学校编码: 10384 学号: 20520081151732

分类号 <u></u>	密级
	UDC

唐の大う

硕士学位论文

过渡金属修饰碳纳米管基复合材料 的高效合成及其催化应用研究

Highly Effective Synthesis of Carbon Nanotube-Transition

Metal Nanohybrids and Its Application in Catalysis

王聪

指导教师姓名: 李海燕 副教授 专 业名称: 物 理 化 学 论文提交日期: 2011 年 6 月 论文答辩时间: 2011 年 6 月 学位授予日期: 2011 年 6 月

> 答辩委员会主席: _____ 评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成 果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均 在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学 术活动规范(试行)》。

课题(组)的 另外,该学位论文为(张 鸿 斌) 课题(组) 经费或实验 研究成果,获得(张 鸿 斌 实验室完成。(请在以上括 室的资助,在(张 鸿 斌 号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人 (签名): 王 聪

2011 年 6 月 13 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办 法》等规定保留和使用此学位论文,并向主管部门或其指定机构送交 学位论文(包括纸质版和电子版),允许学位论文进入厦门大学图书 馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国 博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索,将学位论文的标题和 摘要汇编出版,采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于:

()1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文,于 年 月 日解密,解密后适用上述授权。

(√)2.不保密,适用上述授权。

(请在以上相应括号内打"√"或填上相应内容。保密学位论文 应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文,未经厦门大学保密 委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的,默认 为公开学位论文,均适用上述授权。)

声明人 (签名): 王 聪

2011 年 6 月 13 日

摘要

多壁碳纳米管(MWCNTs)是一类新奇的碳素纳米材料,具有较高的比表 面积,导电性,及化学稳定性,这些性质使得 MWCNTs 在纳米科技方面具有巨 大的应用前景。尤其是过渡金属修饰的碳纳米管基复合材料,由于其在多相催化, 生物传感器,燃料电池,纳米医学等领域的广泛应用而得到越来越多的关注,高 效合成此类复合材料也因此成为该研究领域的焦点及突破制约其规模化应用的 关键。本文以此为研究目标,首次开发了一类过渡金属 M (Pt, Au, Ag, Cu, Co, Ni) 修饰 MWCNTs 的温和、高效合成新路线。其特色是,在室温、无需添 加还原剂的条件下,调节反应条件引导 MWCNTs 自发还原过渡金属的前驱体(金 属盐),制备出过渡金属纳米粒子修饰的 MWCNTs 复合物。实验联合谱学表征 研究(HRTEM, XRD, SEM)结果表明,平均粒径约为 2-4 nm 的过渡金属小 粒子均匀地分散在 MWCNTs 的表面;壳聚糖(CHIT)兼具分散碳纳米管,协同 MWCNTs 还原 Mⁿ⁺/稳定 M 粒子的双重作用;对非贵金属(Cu, Co, Ni)修饰 MWCNTs 而言,氨水是引发 CHIT-MWCNTs 自发还原 M²⁺的关键,其作用本质 是在略降 M²⁺/M 的还原电极电位的同时,大幅度降低 MWCNTs 的电极电位,增 大二者的电位差。

进一步,本文以 NaBH₄ 还原对硝基苯酚 (4-NP) 制备对氨基苯酚 (4-AP) 为 目标反应,考察了过渡金属修饰的碳纳米管基纳米复合材料(M-CHIT-MWCNTs) 的催化性能。之所以选择该反应,是基于 4-NP 为工业废水中最难以治理的一类 化合物,其大量排放对环境造成了严重的污染,而 4-AP 又是生产过程中的有效 中间体。因此,从节约能源、安全及环保等角度,对水相中利用 NaBH₄还原 4-NP 制 4-AP 这一新绿色合成路线的研究具有重要意义。实验结果表明,在常压、室 温的条件下,几种过渡金属修饰的碳纳米管基纳米复合材料的催化反应选择性均 能达到 100%,其中,0.2%Pt-CHIT-MWCNTs 基复合材料催化还原 4-NP 的转化 频率(TOF)高达 8.86×10¹⁶g⁻¹s⁻¹。

在另一研究领域,表面增强拉曼散射(SERS)技术是检测界面物种的高灵 敏度谱学技术之一,在研究金属的表面过程、界面结构等方面具有独特的优势, 而贵金属(Au,Ag)多表现出 SERS 效应。据此,本文考察了 Au 或 Ag 修饰的 碳纳米管基纳米复合材料的 SERS 效应。研究结果表明,此类复合材料对碳纳米

I

管的拉曼谱峰有显著的增强效应。进一步,以 R6G 为探针分子,考察其拉曼光 谱,亦得到明显的增强信号,且其增强效应随贵金属负载量的增加而显著提高。

关键词: 过渡金属; 碳纳米管; 复合材料; 催化还原; 表面增强拉曼散射

Abstract

Multi-walled carbon-nanotubes (MWCNTs) has been drawing increasing attention since its discovery. As this new form of carbon exhibits high specific surface area, conductivity, and chemical stability, intensive studies have been carried out suggesting great potential for applications of MWCNTs in nanotechnology. In particular, carbon nanotube-metal nanohybrids are emerging materials that are receiving increasing interest for applications in heterogeneous catalysis, electrochemical sensors/biosensors, fuel cells and nanomedicine, so the development of new effective synthesis of transition metal decorated MWCNTs is highly attractive. Based on this research goal, a novel synthesis of transition metallic nanoparticles (NPs) decorated MWCNTs via the spontaneous reduction of metallc ions with chitosan functionalized MWCNTs has been developed. Characterization of the nanocomposites reveals that the ultrasmall transition metallic particles (approx.2-4 nm) were well loaded on the surface of MWCNTs. The dual function of chitosan adsorbed on the surface of carbon nanotubes are mediating MWCNTs for reduction of the metallic salt and efficient anchoring of transition metallic nanoparticles to the nanotubes. In the case of synthesis of non-noble metal(Cu, Co, Ni) decorated MWCNTs nanohybrids, the addition of amonia to the suspension to adjust the pH is responsible for the reduction of metallic salts.

Moreover, the catalytic performance of the carbon nanotube-metal nanohybrids for synthesis of 4-aminophenol (4-AP) from reduction of 4-nitrophenols(4-NP) by NaBH₄ was studied. It is well known that 4-NP is kind of the most refractory pollutants that can occur in industrial wastewaters, the massive discharge of 4-NP heavily polluted evironment. At the same time, there is a great demand of the 4-AP in industry. So the study on catalytic reduction of 4-NP to 4-AP by sodium borohydride in aqueous solution has significant meaning in energy saving, safty and environment protection. The experimental results showed that the M-CHIT-MWCNTs nanohybrids display excellent performance for reduction of 4-NP under room temperature, near 100% selectivity to 4-AP was observed, especially, over 0.2%Pt-CHIT-MWCNTs catalyst, the turnover frequency(TOF) of 4-NP reached 8. $86 \times 10^{16} \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$.

In addition, as one of the in-situ spectroscopic techniques with high surface sensitivity in probing the interfacial species, surface enhanced Raman scattering (SERS) has an advantage of investigating surface processes, so the application in SERS was also investigated with Au(Ag)-CHIT-MWCNTs nanohybrids. The results show that the nanohybrids greatly enhance Raman spectra of carbon nanotubes. Meanwhile, the SERS using Rhodamine 6G (R6G) as the probe molecule was also explored with Au(Ag)-CHIT-MWCNTs as substrate. Enhanced Raman signal has been observed and a well proportional relation exists between the enhancement effect and the loading of metal.

Key words: transition metal; carbon nanotubes; nanohybrids; catalyze reduction; SERS

Π

第一章 绪	论
11 对硝其	苯酚的概述
1.1.1 对征	硝基苯酚对环境的危害
1.1.2 对征	硝基苯酚废水的处理方法
1.1.2.1	生物降解法
1.1.2.2	液膜法
1.1.2.3	吸附法
1.1.2.4	化学氧化法
1.2 对氨基	苯酚概述
1.2.1 对参	氨基苯酚的用途
1.2.2 对象	氨基苯酚的合成4
1.2.2.1	对硝基氯苯路线
1.2.2.2	硝基苯路线
1.2.2.3	苯酚路线6
1.2.2.4	对硝基苯酚路线
1.3 碳纳米	管的概述
1.3.1 概1	论8
1.3.2 碳丝	纳米管的发现及其结构
1.3.3 碳丝	纳米管的制备
1.3.3.1	石墨电弧放电法10
1.3.3.2	激光烧蚀(蒸发)法
1.3.3.3	化学催化生长法(即催化生长法 CCVD)
1.3.4 碳线	纳米管的性质
1.3.4.1	碳纳米管的电学性质
1.3.4.2	碳纳米管的吸附性能
1.3.4.3	碳纳米管的力学和热学性质
1.3.5 碳丝	物米管的纯化
1.3.6 碳氢	初米管负载的金属催化剂的应用
1.3.6.1	选择加氢反应催化剂
1.3.6.2	
1.3.6.3	
1.3.6.4	贺代官成催化剂····································
1.3.6.5	近洋性脫刭反应催化剂 [9]
1.3.0.0	四律性氧化催化剂 19
1.3.0.7	电催化以及电极材料 20 其它反应催化剂 20
1.3.0.8	兵已及应催化剂 20 油光管的毒性
1.3./ 1次5	71小百円以口 21 诺纳米德的士价改姓
1.3.7.1	磁纳米管的非 <u></u> 4价为性
1.3.7.2 参考文献	
ショスホ	27

第二章 贵金属修饰碳纳米管基复合材料的制备表征及应用	37
2.1	
2.1 凹口 2.2 立员部分	
2.2 关理的力 221 主要百料及试剂	
2.2.1 工女所科及试用 2.2.1 工女所科及试用 2.2.1 工女所科及试用	
2.2.2 碳均不自力防留 2.2.3 磁纳米管的功能化	
2.2.5 碳和不自的知能化 2.2.4 贵全屋修饰碳幼米管基的制备	
2.2.+ 页显闲修饰帙约不自坐印附留	
2.2.5 有晶农區	40
	40
231 壳聚糖的含量	40
2.3.1 分款估计百里 2.3.2 壳聚糖的还原作用	
2.3.2.7 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
2.3.2.2 AgNO ₃ 浓度对反应的影响 ····································	
2.3.2.3 加热时间对反应的影响	
2.3.2.4 pH 值对反应的影响	44
2.3.2.5 加热温度对于反应的影响	45
2.3.2.6 碳纳米管的加入对于反应的影响	46
2.3.3 复合材料的结构及化学组成	48
2.3.4 贵金属修饰碳纳米管基复合材料催化还原 4-NP 的活性	51
2.3.4.1 催化 4-NP 还原反应动力学	
2.3.4.2 壳聚糖的作用	54
2.3.4.3 MWCNTs 的作用	55
2.3.4.4 催化剂的可重复使用性	57
2.3.5 复合材料的拉曼增强效应	
2.3.5.1 Ag 修饰碳纳米管基复合材料对 MWCNTs 的拉曼增强效应	
2.3.5.2 Ag 修饰碳纳米管基复合材料对 R6G 的拉曼增强效应	59
2.3.6 Au 修饰碳纳米管基复合材料上 MWCNTs 的拉曼信号变化	59
2.3.7 不同金属修饰的碳纳米管基复合材料上 MWCNTs 的拉曼信号	变化 60
2.4 结 论	61
参考文献	62
第三章 非贵金属修饰碳纳米管基复合材料的制备表征及应用	63
3.1 实验部分	63
3.1.1 主要原料及试剂	63
3.1.2 碳纳米管的制备	63
3.1.3 碳纳米管的功能化	64
3.1.4 Cu 修饰碳纳米管基复合材料的制备	64
3.1.5 样品表征	64
3.1.6 Cu 修饰碳纳米管基复合材料的催化性能测试	65
3.2 结果与讨论	65
3.2.1 Cu 修饰碳纳米管基复合材料的结构及化学组成	65

3.2.2 Cu 修饰碳纳米管基复合材料催化还原 4-NP 的活性	68
3.2.3 催化 4-NP 还原反应动力学	69
3.2.4 壳聚糖的作用	71
3.2.5 氨水及 pH 值的作用	73
3.2.6 同其他过渡金属修饰碳纳米管基复合物的比较	77
3.3 结论	78
参考文献	
附录: 攻读硕士期间发表的研究论文	
致 谢	

A LAS HUS

Contents

1.1 Summarise of 4-mi tophenor	1
1.1.1 Pollution by 4-nirtophenol	
1.1.2 The treatment of 4-nirtophenol	
1.1.2.1 Biological treatment	1
1.1.2.2 Liquid film treatment	
1.1.2.3 Adsorbtion method	2
1.1.2.4 Oxidation process ·····	2
.2 Summarise of 4-aminophenol	
1.2.1 Application of 4-aminophenol	
1.2.2 Production method	
1.2.2.1 Synthetic route by 4-nitrochlorobenzene	
1.2.2.2 Synthetic route by nitrobenzene	5
1.2.2.3 Synthetic route by phenol	6
1.2.2.4 Synthetic route by 4-nirtophenol	
.3 Summarise of carbon nanotubes(CNTs)	
1.3.1 Introduction	
1.3.2 Discovery and structure of CNTs	9
1.3.3 Preparation of CNTs	
1.3.3.1 Graphite arc-discharge method	
1.3.3.2 Laser Ablation method	
1.3.3.3 Laser Ablation method	
1.3.4 Properties of CNTs	
1.3.4.1 Electrical properties of CNTs	
1.3.4.2 Adsorption property of CNTs	
1.3.4.3 Mechanical and thermal properties	
1.3.5 Purification of CNTs	
1.3.6 Catalytic applications of CNTs-supported metal cataly	ysts16
1.3.6.1 Selective hydrogenation catalysts	
1.3.6.2 Hydrofomylation of alkenes catalysts	
1.3.6.3 Ammonia synthesis catalysts	
1.3.6.4 Fischer-Tropsch catalysts	
1.3.6.5 Selective dehydrogenation catalysts	
1.3.6.6 Selective oxidation catalysts	
1.3.6.7 Electrocatalyst and electrode material	
1.3.6.8 Other applications	
1.3.7 Modification of CNTs	
1.3.7.1 Covalent modification of CNTs	
1.3.7.2 Noncovalent modification of CNTs	
D. f	

Chai	oter 2	Prep	aration.	charac	terization	and	applic	ation	of	noble
Unu		cp	'ui utivii,	ciiuiuc		ana	uppine	auton		

netal carbon nanotube nanohybrids	
2.1 Preface ·····	
2.2 Experiment	
2.2.1 The experimental materials and reagents	
2.2.2 Preparation of MWCNTs	
2.2.3 Modification of CNTs	
2.2.4 Preparation of noble metal nanohybrids	
2.2.5 Characterization of samples	
2.2.6 Evaluation of catalytic performance	
2.3 Results and discussion	
2.3.1 Chitosan content	
2.3.2 Reducing action of chitosan	
2.3.2.1 Effect of the concentration of chitosan	
2.3.2.2 Effect of the concentration of AgNO ₃	
2.3.2.3 Effect of heating time	44
2.3.2.4 Effect of pH value ·····	44
2.3.2.5 Effect of heating temperature	45
2.3.2.6 Effect of the addition of MWCNTs	
2.3.3 Chemical constituent and structure of nanohybrids	
2.3.4 Catalytic reduction activity of nanohybrids	
2.3.4.1 Catalytic reductive reaction kinetics of 4-NP	
2.3.4.2 Effect of chitosan	54
2.3.4.3 Effect of MWCNTs ······	
2.3.4.4 The cycle catalyzation of the catalyst	
2.3.5 Surface-enhanced Raman scattering of nanobybrids	
2.3.5.1 Surface-enhanced Raman scattering of MWCNTs	
2.3.5.2 Surface-enhanced Raman scattering of R6G	59
2.3.6 MWCNTs Raman shift ·····	59
2.3.7 Raman shift over different metal nanobybrids	60
2.4 Conclusions	61
References ·····	

Chapter 3 Preparation, characterization and application of carbon

nanotube-copper nanohybrids ------ 63

31 Experiment	
2.1.1 The eventuated metaziale and reasonts	63
5.1.1 The experimental materials and reagents	
3.1.2 Preparation of MWCNTs	63
3.1.3 Modification of CNTs	64
3.1.4 Preparation of carbon nanotube-copper nanohybrids	64

3.1.5 Characterization of samples
3.1.6 Evaluation of catalytic performance
3.2 Results and discussion 65
3.2.1 Chemical constituent and structure of carbon nanotube-copper nanohybrids
3.2.2 Catalytic reduction activity of carbon nanotube-copper nanohybrids
3.2.3 Catalytic reductive reaction kinetics of 4-NP
3.2.4 Effect of chitosan
3.2.5 Effect of ammonia and pH value73
3.2.6 Compared with other transition metal nanohybrids
3.3 Conclusions
References
List of publication 81
Acknowledgements82

III

第一章 绪 论

1.1 对硝基苯酚的概述

1.1.1 对硝基苯酚对环境的危害

随着社会的发展,人们对于生活质量的要求也不断提高,环境污染问题就得 到了原来越广泛的关注,其中水污染已成为当前最受重视的问题之一^[1]。我国作 为一个淡水资源严重匮乏的国家,人均水资源的占有量仅为世界平均水平的1/4。 而且,我们国家的工业废水重复使用率较低,大量的工业废水被直接排放到自然 界中^[2]。在淡水资源严重不足的情况下还存在着浪费和污染的问题,因此,对工 业废水进行治理,使其合理的循环使用,是我们国家目前亟待解决的问题。

对硝基苯酚 (4-nitrophenol, 4-NP) 是工业废水中最难以治理的化合物之一。 它是农药,除草剂,杀虫剂,合成染料以及药物和石油化工产业的生产过程中产 生有机污染物^[3]。对硝基苯酚在高温时放出有毒气体,能经由呼吸道进入体内或 被皮肤吸收,使人体血液输送氧的能力下降,导致头痛、眩晕、嘴唇发紫等不良 反应。当人暴露在高浓度的对硝基苯酚气体中时,会产生呼吸困难、血压降低、 脉搏减弱等症状,严重时直接致死。对硝基苯酚由于其毒性大,难于生物降解, 在环境中停留时间长等特点,被中国和美国环保局(EPA)同时列入优先控制污染 物"黑名单"中^[4]。对硝基苯酚的淡水生物急性中毒浓度为 230 μg/L,盐水生物的 急性中毒浓度为 4 580 μg/L,因此,为了确保人体健康,水中的对硝基苯酚浓度

1.1.2 对硝甚苯酚废水的处理方法

目前,含对硝基苯酚废水的处理方法主要有生物降解法、液膜法、吸附法和 化学氧化法等。低浓度的对硝基苯酚废水通常采用生物降解法来处理,而较高浓 度的对硝基苯酚废水则多采用液膜法、吸附法和化学氧化法等方法处理。

1.1.2.1 生物降解法

近年来,科研工作者对于对硝基苯酚的生物降解进行了很多研究^[6-10]。 Chauhan等^[11]对菌种 RKJ100 生物降解对硝基苯酚进行了研究,测得降解中间产 物有对苯二酚和对苯醌。Bhatti等^[12]对无纺布作为活性污泥载体生物降解对硝基 苯酚进行了研究,连续操作实验表明,无纺布的使用提高了对硝基苯酚的生物降 解速率,在停留11h后,500mg/L对硝基苯酚被全部降解。

1.1.2.2 液膜法

Luan 等^[13]利用液膜技术对含有硝基酚类的废水进行了降解实验,结果表明: 在一个的液膜操作过程中,硝基酚类化合物的浓度可分别从1050 mg/L 降至小 于1mg/L,6700 mg/L 降至小于2.2 mg/L。栾金义等^[14]利用液膜法对含有硝基酚 的废水进行了处理试验研究,结果表明,在进水总酚质量浓度分别为1050 mg/L、 6700 mg/L 条件下,出水总硝基酚的去除率均高达99.9%以上,同时废水中的硝 基苯和 COD 也有较好的去除效果。

1.1.2.3 吸附法

朱利中等^[15]对有机膨润土吸附废水中较高浓度的对硝基苯酚过程进行了研究,发现对硝基苯酚的去除率在 85%以上。Sismanoghu 等^[16]对在不同浓度和温度下对硝基苯酚在天然斜发沸石上的吸附过程进行了研究,认为吸附行为符合拟一级反应动力学规律。王琳玲等^[17]对粘胶基活性碳纤维(ACF)在水溶液中对对硝基酚的吸附行为进行了研究,结果表明,重复进行吸附-再生过程,ACF 的吸附容量不变,对硝基酚的回收率大于 90%,对于硝基酚质量浓度为 9 790 mg/L 的废水,吸附处理后出水浓度达到一级排放标准。

1.1.2.4 化学氧化法

Lipczynska-kochany 等^[18,19]研究了紫外光/双氧水(UV/H₂O₂)和 Fenton 试剂法 对水体中的对硝基苯酚的降解,发现 Fenton 试剂法优于 UV/H₂O₂法。张辉^[20]研 究了臭氧/紫外法(O₃/UV)降解含对硝基苯酚的废水,发现 O₃和 UV 具有协同效 应。谢光炎等^[21]研究了在不同金属离子存在的条件下,Fenton 试剂法对对硝基 苯酚废水的处理,取得了满意的效果。Kavitha 等^[22]比较了 Fenton 试剂,太阳光 和紫外光协助 Fenton 试剂处理对硝基苯酚和邻硝基苯酚的效果,发现 Fenton 试 剂只能使 1/3 到 1/5 的对硝基苯酚和邻硝基苯酚矿化为 CO₂,而在太阳光和紫外 光协助下 Fenton 试剂处理对硝基苯酚和邻硝基苯酚的矿化率高达 92%,并且该 过程符合拟一级反应动力学规律。Weavers 等^[23]研究了单独超声波、单独臭氧 及超声波强化臭氧体系中对硝基苯酚、硝基苯、对氯苯酚的降解,实验结果表明, 20 KHz 时超声波的存在对污染物的降解起促进作用,而 500 KHz 时起拮抗作用; 各污染物的降解符合拟一级反应动力学规律。

上述各种方法存在着各自的优势,但都有不足之处。生物降解法虽然在处理 低浓度的含对硝基苯酚的废水方面比较有效,成本较低,但其占地面积大,操作 条件严格,降解速度慢。液膜法和吸附法只是一般的分离操作,污染物从一相转 到另外一相,带来二次污染。高级氧化技术虽然具有氧化彻底,无二次污染等优 点,但这种方法只是将对硝基苯酚降解,没有使其价值得到更好的利用。近年来, 利用对硝基苯酚催化氢化制备对氨基苯酚的研究日益引起人们的重视。

1.2 对氨基苯酚概述

1.2.1 对氨基苯酚的用途

对氨基苯酚(4-aminophenol, 4-AP)是一种重要的化工和医药中间体。它 具有多官能团,分子中的氨基呈弱碱性,羟基呈弱酸性,苯环可进行硝化、卤化、 磺化、烃化等反应,因而可以生成繁多的衍生物,可以作为合成多种有机产品的 主要原料^[24-29]。

我国利用对氨基苯酚作中间体合成的医药类产品有很多种,例如扑热息痛(对乙酞氨基酚)、扑炎痛(对乙酸氨基乙酸水杨酸醋)、安妥明(对氯苯氧基甲基丙酸乙醇)、烟酞胺复合剂、维生素 Bl、6-羟基喹啉等。其消费量占药品总消费量的 80%。在国外,也开发了多种利用对氨基苯酚为中间体合成的镇痛和退烧类药物。

对氨基苯酚可以作为大多数染料的中间体,其中包括酸性染料、分散染料、 硫化染料、氧化染料、直接染料、媒介染料、毛皮染料和食品色素等。目前,我 们国家利用对氨基苯酚制造的染料有:硫化还原黑 CLG、硫化宝蓝 CV、硫化新 蓝 FBL、硫化深蓝 3R、硫化蓝 FBG、硫化艳绿 GB、弱酸嫩黄 SG、弱酸嫩黄 2G、硫化红棕 B3R、毛皮棕 P、偶氮染料及青光硫化蓝等。

对氨基苯酚同样可以合成多种对苯二胺类的橡胶防老剂。随着我国橡胶工业

3

Degree papers are in the "Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on http://etd.calis.edu.cn/ and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.

2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.