

微晶纤维素的活化对其溶解性能的影响

任丹, 李丹, 刘萍, 孙晓, 张瑞涵, 方健

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 用胺活化、水活化与超声波活化分别处理了微晶纤维素(MCC)。研究了活化前后微晶纤维素在氢氧化钠—尿素—硫脲中的溶解时间、聚合度、溶解度、纤维表面形态、结晶度以及对分子氢键的影响。结果表明, 超声波活化较其他2种活化方法效果更好, 且处理功率为60%~99%、处理时间在60~120 min内更有利于改善微晶纤维素的溶解性能。

关键词: 微晶纤维素; 超声波活化; 水活化; 胺活化; 溶解性

中图分类号: TB484.9; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)09-0057-05

Effect on Dissolvability of Microcrystalline Cellulose through Activation

REN Dan, LI Dan, LIU Ping, SUN Xiao, ZHANG Rui-han, FANG Jian

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Microcrystalline cellulose (MCC) was activation treated by amine, water and ultrasonic respectively. The dissolve time in NaOH-Urea-Thiourea solution, degree of polymerization (DP), solubility, the surface of fiber, crystallinity and effect on molecule hydrogen bonding of MCC before and after activation were studied. The result showed that ultrasonic activation is better than the other two activation methods, which is more convenient to improve the dissolvability of MCC with treating power from 60 to 99 percent and treating time from 60 to 120 minutes.

Key words: microcrystalline cellulose (MCC); ultrasonic activation; water activation; amine activation; dissolvability

纤维素是植物细胞壁的主要成分,也是一种在自然界中大量存在的天然高分子物质^[1]。天然纤维素的聚合度(DP)一般都很高(木材纤维 DP≈6 000~8 000,棉纤维 DP≈14 000),而微晶纤维素(MCC)是纤维素降解后聚合度达到平衡聚合度(LODP)的可自由流动的白色粉末状产物,其颗粒大小一般在20~80 μm之间。国内外各种牌号的MCC产品广泛用于医药、食品以及轻化工等行业^[2],目前许多学者还利用纤维素制备可降解薄膜材料^[3],为塑料工业开辟了新的原料来源。由于纤维素可以被完全生物降解,所以优于淀粉和聚烯烃共混的降解塑料,在果蔬保鲜领域内具备巨大的发展潜力。另外,纤维素发泡纤维作为缓冲材料也得到一定的应用^[4]。

由于纤维素分子内和分子间存在大量氢键,且纤维素聚集状态结构复杂以及具有高的结晶度,使其不溶于水、稀酸、稀碱与大多数有机溶剂^[5],反应均一性差,这些缺点直接影响到纤维素制品的使用性能。为了提高纤维素的反应能力,在进行多相反应前,须对纤维素进行活化处理,增大比表面积,改善微孔结构,从而促进反应试剂的渗透、扩散和润胀。活化后的MCC极易溶于NaOH-尿素-硫脲体系,缩短了溶解时间,节省能耗、降低成本。因此,研究MCC的活化,对后续生产纤维素可降解生物薄膜材料及应用具有重要意义。

文中采用胺活化、水活化、超声波活化预处理MCC,研究了MCC活化前后在NaOH-尿素-硫脲体

收稿日期: 2011-11-31;**修订日期:** 2012-03-30

基金项目: 全国大学生创新创业训练计划

作者简介: 任丹(1990—),女,苗族,湖南邵阳人,北京林业大学包装工程专业本科生。

通讯作者: 方健(1978—),女,山东龙口人,北京林业大学讲师,主要研究方向为包装材料、包装结构设计。

系中的溶解时间、聚合度(DP)、溶解度(S_a)、纤维表面形态、结晶度以及对分子氢键的影响,得出较好的活化方法。

1 实验

1.1 原料、药品及仪器

微晶纤维素(MCC)(聚合度为 210~240,国药集团化学试剂有限公司),硫脲(CP,天津市津科精细化工研究所),N-N 二甲基乙酰胺(DMAc)、氢氧化钠、尿素、盐酸均为 CP,北京化工厂生产。

KQ-50DB 型数控超声波清洗器(昆明市超声仪器有限公司);电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂);HH-S 数显恒温油浴(金坛市金南仪器厂);HJ-4 四联磁力加热搅拌器(金坛市华山峰仪器有限公司);80-2 离心机(金坛市荣华仪器制作有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);DHG-9075A 型电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);SPECTRUM100D 傅里叶红外光谱仪(美国 PerKinElmer 公司);XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本 SHIMADZU 公司);S-3000N 型扫描电子显微镜(日本 Hiachi 公司)。

1.2 MCC 的活化

胶活化:将 MCC 2 g, DMAc 50 mL 5 份分别置于 5 个三口烧瓶中,分别在 130, 150 °C 下搅拌处理 60 min,在 170 °C 下搅拌处理 20, 40, 60 min,抽滤,在干燥箱 105 °C 下烘 4 h 至绝干。

水活化:取 2 g MCC, 100 mL 水 3 份分别置于 3 个烧杯中,加热至沸腾并分别保持 0 min, 10 min, 20 min,抽滤,再用 DMAc 置换 5~6 次,在干燥箱 105 °C 下烘 4 h 至绝干。

超声波活化:取 2 g MCC, 50 mL DMAc 置于烧杯中,用超声波振荡器(功率为 60%~99%)处理 30 min~2 h,抽滤,在干燥箱 105 °C 下烘 4 h 至绝干。

1.3 NaOH-尿素-硫脲溶液的制备

配制含 NaOH、尿素、硫脲分别为 8%(质量分数,后同), 8%, 6.5% 的溶液,放入冰箱,降温至 -8 °C,待用。

1.4 表征

1.4.1 在 NaOH-尿素-硫脲体系中的溶解时间

将活化前后的微晶纤维素分别以 5% 的质量分数加入到 NaOH-尿素-硫脲中,室温下搅拌使其溶解

直至溶解完全且溶液均匀,记录所需时间。

1.4.2 活化产物聚合度

称取一定量活化前后的 MCC(称准至 0.000 5 g)于试样溶解瓶中。加入 2~3 块紫铜片,用移液管吸取 15 mL 蒸馏水注入瓶中,塞紧瓶塞。剧烈震荡至试样分散后,再吸取 15 mL 酮乙二胺溶液于瓶中,并把全部存留气体排出,反复剧烈摇荡至试样完全溶解。开动自动循环保温的恒温器至温度为 25 °C,恒温 5 min。测定(25±0.5)°C 的流出时间,用秒表计时,平均测定 3 次,取平均值计算相对粘度和特性粘度,由式(1)计算聚合度:

$$DP^{0.905} = 0.75 \times [\eta] \quad (1)$$

式中:[η]为相对粘度。

1.4.3 溶解度

将活化前后的样品在 105 °C 下干燥 4 h 至绝干,取 1 g 样品分散于 19 g 9.1% 的 NaOH 溶液中,4 °C 下搅拌 8 h,离心分离(4 000 r/min, 60 min)不溶解部分,并用 1.3% 盐酸中和,使沉淀完全。不溶解部分经水洗后干燥,称量,用式(2)计算 S_a :

$$S_a = \frac{1-w}{1} \times 100 \quad (2)$$

式中: w 为离心后残余质量。

1.4.4 扫描电镜

利用 S-3000N 型扫描电子显微镜观察活化前后 MCC 的表面形态。

1.4.5 X 射线衍射

利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪,辐射管电压为 40 kV,辐射管电流为 30 mA,扫描角度为 5°~40°,扫描速率为 4(°)/min。晶粒尺寸按照斯切爾(Scherrer)公式(3)计算结晶区的大小:

$$D = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (3)$$

式中: D 为结晶区的长度或宽度(nm); λ 为入射 X 射线的波长(0.154 nm); B_{hkl} 为(hkl)图衍射峰半宽(弧度); K 为常数,取 0.9; θ 为衍射角(Bragg 角)。

采用 Turley 等的经验法,且在 6°和 32°附近画一条直线,与衍射强度曲线最低 2 点相切,以除去背景,按照式(4)计算 MCC 相对结晶度的数值:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:CrI 为相对结晶度百分率; I_{002} 为(002)晶格衍射角极大强度; I_{am} 为 18°时非结晶背景衍射的散射强度。

1.4.6 红外光谱

利用 SPECTRUM100D 傅里叶红外光谱仪测试活化前后的 MCC,分析其结构变化。

2 结果与讨论

2.1 活化对 MCC 溶解性能的影响

活化前后 MCC 在 NaOH-尿素-硫脲中的溶解时间见表 1。

表 1 活化方法对 MCC 溶解性能的影响

Tab.1 Effect of activation method on dissolvability of MCC

处理方法	处理过程	所需时间/min
原始微晶纤维素	—	23
	130℃,60 min	77
胺活化	170℃,20 min	36
	170℃,60 min	40
	0 min	18
水活化	10 min	14
	20 min	12
	60%,60 min	41
超声波活化	80%,60 min	31
	99%,60 min	3
	99%,30 min	21

由表 1 可得,未活化的 MCC 需要溶解 23 min,而经胺活化处理后的溶解时间均大于未活化的,即胺活化对其溶解时间无减少作用,原因是 N-N 二甲基乙酰胺的氨基(—NH₂) 具有强的受电子能力,可与相邻 2 条纤维素分子链上羟基产生(—OH…NH₂—CH₂—CH₂—NH₂…HO—)的氢键连接,并形成稳定的微晶纤维素-N-N 二甲基乙酰胺复合物,因此经胺活化处理后的纤维素分子链上的游离羟基基本不变或者减少,溶解性能降低。同时胺活化在相同处理时间时,随着处理温度上升,MCC 的溶解时间减少,说明温度的上升对微晶纤维素-N-N 二甲基乙酰胺复合物之间的氢键起到破坏作用;在处理温度相同时,随着处理时间增加,MCC 的溶解时间变化不大。

对于水活化处理过的 MCC,其溶解时间都有所减少,且随着处理时间增加,MCC 的溶解时间稍缩短。水是纤维素的一种强润胀剂,可以通过增大纤维素链分子间的距离,断开纤维素链分子间的氢键,大大增加纤维素的内表面积,从而提高其反应性能。

超声波活化在相同处理时间下,MCC 的溶解时

间随着处理功率增加而呈现出明显的缩短现象,且在相同处理功率下,其溶解时间随着处理时间增加显著减少;在处理功率为 99%的情况下,无论处理时间的长短,微晶纤维素的溶解时间均少于未活化的,说明超声波在此情况下对溶解时间有减少作用。原因是超声波作用于悬浮在溶液中的微晶纤维素时,声空化有微射流的冲击和崩溃激波对固体界面的损伤作用,引起微晶纤维素的颗粒变得松散,表面出现裂纹、破碎现象,使得微晶纤维素的比表面积增大,从而提高纤维素的可及度。

总之,胺活化对微晶纤维素的溶解时间没有缩短作用,而超声波活化与水活化均能缩短溶解时间,其中,超声波活化效果最明显。

2.2 活化对 MCC 聚合度的影响

活化不可避免地造成 MCC 的降解,对 MCC 聚合度的影响见表 2。

表 2 活化方法对 MCC 相对分子质量的影响

Tab.2 Effect of activation method on relative molecular weight of MCC

处理方法	处理过程	聚合度(DP)
原始微晶纤维素	—	140.0
	130℃,60 min	136.5
胺活化	150℃,60 min	135.2
	170℃,60 min	126.2
	170℃,20 min	127.5
	0 min	136.6
水活化	10 min	137.4
	20 min	128.8
	60%,60 min	130.8
超声波活化	99%,60 min	129.2
	80%,120 min	132.8
	99%,120 min	132.1

由表 2 可得,原始 MCC 的 DP 为 140.0,活化后的聚合度均降低,最低至 126.2,且降解程度均较小。其中,胺活化在处理时间相同时,随着处理温度上升,聚合度逐渐下降,同时,在处理温度相同的条件下,随着处理时间增加,聚合度略有下降,但是不明显,说明温度的上升以及时间的延长对微晶纤维素-N-N 二甲基乙酰胺复合物的氢键链接产生损伤。另外,水活化随着处理时间的增加,聚合度有降低的趋势,且在处理时间较短时,聚合度值变化不大。最后,超声波活化在处理功率相同的条件下,随着处理时间增加,聚

合度值略微增大,随着超声波作用时间的延长,空化区域的局部高温高压能够引起分子间强烈的相互碰撞与聚集,从而使得聚合度有所提高,且在处理时间相同的情况下,随着处理功率增加,聚合度值变化甚微。总之,经活化后 MCC 的聚合度均有下降,但程度不大,其中,超声波活化较胺活化与水活化降解程度略大。

2.3 活化对 MCC 溶解度的影响

试验中选用碱溶解度 S_a 表征 MCC 的溶解性能,结果见表 3。

表 3 活化方法对 MCC 溶解度的影响

Tab.3 Effect of activation method on solubility of MCC		
处理方法	处理过程	溶解度(S_a)/%
原始微晶纤维素	—	15.6
	130℃,60 min	42.1
胺活化	170℃,20 min	29.7
	170℃,60 min	40.6
水活化	0 min	41.1
	10 min	28.9
	20 min	35.0
	99%,60 min	35.6
超声波活化	80%,120 min	21.6
	99%,120 min	32.3

由表 3 可得,未活化的 MCC 溶解度为 15.6,而活化后的均有所提高,最高达 42.1。其中,胺活化在处理温度不变的条件下,随着处理时间增加,溶解度显著提高,同时,在处理时间相同的情况下,随着处理温度上升,其溶解度略有降低,但是变化不大。其次,水活化随着处理时间增加,溶解度有所下降。原因可能是水有大的表面张力,干燥时原来表面上的羟基重新封闭,对化学反应起决定作用的微孔数目大大减少,甚至由于扭曲和蜷缩而关闭,阻碍了试剂在微晶纤维素中的扩散和渗透。最后,超声波活化在处理时间相同的条件下,随着处理功率增加,溶解度有明显提高;在处理功率相同的情况下,随着处理时间的增加,其溶解度略有下降,但变化不明显。总之,活化后溶解度均提高,其中,胺活化效果显著,水活化较明显,超声波活化次之。

2.4 活化对 MCC 分子表面形态的影响

活化前后 MCC 的扫描电镜照片见图 1。由图 1 可得,原始 MCC 的表面圆滑完整,表面缺陷少,对试剂的亲水性差,可及度低,表现出不好的溶解性能。

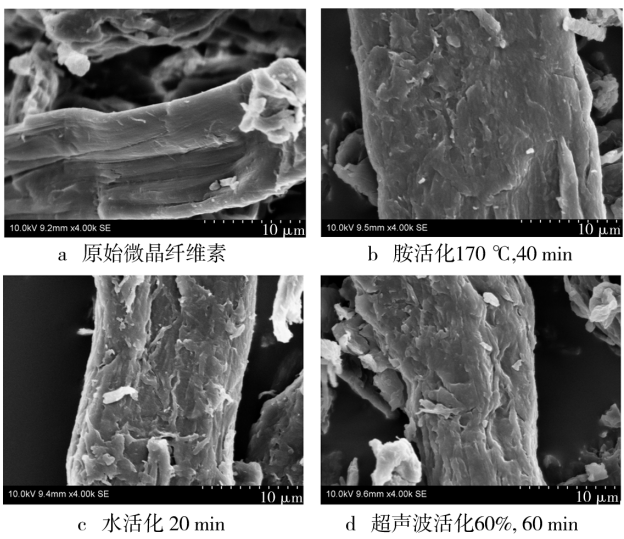


图 1 活化前后微晶纤维素的 SEM
Fig. 1 The SEM of MCC before and after activation

而经过活化处理后的样品,纤维形态发生膨胀,并且表面出现裂纹、破碎现象,使得比表面积增大,提高了反应试剂的可及度,从而改善其反应和溶解性能。其中,水活化效果最为明显,超声波略次之,胺活化最差。

2.5 活化对 MCC 结晶度的影响

对不同活化方法处理过的 MCC 进行了 X 射线衍射分析,结果见图 2。活化后与原始 MCC 的衍射

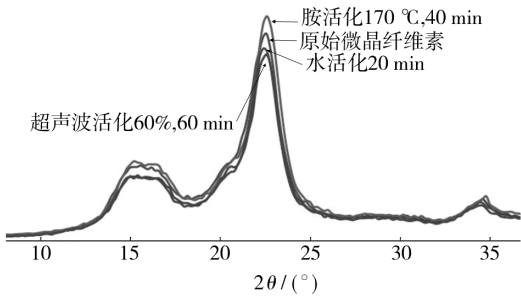


图 2 MCC 的 X 射线衍射谱图
Fig. 2 X-ray diffractograms of MCC

峰的位置基本保持一致,在 14°,16°及 22°附近有 3 个衍射峰,分别对应于 101 晶面、10 $\bar{1}$ 晶面及 002 晶面的衍射吸收峰,说明它们属于纤维素 I 型,保持着晶区与非晶区两相共存的状态。

通过 Scherrer 公式计算 MCC 晶粒尺寸结果(见表 4)比较发现,活化后 MCC 的晶粒尺寸都有所增加,这是因为活化处理中许多细小晶粒和不完整的晶粒被降解,从而使得晶粒尺寸增大^[6]。通过 Turley

法计算结晶度结果(见表 4)比较发现,活化前后 MCC 的结晶度较高,且活化后有所增加,可能是 MCC 的分散颗粒中仍然有小部分非晶区存在;同时,活化后略微破坏其非晶区,从而使得结晶度有所增加。相比较而言,超声波活化与水活化的破坏程度小,胺活化则破坏严重。

表 4 活化方法对 MCC X 射线衍射晶粒尺寸及结晶度的影响

Tab. 4 Effect of activation method on crystallite sizes and crystallinity of MCC by X-ray diffraction

处理方法	D_{002}/nm	D_{040}/nm	结晶度/%
原始微晶纤维素	3.67	3.74	83.0
胺活化 170℃, 40min	3.97	4.33	86.0
水活化 20 min	3.98	4.09	86.1
超声波活化 60%, 60 min	3.89	4.21	84.7

2.6 活化对 MCC 分子氢键的影响

首先分析原始 MCC 在不同波数段基团分布情况,结果见图 3。波数在 $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 以上的吸收峰

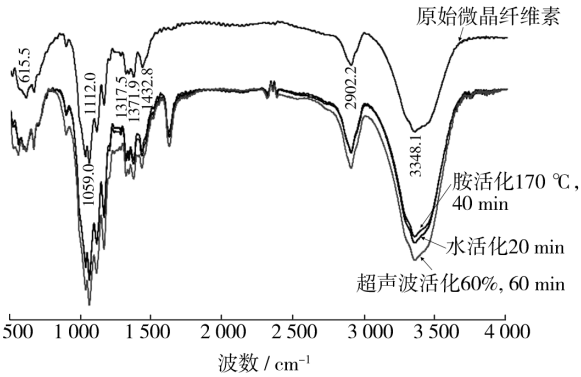


图 3 活化前后微晶纤维素的 FT-IR

Fig. 3 FT-IR of MCC before and after activation

为 -OH 的伸缩振动;波数在 $1\,200\sim1\,500\text{ cm}^{-1}$ 的这个区域,主要为 -CH , -CH_2 及 OH 的弯曲与摇摆运动;微晶纤维素在 $800\sim1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内与许多多糖一样具有 -C-O-C-O-C- 的双醚化结构,所以在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了骨架振动的多重峰。

通过 FT-IR 分析活化对 MCC 分子氢键的影响,原始 MCC 红外光谱图中在 $3\,348.1\text{ cm}^{-1}$ 处为一宽而强的一 OH 特征吸收峰。通过不同活化处理后的样品,此吸收峰强度减弱,峰型稍微变窄,与原始 MCC 相比,胺活化吸收峰的位置向高波数方向移动,超声波活化则与原始样品相当,水活化则向低波数方向移动。主要是因为 MCC 分子氢键的伸缩振动减弱,

-OH 缔合强度降低^[7],说明 MCC 的氢键受到了一定的破坏。

3 结论

1) 相比较而言,胺活化对 MCC 在 NaOH -尿素-硫脲中的溶解时间无减少作用,但水活化以及超声波活化均能缩短其溶解时间,且超声波活化效果更显著。3 种活化处理方法都使得 MCC 的分子量有所降低,但降解程度均较小,且 MCC 经超声波不同处理过程后,其聚合度变化较为均匀。另外, MCC 经过 3 种活化方法之后,其溶解度都提高。

2) 经过不同活化处理后的样品,纤维形态发生膨胀,并且表面出现裂纹、破碎现象,使得比表面积增大,提高了反应试剂的可及度,从而改善了 MCC 的溶解性能。其中,水活化与超声波活化效果较胺活化明显。其次,经活化处理后的样品的一 OH 缔合强度降低, MCC 的氢键受到了一定的破坏,游离出来的自由 -OH 增加, MCC 的溶解性能得到改善。其中,超声波的破坏效果最为明显。

3) 综上所述,处理功率为 $60\%\sim99\%$ 、处理时间在 $60\sim120\text{ min}$ 内的超声波活化活化效果最好,而且过程相对简单, MCC 的降解程度较低,对环境比较好,不会带来污染,是一种简便、经济、环保及高效的方法。

参考文献:

[1] 曾凤彩,武军. 增塑剂对纤维素膜表面结构和性能的影响[J]. 包装工程,2006,27(1):16-23.
ZENG Feng-cai, WU Jun. Effects of Plasticizer on the Structure and Properties of Cellulose Membrane [J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1): 16-23.

[2] 宋杰,侯永发. 微晶纤维素的性质与应用[J]. 纤维素科学与技术,1995,3(3):1-8.
SONG Jie, HOU Yong-fa. The Properties and Utilizations of Microcrpetalline Cellulose[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 1995, 3(3): 1-8.

[3] 李新华,索晓红. 纤维素纤维发泡缓冲包装材料概述[J]. 包装工程,2007,28(4):182-184.
LI Xin-hua, SUO Xiao-hong. Summarization on the Buffering and Packaging Material of Fiber by Foaming [J]. Packaging Engineering, 2007, 4(28): 182-184.

- CAI Ji-fei. Analysis of Influence of Joint Clearances on Motion Precision of Paper-transferring Grippers [J]. Journal of Tsinghua University, 2000, 40(1): 49—51.
- [5] 王仪明, 蔡吉飞, 赵吉斌. 高速胶印机关键技术研究及进展[J]. 中国机械工程, 2007, 18(10): 1256—1259
- WANG Yi-ming, CAI Ji-fei, ZHAO Ji-bin. Research and Development of Key Technologies for High Speed Offset Presses [J]. China Mechanical Engineering, 2007, 18(10): 1256—1259.
- [6] 杨家华, 管华, 郭宁军. 印刷机结构振动的有限元分析[J]. 北京工业大学学报, 2006, 32(6): 489—492.
- YANG Jia-hua, GUAN Hua, GUO Ning-jun. The Finite Element Analysis About the Vibration of Printing Pres-
- ses [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2006, 32(6): 489—492.
- [7] 张志红, 王仪明, 张少华. 基于测试技术的印刷机递纸系统动态设计[J]. 包装工程, 2010, 31(5): 61—64.
- ZHANG Zhi-hong, WANG Yi-ming, ZHANG Shao-hua. Dynamic Design of Printer Paper-transferring Mechanism Based on Testing Tecnology [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5): 61—64.
- [8] 罗孟杰. Y500-2 型高速电机的试验振动分析及故障诊断[J]. 沈阳工业大学学报, 1997, 19(4): 1—5.
- LUO Meng-jie. Vibration Analysis and Fautit Diagnosis of Y500-2 Type High Speed Motor [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 1997, 19(4): 1—5.

(上接第 61 页)

- [4] 刘维锦, 林志浩. 纤维素/壳聚糖可生物降解膜的制备及力学性能[J]. 塑料工业, 2003, 31(12): 44—46.
- LIU Wei-jing, LIN Zhi-hao. Preparation and Mechanical Properties of Biodegradable Cellulose/Chitosan Blend Film [J]. China Plastics Industry, 2003, 31(12): 44—46.
- [5] 罗明生, 高天惠. 药剂辅料大全 [M]. 成都: 四川科技出版社, 1993.
- LUO Ming-sheng, GAO Tian-hui. Reagent Excipient Encompassing (Fist Edition) [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Publish House, 1993.
- [6] 袁毅, 张黎明, 高文远. 穿龙薯蓣微晶纤维素的制备及其理化性质研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(4): 22—26.
- YUAN Yi, ZHANG Li-ming, GAO Wen-yuan. Study on Preparation and Physicochemical Properties of Microcrystalline Cellulose from Dioscorea Nipponica Makino [J]. Biomass Chemical Engineering, 2007, 41(4): 22—26.
- [7] 周晓东, 朱平, 王炳, 等. 纤维素的活化对其溶解性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2008, 5: 4—7.
- ZHOU Xiao-dong, ZHU Ping, WANG Bing, et al. Effect of Cellulose Activation on Its Dissolvability [J]. Advanced Textile Technology, 2008, 5: 4—7.

(上接第 76 页)

- XU Wei-feng, SHU Tong. Packaging Design for Automotive Fittings [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(11): 101—102.
- [4] 聂钧衡. 汽车 KD 包装结构及包装工艺 [J]. 物流技术与应用, 2009, 14(10): 123—124.
- NIE Jun-heng. The Structure of the Vehicle KD Packing and Packaging Technology [J]. Logistics & Material Handling, 2009, 14(10): 123—124.
- [5] 岳奇思. 客车企业 KD 出口项目初探 (中) [J]. 商用汽车, 2010(1): 42—44.
- YUE Qi-si. A Thought and Consideration of KD Export of Bus & Coach Industry [J]. Commercial Vehicle, 2010(1): 42—44.
- [6] 申强. 德龙 F2000 牵引车底盘 SKD 发运装箱方案设计 [J]. 汽车实用技术, 2010(5): 62—64.
- SHEN Qiang. Design for the Heavy Duty Truck DeLong F2000 Export with SKD [J]. Auto Technology, 2010(5): 62—64.
- [7] 王东爱, 王岭松, 乔志霞. 集装箱装箱优化与纸箱优化设计 [J]. 包装工程, 2005, 26(5): 123—125.
- WANG Dong-ai, WANG Ling-song, QIAO Zhi-xia. Containerization Optimization and Optimum Carton Design [J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 123—125.
- [8] 肖铤. LoadExper 软件在集装箱装箱中的应用 [J]. 物流技术与应用, 2009, 14(3): 110—111.
- XIAO Ding. LoadExpert Applicated in Load-Container Caculating [J]. Logistics & Material Handling, 2009, 14(3): 110—111.
- [9] 姜子恩. 汽车 KD 项目生产及状态描述 [J]. 汽车工艺与材料, 2009(9): 25—27.
- JIANG Zi-en. Description on Automotive KD Project Production and Status [J]. Automobile Technology & MateriaL, 2009(9): 25—27.