

钛氟聚丙烯酸酯乳液的性能及应用

李培枝, 席佳*, 史嘉航, 焦智奕, 刘启功

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 以纳米 TiO_2 (nano- TiO_2)、 γ -甲基丙烯酰氧乙基三甲氧基硅烷 (KH570)、全氟辛基乙基丙烯酸酯 (FM) 为主要原料, 通过 KH570 改性纳米 TiO_2 后, 与丙烯基单体共聚制得活性纳米 TiO_2 改性含氟聚丙烯酸酯复合乳液。通过 FTIR、AFM 及接触角测量仪表表征共聚物的结构, 测定了其性能。结果表明: 改性纳米 TiO_2 、含氟单体均成功引入到聚丙烯酸酯共聚物中; 乳胶粒呈球形分布, 表面光滑且呈单分散状态, 平均粒径为 184 nm; 与丙烯酸酯聚合物相比, 改性后涂膜的粗糙度提高, 有利于防水防油性能的提升。氟硅单体的加入使涂膜的接触角增大, 对水和二碘甲烷的接触角分别为 125° 及 110° , 复合乳液用作表面施胶剂对纸张进行测试后, 纸张对水接触角为 147° , 对二碘甲烷接触角为 133° , 纸张防水防油性随着氟单体的引入而显著增加。

关键词: 含氟丙烯酸酯; 活性纳米 TiO_2 ; 复合乳液; 防水防油; 造纸化学品

中图分类号: TQ638; O69 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1234-06

Properties and Application of Fluorinated Polyacrylate Latex Containing Titanium

LI Pei-zhi, XI Jia*, SHI Jia-hang, JIAO Zhi-yi, LIU Qi-gong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Active nano titanium dioxide (nano- TiO_2) modified fluorine-containing polyacrylate composite latex was prepared by using active nano- TiO_2 , perfluorinated octyl ethyl acrylate (FM) and propenyl monomers as main raw materials, in which active nano- TiO_2 was modified by γ -methyl methacrylate alkoxy silane (KH570). The structure and properties of copolymer were studied by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscope (AFM) and contact angle measuring instrument. The results showed that the modified nano- TiO_2 and fluorinated monomers were successfully introduced into the polyacrylate copolymer. The latex granules were spherical, smooth and monodisperse with an average of 184 nm. Compared with that of acrylate polymer, the roughness of the prepared nano- TiO_2 modified polymer film improved, which was advantageous to improve waterproof and anti-oil performance. The addition of fluorine and silicon monomer largely increased the contact angle, and the contact angles for latex film to water and diiodomethane were 125° and 110° , respectively. At last, the resultant composite latex was used as paper surface sizing agent, the water contact angle was 147° , the diiodomethane contact angle was 133° , the introduction of fluorine monomer could significantly enhance the water and oil repellency of paper.

Key words: fluorinated polyacrylate; active nano TiO_2 ; composite latex; water and oil repellency; paper chemicals

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51373091); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2017JM2017); Startup Project of Scientific Research of Shaanxi University of Science & Technology (BJ12-08)

收稿日期: 2017-07-14; 定用日期: 2017-11-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170572

基金项目: 国家自然科学基金 (51373091); 陕西省自然科学基金项目 (2017JM2017); 陕西科技大学科研启动基金项目 (BJ12-08)

作者简介: 李培枝 (1982—), 女, 讲师, 博士, 硕士生导师。联系人: 席佳 (1993—), 女, 硕士生, E-mail: 84027814@qq.com。

丙烯酸酯系有机化工原料, 以其制得的聚合物具有耐热、耐水、耐紫外光等性能, 可用于涂料、粘合剂、皮革、化纤、造纸、印刷等行业。目前, 中国已经成为世界聚丙烯酸酯需求发展潜力最大的市场之一。但因具有加工性能差、胶料易粘辊、流速慢、耐寒性差、不耐酸碱、盐溶液以及有机极性溶剂、室温下弹性及耐磨性差、电性能差等缺点, 故其性能有待进一步改善。

目前, 可用于改性聚丙烯酸酯乳液的无机纳米粒子主要有二氧化硅 (SiO_2)^[1-5]、二氧化钛 (TiO_2)^[6-7]、黏土^[8]、蒙脱土 (MMT)^[9-11]、石墨烯^[12-13]、氧化锌 (ZnO)^[14]等。其中, 纳米二氧化钛是具有屏蔽紫外线功能和产生颜色效应的一种透明物质。除了具备无机纳米粒子共有的特性外, 还有光触媒作用, 可以在太阳光照射下催化分解甲醛等小分子有机物、氮的氧化物等对人体有害的物质。因此, 将纳米二氧化钛应用到聚丙烯酸酯乳液中, 不仅可以增强乳胶膜的使用性能, 还具有净化空气、分解甲醛、抗菌杀菌^[15]等独特作用。但由于纳米二氧化钛颗粒的比表面积大, 表面能高, 与丙烯酸酯聚合物的相容性差, 极易发生团聚, 为其实际应用带来较大困难^[16-17]。因此, 如何提高纳米二氧化钛在丙烯酸酯聚合物中的分散性, 成为当前迫切需要解决的问题。

本文采用无皂乳液聚合法, 先将全氟辛基乙基丙烯酸酯 (FM)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DM) 共聚生成预聚体, 再与钛酸丁酯 (TBOT) 在酸性条件下通过 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 改性, 生成的改性纳米 TiO_2 在水相中进行自由基聚合, 制得了稳定的活性纳米 TiO_2 改性含氟聚丙烯酸酯复合乳液。通过红外光谱 (FTIR)、原子力显微镜 (AFM) 及接触角测量仪测定了共聚物的结构及性能, 并用做纸张表面施胶剂, 对其防水防油性能

进行了考察。本文采用低表面能含氟单体, 构造了低能表面, 又引入纳米 TiO_2 增加了涂膜表面粗糙度, 最终实现了对基体的高效防水防油目标。

1 实验部分

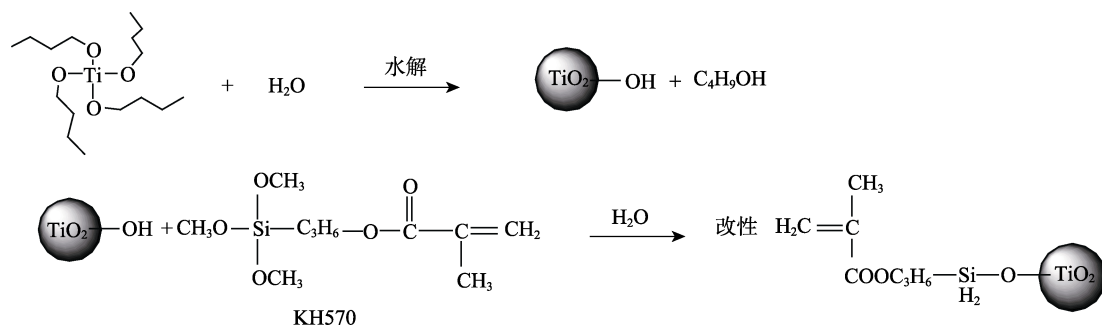
1.1 试剂及仪器

钛酸四丁酯 (TBOT)、全氟辛基乙基丙烯酸酯 (FM)、冰醋酸, 上海阿拉丁试剂有限公司; γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH570), 南京裕德恒精细化工有限公司; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 天津市福晨化学试剂厂; 丙烯酸丁酯 (BA), 天津市河东区红岩试剂厂; 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DM), 天津市化学试剂六厂; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 上海金贸泰化工有限公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN), 上海山浦化工有限公司; 过硫酸钾 (KPS), 广州蜀晨化工有限公司, 以上试剂均为 AR, 直接使用, 实验用水为去离子水。

Vector-22 型傅立叶变换红外光谱 (KBr 涂膜法), 德国 Bruker 公司; TGA Q500 型热重分析仪 [氮气氛围下 (50 mL/min), 温度范围从室温到 650 °C, 升温速率为 10 °C/min], 美国 TA 公司; H7650 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; JC2000C1 接触角测定仪, 瑞典 FIBRO 公司; 5400 型原子力显微镜, H600A-II 型透射电子显微镜, 江南光学仪器厂; UV-2550 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司。

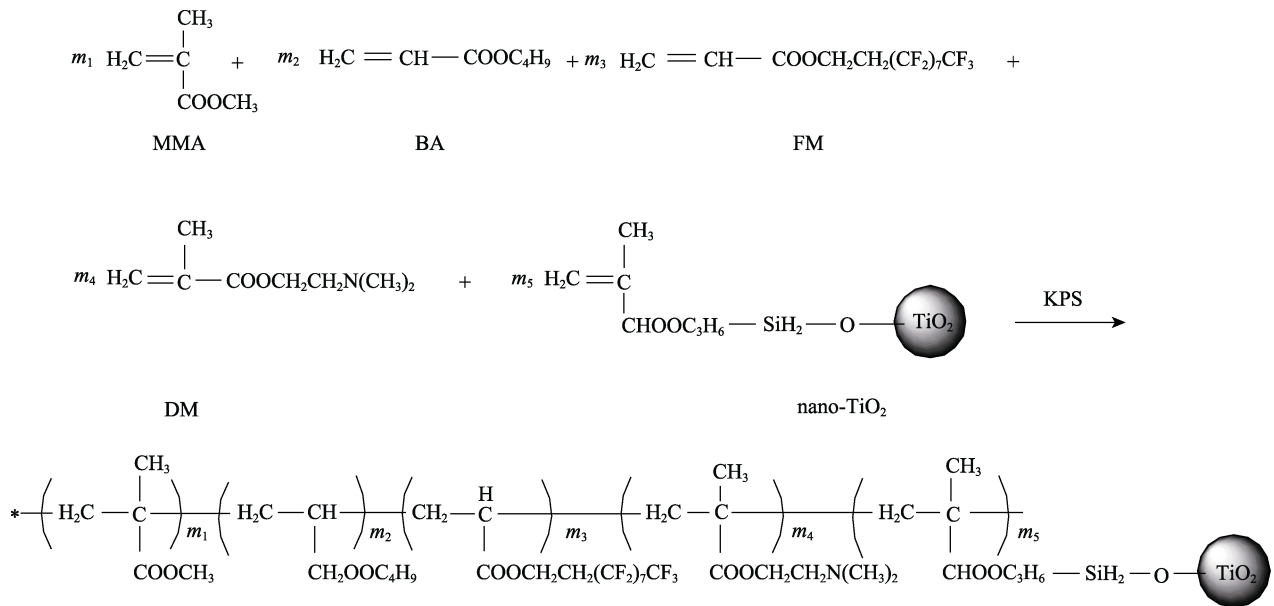
1.2 反应路线

KH-570 水解后改性前驱体 TBOT 的路线如下所示, 反应过程中 TBOT 首先会水解形成表面带有羟基的纳米 TiO_2 , 同时 KH-570 遇水发生水解反应也会生成羟基, 并与表面带有羟基的纳米 TiO_2 表面的羟基发生缩合反应, 使其表面性质由无机表面转变为有机表面。



纳米 TiO_2 /含氟聚丙烯酸酯复合乳液的聚合反应路线如下所示, MMA、BA、FM、DM 首先反应生成预聚体, 再与经 KH-570 与 TBOT 反应生成的

改性纳米 TiO_2 在水性引发剂 KPS 作用下发生共聚反应, 合成纳米 TiO_2 /含氟聚丙烯酸酯无皂乳液。



1.3 纳米 TiO₂/含氟聚丙烯酸酯乳液的制备

分别称取 8 g MMA、8 g BA、6.4 g DM，加入带搅拌装置和冷凝管的干燥三口烧瓶中，再加入 28 g DMF、9.6 g FM 以及 0.36 g 油性引发剂（AIBN），匀速搅拌下混合均匀，回流冷凝并升温至 80 °C，反应 1 h 后，冷却至 40 °C，用醋酸调节 pH 至酸性，再加入 $m(\text{KH-570}) : m(\text{TBOT}) = 2 : 3$ 的 KH-570 和 TBOT，升温至 80 °C，加入相当于单体总质量 3 倍的水，并进行高速分散水乳化。反应 1 h 后，开始滴加水性引发剂（KPS）水溶液（质量分数约为 1%），其中，KPS 的质量为单体总质量的 0.5%，滴加 2 h 后结束反应，最终制得稳定的活性纳米 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯复合乳液。反应过程中不加入 FM、TBOT 和 KH570 即可得到未改性的聚丙烯酸酯乳液。

1.4 涂膜的制备

量取 10 mL 乳液倒入聚四氟乙烯板中，室温下干燥成膜，将制得的胶膜放入烘箱中于 60 °C 下烘干 48 h，得厚度约 1 mm 的透明膜，置于干燥器中备用。

1.5 纸张施胶工艺

将制得的固含量为 25% 的复合乳液用滴管取出 4 g，取 4 次，放入 250 mL 烧杯中，加水稀释到质量分数为 0.1%，加入 0.2 g 戊二醛作为交联剂，搅拌 3 min，将原纸铺在涂布机上后，一端固定，然后开动施胶辊，使乳液均匀涂在纸上，再压平，将其放入恒温箱中于 110 °C 烘烤 10 min，取出，压平，备用。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

丙烯酸酯（a）和 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯乳

胶膜（b）的 FTIR 谱图见图 1。由图 1 可看出，与曲线 a 对比，谱线 b 中 500~800 cm⁻¹ 处有强吸收峰，此处为 Ti—O 伸缩振动峰，说明纳米二氧化钛已被聚丙烯酸酯所包裹形成了纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合溶液，钛参与了反应。另外，曲线 b 中 1237 cm⁻¹ 处为—CF₃ 的伸缩振动吸收峰，这表明含氟丙烯酸酯参与了聚合反应。

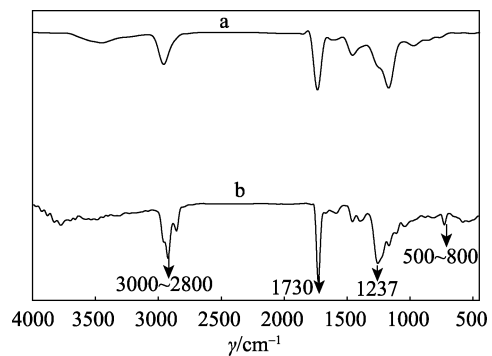


图 1 丙烯酸酯（a）和 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯乳胶膜（b）的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of acrylate (a) and nano-TiO₂ modified fluorine-containing polyacrylate composite latex film (b)

2.2 乳胶膜的热失重（TG）分析

丙烯酸酯（a）和 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯（b）的 TG 曲线见图 2。从图 2 可以看出，曲线 b 相对曲线 a 发生了右移，说明与含氟聚丙烯酸酯相比，纳米二氧化钛的引入提高了共聚物的热稳定性。这主要是由于 TBOT 经水解和缩合形成的二氧化钛作为无机物，自身具有优良的耐热性。在热分解过程中，当其与聚丙烯酸酯通过偶联剂链接在一起后，纳米二氧化钛在一定程度上抑制热量的传递，限制与其发生化学链接的聚丙烯酸酯链段的运动，延缓了其

降解速度, 从而对聚丙烯酸酯链段起到了保护作用, 提高了聚合物的热稳定性。

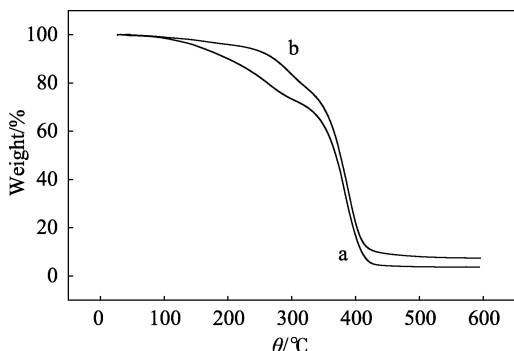


图 2 丙烯酸酯 (a) 和 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯乳胶膜 (b) 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of acrylic (a) and nano-TiO₂ modified fluorine-containing polyacrylate composite latex film (b)

2.3 乳液的透射电镜 (TEM) 分析

纳米 TiO₂/含氟聚丙烯酸酯乳胶粒的 TEM 照片见图 3。由图 3 可以看出, 乳胶粒呈规整的球形分布, 且粒子大小较为均一, 说明纳米粒子基本没有发生团聚。颗粒表面光滑, 其中少量粒子呈现出理想的核壳结构, 粒径约为 150~200 nm。

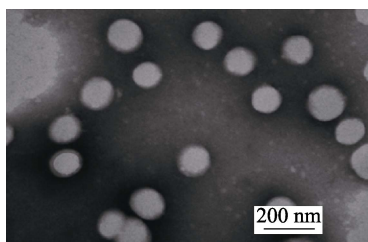


图 3 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯乳胶粒的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of nano-TiO₂ modified fluorine-containing polyacrylate composite latex

2.4 乳液的原子力显微镜 (AFM) 分析

聚丙烯酸酯乳胶膜与纳米 TiO₂/含氟聚丙烯酸酯乳胶膜的表面粗糙度参数见表 1。其中, R_a 为粗糙度, RMS 为均方根粗糙度, R_z 为 10 点平均粗糙度, P-V 为高低差。

表 1 乳胶膜的粗糙度

Table 1 Roughness parameters of latex films

乳胶膜	R _a /nm	RMS/nm	R _z /nm	P-V/nm
聚丙烯酸酯	2.201	2.907	8.613	17.78
纳米 TiO ₂ /含氟聚丙烯酸酯	2.680	3.753	30.37	34.43

复合乳液乳胶膜表面 AFM 图见图 4。由图 4 和表 1 可看出, 在聚丙烯酸酯乳液中添加含氟钛单体后乳胶膜的微相分离程度较高, 易形成这种纳米结构的凸起, 为构造疏水表面做铺垫。含氟单体的硬段区域带有较高的内聚能, 且由于 F 原子的电负性

较高, 容易与极化周围电负性低的原子形成氢键。由于氢键的作用使硬段聚集得更加紧密, 结晶度增大, 对提高乳胶膜机械强度也是至关重要的。同时, 由于纳米 TiO₂ 的引入, 复合乳胶膜的表面凹凸程度再一次提高, 乳胶膜的 R_a 值由 2.201 nm 提升到 2.680 nm, 这主要是因为纳米 TiO₂ 的引入提升了粗糙度。

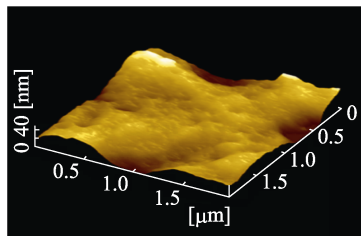


图 4 乳胶膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM image of latex film

2.5 乳液的紫外光透过率分析

聚丙烯酸酯 (a) 和 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯 (b) 的紫外光透过率曲线见图 5。

由图 5 可看出, 透光率 b 曲线要低于 a 曲线, 特别是在紫外光的波长低于 400 nm。在光波长为 400 nm 时, 纳米 TiO₂/含氟聚丙烯酸酯乳胶膜的透过率仅约为 30%, 并在低于 400 nm 的波长时快速下降, 而不含纳米 TiO₂ 的聚丙烯酸酯乳胶膜在 400 nm 时透过率约为 50%。这是由于聚合物中的纳米 TiO₂ 具有抗紫外线作用, 侧面验证了纳米 TiO₂ 已被成功接枝到聚合物中。

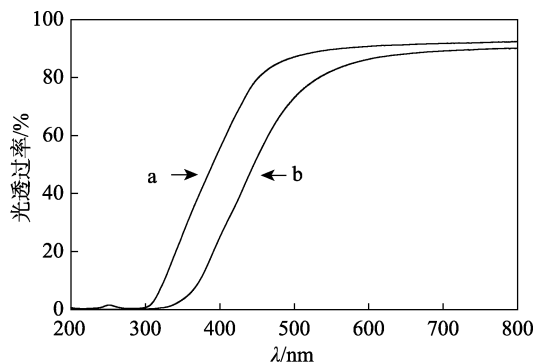


图 5 乳胶膜的紫外光透过率

Fig. 5 UV transmittance of latex films

2.6 乳胶膜接触角分析

聚丙烯酸酯乳胶膜、TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯乳胶膜对水的接触角分别见图 6a、b, 聚丙烯酸酯乳胶膜、TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯乳胶膜对二碘甲烷的接触角分别见图 6c、d。由图 6 可以看出, 随着氟单体和纳米 TiO₂ 的引入, 涂膜表面的防水防油性均得到大幅度的提高, 这是由于氟改性共聚物可形成较多的接枝、嵌段或自聚结构, 再加上纳米 TiO₂ 的协同作用, 更加有利于表面能极低的含氟侧链在

成膜时发生迁移, 占据膜与空气界面, 进而使乳胶膜表面疏水性能得到改善。

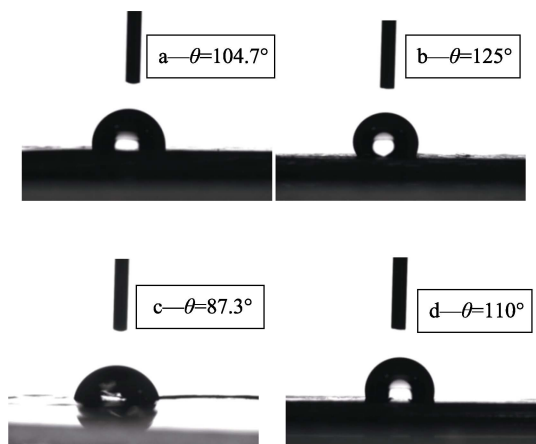


图 6 乳胶膜的接触角照片
Fig. 6 Contact angle photos of latex films

2.7 纸张扫描电子显微镜照片

图 7a、c 分别为未施胶剂时纸张表面放大不同倍数的 SEM 照片, b、d 分别为加入 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯施胶剂后的纸张表面放大不同倍数的 SEM 图。由图 7 可以看出, 未加施胶剂前, 纸张表面粗糙, 纤维之间的空隙多而大, 纤维疏松。而加入施胶剂后时, 纸张表面的孔洞有一定程度的覆盖, 沟壑明显变少, 比较光滑。因为聚合物分子中的极性基团带正电性, 而纸张纤维带负电, 由于静电引力, 会使纤维间距离缩短, 同时纤维表面也被一层薄薄的聚合物乳胶膜包裹住。聚合物的支链有全氟基团, 氟原子的半径小, 电负性强, 会降低聚合物的表面自由能, 起到防水防油的作用, 当聚合物包裹在纸张表面时, 纸张也随之具有防水防油的能力。这也表明施胶剂与纸纤维结合性比较好, 最终达到纸张纤维排列紧密且表面较为光滑的防水防油效果。

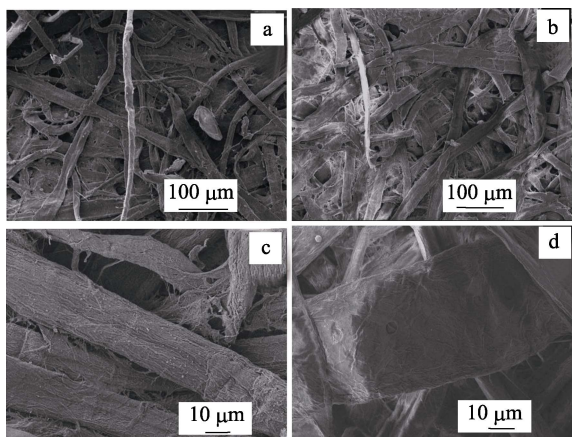


图 7 纸张表面的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of paper surface

2.8 纸张防水防油性能

未施胶前纸张对水 (a) 和二碘甲烷 (b) 的接触角和施胶后对水 (c) 和二碘甲烷 (d) 的接触角见图 8。由图 8 可以看出, 未表面施胶的纸张对水和二碘甲烷的接触角分别为 58.5° 和 17.5°, 基本不具备防水防油性能, 经施胶剂处理后的纸张对水和二碘甲烷的接触角分别达到 147° 和 133°, 说明通过预期的分子设计实现了对纸张防水防油性能的显著提升。

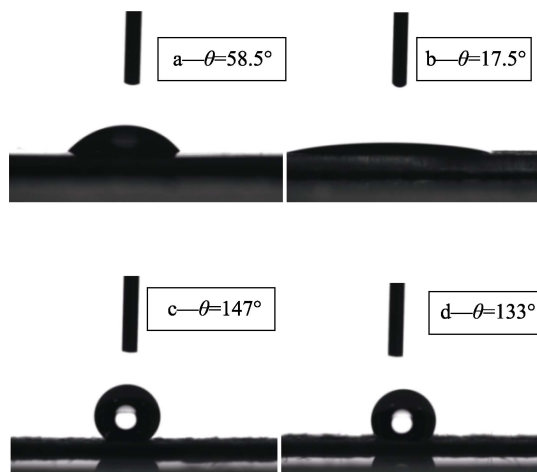


图 8 表面施胶前后纸张对水和 CH₂I₂ 的接触角照片
Fig. 8 Contact angle photographs of H₂O and CH₂I₂ on the paper before and after surface sizing

3 结论

(1) 用 KH-570 改性纳米 TiO₂ 后, 与 FM 等乙烯基单体共聚, 制得了性能稳定的活性纳米 TiO₂ 改性含氟聚丙烯酸酯复合乳液。FTIR 测试结果表明, 氟硅单体均参与了共聚反应。

(2) AFM 测试结果表明, 加入 TiO₂ 后, 涂膜凸起峰的高度和致密程度提高。TEM 显示, 乳胶粒呈球形分布, 颗粒表面光滑, 粒径分布较为均一, 基本没有发生团聚。TG 表明, 随着纳米 TiO₂ 及含氟单体的引入, 乳胶膜的耐热稳定性进一步增强。

(3) 接触角测试结果表明, 纳米 TiO₂ 及氟硅单体的加入使涂膜对水及油的接触角大大提高, 对水和二碘甲烷的接触角分别为 125° 及 110°。

(4) 复合乳液用作表面施胶剂结果表明, 纸张对水接触角为 147°, 对二碘甲烷接触角为 133°, SEM 表明, 施胶后纸张纤维表面较为光滑, 且纤维排列紧密, 纸张防水防油性随着氟单体的引入而显著提高。

参考文献:

[1] Ye Y Z, Zeng X R, Li H Q, *et al.* Synthesis and characterization of nano-silica/polyacrylate composite emulsions by sol-gel method and

- in-situ emulsion polymerization [J]. Journal of Macromolecular Science, part A: Pure and Applied Chemistry, 2011, 48(1): 42-46.
- [2] Zhou J H, Zhang L, Ma J Z. Synthesis and properties of nano-SiO₂/ polysiloxane modified polyacrylate emulsifier-free emulsion [J]. Polymer-plastics Technology and Engineering, 2011, 50(1): 15-19.
- [3] Sangermano M, Bongiovanni R, Longhin M, *et al.* Hybrid organic/inorganic UV-cured acrylic films with hydrophobic surface properties [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294 (8): 525-531.
- [4] Yu Z G, Zhang Z B, Yuan Q L, *et al.* Surface analysis of coating based on novel water-diluted fluorinated polymer/silica hybrids [J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(4): 268-274.
- [5] Ma Yingzi (马英子), Xiao Xinyan (肖新颜). Synthesis and characterization of core-shell nano-SiO₂/fluorinated polyacrylate emulsion [J]. CIESC Journal (化工学报), 2011, 62(4): 1143-1149.
- [6] Yu D G, An J H, Bae J Y, *et al.* Preparation of titanium dioxide/poly (methyl methacrylate-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) hybrid composite particles via emulsion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(1): 72-79.
- [7] Xu X H, Zhang Z Z, Liu W M. Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO₂/polystyrene nanocomposites coating [J]. Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2009, 341(1/2): 21-26.
- [8] Herrera-Alonso J M, Sedláková Z, Marand E. Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363(1/2): 48-56.
- [9] Yilmaza O, Gülümser G, Vasile C. On the stability and properties of the polyacrylate/Na-MMT nanocomposite obtained by seeded emulsion polymerization [J]. European Polymer Journal, 2012, 48(10): 1683-1695.
- [10] Diaconu G, Paulis M, Jose R, *et al.* Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/ montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer, 2008, 49(10): 2444-2454.
- [11] Diaconu G, Mičušík M, Bonnefond A, *et al.* Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/MMT nanocomposite latexes [J]. Macromolecules, 2009, 42(9): 3316-3322.
- [12] Kuila T, Bose S, Khanra P, *et al.* Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly(methyl methacrylate)/graphene nanocomposites [J]. Composites part A: applied science and manufacturing, 2011, 42(11): 1856-1861.
- [13] Liao K H, Qian Y, Macosko C W. Ultralow percolation graphene/polyurethane acrylate nanocomposites [J]. Polymer, 2012, 53(17): 3756-3761.
- [14] Zhu Zhenfeng (朱振峰), Wang Xiaofeng (王小枫), Liu Hui (刘辉), *et al.* Microwave hydrothermal synthesis of ZnO nanospheres and its modified pure acrylic emulsion [J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2011, 42(12): 2285-2288.
- [15] Péreineau F, Hu G, Rozes L, *et al.* Synthesis, characterization, and rheological properties of hybrid titanium star-shaped poly(n-butyl acrylate) [J]. Journal of Polymer Science, part A: polymer Chemistry, 2011, 49(12): 2636-2644.
- [16] Zhang J M, Sun X G, Peng Z, *et al.* Preparation of core (titanium dioxide)-shell (polystyrene) composite particles by the emulsion polymerization method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(3): 330-336.
- [17] Liu J M, Cao L X, Su G. Preparation of low density TiO₂/poly (methyl methacrylate) composite particles by emulsifier-free emulsion polymerization [J]. Current Applied Physics, 2011, 11(6): 1359-1363.
- (上接第 1233 页)
- [25] He Chen (何陈). Preparation of stabilized Fe⁰ nanoparticles nanometer for hexavalent chromium removal from soil [D]. Shanghai (上海): Shanghai University (上海大学), 2015.
- [26] Feng Jingwei (冯婧微). Mechanisms of chromium and copper removal with nanoscale zero-valent iron and iron oxides/hydroxides [D]. Shenyang (沈阳): Shenyang Agricultural university (沈阳农业大学), 2012.
- [27] Tang Min (唐敏), Shan Yuhua (单玉华), Wu Zhilin (武志林), *et al.* Preparation of crosslinked carboxymethyl cellulose derived from water hyacinth and its performance of water absorption and retention [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2012, 26(3): 517-523.
- [28] Huang Shaobin (黄少斌), Guo Xuanhua (郭璇华). Study on the effect of reaction process on etherification of cellulose [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science) (华南理工大学学报: 自然科学版), 2001, 29(7): 66-69.
- [29] Meng Zhe (孟哲), Jia Zhenbin (贾振斌), Wei Yu (魏雨), *et al.* Preparation and FTIR spectra of amorphous δ-FeOOH [J]. The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报), 2004, 4(2): 146-149.
- [30] Wang Q, Snyder S, Kim J, *et al.* Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization and reactivity [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3292-3299.
- [31] Wang X, Chen C, Liu H, *et al.* Characterization and evaluation of catalytic dechlorination activity of Pd/Fe bimetallic nanoparticles [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(22): 8645-8651.
- [32] Jabeen H, Chandra V, Jung S, *et al.* Enhanced Cr(VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene [J]. Nanoscale, 2011, 3(9): 3583-3585.
- [33] Jiao Chuang (焦创). Synthesis of wrapped NZVI particles via rheological phase reaction method and removal of heavy metal from aqueous solution [D]. Jingdezhen (景德镇): Jingdezhen Ceramic Institute (景德镇陶瓷学院), 2013.
- [34] Garg U, Kaur M P, Jawa G K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass [J]. Hazard Mater, 2008, 154: 1149-1157.
- [35] He Xinjian (何新建), Xie Jianjun (谢建军), Zhang Huiying (张绘营), *et al.* Adsorption of KLPMA super-adsorbents composites [J]. CIESC (化工学报), 2011, 62(4): 1162-1169.
- [36] Jiang Yujun (姜玉俊). Research on removal of chromium from wastewater by pectin-stabilized nanoscale zero-valent iron [D]. Taiyuan (太原): University of Technology (太原理工大学), 2015.
- [37] Zhang Chun (张纯). Experimental research on immobilization of U(VI) in solution by zero-valent iron and hematite [D]. Hengyang (衡阳): University of South China (南华大学), 2007.
- [38] Sun Jingwu (孙靖武), Liu Hongju (刘宏菊), Sun Ye (孙也). Study on adsorption of Cr(VI) in aqueous solution by bagasse supported nanoscale zero-valent iron [J]. Water Pollution Control (环境工程), 2016, 34(1): 51-54.
- [39] Feng Jingwei (冯婧微), Liang Chenghua (梁成华), Wang Li (王黎). Cr(VI) batch removal from aqueous solution with nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Anhui Agri Sci (安徽农业科学), 2011, 39(15): 9191-9193.
- [40] Chen Ya (陈亚), Li Yimin (李益民), Cao Yuting (曹玉廷). Removal of Pb(II) by al-pillared bentonite supported nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2016, 30(1): 195-200.