

核桃壳接枝聚合物的制备及其吸附性能

叶庆龄¹, 陈潇琪¹, 妥小军¹, 常 玥^{1,2,3*}, 查 飞¹

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以核桃壳、2-溴异丁酰溴制备的核桃壳大分子化合物为引发剂, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ 、 V_c 为催化体系, 采用电子活化再生原子转移自由基聚合 (AGET ATRP) 法制备了核桃壳接枝聚丙烯酰胺 (核桃壳-g-PAM)、聚甲基丙烯酸甲酯 (核桃壳-g-PMMA) 两种复合材料。利用红外光谱、差热分析及扫描电镜对复合材料的结构和形貌进行了表征。结果表明: 两种复合材料对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量均高于核桃壳。293 K 时, 10 mg 核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 对 pH=5、50 mg/L $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量分别为 40.5、53.7 mg/g, 吸附机理均符合拟二级动力学模型, 等温吸附过程可用 Langmuir 方程较好地描述。核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 再生 4 次对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最低解吸率分别为 93.4%、93.1%, 表明核桃壳复合材料具有较好的再生能力。

关键词: 核桃壳; 原子转移自由基聚合; 复合材料; 吸附; 水处理技术

中图分类号: TQ085.412 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1221-06

Preparation and Adsorption Property of Walnut Shell Grafted Polymer

YE Qing-ling¹, CHEN Xiao-qi¹, TUO Xiao-jun¹, CHANG Yue^{1,2,3*}, ZHA Fei¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, Lanzhou 730070, Gansu, China; 3. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: Two composite materials, walnut shell grafted polyacrylamide and walnut shell grafted poly(methyl methacrylate) were prepared *via* activators generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization (AGET ATRP) by using walnut shell macroinitiator as initiator in a catalytic system of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ and V_c , in which walnut shell macroinitiator was prepared with walnut shell and 2-bromoisobutyryl bromide. The structure and morphology of composite materials were characterized by FTIR, TG and SEM. The results indicated that the adsorption capability of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution by both walnut shell grafted polyacrylamide and walnut shell grafted poly(methyl methacrylate) was higher than that of walnut shell. The maximum adsorption capacity was 40.5 mg/g and 48.5 mg/g, respectively, at 293 K and pH 5 when initial $\text{Pb}(\text{II})$ concentration was 50 mg/L. Kinetic and isotherm studies of $\text{Pb}(\text{II})$ revealed that adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm equation. After 4 times of regeneration, the minimum desorption rate of $\text{Pb}(\text{II})$ by walnut shell grafted polyacrylamide and walnut shell grafted poly(methyl methacrylate) was 93.4% and 93.1%, respectively, indicating that the composite materials had better regeneration capacity.

Key words: walnut shell; atom transfer radical polymerization; composite materials; adsorption; water treatment

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21161017)

麦秆、稻壳、甘蔗渣、核桃壳等农产品废弃物中富含大量纤维素、木质素，具有无毒、易得、可生物降解、不污染环境等优点，若直接焚烧，既浪费资源，又污染环境，开发利用这些废弃物已成为科学研究的热点^[1-2]。文献报道农产品废弃物中的纤维素可用于生产乙醇、修复重金属污染土壤、治理矿山尾矿废水、合成绿色胶黏剂、加工装饰材料等^[3-10]。木质素是自然界中产量仅次于纤维素的天然芳香族高分子，尽管木质素作为黏合剂和表面活性剂，用于建筑材料、共混材料、高效液体燃料、高分子聚合树脂、碳纤维和精细化学品等，但其利用率全球每年不到 2%，因此，开发木质素基产品是木质素研究的重点^[11]。

中国核桃年产量居世界首位^[12]，随着核桃深加工规模的扩大，产生了大量的核桃壳。目前对其利用主要集中在制备活性炭、吸附重金属离子、食用菌栽培原料、制作工艺等方面^[13]，与大规模应用存在差距。核桃壳的主要成分中木质素含量高于麦秆、甘蔗渣等，是研制木质素基产品的优选原料，但鲜见报道。文献曾报道以 KMnO_4 为引发剂，采用自由基聚合法将聚丙烯酸接枝在核桃壳表面用于 Pb^{2+} 的吸附，其吸附能力强于未改性核桃壳，表明以核桃壳为原料制备木质素基复合材料的可行性^[14]。

原子转移自由基聚合 (ATRP) 是实现活性自由基聚合的方法之一，具有速度快、反应温度适中、适用单体范围广等特点，可形成具有特殊结构和性能的聚合物^[15-17]，但 ATRP 反应中催化剂卤化亚铜对空气、水较为敏感，反应条件苛刻。为克服这些缺点，有研究提出电子活化再生原子转移自由基聚合 (AGET ATRP) 技术^[18-22]，在催化体系中加入二价铜/配体、还原剂等，改进反应条件，且单体转化率高于 ATRP 聚合技术^[19]。本文以核桃壳为原料，利用 AGET ATRP 技术，以 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐为催化剂，对核桃壳主要成分木质素进行改性，将聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯接枝在核桃壳上，得到核桃壳接枝聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酸甲酯复合材料。

以核桃壳、接枝聚合物的活性基团吸附废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} ，提高吸附容量，期望利用环境友好的 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐催化体系成功制备木质素基复合材料，实现核桃壳等农业废弃物再利用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

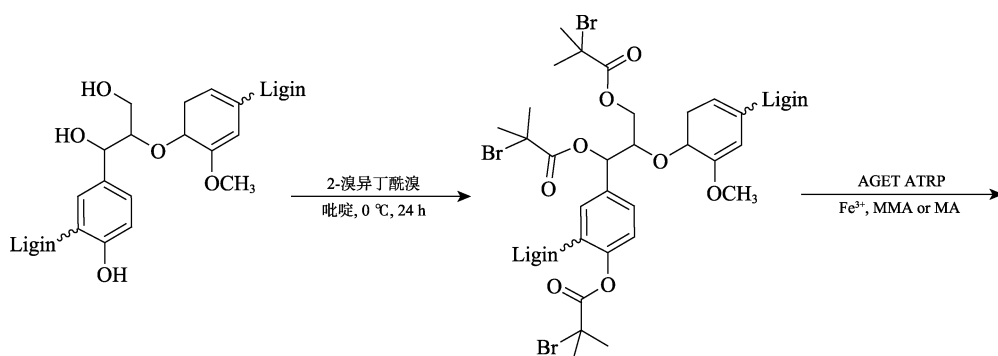
核桃壳 (粉碎机粉碎成粉状)，甘肃兰州市售；2-溴异丁酰溴 (质量分数 98%)，Adamas 公司；丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、甲醇、无水乙醇、吡啶、乙酸酐、*N,N*-二甲基甲酰胺、 Na_2CO_3 、三苯基磷、 Vc 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 、 HCl 、 NaOH 等均为 AR，天津大茂化学试剂厂；水为去离子水。

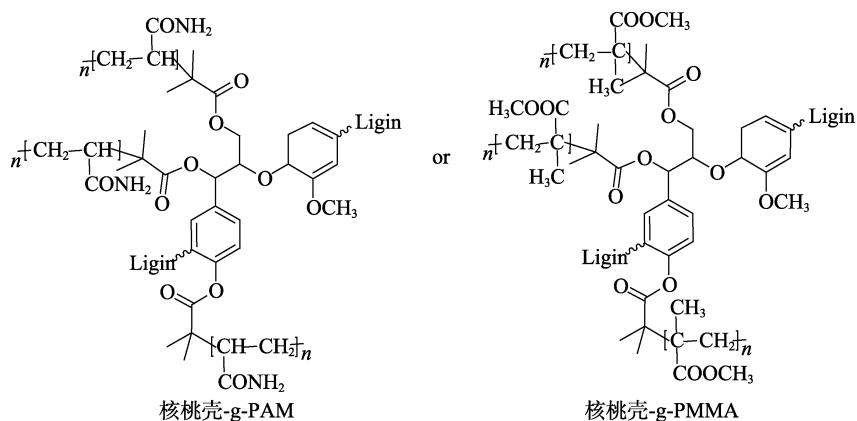
Merlin FTS 3000 FTIR 红外光谱仪 (KBr 压片， $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)，美国 Digilab 公司；SSC-5200 型差热-热重分析仪，美国 Perkin-Elmer 公司；JSM-3500 型扫描电镜，日本 JEOL 公司；Z-2000 原子吸收光谱仪，日本 Hitachi 公司；PB-10 酸度计，德国 Sartorius 公司。

1.2 核桃壳接枝聚合物复合材料的制备

参考文献[23-24]合成。将 0.8 g 脱色核桃壳粉末加入含有 20 mL 吡啶的 50 mL 圆底烧瓶中， N_2 保护下搅拌均匀后置入冰浴。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下滴加 3.862 g 2-溴异丁酰溴后，室温搅拌 24 h，待反应完毕后，在 100 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液中沉淀，过滤，去离子水洗至中性， $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h，得到核桃壳大分子引发剂。

将 400 mg 核桃壳大分子引发剂、8 mL DMF、126 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、366 mg PPh_3 、42 mg Vc 、92.8 mmol 丙烯酰胺加入至 50 mL 三颈烧瓶中，通入 N_2 20 min 后，于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 24 h，反应完毕后，冷却至室温，在 150 mL 甲醇中沉淀，过滤，用去离子水洗至中性后 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥，得到核桃壳-g-聚丙烯酰胺 (核桃壳-g-PAM)。以甲基丙烯酸甲酯替代丙烯酰胺，采用同样方法制备核桃壳-g-聚甲基丙烯酸甲酯 (核桃壳-g-PMMA)。合成路线如下所示：





1.3 吸附实验

将 10 mg 核桃壳-g-PAM 或核桃壳-g-PMMA 加至装有 10 mL 一定质量浓度的 Pb^{2+} 水溶液的 100 mL 振荡瓶中, 振荡一定时间后过滤, 滤液稀释一定倍数, 采用原子吸收光谱仪测定 Pb^{2+} 质量浓度, 按照下式计算吸附量 (Q_e)。

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m$$

式中: Q_e 为吸附量, mg/g; ρ_0 、 ρ_e 分别为 Pb^{2+} 的初始质量浓度及吸附平衡时质量浓度, mg/L; V 为 Pb^{2+} 水溶液的体积, L; m 为核桃壳接枝聚合物质量, g。

2 结果与讨论

2.1 核桃壳接枝聚合物复合材料的表征

2.1.1 红外光谱分析 (FTIR)

核桃壳、核桃壳大分子引发剂、核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 的红外光谱图见图 1。

由图 1 可见, 因羟基发生反应, 核桃壳大分子引发剂中醇羟基、酚羟基的 3426 cm^{-1} 处吸收峰与核桃壳中羟基吸收峰相比明显减弱 (图 b); 同时, 1740 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰增强; 1458 cm^{-1} 处出

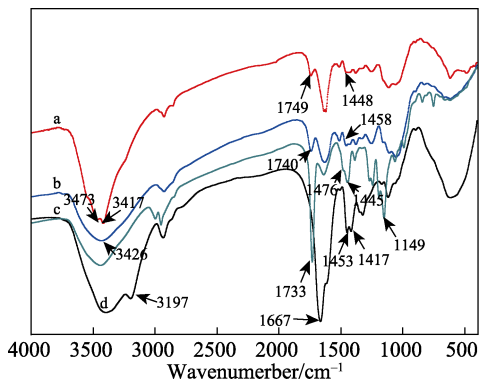


图 1 核桃壳 (a)、核桃壳大分子引发剂 (b)、核桃壳-g-PMMA (c)、核桃壳-g-PAM (d) 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of walnut shell (a), walnut shell macroinitiator (b), walnut shell-g-PMMA (c) and walnut shell-g-PAM (d)

现了 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰; 当核桃壳接枝 PMMA 后, 1733 、 $1476\sim 1445$ 、 1149 cm^{-1} 出现了酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰、 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰以及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动峰 (图 1c); 接枝 PAM 后, 酰胺的 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰在 3197 、 1667 cm^{-1} 处, $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰则位于 $1453\sim 1417 \text{ cm}^{-1}$ (图 1d)。

以上数据表明, 聚合物与核桃壳接枝成功。

2.1.2 热失重分析 (TG)

核桃壳、核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 的热失重曲线见图 2。

由图 2 可见, 核桃壳在 $93 \text{ }^\circ\text{C}$ 前是水分蒸发阶段, $211 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始热分解, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 后较稳定, 残余量为 22.5% (图 2a)。接枝 PAM 后, 热稳定性有所提高, $223 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始热分解, $260\sim 390 \text{ }^\circ\text{C}$ 加速分解, 是酰胺基团间的亚胺反应, $400\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 内的质量损失归因于 PAM 骨架分解^[25], 残余量比核桃壳多 2.1%, 表明核桃壳接枝 PAM 的量较低 (图 2b); 而 PMMA 接枝在核桃壳上, 复合材料的热稳定性下降, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始热分解, 与文献报道的常规溶液 ATRP 聚合所得 PMMA-ATRP 的热重曲线相似^[26], $440 \text{ }^\circ\text{C}$ 后较稳定, 残余量为 13.3% (图 2c), 说明核桃壳表面聚 PMMA 接枝量比 PAM 高。

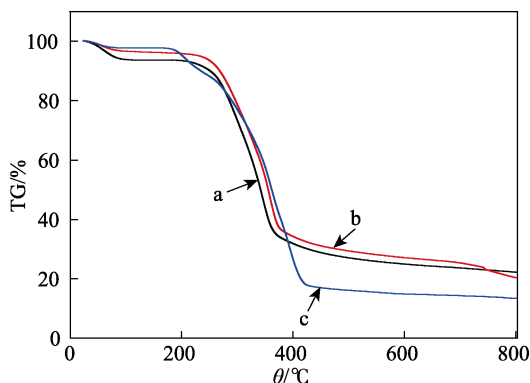


图 2 核桃壳 (a)、核桃壳-g-PAM (b)、核桃壳-g-PMMA (c) 的热失重曲线
Fig. 2 TG curves of walnut shell (a), walnut shell-g-PAM (b) and walnut shell-g-PMMA (c)

2.1.3 扫描电子显微镜 (SEM)

核桃壳、核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PAAM 的扫描电镜图见图 3。

由图 3 可知, 当核桃壳接枝两种聚合物后, 外表附有大量聚合物颗粒, 光滑度下降, 存在孔洞, 特别是核桃壳-g-PMMA 尤为明显, 有利于复合材料吸附量的提高。

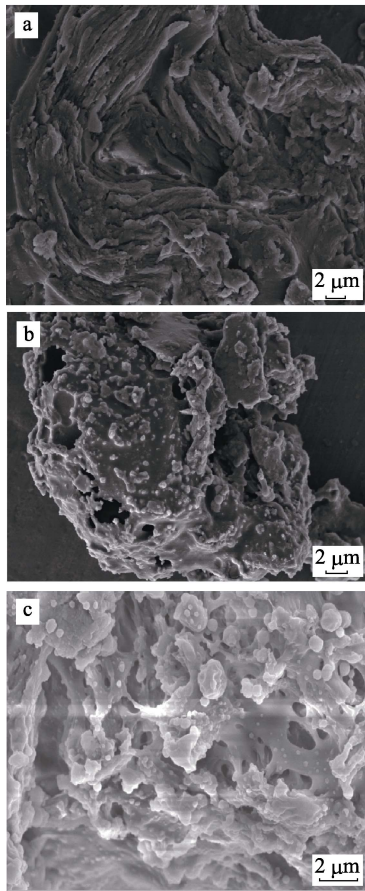


图 3 核桃壳 (a)、核桃壳-g-PAM (b) 和核桃壳-g-PMMA (c) 复合材料的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of walnut shell (a), walnut shell-g-PAM (b) and walnut shell-g-PMMA (c)

2.2 吸附实验

2.2.1 不同材料对金属离子的吸附性能

室温下, 将 10 mg 核桃壳、核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 分别加入至初始质量浓度为 50 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 水溶液 ($pH=5$) 中振荡 60 min, 考察样品的吸附性能, 结果见图 4。

由图 4 可知, 核桃壳接枝的 PAM、PMMA 中含有可与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 配位的 N、O 元素, 当核桃壳接枝聚合物与溶液中金属离子接触时, 核桃壳自身与接枝聚合物均与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 发生配位吸附, 因此, 材料对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附能力增大。但核桃壳-g-PAM 中接枝量低, 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附量提高较小, 分别为 33.2、17.1 mg/g; PMMA 接枝量较高, 对 Pb^{2+} 、

Cu^{2+} 的吸附量分别为 36.1、22.2 mg/g。这与 TG 分析结果一致。鉴于材料对 Pb^{2+} 的吸附量相对较高, 重点考察了两种复合材料对它的吸附性能。

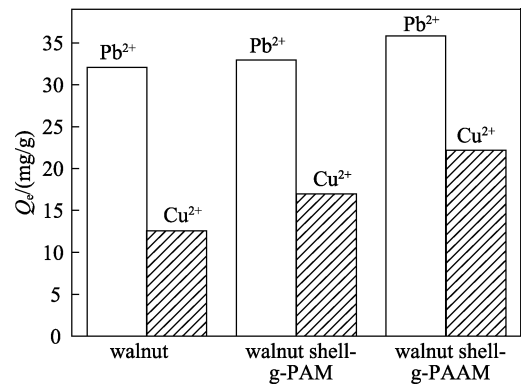


图 4 不同核桃壳吸附剂对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附
Fig. 4 Adsorption capacity of different walnut shell adsorbents for Pb^{2+} and Cu^{2+}

2.2.2 核桃壳接枝聚合物对 Pb^{2+} 的吸附动力学研究

293 K 时, 10 mg 核桃壳-g-PAM (a)、核桃壳-g-PMMA (b) 加入到初始质量浓度为 50 mg/L、 $pH=5.0$ 的 Pb^{2+} 水溶液中, 吸附容量随振荡时间的变化见图 5。

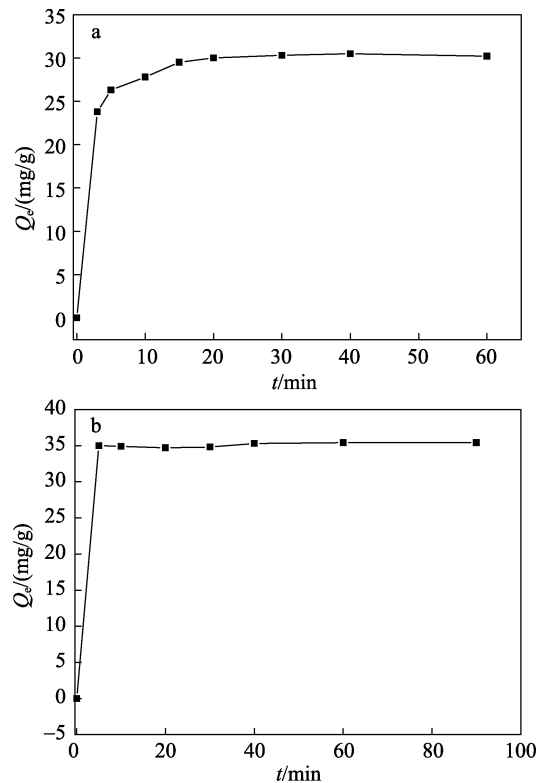


图 5 振荡时间对不同复合材料吸附 Pb^{2+} 能力的影响
Fig. 5 Effects of vibrating time on the adsorption capacity for Pb^{2+} by different composite materials

由图 5 可知, 两种核桃壳接枝聚合物对 Pb^{2+} 的吸附均为快速吸附过程, 前 5 min 吸附量迅速增长, 之后, 增速减慢。随着吸附时间的延长, 吸附剂中

吸附位点也逐渐减少, 故吸附量增速放慢, 吸附能力趋于饱和, 分别在 10、20 min 达到吸附平衡, 吸附量不再增大。

通过拟一级 $[\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t]$ 、拟二级动力学方程 $[t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t]$ 对核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 吸附结果进行拟合, 结果见表 1。

表 1 拟一级动力学方程和拟二级动力学方程结果的比较

Table 1 Comparison of pseudo-first-order and pseudo-secondorder calculated from experimental data

Adsorbent	$Q_e(\text{exp})/(\text{mg/g})$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		K_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg/g})$	R_1^2	$K_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$Q_e/(\text{mg/g})$	R_2^2
核桃壳-g-PAM	30.2	0.0693	5.9	0.5685	0.0432	30.8	0.9998
核桃壳-g-PMMA	35.4	0.0883	3.8	0.3439	0.1011	36.2	1.0000

2.2.3 等温吸附线

考察 293、303 和 313 K 时, 10 mg 核桃壳-g-PAM 或核桃壳-g-PMMA, 在 pH=5.0 的不同初始质量浓度 Pb^{2+} 溶液中, 达到吸附平衡时溶液质量浓度与吸附量的关系, 结果见图 6。

由图 6 可知, 复合材料对 Pb^{2+} 吸附量随着初始 Pb^{2+} 质量浓度的增加逐渐增加, 初始质量浓度大于 50 mg/L, 吸附量增加变缓, 且随温度的升高, 核桃壳-g-PAM 对 Pb^{2+} 的吸附量下降、核桃壳-g-PMMA 的吸附量先降后升, 但低于 20 °C 时的吸附量, 表明核桃壳接枝聚合物对 Pb^{2+} 的吸附行为属于放热过程, 温度升高阻碍反应正向进行, 导致吸附能力下降。

分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合, 结果见表 2。

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{\rho_e}{Q_m}$$

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln \rho_e$$

式中: Q_e 是吸附平衡时 Pb^{2+} 的吸附量, mg/g; Q_m 是吸附剂对 Pb^{2+} 的最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 方程的吸附系数; K 为 Freundlich 方程的吸附常数, mg/g; n 描述等温线的变化趋势, $n > 1$ 为优先吸附。

Langmuir 等温吸附模型的 R^2 大于 Freundlich 模型, 核桃壳接枝两种聚合物复合材料的等温吸附模型更符合 Langmuir 等温吸附模型, 293K 时复合材料对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 40.5、53.7 mg/g。

由表 1 可知, 核桃壳接枝聚合物复合材料吸附 Pb^{2+} 的拟二级动力学相关系数 $R^2=0.9998$ 或 1, 大于拟一级动力学的相关系数 $R^2=0.5685$ 或 0.3439, 且实验值与理论吸附量接近, 吸附过程符合拟二级动力学模型, 说明核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 吸附 Pb^{2+} 为化学吸附。

Freundlich 等温吸附模型中 n 均大于 1, n 越大越容易吸附, 表明接枝后的核桃壳对 Pb^{2+} 吸附较易。

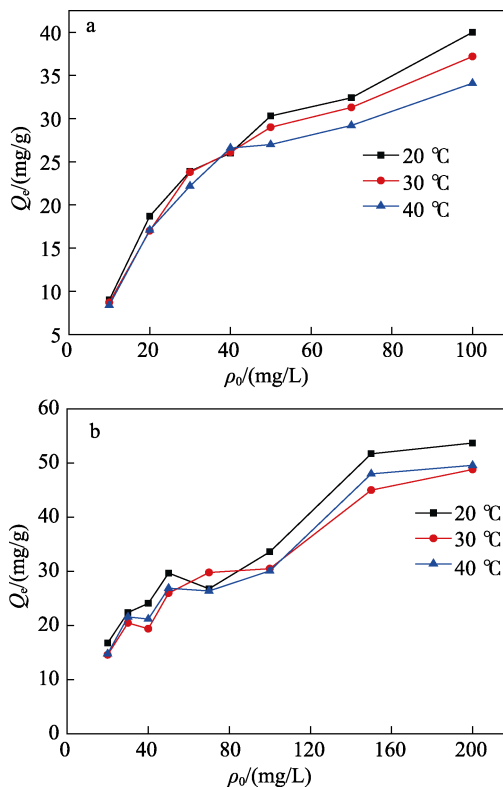


图 6 不同温度下不同复合材料核桃壳-g-PAM(a)和核桃壳-g-PMMA 吸附 Pb^{2+} 的等温吸附曲线

Fig. 6 Equilibrium isotherms of Pb^{2+} adsorption by different composite materials at different temperatures

表 2 不同温度下复合材料对 Pb^{2+} 吸附的等温吸附参数

Table 2 Adsorption parameters of Pb^{2+} by composite materials at different temperatures

吸附材料	T/K	Langmuir $Q_m/(\text{mg/g})$	Constants $b/(\text{L}/\text{mg})$	R^2	Freundlich K	$1/n$	R^2
核桃壳-g-PAM	293	40.5	0.2052	0.9741	12.740	0.2805	0.7987
	303	38.6	0.1881	0.9875	10.340	0.3302	0.8659
	313	35.3	0.1982	0.9900	9.910	0.3190	0.8113
核桃壳-g-PMMA	293	53.7	0.0477	0.9031	12.340	0.2613	0.2613
	303	48.5	0.0427	0.9115	9.143	0.3073	0.3073
	313	50.3	0.0412	0.9069	9.824	0.2924	0.2924

2.2.4 重复性实验

图 7 是 1 mol/L HCl 溶液洗涤吸附 Pb^{2+} 的核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PAMM 后, 再次吸附的结果。核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 4 次再生吸附 Pb^{2+} 的吸附量分别为 29.7、29.0、28.6、28.2 mg/g 和 35.2、34.8、34.3、33.7 mg/g, 最低解吸率分别为 93.3%、93.2%, 高于 $KMnO_4$ 引发丙烯酸接枝共聚核桃壳吸附 Pb^{2+} (89.61%)^[14], 表明两种复合材料再生稳定, 可重复使用。

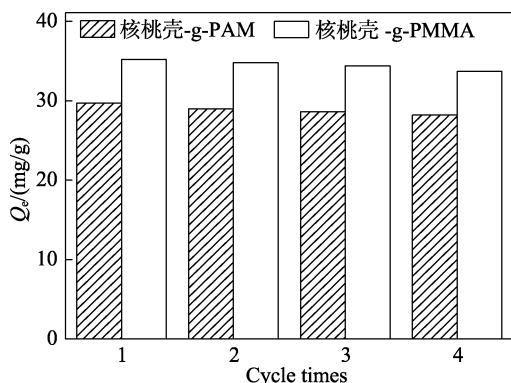


图 7 不同核桃壳吸附剂对 Pb^{2+} 的循环吸附

Fig. 7 Cycling adsorption of different walnut shell adsorbents for Pb^{2+}

3 结论

以脱色核桃壳与 2-溴异丁酰溴为原料反应生成核桃壳大分子引发剂, 在 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 PPh_3 、Vc 体系中, 利用电子活化再生原子转移自由基聚合法, 制备核桃壳-g-PAM、核桃壳-g-PMMA 复合材料。两种复合材料对 Pb^{2+} 具有较好的吸附性能, 293 K 时, 10 mg 复合材料在 50 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中振荡处理 30 min, 最大吸附量为 40.5、53.7 mg/g, 循环吸附 4 次, 吸附量分别为 28.2、33.7 mg/g。吸附行为属放热反应, Langmuir 方程能较好地描述等温吸附过程; 动力学符合拟二级动力学方程。该复合材料的制备实现了核桃壳的再利用, 同时制备中以 $Fe(III)$ 盐催化体系替代 $Cu(II)$ 盐体系, 利于环境保护, 为开发木质素基聚合物复合材料的工业化生产提供依据。

参考文献:

- Huang Jin (黄进), Zhou Ziyan (周紫燕). Progress in polymeric materials modified by lignin[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2007, (1): 50-57.
- Suramaythangkoor T, Gheewala S H. Implementability of rice straw utilization and greenhouse gas emission reductions for heat and power in Thailand[J]. Waste and Biomass Valorization, 2011, 2(2): 133-147.
- Lynd L R, Zyl W H, McBride J E, et al. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update[J]. Biochemical Engineering, 2005, 16(5): 577-583.
- Lv Yanfeng (吕严凤), Li Changxin (李长欣), Jiang Rong (蒋蓉), et al. Study on passivation of Cd-contaminated soil by oil cake[J].

- Journal of Nuclear Agricultural Sciences (核农学报), 2017, 31(6): 1166-1172.
- Shu Xiaohua (舒小华), Zhang Qian (张倩), Zhang Xuehong (张学洪), et al. Inhibitory effect of pyrite oxidation by a new passivator and straw[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2017, 11(2): 933-937.
- Wang Min (王敏), He Chunxia (何春霞), Zhu Guilei (朱贵磊), et al. Performance comparison of different plant fibers/bone glue composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2017, 34(5): 1103-1110.
- Han Fuqin (韩福芹), Shao Bo (邵博), Wang Qingwen (王清文), et al. Reinforcement effect of carboxylic methyl cellulose-g-poly methyl methacrylate on rice hull-cement-based composites[J]. Journal of Northeast Forestry University (东北林业大学学报), 2009, 37(2): 40-43.
- Yu B, Zhang Y, Shukla A, et al. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 84(1): 83-94.
- He Yuanyuan (何元渊), Qi Caiju (祁彩菊), Zhong Wanjuan (仲万军), et al. A study on the adsorption of Pb^{2+} in wastewater by walnut shell supported- Fe^0 [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 31(4): 480-485.
- Nguyen T A H, Ngo H H, Guo W S, et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2013, 148(7): 574-585.
- Lu Yao (路瑶), Wei Xianyong (魏贤勇), Zhong Zhimin (宗志敏), et al. Structural investigation and application of lignins[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2013, 25(5): 838-858.
- Qian Yi (钱翌), Chu Xingfei (褚兴飞). Application of walnut shell and peanut hull in dealing soil contaminated by Pb[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin (中国农学通报), 2011, 27(11): 246-249.
- Qin Weiwei (秦微微), Zhang Ling (张凌). The technology of comprehensive utilization of walnut shell in China[J]. The Food Industry (食品工业), 2012, 33(11): 138-140.
- Cheng Liping (程利萍). Study on the preparation and biosorption properties of acrylic acid modified walnut shell for Pb^{2+} [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- Wang Chunying (王春颖), Fang Pingyan (方平艳). Atom transfer radical polymerization[J]. Leather Chemicals (皮革与化工), 2007, 24(1): 14-18.
- Yuan Jinying (袁金颖), Luo Xudong (楼旭东), Pan Caiyuan (潘才元). Atom transfer radical polymerization reaction and its progress[J]. Chemistry (化学通报), 2000, 63(3): 10-16.
- Matyjaszewski K, Shipp D A, Wang J L, et al. Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2014, 31(20): 6836-6840.
- Oh J K, Min K, Matyjaszewski K. Preparation of poly (oligo (ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate) by homogeneous aqueous AGET ATRP[J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3161-3167.
- Zhang L, Cheng Z, Shi S, et al. AGET ATRP of methyl methacrylate catalyzed by $FeCl_3$ /iminodiacetic acid in the presence of air[J]. Polymer, 2008, 49(13/14): 3054-3059.
- Bai L, Zhang L, Zhu J, et al. Iron (III) -mediated AGET ATRP of styrene using tris (3, 6-dioxahexyl)amine as a ligand[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(8): 2002-2008.
- Stoffelbach F, Belardi B, Santos J M R C A, et al. Use of an amphiphilic block copolymer as a stabilizer and a macroinitiator in miniemulsion polymerization under AGET ATRP conditions[J]. Macromolecules, 2007, 40(25): 8813-8816.
- Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, et al. High molecular weight polymethacrylates by AGET ATRP under high pressure[J]. Macromolecules, 2014, 41(4): 1067-1069.
- Xue Z G, Oh H S, Noh S K, et al. Phosphorus-containing ligands for iron (III) -catalyzed atom transfer radical polymerization[J]. Angewandte Chemie, 2008, 47(34): 6426-6429.
- Li H F, Pan Z B, Cao P, et al. Fe (III) -catalyzed grafting copolymerization of lignin with styrene and methyl methacrylate through AGET ATRP using triphenyl phosphine as a ligand[J]. RSC Advances, 2015, 5(67): 54387-54394.
- Cao Bingming (曹炳明), Fu Shuren (傅树人). Thermal stability analysis of a microcrystalline cellulose polyacrylamide graft copolymer[J]. Chemical World (化学世界), 1993, 34(2): 75-78.
- Chen Mingsen (陈明森), Sun Fameng (孙发孟), Zhou Hongwang (周泓望), et al. Solution polymerization of methyl methacrylate in polymerized high internal phase emulsions by ATRP[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2016, 32(9): 32-37.