

食品包装安全研究

壳聚糖双胍盐酸盐抑菌剂的合成及在包装上的应用

李灵, 王建清

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要:以壳聚糖和双氰胺为原料,制备了应用于肉禽类包装的壳聚糖双胍盐酸盐抑菌剂。利用正交实验优化设计了制备壳聚糖双胍盐酸盐的工艺条件,发现当盐酸浓度为 0.40 mol/L,反应官能团物质的量比为 1:5,反应时间为 20 min 时,产物产率达到 92.96%。红外光谱证明,壳聚糖的氨基和双氰胺的氰基已进行了亲核加成反应,合成了双胍产物壳聚糖双胍盐酸盐;抑菌试验表明,壳聚糖双胍盐酸盐的抑菌性明显优于壳聚糖,且对金黄色葡萄球菌的抑菌性优于对大肠杆菌的抑菌性。加入 10% (质量分数) 抑菌剂的聚乙烯醇复合膜,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 95.67% 和 97.45%。

关键词:壳聚糖;双氰胺;抑菌性

中图分类号: TB487; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0026-06

Synthesis of Antimicrobial Chitosan Biguanidine and Its Application in Packaging

LI Ling, WANG Jian-qing

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Antimicrobial chitosan biguanidine was prepared for meat and poultry packaging using chitosan and dicyandiamide as raw material. The preparation process of chitosan biguanidine was optimized using orthogonal experiment method. It was found that when HCl concentration is 0.4 mol/L, mole ratio of functional group is 1:5, and the reaction time is 20 min, the best yield is 92.96%. The product was characterized by FTIR and the result showed that the nucleophilic addition reaction of the amino-group of chitosan and the cyano-group of dicyandiamide has been done and the product is chitosan biguanidine. The results of antibacterial test showed that the antibacterial activity of chitosan biguanidine is obviously better than chitosan, and also the antibacterial activity against *S. aureus* is better than *E. coli*. The inhibition rate of the antibacterial film with 10% chitosan biguanidine against *E. coli* and *S. aureus* is 95.67% and 97.45% respectively.

Key words: chitosan; dicyandiamide; antibacterial activity

抑菌剂是一类对细菌、真菌具有抑制或杀灭活性的化学物质,是抑菌包装材料的核心。壳聚糖是一种从甲壳素中提取的天然高分子糖,结构与纤维素相似,具有抗菌、易分解的特性^[1-2]。由于与传统的天然抗菌剂相比壳聚糖的抗菌活性低,且不溶于水,只溶解于稀酸溶液中,限制了很多方面的作用。

胍盐化合物是人们近年来研究的热点^[3]。胍基

是存在于蛋白、核酸、链霉素等天然产物及甜菜、稻壳、蘑菇和豆类等多种植物中,人、动物体内也含有微量胍,但游离胍不稳定,易吸收空气中的二氧化碳,产生碳酸胍。自 20 世纪 30 年代,人们发现胍盐产物具有良好的抑菌效果,胍盐及其衍生物被开发用于医药、工业、食品和日常生活用品中^[4-5]。目前,有研究者将壳聚糖双胍整理到经过氧化处理的羊毛上,结果

收稿日期: 2012-09-17

基金项目: 国家“十二五”科技支撑项目:食品包装关键技术装备及材料开发与示范(2011BAD24B01)

作者简介: 李灵(1986-),女,河北人,天津科技大学硕士生,主攻包装材料与技术。

通讯作者: 王建清,湖南人,天津科技大学教授、博士生导师,主要研究方向为包装材料和技术。

表明壳聚糖双胍盐整理羊毛织物的抑菌性远远大于壳聚糖整理羊毛织物的抑菌性^[6],但尚未将其应用到包装领域。以壳聚糖和双胍胺为原料,在一定反应条件下进行正交实验,优化双胍衍生物壳聚糖双胍盐酸盐的制备条件,并对其抑菌性进行研究,为应用到食品包装材料提供理论依据。

1 试验条件

1.1 药品

壳聚糖(脱乙酰度 91%),青岛弘海生物技术有限公司;双胍胺,北京化学试剂公司。

盐酸,天津基准化学试剂有限公司;无水乙醇,天津市江天化工技术有限公司;丙酮,天津市江天化工技术有限公司;牛肉膏,天津市英博生化试剂有限公司;氯化钠,天津市江天化工技术有限公司;蛋白胨,北京奥博星生物技术有限责任公司;琼脂,日本 Bio-sharp 公司;PVA(1788),山西三维集团股份有限公司。

1.2 仪器

高速离心机,H-1650 湘仪离心机仪器有限公司;循环水式真空泵,SHZ-D 巩义市英峪仪器厂;PHS-25pH 计,上海精密科学仪器有限公司;VD-650 桌上式洁净工作台;苏州净化设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,VECTOR 22 布鲁克仪器公司;HH. B11-360 电热恒温培养箱,天津市天宇实验仪器有限公司。

2 试验方法

2.1 壳聚糖双胍盐酸盐(CHG)的合成

称取 2.0 g 壳聚糖(CS)溶于一定浓度的盐酸溶液中,搅拌至完全溶解,利用无水乙醇进行沉淀,减压抽滤,然后用乙醇洗涤抽干沉淀,干燥得到壳聚糖盐酸盐粉末。将壳聚糖盐酸盐粉末溶于蒸馏水中,待完全溶解后与一定量双胍胺在 120 ℃ 条件下搅拌至完全反应,冷却后进行减压抽滤,用无水乙醇对滤液进行沉淀,并洗涤抽干,然后进行丙酮索式提取纯化 24 h,干燥研磨便得到壳聚糖双胍盐酸盐粉末。

2.2 壳聚糖双胍盐酸盐的工艺条件确定

在单因素实验的基础上,以盐酸浓度、反应官能团物质的量比和反应时间为影响因素,选择 3 个水

平,采用 $L_9(3^3)$ 正交实验,以产率为评价指标,选择最佳的合成工艺条件。

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

2.3 红外光谱测试

采用布鲁克仪器公司生产的 VECTOR 22 型傅立叶变换红外光谱仪(分辨率:4 cm^{-1} ,扫描次数:16)对物质进行溴化钾压片法红外光谱分析。

2.4 壳聚糖双胍盐酸盐的抑菌性与最小抑菌浓度

采用琼脂扩散法对双胍胺、壳聚糖和新制备的壳聚糖双胍盐酸盐进行抑菌性测试。

细菌培养用牛肉膏蛋白胨琼脂培养基。具体配方为:牛肉膏 3.0 g,蛋白胨 10 g,氯化钠 5.0 g,琼脂 14 g,水 1000 mL,加热融化,纱布过滤补足水至 1000 mL,调 pH 值为 7.4 ~ 7.6。分装,高压湿热灭菌(120 ℃,20 min),备用。取新鲜制备的菌悬原液加入已灭菌的琼脂培养基中,备用。将双胍胺、壳聚糖和壳聚糖双胍盐酸盐分别配成 3% (质量分数)的溶液,紫外线杀菌,备用。用移液枪分别吸取各菌悬液 300 μL 均匀涂布于营养培养基上,然后用无菌镊子取 6 mm 滤纸片平贴于平板中央,用移液枪吸取 20 μL 待测液滴加在滤纸片上,设置空白对照。将平皿放入培养箱,在 37 ℃ 条件下培养 24 h,十字交叉法量取抑菌圈直径,取平均值。

分别取 1 mL 不同浓度的壳聚糖溶液、壳聚糖双胍盐酸盐溶液和 9 mL 无菌培养基共混,将其倒入无菌培养基中,待凝固后加入 0.1 mL 细菌悬浮液涂布,置于 37 ℃ 的培养箱内,倒置培养 24 h,以完全抑制细菌生长的浓度定为最小抑菌浓度。不加抑菌剂的作为空白对照组。

2.5 聚乙烯醇抑菌包装膜的制备

分别将 PVA(1788)和壳聚糖溶于蒸馏水中、2% (体积分数)醋酸溶液中,配得两者质量比为 6 : 2。两者共混溶液在 45 ℃ 条件下进行 0.03% (体积分数)戊二醛交联 30 min,交联之后加入适量的壳聚糖双胍盐酸盐搅拌至完全溶解为止。之后进行真空脱泡流延成形,干燥后薄膜在 2% (质量分数)碱液中浸泡 3 min,然后用大量清水冲洗,待晾干后用 7% (体积分数)甘油增塑浸泡 15 min,再晾干并保存于相对湿度为 50% 的干燥器内待用。

2.6 聚乙烯醇抑菌包装膜的抑菌性测试

样品制备:将加入抑菌剂的聚乙烯醇薄膜和未加

抑菌剂的薄膜分别剪成 0.15 g, 纯 PVA 膜作为空白样品。用 75% 的乙醇溶液清洗, 之后用无菌水漂洗, 紫外杀菌消毒, 自然干燥。

细菌培养: 分别从已培养 24 h 活化处理的细菌斜面培养基中取一环大肠杆菌和金黄葡萄球菌到无菌水中, 配成细菌悬浮液。分别将细菌悬浮液用生理盐水稀释 10 000 倍, 取 1 mL 稀释的细菌液和 20 mL 液体培养基加入到不同的锥形瓶中, 然后将上述处理的薄膜试样加到锥形瓶中, 在 37 ℃ 的震荡培养箱中培养 18 h。

抗菌实验: 从上述培养的不同锥形瓶中用移液枪取 1 mL 菌液, 分别用生理盐水稀释 1 000 倍、10 000 倍。将液体培养基分别倒入培养皿中, 待冷却后将稀释的细菌液 300 μL 滴加到培养皿中, 涂匀。在 37 ℃ 的恒温培养箱中倒置培养 24 h, 观察细菌生长情况, 数菌落, 参考 GB/T 4789. 2-2010, 抑菌率测定参照 QB-T 2591-2003。

$$\text{抑菌率} = \frac{B-C}{B} \times 100\%$$

式中: B 为纯 PVA 薄膜的菌落总数; C 为聚乙烯醇薄膜的菌落总数。

3 结果与讨论

3.1 合成条件对壳聚糖双胍盐酸盐产率的影响

壳聚糖双胍盐酸盐的合成反应见图 1。壳聚糖

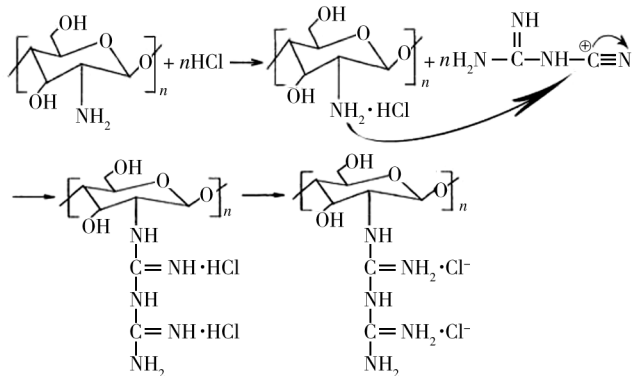


图 1 壳聚糖双胍盐酸盐的合成反应

Fig. 1 The synthetic reaction of chitosan biguanidine hydrochloride

双胍盐酸盐(CHG)的合成反应第 1 步是将适量壳聚糖溶于盐酸, 为简单的酸碱中和反应。第 2 步是亲核加成反应。壳聚糖分子中 N 原子具有弧度电子, 可以

作为亲核试剂进攻双胍胺分子中的 C 原子, 而双胍胺分子中胍基的 N 原子带有弧度电子可以与 H^+ 结合, 从而质子化并带有正电荷, 三键的电子云会更加偏向 N 原子, C 原子带有更多的正电荷, 使得胍基具有更强的亲电性, 从而与壳聚糖进行亲核加成反应^[7]。由此改变上述任何一个反应条件都会影响其产物的产率。

3.1.1 盐酸浓度对产率的影响

壳聚糖 2.0 g, 反应官能团物质的量比为 1 : 4, 反应温度为 120 ℃, 反应时间为 15 min, 改变盐酸浓度, 壳聚糖双胍盐酸盐产率变化见图 2。可以看出, 随着

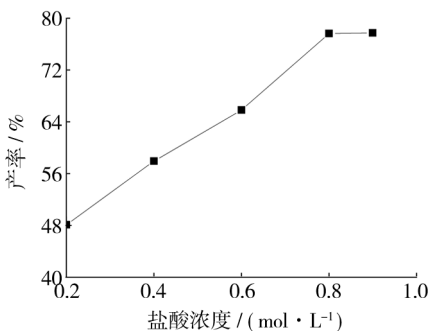


图 2 盐酸浓度对产率的影响

Fig. 2 Influence of hydrochloric acid concentration on the yield

盐酸浓度的增加, 产率也随之增大。这是由于盐酸浓度增加, 被溶的壳聚糖量增加, 加大了与双胍胺进行亲核加成的反应物量, 使得产率逐渐增加。当盐酸的物质的量浓度达到 1 mol/L 时, 高分子壳聚糖开始降解, 形成的不再是棉絮状的壳聚糖盐酸盐, 而是片段状物质。在无介质存在下, 壳聚糖是以螺旋结构存在。当溶解在 1 mol/L 的盐酸中时, 氢离子与壳聚糖分子链上的游离氨基不断地结合, 使 $-NH_2$ 逐渐变成了 $-NH_3^+$ 。当溶液中剩余的 H^+ 不多, 即溶液中的离子强度很低时, 壳聚糖分子链上的 $-NH_2$ 基团因正电荷的同性排斥而使其分子链舒展, 成为扩张型线性分子。这样将更利于壳聚糖在溶液中降解, 糖苷键断裂, 即长链的部分水解, 形成许多聚合度不等的片段^[8]。另一方面, 在酸度较大的条件下, 双胍胺的胍基容易发生副反应生产脒基脒。

3.1.2 反应官能团物质的量比对产率的影响

反应官能团物质的量比即壳聚糖氨基与双胍胺胍基的物质的量比值, 对产率的影响十分明显, 见图 3。图 3 中的反应条件为: 壳聚糖质量为 2.0 g, 盐酸

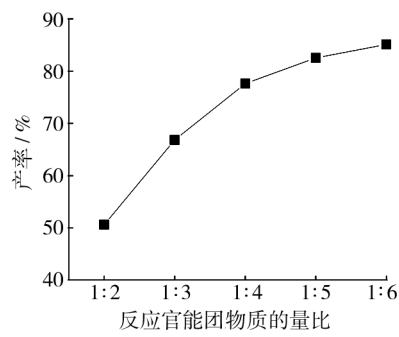


图3 反应官能团物质的量比对产率的影响

Fig.3 Influence of mole ratio of functional groups on the yield

的物质的量浓度为 0.8 mol/L,反应温度为 120 ℃,反应时间为 15 min。由图 3 可以看出,产率随着双胍胺的量增加而增大。壳聚糖是多聚体大分子,含有多个氨基,双胍胺为小分子。随着包围氨基的胍基物质的量逐渐增多,使得 2 个官能团发生亲核加成的概率增大,从而使得产率增加。在壳聚糖物质的量保持不变的条件下,增加双胍胺的物质的量,根据勒夏特列原理,增加反应物的量会推动反应向着生成物的方向进行。从图 3 中可以看出,随着增加双胍胺物质的量,其产率增加速率逐渐趋于平缓。这是由于随着反应的进行,壳聚糖分子上的可进行反应的氨基逐渐减少,多余的双胍胺会因为空间位阻增大,反而不利于反应的进行。

3.1.3 反应时间对产率的影响

当壳聚糖仍为 2.0 g,盐酸浓度为 0.8 mol/L,反应官能团物质的量比为 1 : 4,反应温度为 120 ℃时,随着增加时间,反应就越完全,产率更高,见图 4。由

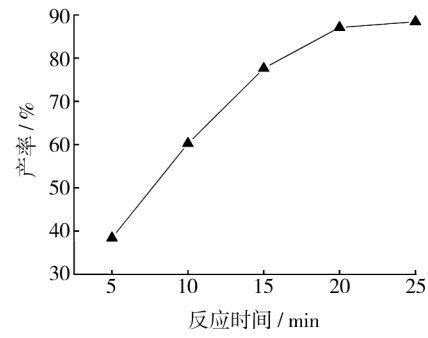


图4 反应时间对产率的影响

Fig.4 Influence of time on the yield

于在高温下双胍胺容易分解成氨气,随着反应时间的延长,双胍胺不仅仅参与了亲核加成反应,自身还在不断分解,并且壳聚糖在高温酸性环境下,自身也会

水解为葡萄糖或氨基葡萄糖等,因而随着反应时间的延长,产物生产速率逐渐趋向平缓。

3.1.4 正交实验

在单因素实验的基础上,以盐酸浓度、反应官能团物质的量比和反应时间为影响因素,选择 3 个水平,采用 $L_9(3^3)$ 正交实验,以产率为评价指标,找出最佳的合成工艺条件。因素水平设计见表 1,实验结果及其分析见表 2, 3。

表 1 正交实验因子水平

Tab.1 Reaction factor's level of orthogonal test			
水平	A 盐酸浓度 /(mol · L ⁻¹)	B 反应官能团 物质的量比	C 反应时间 / min
1	0.4	1 : 3	10
2	0.6	1 : 4	15
3	0.8	1 : 5	20

表 2 正交实验因素水平

Tab.2 Factors and level of the orthogonal test				
	A (盐酸浓度)	B (物质的量比)	C (时间)	产率/%
1	A1	B1	C1	63
2	A1	B2	C2	65.97
3	A1	B3	C3	92.96
4	A2	B1	C2	62.1
5	A2	B2	C3	59.7
6	A2	B3	C1	62.2
7	A3	B1	C3	61.65
8	A3	B2	C1	60.24
9	A3	B3	C2	70.05

表 3 正交实验结果分析

Tab.3 Results analysis of the orthogonal test			
因素	盐酸浓度	反应物质的量比	反应时间
K_1	221.93	186.75	185.44
K_2	184	185.91	198.12
K_3	191.14	225.21	214.31
k_1	73.8	62.25	61.81
k_2	61.33	61.97	66.04
k_3	63.71	75.07	71.44
极差	12.41	14.92	9.63

由壳聚糖双胍盐酸盐正交实验的分析结果可以看出,选定的 3 个因素对合成工艺的影响显著性依次为反应官能团物质的量比>盐酸浓度>反应时间。这说明,壳聚糖和双胍胺的反应物质的量比对合成产物影响最为显著。

综合上述结果,最佳合成工艺条件是 $A_1B_3C_3$,即盐酸的物质的量浓度为 0.4 mol/L ,反应官能团物质的量比为 $1:5$,反应时间为 20 min ,此时产率达到 92.96% 。

3.2 壳聚糖双胍盐酸盐的红外表征

壳聚糖双胍盐酸盐的红外分析结果见图 5。由

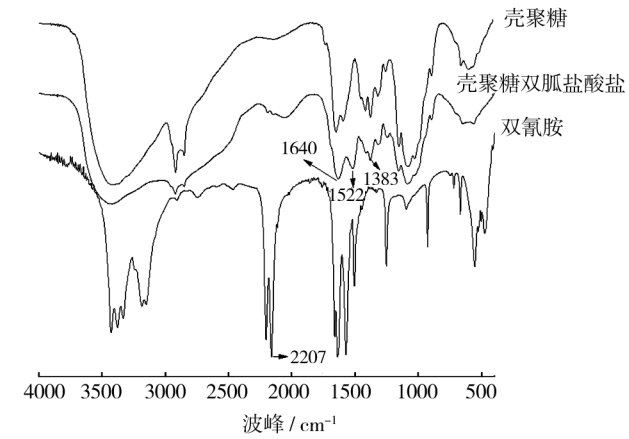


图 5 壳聚糖双胍盐酸盐的红外光谱
Fig. 5 FT-IR spectra of chitosan biguanidine hydrochloride

图 5 可以看出,在 1600 cm^{-1} 处为壳聚糖较强的氨基弯曲振动吸收峰。壳聚糖双胍盐酸盐在 1640 cm^{-1} 处出现特征峰,这是胍基中 $C=N$ 的伸缩振动,其次 1383 cm^{-1} 处出现新的特征峰,这是 $C-N-C$ 结构的吸收峰,而在 1522 cm^{-1} 处是 $-NH_2^+$ 的弯曲振动吸收峰^[9]。另外, 2207 cm^{-1} 处为双胍胺的氰基特征峰,在纯化产物中未见此吸收峰。综上所述,壳聚糖的氨基和双胍胺的氰基已进行了亲核加成反应,即合成了双胍产物壳聚糖双胍盐酸盐。

3.3 壳聚糖双胍盐酸盐的抑菌性与最小抑菌浓度

抑菌圈法是可以定性或初步判断抑菌剂抑菌作用强弱的方法。抑菌结果见图 6。

由图 6 可以看出,双胍胺对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌基本没有表现出抑菌性,壳聚糖对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌直径分别为 8 mm 和 9 mm 。而壳聚糖双胍盐酸盐对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈明显大于壳聚糖,分别为 13 mm 和 14 mm 。

壳聚糖双胍盐酸盐和壳聚糖分别对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(鲜肉中最常见的 2 种腐败微生物)的最小抑菌浓度见表 4。

壳聚糖双胍盐酸盐的重复单元是 2-双胍葡萄糖盐酸盐,含有大量带正电荷的 $-NH_2^+$,溶液中含有游

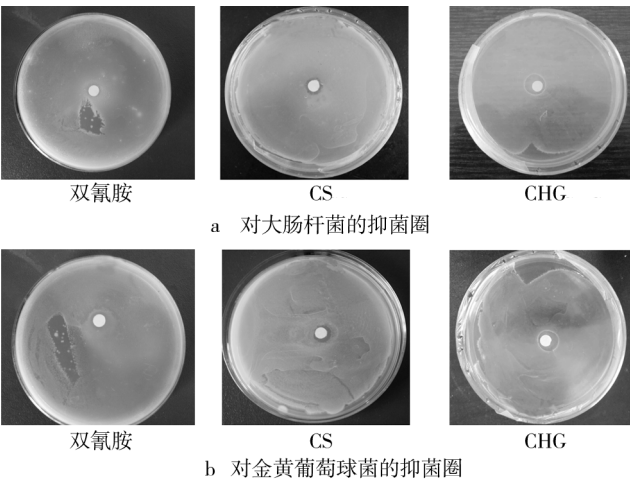


图 6 双胍胺、壳聚糖和壳聚糖双胍盐酸盐对大肠杆菌和金黄色球菌的抑菌效果
Fig. 6 Bacteriostasis of dicyandiamide, chitosan, and chitosan biguanidine hydrochloride against *E. coli* and *S. aureus*

表 4 壳聚糖 (CS) 和壳聚糖双胍盐酸盐 (CHG) 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度
Tab. 4 The MIC of CS and CGH against *E. coli* and *S. aureus*

菌种		MIC/(mg · mL ⁻¹)
壳聚糖双胍盐酸盐	大肠杆菌	1.4
	金黄葡萄球菌	1.2
壳聚糖	大肠杆菌	2.7
	金黄葡萄球菌	2.4

离的 $-NH_2^+$ 越多,浓度越大,吸附细菌阴离子的能力就越强,能够破坏细菌的正常代谢,从而所表现出的抑菌性比壳聚糖更强。壳聚糖表现出抑菌性是由于结构中存在氨基基团,而壳聚糖双胍盐酸盐所含有的氨基基团数量更多,所表现出的抑菌性就更强^[10]。

3.4 聚乙烯醇抑菌膜的抑菌性

聚乙烯醇复合膜分别对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率见表 5。

表 5 聚己烯醇抑菌复合膜的抑菌效果
Tab. 5 Antibacterial result of the PVA antibacterial composite film

样品名称	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
加入 CHG 的薄膜	95.67%	97.45%
未加 CHG 的薄膜	49.89%	52.28%

加入壳聚糖双胍盐酸盐的聚乙烯醇薄膜的抑菌率均大于 90% ,表现出良好的抑菌效果,此时壳聚糖双胍盐酸盐含量为 10% 。未加入抑菌剂的聚乙烯醇

复合膜分别对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率为 49.89% 和 52.28%。以上结果表明聚乙烯醇抑菌复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好的抑菌效果。

4 结论

当盐酸浓度为 0.40 mol/L,壳聚糖和双胍胺的反应官能团物质的量比为 1:5,反应时间为 20 min 时,制备的壳聚糖双胍盐酸盐产率达到 92.96%。对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度分别为 1.4 mg/mL 和 1.2 mg/mL,大大优于壳聚糖的抑菌性。

当壳聚糖双胍盐酸盐含量为 10%,聚乙烯醇抑菌复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 95.67% 和 97.45%,作为食品包装膜有良好的抑菌性。

参考文献:

- [1] 李慧,王利强,卢立新.微波处理对海藻酸钠可食性包装膜性能的影响[J].包装工程,2009,30(9):10-12.
LI Hui,WANG Li-qiang,LU Li-xin. Inference of Microwave Treatment on Sodium Alginate Based Edible Packaging Film [J]. Packaging Engineering,2009,30(9):10-12.
- [2] 彭珊珊,江松坚.调味料膜包装的研究[J].包装工程,2005,26(5):93-94.
PENG Shan-shan,JIANG Song-jian. Study of Packaging of Flavoring with Film [J]. Packaging Engineering,2005,26(5):93-94.
- [3] JEON Y J,PARK P J,KIM S K. Antimicrobial Effect of Chitooligosaccharides Produced by Bioreactor[J]. Carbohydrate Polymers,2001,44:71-76.

- [4] YUDOVIN-FARBER Ira,BEYTHAE Nurit,WEISS Ervin I, et al. Antibacterial Effect of Composite Resins Containing Quaternary Ammonium Polyethyleneimine Nanoparticles [J]. J Nanopart Res,2010(12):591-603.
- [5] ZHANG Yu-mei,JIANG Jian-ming,CHEN Yanmo. Synthesis and Antimicrobial Activity of Polymeric Guanidine and Biguanidine Salts[J]. Polymer,1999(40):6189-6198.
- [6] 乔真真.壳聚糖双胍盐的合成及在羊毛抗菌和染色中的应用[D].上海:东华大学,2010.
QIAO Zhen-zhen. Synthesis of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Its Application in Antimicrobial Finishing and Dyeing of Wool Fabric [D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [7] 展义臻,赵雪,乔真真.壳聚糖双胍盐酸盐的合成及其在羊毛织物染色上的应用[J].现代纺织技术,2010(1):8-13.
ZHAN Yi-zhen,ZHAO Xue,QIAO Zhen-zhen. Synthesis of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Its Application in Dyeing of Wool Fabric [J]. Modern Textile Technology, 2010(1):8-13.
- [8] 陈冬梅.壳聚糖的降解及其抑菌性、抗氧化性研究[D].重庆:重庆工商大学,2009.
CHEN Dong-mei. The Research of the Degradation, Antimicrobial, and Antioxidant of Chitosan [D]. Chongqing: Chongqing Technology and Business University,2009.
- [9] 方媛.抗菌敷料用淀粉-聚乙烯醇水凝胶的制备及性能研究[D].南昌:东华理工大学,2011.
FANG Yuan. Study on Preparation of Antimicrobial Starch-PVA Hydrogel Dressings and Their Properties [D]. Nanchang: East China Institute of Technology,2011.
- [10] HU Ying,DU Yu-min,YANG Jiang-hong. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Guanidinylated Chitosan[J]. Carbohydrate Polymers,2007,67:66-72.

(上接第 15 页)

- [25] SABBAHI A, VERGNAUD J M. Absorption of Water by Polyurethane Foam. Modelling and Experiments[J]. European Polymer Journal,1993,29(9):1243-1246.
- [26] BRAUN J. Non-destructive, Three-dimensional Monitoring of Water Absorption in Polyurethane Foams Using Magnetic Resonance Imaging[J]. J Polymer Testing,2003,22:761-767.
- [27] CNUDE V. High-speed Neutron Radiography for Monitoring the Water Absorption by Capillarity in Porous Materials[J]. J Nucl Instr and Meth in Phys Res B,2008,266:155-163.
- [28] PILLI S P. A Novel Accelerated Moisture Absorption Test and Characterization [J]. J Composites: Part A 40,2009:1501-1505.
- [29] 王冬梅,李云,柏子游.发泡聚乙烯醇缓冲特性研究[J].包装工程,2012,33(7):1-3.
WANG Dong-mei,LI Yun,BAI Zi-you. Research on Cushioning Characteristics of Expanded Polyvinyl Alcohol [J]. Packaging Engineering,2012,33(7):1-3.