

# 2-氨基对苯二甲酸镧作为 PVC热稳定剂的研究

冯佳萌<sup>1,2</sup>, 柳召刚<sup>1,2\*</sup>, 范俊伟<sup>1,2</sup>, 李梅<sup>1,2</sup>, 胡艳宏<sup>1,2</sup>, 郝伟<sup>1,2</sup>

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古包头 014010;

2. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古包头 014010)

**摘要:**以氯化镧、2-氨基对苯二甲酸、氨水等为原料合成2-氨基对苯二甲酸镧。通过元素分析、红外光谱分析等方法对合成产物进行表征;将2-氨基对苯二甲酸镧与传统稳定剂复配,通过刚果红实验和变色实验研究单一稳定剂以及复合稳定剂对PVC热稳定性能的影响。结果表明,当2-氨基对苯二甲酸镧单独作用时,PVC的热稳定性能提高不大;将2-氨基对苯二甲酸镧与硬脂酸锌和季戊四醇复配,得到了最佳的复合稳定剂,使PVC具有良好的抗变色性和长期热稳定性。

**关键词:**聚氯乙烯;热稳定剂;稀土;2-氨基对苯二甲酸镧;稳定机理

中图分类号:TQ325.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0097-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.022

## Study on lanthanum 2-aminoterephthalate as heat stabilizer for PVC

FENG Jia-meng<sup>1,2</sup>, LIU Zhao-gang<sup>1,2\*</sup>, FAN Jun-wei<sup>1,2</sup>, LI Mei<sup>1,2</sup>, HU Yan-hong<sup>1,2</sup>, HAO Wei<sup>1,2</sup>

(1. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China;

2. Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, the Ministry of Education, Baotou 014010, China)

**Abstract:** Polyvinyl chloride (PVC) can play an irreplaceable role in many fields, but its thermal stability is poor. Therefore, heat stabilizers must be added in processing PVC. Rare earth-based heat stabilizers have the characteristics of nontoxic, environmental friendly and good compatibility with PVC. Lanthanum aminoterephthalate (LAT) is synthesized with lanthanum chloride, ammonia water and 2-aminoterephthalic acid as raw materials. The synthesized products are characterized by elemental analysis and IR. Respective effects of single stabilizer and composite stabilizers on the thermal stability of PVC are studied through Congo red experiment and discoloration experiment by combining LAT with other traditional stabilizers. The results show that the thermal stability of PVC does not improve greatly when LAT is used as PVC stabilizer alone. The best composite stabilizer is obtained by mixing LAT with zinc stearate and pentaerythritol, which can make PVC have good color resistance and long-term thermal stability.

**Key words:** polyvinyl chloride; heat stabilizer; rare earth; lanthanum 2-aminoterephthalate; stabilization mechanism

聚氯乙烯是一种具有极大科技和经济重要性的材料<sup>[1]</sup>。然而,其热稳定性很差,为了在加工过程中抑制PVC的降解,必须加入适当的热稳定剂<sup>[2]</sup>。目前,主要的热稳定剂包括铅盐类稳定剂、金属皂类稳定剂和有机锡化合物<sup>[3]</sup>。但是这些稳定剂存在有毒、环境污染或者高成本方面的缺点。因此,无毒环保型热稳定剂逐渐成为研究的焦点,稀土稳定剂是一种新型的稳定剂,具有高效、无毒等优点<sup>[4-6]</sup>,并且与其他稳定剂有良好的协同作用<sup>[7]</sup>。20世纪70年代初,英国、法国、日本等国的学者就对PVC稀土热稳定剂进行了初步的研究,结果发现稀土稳定剂具有低毒、无污染、抗紫外辐射等环保性能,但

是由于这些国家稀土资源匮乏,一定程度上限制了稀土稳定剂的发展<sup>[8]</sup>。20世纪80年代,包头塑料研究所率先提出稀土化合物对PVC具有一定的热稳定作用。近年,许多新型稀土稳定剂陆续研制成功,如于静等<sup>[9]</sup>制备了复合羧酸镧热稳定剂,其使PVC具有良好的热稳定效果,且与辅助稳定剂有较好的协同效应。李先铭等<sup>[10]</sup>研究了系列硬脂酸轻稀土盐与其他常用PVC热稳定剂的复配效果,发现合成产物能够较好地抑制PVC的初期着色。但从整个研究、生产和应用环境来看,稀土稳定剂的生产工艺复杂繁琐,产率较低,且用作PVC热稳定剂时性能优劣不均,这些问题严重限制了稀土稳定剂的

收稿日期:2019-05-06;修回日期:2020-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51564040)

作者简介:冯佳萌(1994-),女,硕士研究生,研究方向为稀土功能助剂,17732313693@163.com;柳召刚(1965-),男,硕士,教授,研究方向为稀土湿法冶金及稀土功能性助剂,通讯联系人,liuzg65@163.com。

发展<sup>[11]</sup>。因此为加快稀土稳定剂的发展,需要更加深入的实验室研究以及更多的生产实践。

笔者采用 2-氨基对苯二甲酸作为镧元素的配体,合成 2-氨基对苯二甲酸镧,并研究了其用作 PVC 热稳定剂的稳定效果。同时将 2-氨基对苯二甲酸镧与其他稳定剂进行复配,并对复合稳定剂的作用效果进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

2-氨基对苯二甲酸,质量分数为 99.99%,上海谱振生物科技有限公司生产;聚氯乙烯(PVC),SG-5 型,包头海平面高分子工业有限公司生产;硬脂酸锌,分析纯,上海科丰试剂厂生产;硬脂酸钙,分析纯,上海科密欧化学试剂厂;季戊四醇,质量分数为 98%,濮阳市旺达化工有限公司生产。

### 1.2 主要仪器与设备

恒温水浴锅,HH-4 型,金坛市城西丽华实验仪器厂生产;傅里叶变换红外光谱仪,FTIR-650 型,天津港东科技发展股份有限公司生产;元素分析仪,Vario EL cube 型,德国元素分析系统公司生产;热重分析仪,STA449C 型,德国 NETZSCH 公司生产。

### 1.3 配合物的合成

称取一定量的 2-氨基对苯二甲酸置于烧杯中,用稀氨水进行溶解,调节溶液 pH 为 6~7,制成 2-氨基对苯二甲酸氨水溶液。将烧杯置于 60℃ 的恒温水浴锅中,搅拌,按  $n(\text{氯化镧}):n(2\text{-氨基对苯二甲酸氨})=2:3$  的摩尔比取 2-氨基对苯二甲酸氨,用蠕动泵逐滴加入氯化镧溶液,滴加完毕后用稀氨水将溶液 pH 调至 6~7,60℃ 水浴恒温搅拌 4~5 h。然后将烧杯静置,待冷却至室温,用真空泵进行抽滤,用去离子水洗涤 3~5 次,将所得配合物在 75℃ 下进行烘干,得 2-氨基对苯二甲酸镧。

### 1.4 结构表征与性能测试

#### 1.4.1 结构表征

##### (1) 红外光谱分析

将样品和溴化钾放入玛瑙研钵中[其中  $m(\text{溴化钾}):m(\text{样品})=100:1$ ],将二者研磨均匀后置于压片机中压成透明薄片,并置于红外光谱仪中进行红外测试。扫描范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

##### (2) 热分析

利用热重分析仪对配合物试样进行热分析,在测试过程中通入氩气,升温速率为 10℃/min,测试的温度范围为室温至 1 000℃。

##### (3) 元素含量测定

利用德国的元素分析仪对配合物中的 C、H、N 这 3 种元素进行定量的测定。

#### 1.4.2 热稳定性研究

(1) 刚果红实验:将稀土热稳定剂或复合热稳定剂与 PVC 样品研磨均匀,随后放入小试管中,在混合后的样品上方 2 cm 处放上用去离子水润湿后的刚果红试纸。将试管在 180℃ 下进行油浴,使样品表面与油面持平。PVC 样品热分解释放的 HCl 气体使刚果红试纸变蓝,观察并记录刚果红试纸的变色时间。

(2) 变色实验:将 PVC 样品与稀土热稳定剂或复合稳定剂放入玛瑙研钵中混合均匀,然后将其均匀平铺于瓷方舟中,将瓷方舟放在 180℃ 的高温老化箱内,每隔 5 min 取出 1 份 PVC 样品,拍照记录瓷方舟中 PVC 样品的颜色变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素分析及热分析

配合物中的 C、H、N 元素的质量分数采用德国的 Vario EL cube 型元素分析仪进行测定,镧元素的质量分数用 ICP 进行测定,结果如表 1 所示。由表 1 中数据可见,实际元素质量分数与表中化学式基本吻合。

表 1 合成产物中各元素质量分数

	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{La})/\%$	分子式
理论产物	24.67	2.31	3.59	35.73	$\text{LaC}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
实际产物	20.24	2.80	3.00	34.83	$\text{LaC}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2-氨基对苯二甲酸镧的热分析图如图 1 所示。由图 1 可以看出,2-氨基对苯二甲酸镧热失重过程分为 2 个阶段:30~341℃ 和 341~927℃。由 DSC 曲线可以看出,第 1 阶段 2-氨基对苯二甲酸镧有 1 个吸热峰,为释放结晶水的过程,结晶水所占的比重为 9.20%,与表 1 推测的分子式  $\text{LaC}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中结晶水所占比重 9.24% 基本吻合,由此确定 2-氨基对苯二甲酸镧中含有 2 分子的结晶水;第 2 阶段中 DSC 曲线先吸热后放热,说明 2-氨基对苯二甲酸镧开始熔融分解,最后分解为  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,剩余的  $\text{La}_2\text{O}_3$  所占比重为 40.00%,由此计算出 La 元素的质量分数为 34.11%,与理论产物中的 La 元素质量分数 35.73% 基本吻合。因此,得出产物的分子式为

$\text{LaC}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

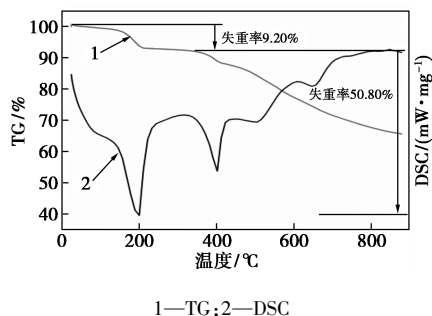
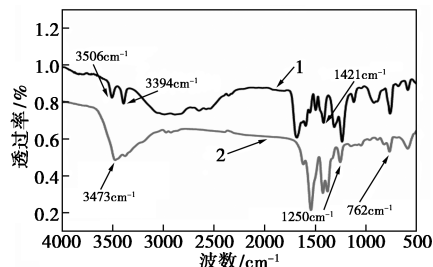


图1 合成产物的热分析

## 2.2 红外光谱分析

2-氨基对苯二甲酸与2-氨基对苯二甲酸镧的红外图谱如图2所示。由图2可以看出,3506、3394  $\text{cm}^{-1}$ 附近分别为  $\text{NH}_2$  和  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动峰;1421  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动;1250  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动<sup>[12]</sup>,762  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{H}$  的弯曲振动。通过对比两者发现,2-氨基对苯二甲酸镧中没有出现1421  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰及3394  $\text{cm}^{-1}$  处的羧酸中  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动峰,取而代

之的是1380  $\text{cm}^{-1}$  和1427  $\text{cm}^{-1}$  处羧基的不对称和对称伸缩振动峰,同时新增加的3473  $\text{cm}^{-1}$  附近为结晶水的伸缩振动,证明了产物的形成。



1—2-氨基对苯二甲酸;2—LAT

图2 2-氨基对苯二甲酸及合成产物的红外光谱

## 2.3 2-氨基对苯二甲酸镧与其他稳定剂的性能对比

为了更加全面地了解2-氨基对苯二甲酸镧的热稳定效果,将2-氨基对苯二甲酸镧与硬脂酸铅、硬脂酸镧、硬脂酸锌等热稳定剂进行对比,热稳定剂的添加质量为PVC树脂粉末质量的4%。结果如表2所示。

表2 不同稳定剂的稳定效果

热稳定剂	时间/min								试纸变色时间/ min
	5	10	15	20	25	30	40	60	
无									3
硬脂酸锌									7
硬脂酸钙									25
复合Ca、Zn稳定剂									19
硬脂酸镧									21
硬脂酸铅									46
季戊四醇									6
2-氨基对苯二甲酸镧									20

由表2可以看出,将几种稳定剂分别加入到PVC中制成PVC样品。就抗变色性能而言,以2-氨基对苯二甲酸镧为稳定剂的PVC样品的抗变色性能优于以硬脂酸锌和硬脂酸钙为稳定剂的样品,而相较于硬脂酸铅、硬脂酸镧等稳定剂,2-氨基对苯二甲酸镧的作用效果略差。说明2-氨基对苯二甲酸镧单独作为PVC稳定剂时不能给予PVC良好

的抗变色性能。就热稳定时间而言,2-氨基对苯二甲酸镧使PVC稳定时长达20 min,是不添加稳定剂的样品的近7倍,说明2-氨基对苯二甲酸镧对PVC具有很好的稳定作用。与其他几种稳定剂相比,2-氨基对苯二甲酸镧给予PVC的稳定时间仅次于硬脂酸钙和硬脂酸铅,说明2-氨基对苯二甲酸镧与其他稳定剂相比稳定效果依然有很大的优势,可以当

作 PVC 的热稳定剂使用。

### 2.4 2-氨基对苯二甲酸镧与其他热稳定剂的协同作用

为提高稳定剂的综合性能,现将 2-氨基对苯二甲酸镧同其他稳定剂复配,并对复合稳定剂进行热

稳定效果测试。

#### 2.4.1 2-氨基对苯二甲酸镧与硬脂酸锌复配

硬脂酸锌使 PVC 具有良好的初期抗变色能力,将 2-氨基对苯二甲酸镧与硬脂酸锌复配。复合稳定剂的热稳定效果测试结果如表 3 所示。

表 3 2-氨基对苯二甲酸镧/硬脂酸锌为稳定剂的稳定效果

$n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}) :$ $n(\text{硬脂酸锌})$	时间/min								试纸变蓝时间/ min
	5	10	15	20	25	30	40	60	
0:5					—	—	—	—	7
2:8								—	9
4:6									11
6:4									14
8:2									17
5:0									20

由表 3 可以看出,当  $n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}) : n(\text{硬脂酸锌}) = 6:4$  时,PVC 样品的抗变色能力最佳,但在短时间内出现严重的“锌烧”现象。这是因为硬脂酸根和 PVC 具有类似的分子结构,可以取代不稳定的氯从而对降解的部位进行抑制,使 PVC 有良好的初期抗变色性能<sup>[13-14]</sup>。但锌元素可以与氯元素结合生成  $ZnCl_2$ ,  $ZnCl_2$  会催化 PVC 的降解,导致 PVC 降解变黑。当  $n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}) : n(\text{硬脂酸锌})$  为 4:6 时,PVC 样品的抗变色性能稍逊于前者,但抗变色性能的持续时间提高,25 min 左右出现“锌烧”现象,且“锌烧”现象得到抑制。原因是

镧元素对锌产生一定的影响,2-氨基对苯二甲酸镧与  $ZnCl_2$  结合生成无活性的中间产物,因此消耗的镧无法与 HCl 结合,所以最后综合稳定性能并不理想<sup>[15]</sup>。2-氨基对苯二甲酸镧与硬脂酸锌进行复配仅使 PVC 抗变色性能提高,稳定性反而不如单独使用 2-氨基对苯二甲酸镧,所以尝试将 2-氨基对苯二甲酸镧与其他稳定剂进行复配。

#### 2.4.2 2-氨基对苯二甲酸镧与季戊四醇复配

将 2-氨基对苯二甲酸镧与季戊四醇按不同比例复配,复合热稳定剂的热稳定效果测试结果如表 4 所示。

表 4 2-氨基对苯二甲酸镧/季戊四醇为稳定剂的稳定效果

$n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}) :$ $n(\text{季戊四醇})$	时间/min								试纸变蓝时间/ min
	5	10	15	20	25	30	40	60	
0:5									6
2:8									26
4:6									29
6:4									37
8:2									24
5:0									20

由表4中可以看出,两者复配所得复合稳定剂使PVC样品的抗变色性能和稳定性能均显著提高。首先,季戊四醇内部多元醇酯化能够提高PVC的初期抗着色能力,并且季戊四醇易和 $\text{La}^{3+}$ 络合能够连接PVC断裂链,从而抑制PVC降解<sup>[16]</sup>;其次,季戊四醇通过清除HCl来提高PVC的热稳定能力,延缓其自催化作用<sup>[17]</sup>。但并非季戊四醇的添加量越多稳定效果越好,当两者添加比例为6:4时,PVC样品

的抗变色性能和长期稳定性均达到最佳,稳定时间提高到37 min。

#### 2.4.3 2-氨基对苯二甲酸镧与硬脂酸锌和季戊四醇复配

2-氨基对苯二甲酸镧和硬脂酸锌复配的稳定性能不好,与季戊四醇进行复配的复合稳定剂具有优异的稳定效果,遂将三者进行复配。复合稳定剂的热稳定效果测试结果如表5所示。

表5 2-氨基对苯二甲酸镧/硬脂酸锌/季戊四醇为稳定剂的稳定效果

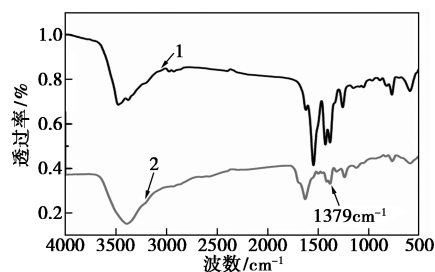
$n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}):$ $n(\text{硬脂酸锌}):n(\text{季戊四醇})$	时间/min								试纸变蓝时间/ min
	5	10	15	20	25	30	40	60	
0:2:8									13
2:2:6									34
4:2:4									58
6:2:2									47
8:2:0									17

由表5可以看出,3元复合稳定剂使PVC样品具有很强的抗变色性能,同时热稳定时间也得到较大的提高,当 $n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}):n(\text{硬脂酸锌}):n(\text{季戊四醇})$ 为4:2:4时,PVC样品的稳定时间达到了58 min。硬脂酸锌添加量不变的情况下,复配比例为6:2:2时,会出现“锌烧”现象,减少2-氨基对苯二甲酸镧的含量,提高季戊四醇的添加比例,“锌烧”现象就会消失。这是因为季戊四醇可以和金属离子发生络合作用,镧元素与季戊四醇的络合能力优于锌<sup>[18-20]</sup>,增加季戊四醇含量的同时2-氨基对苯二甲酸镧的含量就会下降,因此,镧与季戊四醇全部络合后剩余的季戊四醇又会与硬脂酸锌中的锌络合,这样就成功抑制了“锌烧”现象。此外,镧元素中的4f电子层使镧离子不仅能够与PVC降解中释放的活性氯结合,还可以与PVC体系中高活性的自由基反应<sup>[21]</sup>,同时2-氨基对苯二甲酸镧中的羧酸键可以接收 $\text{H}^+$ ,再加上硬脂酸锌中的硬脂酸根离子可以修补PVC降解过程中断裂的分子链,这3种稳定剂复配的复合稳定剂才拥有如此优异的稳定效果。

#### 2.5 稳定机理研究

将2-氨基对苯二甲酸镧置于185℃的HCl气氛下60 min,然后置于120℃的烘箱中除去多余的HCl

杂质。将经HCl气体处理过的2-氨基对苯二甲酸镧样品与未经处理的样品做红外光谱分析并对比。结果如图3所示。由图3可以看出,处理后的2-氨基对苯二甲酸镧的红外光谱中多了 $1379\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{La}-\text{Cl}$ 键的伸缩振动峰,说明2-氨基对苯二甲酸镧和HCl发生反应生成了 $\text{LaCl}_3$ 。2-氨基对苯二甲酸镧的热稳定机理为:2-氨基对苯二甲酸镧可与PVC降解过程中释放的HCl气体发生反应生成 $\text{LaCl}_3$ ,从而减少HCl对PVC降解的催化作用。



1—处理前;2—处理后

图3 2-氨基对苯二甲酸镧经HCl处理前后的红外图谱

### 3 结论

(1)以2-氨基对苯二甲酸、氨水、氯化镧等为原料合成了2-氨基对苯二甲酸镧,并确定了其化学式

为  $\text{LaC}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 以 2-氨基对苯二甲酸镧为 PVC 的热稳定剂, PVC 样品的抗变色性能不好, 但长期稳定性良好, 稳定时间达到了 21 min; 以 2-氨基对苯二甲酸镧为主稳定剂, 与硬脂酸锌、季戊四醇进行复配, 得到最佳复合稀土热稳定剂, 当  $n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}):n(\text{硬脂酸锌}):n(\text{季戊四醇})=4:2:4$  时, 该复合稳定剂作用效果最佳, PVC 热稳定时间达到了 58 min。

(3) 2-氨基对苯二甲酸镧的稳定机理为: 吸收 PVC 降解过程中放出的 HCl, 反应生成了  $\text{LaCl}_3$ , 减少了 HCl 对 PVC 降解的催化作用。

### 参考文献

- [1] 于淑娟, 陆树文, 罗振静, 等. 一种复合型光稳定剂的合成及其在 PVC 材料中的应用[J]. 塑料科技, 2017, 45(2): 81-85.
- [2] 孙宏达, 张国栋, 邱月, 等. PVC 热稳定剂的研究现状及发展趋势[J]. 辽宁化工, 2017, 46(6): 600-602.
- [3] Li D, Xie L, Fu M, *et al.* Synergistic effects of lanthanum-pentaerythritol alkoxide with zincstearates and with  $\beta$ -diketone on the thermal stability of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 114(1): 52-59.
- [4] Fang L, Song Y, Zhu X, *et al.* Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94(5): 845-850.
- [5] 杨占峰, 张玉玺, 于晓丽, 等. 一种新型稀土复合热稳定剂在 PVC 型材中的应用研究[J]. 稀土, 2016, 3(6): 46-51.
- [6] 石孟孟. 稀土芳香羧酸配位聚合物微纳结构的合成、表征及其性能研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2015.
- [7] Xie L, Li D, Zhang J. The effect of pentaerythritol-aluminum on the thermal stability of rigid poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 130(5): 3704-3709.
- [8] 李梅, 姜在勇, 柳召刚, 等. 镧铈稀土 PVC 热稳定剂的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(1): 101-104.
- [9] 于静, 李敏贤, 李德玲. 羧酸对复合羧酸镧热稳定剂性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(1): 60-65.
- [10] 李先铭, 张宁. PVC 硬脂酸轻稀土热稳定剂的复配与应用研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(3): 349-354.
- [11] 施珣若. PVC 塑料助剂的现状和展望[J]. 橡塑技术与装备, 2016, (18): 10-16.
- [12] Wang M, Xia J, Jiang J, *et al.* A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 133: 136-143.
- [13] 聂小安, 夏建陵, 沈卫锋, 等. 环保型钙/锌 PVC 热稳定剂的发展现状[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(1): 41-46.
- [14] Liu Y B, Liu W Q, Hou M H. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(8): 1565-1571.
- [15] Es D S V, Steenwijk J, Frissen G E, *et al.* The compatibility of (natural) polyols with heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride): Their effect on rheology and implications for plate-out [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(1): 50-58.
- [16] 许家友, 谢琼, 龙金凤, 等. 多元醇对 PVC 热稳定和色泽的影响[J]. 塑料, 2011, 40(4): 75-77.
- [17] 陈焕章, 李花, 李宏, 等. 季戊四醇锌热稳定剂的制备与应用[J]. 中国塑料, 2015, 29(10): 78-82.
- [18] Li M, Liang Y D, Wu Y X, *et al.* Synergistic effect of complexes of ethylenediamine double maleamic acid radical and lanthanum(III) with pentaerythritol on the thermal stability of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2017, 140: 176-193.
- [19] Politi L S, Godi C, Cammarata G, *et al.* A novel zinc-containing additive for the long-term thermal stabilization of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2014, 107(4): 113-119.
- [20] 王晓萌. 热稳定体系研究及其对 PVC 综合性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [21] 崔小明. PVC 稀土热稳定剂的作用机理及应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2015, 23(9): 44-47. ■
- [4] 张蕴, 刘志英, 张永建, 等. Cu-Fe 尖晶石型催化剂催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理苯酚废水的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 109-113.
- [5] 吴勇, 鲍扬, 朱兆连, 等. 河底泥陶粒负载 Sn-Sb-TiO<sub>2</sub> 电极处理 2,4-二硝基甲苯废水[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 71-74.
- [6] Shen B, Wen X H, Huang X. Enhanced removal performance of estrin by a three-dimensional electrode reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 597-607.
- [7] Wu Z S, Yang S B, Feng X L, *et al.* 3D Nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 9082-9085.
- [8] Fan Z J, Kai W, Yan J, *et al.* Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 191-198.
- [9] Liu Y Y, Liu X M, Zhao Y P, *et al.* Aligned  $\alpha$ -FeOOH nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 74-86.
- [10] Liu R L, Xu Y M, Chen B L. Self-assembled nano-FeO(OH)/reduced graphene oxide aerogel as a reusable catalyst for photo-fenton degradation of phenolic organics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 7043-7053. ■

(上接第 96 页)