-EPQ还有一定的光稳定作用，在PP中使用，可使光稳定性提高30%以上，主要用作高温抗氧化剂，已被美国FDA批准用于接触食品的塑料包装材料中^[21]。

3.9 Phosphite A

Phosphite A，化学名称：螺乙二醇二[2, 2'-亚甲基双(4, 6-二叔丁基苯基)]亚磷酸酯，分子量1 208。Phosphite A是一种耐高温亚磷酸酯。从结构看，其耐热性得益于螺乙二醇，又因其分子量高，耐热性和耐迁移性远远超出常规的亚磷酸酯类抗氧化剂。添加该产品的聚苯硫醚，能明显提高熔融结晶温度和拉伸断裂强度。目前日本旭电化小批量生产，未见大规模工业化生产报道，其中日本旭电化、Chisso公司、Toray公司都有应用技术专利^[21-22]。

4 展望

通过对亚磷酸酯类抗氧化剂作用机理的研究以及对磷类抗氧化剂新品种的认识,提出我国亚磷酸酯类抗氧化剂发展的几点建议。(1)深入研究亚磷酸酯类抗氧化剂的作用机理,全面掌握亚磷酸酯类抗氧化剂的结构与其水解稳定性、抗氧化性之间的关系,寻找与其他助剂的最佳使用配比,争取得到最大协同效应;(2)在提高国内现有主要抗氧化剂168合成工艺水平及产品质量的同时,还应加快开发高分子量、耐高温、耐水解的新品种;(3)高度重视亚磷酸酯合成及应用过程中的环境友好问题,在合成技术上首先使用清洁工艺,在设计开发新品种的同时,应考虑原料及成品毒性以及对环境的影响等问题,以适应未来助剂绿色化的发展趋势;(4)定期召开与亚磷酸酯类抗氧化剂相关的国际性研讨会议,同时积极吸取国外先进技术,从机理和应用两方面深入研究,使其不断完善与发展。

参考文献:

- [1] 辛忠. 合成材料添加剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 15-46.
- [2] 杨明. 塑料添加剂手册[M]. 南京: 江苏科技出版社, 2002: 87-104.
- [3] K Schwetlick, T König, C R ü ger, et al. Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1986, 15(2): 97-108.
- [4] EnikT 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.
- [5] J Holcik, J L Koenig, J R Shelton. The antioxidant activity of phosphorus compounds-Part I: Decomposition of hydroperoxides by pentaerythritol diphosphites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1983, 5(5): 373-397.
- [6] C Neri, S Costa, R M Riva, et al. Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49(1): 65-69.
- [7] Allen N S, Edge M. *Fundamentals of Polymer Degradation and Stability*[M]. London: Applied Science Publishers, 1994.
- [8] 曹树东. 聚烯烃中主、辅抗氧化剂的协同效应[J]. *塑料助剂*, 2002, (5): 32-34.
- [9] Kuo, Wang Chung-Ming, Richard H S Bogan, et al. Cyclic phosphonite stabilized cellulose ester compositions: US, 4137201[P]. 1979-01-30.
- [10] 杨波, 陈蓝天. 稳定剂在聚酯生产中的应用[J]. *聚酯工业*, 2003, 16(6): 5-9.
- [11] 杨海, 辛忠. 聚合物防老化稳定剂的协同作用机理[J]. *中国塑料*, 2002, 16(11): 57-62.
- [12] I Bauer, W D Habicher, C Rautenberg, et al. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers during processing and thermoxidation of polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 48(3): 427-440.
- [13] I Bauer, W D Habicher, S Korner, et al. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene-II [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 55(2): 217-224.
- [14] Allen N S. Interactions of antioxidants with hindered piperidine compounds in the thermal and photochemical oxidation of polypropylene film [J]. *Plast Rubber Process. Appl*, 1985, 5: 259-268.
- [15] Allen N S. Interactions of antioxidants with hindered piperidine compounds in the thermal and photochemical oxidation of high density polyethylene (HDPE) film [J]. *Plast Rubber Process Appl*, 1986, 6: 109-114.
- [16] S Chmela, W D Habicher, U Hähner, et al. HALS-phosphite combinations as light and heat stabilizers for polypropylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 39(3): 367-371.
- [17] Wu, Yu Tseng-Rong, Lin Pin-Yang, et al. Phenolic phosphite antioxidants and polymer compositions containing said antioxidant: US, 6759461[P]. 2004-06-06.
- [18] 丁慧萍, 邢翠萍. 亚磷酸酯类抗氧化剂的开发及应用[J]. *云南化工*, 2004, 31(1): 15-18.
- [19] Zinke, Lorenz, Linhart. Stabilization systems from triarylphosphites and phenols: US, 4187212[P]. 1980-02-05.
- [20] 王克智. 聚合物抗氧化剂技术进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2005, 17(3): 55-58.
- [21] 梁诚. 亚磷酸酯类抗氧化剂的现状与发展[J]. *塑料助剂*, 2005(5): 13-19.
- [22] 王克智, 李训刚. 聚合物稳定化助剂技术进展[J]. *中国塑料*, 2001, 15(4): 1-6.
- [23] Crompton. Ultrinox®641 Phosphite Antioxidant [EB/OL]. (2003-01-08). <http://www.hkvantage.com/cpzl/Ultrinox641.pdf>.
- [24] Stevenson, Nguyen, McRowe. Hydrolytically stable pentaerythritol diphosphites: US, 5364895[P]. 1994-11-15.
- [25] Stevenson, Kodali. Hydrolytically stable pentaerythritol diphosphites: US, 5438086[P]. 1995-08-01.