

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.001

表面改性法制备抑菌型淀粉系高吸水树脂的研究^{*}

王海,黄惠莉,汪梅兰

(华侨大学化工学院,福建厦门 361021)

摘要:采用水溶液聚合法,以改性淀粉和丙烯酸为原料,过硫酸钾为引发剂,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,接枝共聚制备改性淀粉系高吸水树脂,并对其表面改性制备了具有抑菌性能的高吸水树脂。通过单因素试验和正交试验探究了改性淀粉种类、丙烯酸溶液的中和度、反应温度、引发剂和交联剂用量等因素对树脂吸水性能的影响;探讨了表面改性过程中苦参总碱添加量与抑菌效果间的关系。结果表明,以交联B3淀粉为原料,当淀粉用量为丙烯酸质量的15%,糊化温度为75℃,糊化时间为20 min,丙烯酸溶液的中和度为75%,引发剂用量为丙烯酸质量的0.3%,交联剂用量为丙烯酸质量的0.02%,70℃条件下反应4 h时,可制备吸水性能较好的高吸水树脂;当苦参总碱用量达到25.7 mg/g时即可使树脂在自然环境下具有较好的抑菌效果。最终制备的抑菌型改性淀粉系高吸水树脂的吸水倍率为715 g/g,接枝率为90%,在60℃条件下8 h的保水率约为7%。

关键词:改性淀粉;高吸水树脂;苦参总碱;抑菌性

中图分类号: TQ322.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0001-06

Study on Starch-Based Super Absorbent Polymer with Antibacterial Activity Prepared by Surface Modification

Wang Hai, Huang Huili, Wang Meilan

(School of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Modified starch and acrylic acid were used as raw materials, and potassium persulfate as initiator agent, *N,N'*-methylenebisacrylamide as cross-linking agent, a modified starch-based super absorbent polymer was prepared by aqueous solution polymerization method and then surface modification was carried out to make the polymer with antibacterial activity. The effect of starch type, degree of neutralization of acrylic acid solution, reaction temperature, and dosage of initiator and cross-linking agent and other factors on super absorbent polymer through single factor and orthogonal experiments were investigated. The relationships of total alkaloids concentrations and antibacterial activity in the surface modification process were also explored. Results show that starch grafted super absorbent polymer with better water absorption can be prepared by control the starch amount 15% of acrylic acid mass, gelatinization temperature 75℃, gelatinization time 20 min, neutralization degree of acrylic acid solution 75%, initiator dosage 0.3% and cross-linking agent dosage 0.02% of acrylic acid mass, reaction under 70℃ for 4 h, and cross-link starch B3 is used as raw material. The polymers have a good antibacterial activity, under natural environment, when the total alkaloids concentration reach 25.7 mg/g. Finally, the water absorption of the super absorbent polymer is 715 g/g, grafting percentage is 90%, and water retention is about 7% when treated under 60℃ for 8 h.

Keywords: modified starch; super absorbent polymer; total alkaloids; antibacterial activity

高吸水树脂是一类具有一定交联度、不溶于水且吸水膨胀的功能高分子材料,能吸收大量的水^[1],目前,已在医疗卫生、农林园艺、食品加工、环境保护、美容化妆、土木建筑、石油开采等领域得到广泛应用^[2]。

淀粉系高吸水树脂主要是指以淀粉为骨架,通过与其它单体接枝共聚形成的一类高分子材料^[3]。淀粉系高吸水树脂除具有合成高吸水树脂的高吸水、强保水的优点外,同时还具有可生物降解的特性,且因淀粉原料来源广泛、种类繁多、产量丰富、价

格低廉,所以其研究一直是热点^[4]。高吸水性材料的研究起源于淀粉系,1966年, G. F. Fanta等^[5]研究了淀粉接枝丙烯腈,开始了高吸水性材料的研究。几十年来,淀粉系高吸水树脂的研究取得了很大进展,已经由单一的天然淀粉发展到多种多样的淀粉衍生物,接枝的单体种类也在不断增多,产品类型逐

^{*} 福建省自然科学基金重点项目基金(2007T010)

联系人:黄惠莉,教授,主要从事环境生物技术、海洋生物资源开发与利用

收稿日期:2013-10-22

渐多元化^[6],但仍有一些问题需急待解决。由于淀粉是一种多糖,很容易给微生物提供碳源和氮源,所以淀粉系高吸水树脂很容易滋生细菌和霉变^[7],给淀粉系高吸水树脂的使用和存储造成了很大的问题。

笔者选用几种改性淀粉作为原材料,通过单因素和正交试验,优化改性淀粉系高吸水树脂的制备工艺,并通过表面改性的方法,制备了具有抑菌性能的高吸水树脂,解决了淀粉系高吸水树脂易滋生细菌和霉变的问题。

1 实验部分

1.1 主要原材料

交联 B4 淀粉(较高交联度磷酸化二淀粉磷酸酯,沉降积为 3.0 mL)、交联 B3 淀粉(较低交联度磷酸化二淀粉磷酸酯,沉降积为 5.5 mL)、酯化淀粉(乙酸酯化淀粉,取代度为 0.07)、JXB-631 淀粉(乙酰化二淀粉磷酸酯,取代度为 0.05)及氧化淀粉(次氯酸钠氧化淀粉):厦门聚祥淀粉有限公司;

丙烯酸:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

氢氧化钾、亚硫酸氢钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

过硫酸钾:化学纯,汕头市达濠精细化学品公司;

N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):化学纯,广东省化学试剂工程技术研究中心;

苦参总碱:浸膏,陕西天之润生物科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9053A 型,上海精宏实验设备有限公司;

磁力搅拌器:JBZ-14H 型,上海大普仪器有限公司;

电热恒温水槽:DK-8D 型,上海精宏实验设备有限公司;

智能生化培养箱:SPX-280 型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂的制备。

淀粉糊化:以丙烯酸的质量为基准,称取丙烯酸质量 5%~20% 的不同种类淀粉分别放入烧杯中,加入 9 mL 蒸馏水,搅拌均匀后于 65~90℃ 糊化 5~30 min。

树脂制备:量取 5 mL 丙烯酸,用 KOH 溶液配

成中和度为 65%~80% 的中和液,冷却至室温后,倒入已糊化的淀粉中,加入丙烯酸质量 0.1%~0.7% 的引发剂(过硫酸钾)和丙烯酸质量 0.005%~0.05% 的交联剂(MBA),搅拌至粘稠后,放入 65~80℃ 水浴中反应 1~6 h。取出产品,在烘箱中干燥后,粉碎、过筛、备用。

(2) 表面改性高吸水树脂的制备。

称取 0.1 g 淀粉接枝高吸水树脂放入烧杯中,添加 1 mL 浓度为 2.57~41.04 mg/mL 的苦参总碱溶液和 200 mL 蒸馏水,充分搅拌后,放置 1 d,然后转入烘箱内干燥,粉碎、过筛、备用。

1.4 性能测试

(1) 苦参总碱抑菌性能测试^[8]。

分别向 6 根试管内各加入 8 mL 培养基,于 121℃ 灭菌 15 min,取 1 根试管作空白对照,向空白对照试管内加入 1 mL 无菌水和 1 mL 菌浓度为 1×10^8 CFU/mL 的大肠杆菌悬液,剩余 5 根试管中均加入 1 mL 菌浓度为 1×10^8 CFU/mL 的大肠杆菌悬液和 1 mL 浓度为 2.57~41.04 mg/mL 的苦参总碱溶液。培养 8 h 后,取 200 μ L 涂平板,每个浓度涂 3 个平板做平行实验,3 d 后观察平板上的菌落数,抑菌率按(1)式计算:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η ——抑菌率;

N_1 ——空白对照组涂布后培养皿上的菌落数,CFU;

N_2 ——实验组涂布后培养皿上的菌落数,CFU。

(2) 表面改性高吸水树脂在自然环境下抑菌效果测试^[9]。

称取 3 组不同浓度苦参总碱表面改性高吸水树脂,每组 5 份,每份 0.1 g,置于茶袋中,在无菌操作台下紫外灭菌 20 min,然后,暴露在空气中,第 1 组暴露 2 h,第 2 组暴露 12 h,第 3 组暴露 26 h。分别用 20 mL 生理盐水冲洗树脂,收集菌体,取 200 μ L 洗脱液涂平板,3 d 后观察平板上的菌落数。对照组为未表面改性的高吸水树脂。

(3) 吸水倍率测试^[10]。

称取 3 份干燥后的表面改性高吸水树脂各约 0.1 g,分别置于茶袋中,将其分别放入装有 250 mL 蒸馏水的烧杯中,使其充分吸水,达到溶胀平衡后,取出茶袋沥干水分,称量树脂吸水后的质量,取平均值,吸水倍率按(2)式计算:

$$Q = \frac{m - m_1 - m_0}{m_0} \quad (2)$$

式中: Q ——吸水倍率, g/g ;

m ——溶胀平衡后树脂与茶袋的质量, g ;

m_1 ——吸水后空茶袋的质量, g ;

m_0 ——吸水前树脂的质量, g 。

(4) 吸水速率测试。

称取干燥后的表面改性高吸水树脂约 0.1 g 于茶袋中,放入装有 250 mL 蒸馏水的烧杯中,每隔一定时间取出茶袋沥干水分,称量树脂吸水后的质量,计算吸水倍率,以时间、吸水倍率分别为横、纵坐标作图,绘制吸水速率曲线。

(5) 保水率测试。

取一定量干燥后的表面改性高吸水树脂,加水使其充分溶胀,称量溶胀后的质量,放入 60℃ 的烘箱中,每隔一定时间取出,称其质量,保水率按 (3) 式计算:

$$R = \frac{W_t}{W} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R ——保水率;

W_t ——树脂溶胀后置于 60℃ 烘箱中一定时间后的质量, g ;

W ——树脂溶胀后的质量, g 。

(6) 接枝率测试^[11]。

称取约 0.2 g 表面改性高吸水树脂,用滤纸包好放入索氏提取器中,以丙酮为溶剂,加热回流 48 h,除去未共聚的丙烯酸成分,得纯表面改性高吸水树脂,干燥后称其质量,接枝率按 (4) 式计算:

$$G = \frac{m_3}{m_2} \times 100\% \quad (4)$$

式中: G ——保水率;

m_3 ——纯接枝树脂干燥后的质量, g ;

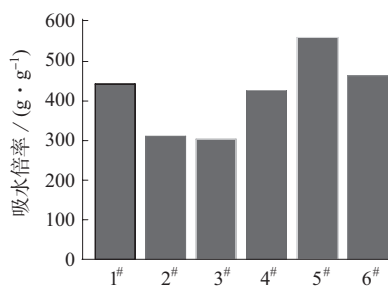
m_2 ——称取树脂试样的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

(1) 淀粉种类对高吸水树脂吸水性能的影响。

在其它条件相同的情况下,改变淀粉种类,考察淀粉种类对高吸水树脂吸水性能的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,用交联 B3 淀粉制备的高吸水树脂的吸水倍率最高,为 559 g/g,用 JXB-631 淀粉和氧化淀粉制备的高吸水树脂的吸水倍率与无淀粉树脂基本相同,而用交联 B4 淀粉和酯化淀粉制备的高吸水树脂的吸水倍率则相对要差很多。



1#—无淀粉; 2#—交联 B4 淀粉; 3#—酯化淀粉;

4#—JXB-631 淀粉; 5#—交联 B3 淀粉; 6#—氧化淀粉

图 1 淀粉种类对高吸水树脂吸水性能的影响

磷酸酯淀粉的磷酸基团会腐蚀淀粉的表面,产生多孔结构,这种表面结构利于液体的进入,所以用较低交联度的磷酸酯淀粉制备的吸水树脂吸水倍率会增大;但是,当交联度较高时,在接枝共聚反应中,由于有更多的磷酸盐基团的存在,阻止了丙烯酸接枝到淀粉链上,限制吸水树脂网络的扩展,因此吸水倍率反而降低^[12]。这就是为什么以交联 B3 淀粉为原料制备的高吸水树脂的吸水倍率较空白树脂高,而以交联 B4 淀粉为原料制备的高吸水树脂的吸水倍率较空白树脂低的原因。乙酰化二淀粉磷酸酯在淀粉分子链上引入了羰基和羧基,次氯酸钠氧化淀粉在淀粉分子链上引入了酰基,虽然羰基、羧基和酰基都是亲水基团,但是在高吸水树脂交联反应的过程中,对三维空间网状结构的形成并无较大影响,所以以这两种淀粉为原料制备的高吸水树脂的吸水倍率同空白树脂基本一样。乙酸酯化淀粉同样在淀粉分子链上引入了羰基和羧基,但引入的基团较多,在高吸水树脂交联反应过程中,阻止了丙烯酸接枝到淀粉链上,使得三维空间网状结构的形成受阻,导致制备的高吸水树脂的吸水性能降低。

鉴于以交联 B3 淀粉为原料制备的高吸水树脂的吸水倍率最高,后续实验均以交联 B3 淀粉为原料进行研究。

(2) 糊化温度对高吸水树脂吸水性能的影响。

在其它条件相同的情况下,改变糊化温度,考察糊化温度对制备高吸水树脂吸水性能的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,糊化温度对制备高吸水树脂的吸水性能有较大的影响。随着糊化温度的升高,树脂吸水倍率总体上呈现先增大后减小的趋势,当糊化温度为 75 ~ 80℃ 时,树脂的吸水倍率最高,为 483 ~ 508 g/g。出现这种情况的原因是由于当温度低于 75℃ 时,随着糊化温度的升高,原先扭曲的淀粉分子

链易于伸直,与丙烯酸的接触面积增大,接枝共聚反应容易发生;当糊化温度为 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 时,淀粉充分糊化,淀粉分子链伸展达到最大程度,与丙烯酸的接触面积达到最大,所以制备树脂的吸水性能最好;当糊化温度继续升高时,淀粉出现老化,导致树脂的吸水性能下降。从降低能耗,节约成本的角度考虑,糊化温度选择 75°C 较合适。

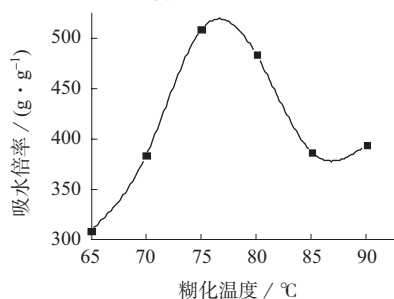


图2 糊化温度对高吸水树脂吸水性能的影响

(3) 糊化时间对高吸水树脂吸水性能的影响。

在其它条件相同的情况下,改变糊化时间,考察糊化时间对改性高吸水树脂吸水性能的影响,结果如图3所示。

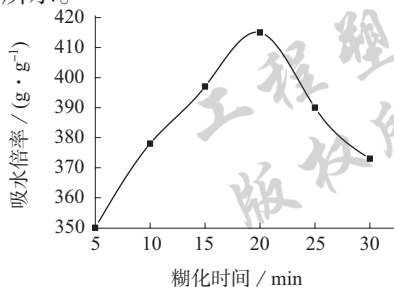


图3 糊化时间对高吸水树脂吸水性能的影响

由图3可知,高吸水树脂的吸水倍率随着淀粉糊化时间的增加呈先增大后减小的趋势,当淀粉糊化时间为 20 min 时,树脂的吸水倍率最高,为 415 g/g 。之所以呈现这样的趋势是因为当糊化时间低于 20 min 时,随着糊化时间的增加,糊化程度增大,淀粉活性增高,接枝共聚反应更容易发生,所以树脂的吸水倍率增大;当糊化时间高于 20 min 时,随着糊化时间的增加,容易发生副反应,破坏淀粉结构,所以导致树脂的吸水倍率下降。

(4) 反应温度对高吸水树脂吸水性能的影响。

在其它条件相同的情况下,改变反应温度,考察反应温度对制备高吸水树脂吸水性能的影响,结果如图4所示。

由图4可知,高吸水树脂的吸水倍率随着反应温度的升高而增大,当反应温度为 $70 \sim 72^\circ\text{C}$ 时,吸水倍率最高,而后随着反应温度的继续升高而减小。

这是因为当反应温度相对较低时,引发剂分解速度慢,引发诱导时间长,反应速度慢,表现为吸水倍率低;升高反应温度可以使淀粉的膨胀性增大,引发剂能比较容易地进入淀粉分子内部并与之发生反应,产生更多的淀粉大分子自由基,从而引发更多的聚合反应。此外,升温可加快引发剂的分解速率,使接枝共聚反应更容易发生,从而使树脂的吸水倍率增大;但反应温度过高时,引发剂分解速度过快,使得反应过程不易控制,易出现暴聚,导致吸水倍率下降。

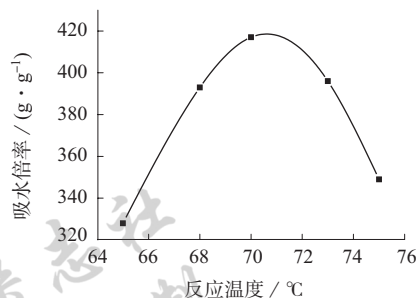


图4 反应温度对高吸水树脂吸水性能的影响

(5) 反应时间对高吸水树脂吸水性能的影响。

在其它条件相同的情况下,改变反应时间,考察反应时间对制备高吸水树脂吸水性能的影响,结果如图5所示。

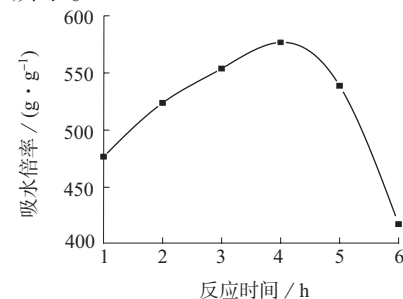


图5 反应时间对高吸水树脂吸水性能的影响

由图5可知,当反应时间为 4 h 时,高吸水树脂的吸水率最高。反应时间过短,会使聚合物的接枝与交联程度过低,导致树脂的吸水性能不好;随着反应时间的延长,接枝共聚物增加,树脂的空间网络结构增多,从而使得树脂的吸水倍率增大;反应时间过长,会使交联度过高,空间网络结构变小,导致吸水倍率下降。所以选择反应时间为 4 h 较适宜。

2.2 正交试验

为进一步优化合成工艺,对影响高吸水树脂吸水性能的其它因素进行正交试验,正交试验因素水平见表1,结果见表2。由表2可知,最佳的制备方案为 $A_3B_3C_2D_2E_3$,即淀粉用量为 15% ,中和度为 75% ,引发剂用量为 0.3% ,交联剂用量为 0.02% ,反

应温度为 75℃。但由于反应温度为 70℃和 75℃条件下的 K 值相差不大,从降低能耗,节约成本的角度出发,也可以选择 $A_3B_3C_2D_2E_2$ 作为最佳制备方案。为了确认这两种方案哪种更优,分别按这两种方案制备树脂,并测定各自的吸水倍率,结果表明,按方案 $A_3B_3C_2D_2E_2$ 制备树脂的吸水倍率为 712 g/g,按方案 $A_3B_3C_2D_2E_3$ 制备树脂的吸水倍率为 596 g/g。所以最佳的制备方案为 $A_3B_3C_2D_2E_2$ 。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素				
	淀粉用量 (A)/%	丙烯酸溶液的 中和度 (B)/%	引发剂用 量 (C)/%	交联剂用 量 (D)/%	反应温度 (E)/℃
1	5	65	0.1	0.005	65
2	10	70	0.3	0.020	70
3	15	75	0.5	0.035	75
4	20	80	0.7	0.050	80

注:淀粉、引发剂、交联剂用量均为丙烯酸质量的百分比。

表 2 正交试验设计与结果

试验号	因素					吸水倍率/ (g·g ⁻¹)
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	404
2	1	2	2	2	2	523
3	1	3	3	3	3	536
4	1	4	4	4	4	293
5	2	1	2	3	4	438
6	2	2	1	4	3	400
7	2	3	4	1	2	398
8	2	4	3	2	1	335
9	3	1	3	4	2	386
10	3	2	4	3	1	300
11	3	3	1	2	4	596
12	3	4	2	1	3	549
13	4	1	4	2	3	328
14	4	2	3	1	4	292
15	4	3	2	4	1	459
16	4	4	1	3	2	496
K_1	1756	1556	1896	1643	1498	
K_2	1571	1515	1969	1782	1803	
K_3	1831	1989	1549	1770	1813	
K_4	1575	1673	1319	1538	1619	
R	65.0	118.5	162.5	61.0	78.8	

结合单因素和正交试验结果最终确定的最佳制备工艺为淀粉用量为 15%,糊化温度为 75℃,糊化时间为 20 min,中和度为 75%,引发剂用量为 0.3%,交联剂用量为 0.02%,反应温度为 70℃,反应时间为 4 h。

2.3 苦参总碱的抑菌性能

苦参总碱浓度对苦参总碱抑菌效果的影响如图 6 所示。

由图 6 可知,当苦参总碱浓度达到 2.57 mg/mL 时,即有较好的抑菌效果,此时抑菌率基本可达到 80%,当苦参总碱浓度为 20.52 mg/mL 时,抑菌

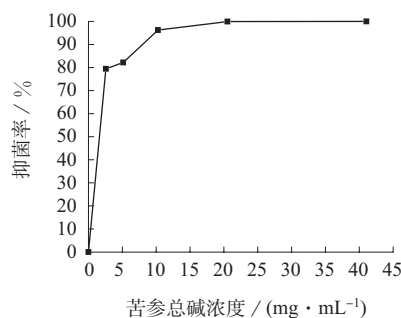
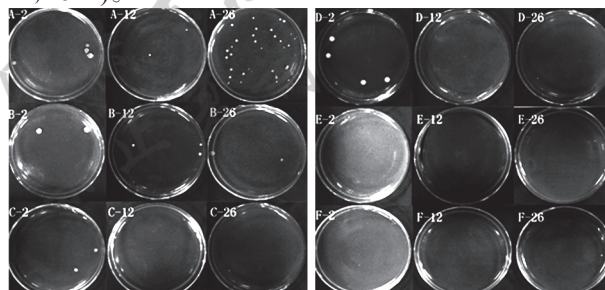


图 6 苦参总碱浓度对苦参总碱抑菌效果的影响

率可达到 100%。

2.4 自然环境下表面改性高吸水树脂的抑菌性能

为了解制备的表面改性高吸水树脂在实际使用过程中的抑菌效果,测定表面改性时添加不同含量苦参总碱制备的树脂在自然环境下的抑菌效果,结果见图 7(A~F 后面的 2,12,26 分别指放置 2,12,26 h)。



A—未表面改性的高吸水树脂, B~F—表面改性高吸水树脂,其苦参总碱含量分别为 25.7,51.3,102.6,205.2,410.4 mg/g

图 7 表面改性高吸水树脂在自然环境下抑菌效果图

由图 7 可以发现,表面改性高吸水树脂在自然环境下具有较好的抑菌效果,且放置的时间越久,这种效果越明显。在自然环境放置 26 h 情况下,苦参总碱添加量为 25.7 mg/g 时制备的树脂具有较好的抑菌效果。

2.5 吸水速率

测定制备的表面改性高吸水树脂的吸水速率,以时间为横坐标,吸水倍率为纵坐标作图,得吸水速率图,结果如图 8 所示。

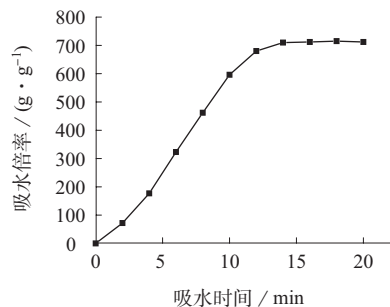


图 8 表面改性高吸水树脂的吸水速率

2.6 保水率

在 60℃ 条件下,测定制备的表面改性高吸水树脂的保水率,结果如图 9 所示。

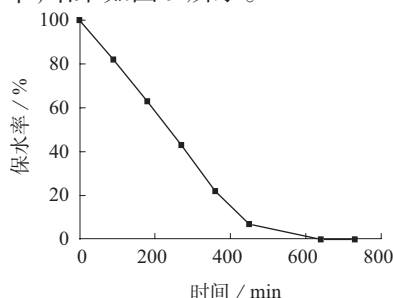


图 9 表面改性高吸水树脂的保水率

由图 9 可以发现,在 60℃ 条件下,制备的表面改性高吸水树脂水分流失较严重,8 h 的保水率仅为 7% 左右,在保水性能方面有待进一步提高。

2.7 接枝率

测定并计算制备表面改性高吸水树脂的接枝率,结果为 90%。说明制备的树脂在接枝共聚时反应充分,副产物少。

3 结论

(1) 通过单因素和正交试验发现,几种淀粉中以交联 B3 淀粉为原材料制备的表面改性高吸水树脂的吸水性能最好。最佳的淀粉接枝丙烯酸树脂的制备工艺为:淀粉用量为 15%,糊化温度为 75℃,糊化时间为 20 min,中和度为 75%,引发剂用量为 0.3%,交联剂用量为 0.02%,反应温度为 70℃,反应时间为 4 h。

(2) 通过表面改性的方法可使制备的高吸水树脂具有抑菌性能。表面改性过程中当苦参总碱用量达到 25.7 mg/g 时即可使树脂在自然环境下具有较好的抑菌效果,可解决淀粉系高吸水树脂在使用和存储过程易滋生细菌和霉变的问题。最终制备的树脂的吸水倍率为 715 g/g,接枝率达 90%,60℃ 条件下处理 8 h 保水率约为 7%。

参考文献

- [1] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: A review[J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6):451-477.
- [2] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J, et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review[J]. Polymer Composites, 2011, 32(2):277-289.
- [3] 何小维. 高吸水性碳水化合物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
He Xiaowei. High water absorbent carbohydrate material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [4] 许晓秋, 刘廷栋. 高吸水性树脂的工艺与配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Xu Xiaoqi, Liu Tingdong. Process and formula of super absorbent resin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [5] Fanta G F, Burr R C, Russell C R, et al. Graft copolymer of starch. I. Copolymerization of gelatinized wheat starch with acrylonitrile. Fractionation of copolymer and effect of solvent on copolymer composition[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10(6): 929-937.
- [6] 吴季怀, 林建明, 魏月琳, 等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Wu Jihuai, Lin Jianming, Wei Yuelin, et al. High water absorbent material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [7] 黄惠莉, 林思达. 淀粉接枝丙烯酸高吸水性树脂制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(5):14-17.
Huang Huili, Lin Sida. Preparation and performance of starch grafting acrylic acid super absorbent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(5):14-17.
- [8] Wang Yu, Lu Zhaoxin, Wu Hao, et al. Study on the antibiotic activity of microcapsule curcumin against foodborne pathogens[J]. International Journal of Food Microbiology, 2009, 136(1):71-74.
- [9] Dong Weiwei, Sun Wuyong, Qian Weiping, et al. The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(17):2375-2382.
- [10] 吴国杰, 崔英德, 王富华, 等. 丙烯酸(钠)-壳聚糖吸水树脂的合成[J]. 化工新型材料, 2005, 33(05):36-37, 40.
Wu Guojie, Cui Yingde, Wang Fuhua, et al. Synthesis of acrylic acid(Na)-chitosan absorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(05):36-37, 40.
- [11] Wang Chyung-Chyung, Chen Jong-Pyng, Chen Cheng-Chi. An enhancement on water absorbing and permeating abilities of acrylic acid grafted and chitosan / collagen immobilized polypropylene non-woven fabric: Chitosan obtained from Mucor[J]. Materials Science and Engineering, 2009, 29(4):1133-1139.
- [12] 陈效珍. 淀粉磷酸酯基两性半互穿型高吸水树脂的合成、结构及性能测试[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2008.
Chen Xiaozhen. Synthesis, characterization and properties of amphoteric semi-IPN superabsorbent based on starch phosphate[D]. Wulumuqi: Xinjiang University, 2008.

联创节能拟建 1 万 t 特种聚醚助剂项目

不久前,山东联创节能新材料股份有限公司公告称,拟使用自筹资金投资 8 000 万元,在淄博市张店区筹建年产 1 万 t 特种聚醚助剂项目,建设期为 24 个月。特种聚醚助剂

是一种重要的有机中间体,主要用于表面活性剂、聚醚起始剂。项目建设完成达产后,每年可新增特种聚醚助剂 1 万 t,预计年新增销售收入约 3 亿元,年新增净利润约 5 000 万元。项目预计投资回收期为 3 年(含建设期)。(慧聪网)