可降解凝胶蓄冷剂的制备及性能分析

张 芸，钱 静
（江南大学，无锡 214122）

摘要：对温控包装中一种可降解凝胶蓄冷剂的制备方法进行了介绍，蓄冷剂以 NaCl 溶液作为主储能材料，淀粉系吸水树脂作为基材，通过添加成核剂来降低过冷度。实验结果表明，蓄冷剂的相变温度和相变潜热随着 NaCl 溶液浓度的增大而降低，筛选出的最佳成核剂有效降低了蓄冷剂的过冷度。研究工作验证了蓄冷剂的可生物降解性能，给出了适用于 5～-10 ℃温控包装的凝胶蓄冷剂配方及其热物性参数。

关键词：蓄冷剂；温控包装；NaCl；淀粉系吸水树脂
中图分类号：TB485.3；TB487 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-3563(2012)23-0040-05

Preparation and Performance Analysis of Biodegradable Gelatinous Refrigerant

ZHANG Yun, *QIAN Jing*
(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Preparation method of a kind of biodegradable gelatinous refrigerant used in temperature control packaging was introduced. NaCl solution was used as main energy storage material and starch based super absorbent polymer as base material of refrigerant. Nucleating agent was added to reduce the degree of supercooling. The results showed the phase change temperature and latent heat of refrigerant decrease while NaCl solution concentration increases; the selected best nucleating agent can reduce the supercooling degree of refrigerant effectively. The research work validated the biodegradable property of the refrigerant and gave the formula and thermal property parameters of refrigerant which is applicable for temperature control packaging under 5 ~ -10 ℃.

Key words: refrigerant; temperature control packaging; NaCl solution; starch based water absorbent polymer

温控包装又称保温包装或者阻热包装，是指能够确保温度敏感性产品在贮藏、运输、销售直到消费者手中各个环节中，始终处于合理的温度范围内，保护产品免受外界热力破坏，保证产品品质的一种特殊包装形式[1]。水产品、奶制品、速冻食品、生物试剂、血液、鲜花等温度敏感性产品，在运输过程中，需要温控包装来阻止或延缓外部热量侵入包装内部[2]。一般温控包装的阻隔性由组合材料的容器实现，其中的蓄冷剂则使产品能够保持在预定的温度，从而保证产品质量[3]。蓄冷剂对维持包装内温度稳定起关键性作用。

随着环保意识的加强，人们越来越青睐于可降解的绿色产品。环境友好型绿色蓄冷剂在温控包装中的应用前景将会更加广泛。凝胶蓄冷剂不容易从包装中流出，不易污染被包装产品，凝胶形态被广为应用。笔者采用可生物降解的高吸水树脂来达到使蓄冷剂呈凝胶形态和可降解的目的。高吸水性树脂（SAP）是一种含有羟基、羧基等强亲水性基团的高分子材料，可生物降解高吸水树脂包括聚乳酸类、氨基酸及蛋白质类、淀粉及其衍生物类、纤维素类、甲壳素及其衍生物类、海藻酸钠类。淀粉类由于原料来源广泛，价格低廉，种类繁多，在自然界中可生物降解，成为了吸水树脂领域研究的重点[4]。故以淀粉系吸水树脂作为研究中蓄冷剂的基材。

水的相变温度为 0 ℃，相变潜热高，可以作为温度要求为 0～5 ℃产品的温控运输包装。为了实现低

收稿日期：2012-10-11
基金项目：江苏省普通高校研究生科研创新计划项目
作者简介：张芸（1987-），女，江西人，江南大学硕士生，主攻运输包装。

温蓄冷,需选择相变温度更低的相变材料。无机盐是低温相变储能材料中的重要类型,NaCl 溶液作为无机盐中的一种,价廉易得,相变点可根据浓度进行调节。研究以 NaCl 溶液作为蓄冷剂的主储能材料,调整溶液浓度可起到调控相变温度的作用。

1　实验

1.1　材料

试剂:丙烯酸、氢氧化钠、过硫酸铵、无水乙醇、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺、硅藻土、硼砂、琼脂,以及 KH_2PO_4, K_2HPO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KNO_3, NaCl, $FeSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

材料:玉米淀粉,山东诸城兴贸玉米淀粉开发有限公司;米曲霉,江南大学食品学院。

1.2　方法

1.2.1　淀粉系吸水树脂的制备

设定恒温水浴温度 60 ℃,升温至 60 ℃后,放入 250 mL 烧杯并固定;配制 11.76% 玉米淀粉溶液,倒入反应容器中;15 min 后加入 3% 引发剂过硫酸铵,引发 35 min,加入 0.68% 交联剂 N,N′-亚甲基双丙烯酰胺、淀粉质量 5.38 倍的丙烯酰胺和 1.38 倍的 pH 为 6.5 的丙烯酸;反应 1 h 后,将产物剪碎并放于 80 ℃烘箱中烘 20 h,粉碎机粉碎之后用 60 目筛网过滤,即得到粉末状的淀粉系吸水树脂。

1.2.2　凝胶蓄冷剂的制备

在探讨淀粉系吸水树脂吸盐水率时,在定量的淀粉系吸水树脂中加入足量的去离子水或 NaCl 溶液,用 100 目筛网过滤,得到凝胶蓄冷剂;在后续蓄冷剂配方和热物性实验中,配制定量的质量分数分别为 3%,5%,7%,10%,13%,15% 的 NaCl 溶液,然后分别称取吸盐水率对应量的淀粉系吸水树脂,加入到 NaCl 溶液中,不断搅拌,待充分吸收后得到凝胶蓄冷剂。

1.2.3　蓄冷剂热物性的测定

蓄冷剂的相变温度和过冷度采用步冷曲线法进行测定。将温度记录仪的探针插入装有相变材料(PCM)的比色管中,设置好参数后放于低温环境中降温,完全凝固后取出,下载数据得到降温曲线,从曲线上直接读取相变温度和过冷度。

蓄冷剂相变潜热的测定采用 T-history 参比温度曲线法[5]。相变材料和参比物的降温曲线同时测定,根据 2 条曲线计算相变潜热。参比物要求在低温下不发生相变,选定相变温度为 -114.3 ℃的无水乙醇作为参比物。张寅平的 T-history 法实验装置简单,但是采用过冷对应温度作为相变结束温度。如果待测相变材料的过冷度很小,相变温度与过冷温度段之间的时间就会很短,很难得到准确的相变潜热计算值。

Hiki Hong 等人对 T-history 参比温度曲线法进行了改进[6-7]。采用曲线的拐点作为潜热段结束点,而非过冷最低温度对应的点。拐点 t_2 处对应的温度即为相变结束温度 T_i。研究采用改进 T-history 参比温度曲线法计算蓄冷剂的相变潜热,计算公式如下。

$$H_m = \frac{m_{t,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_2}{A_2'} (T_m - T_i) \quad (1)$$

其中:$m_{t,w}$ 为装参比物试管的质量;m_w 为参比物的质量;m_p 为 PCM 的质量;$C_{p,t}$ 为试管的比热;$C_{p,w}$ 为参比物的比热;T_m 是 PCM 的相变温度;T_i 是相变结束时相变材料的温度;A_2 是 PCM 相变段与环境温度曲线所围面积;A_2' 是参比物对应温度段与环境温度曲线所围面积。

1.2.4　蓄冷剂过冷度的降低

加入成核剂是降低无机水合盐相变储热材料过冷度的有效也是最经济的措施[8]。研究采用成核剂法来降低蓄冷剂的过冷度,选定无机类成核剂硼砂和硅藻土进行试验。通过测定加入成核剂后的降温曲线,探究其对 5% ~15% NaCl 溶液过冷度的影响。

1.2.5　凝胶蓄冷剂降解性能的测定

所制备蓄冷剂降解性能的测定采用微生物培养法。将样品置于不含碳源的无机盐培养基上,将微生物菌涂抹在凝胶蓄冷剂表面,在恒温箱里培养一段时间后,取出观测蓄冷剂表面微生物菌的生长情况以及蓄冷剂表面的形态变化,计算降解率,来评价它的降解性能[4]。降解率计算公式如下:

$$a = (m_0 - m)/m_0 \quad (2)$$

其中:a 为降解率(%);m_0 为样品降解前的质量(g);m 为样品降解一段时间后的质量(g)。

无机盐培养基的配方为:KH_2PO_4, 0.7 g; K_2HPO_4, 0.7 g; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.7 g; KNO_3, 1.0 g; NaCl, 0.005 g; $FeSO_4$, 0.003 g; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.002 g; $MnSO_4 \cdot H_2O$, 0.0006 g; 琼脂, 15.0 g; 蒸馏水, 1000 mL。依次溶解,121 ℃下灭菌 20 min[9]。

高浓度盐溶液会对霉菌生长产生影响,故生物降

解样品选择组成成分为水和淀粉系吸水树脂的凝胶蓄冷剂,来验证蓄冷剂的降解性能。

2 结果与讨论

2.1 NaCl 溶液对淀粉系吸水树脂吸盐水率的影响

淀粉系吸水树脂的吸盐水率受离子浓度的影响很大,随着 NaCl 溶液质量分数的不断增大而急剧降低。吸水树脂结构中的亲水基团—COOH 和—$CONH_2$ 使网络结构内外产生渗透压,水分子在渗透压的作用下向网络结构内部渗透;被吸附溶液中含有的 Na^+和 Cl^-,使渗透压下降,故吸水树脂的吸水能力降低[10]。根据图 1 所示淀粉系吸水树脂的吸盐水率与盐溶液浓度关系,可确定淀粉系吸水树脂在不同质量分数 NaCl 溶液中的用量。

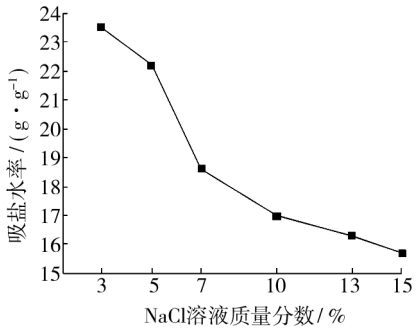

图 1 NaCl 溶液质量分数对淀粉系吸水树脂吸盐水率的影响

Fig. 1 Effect of NaCl solution concentration on salt-water absorbency of starch based water absorbent polymer

2.2 NaCl 溶液对凝胶蓄冷剂热物性的影响

通过测定不同质量分数 NaCl 溶液和凝胶蓄冷剂的降温曲线,可以得到其相变温度和过冷度,相变潜热根据式(1)计算求得。

单纯 NaCl 溶液作为蓄冷剂,其流动性大。可以看出,随着 NaCl 溶液质量分数的增大,相变温度降低,过冷度增大,相变潜热逐渐减小。淀粉系吸水树脂吸收 NaCl 溶液后得到凝胶蓄冷剂,呈半透明凝胶状。吸水树脂使 NaCl 溶液变稠,黏度增大。NaCl 溶液质量分数对 NaCl 溶液及凝胶蓄冷剂热物性参数的影响参见表 1。

表 1 NaCl 溶液质量分数对蓄冷剂热物性的影响

Tab. 1 Effect of NaCl solution concentration on thermal physical properties of the refrigerant

NaCl 溶液	相变温度/℃		过冷度/℃		相变潜热/(kJ·kg⁻¹)	
质量分数/%	NaCl 溶液	凝胶蓄冷剂	NaCl 溶液	凝胶蓄冷剂	NaCl 溶液	凝胶蓄冷剂
3	−2.5	−2.5	0.4	0.3	270.65	264.95
5	−3.9	−3.9	0.8	0.3	182.54	179.21
7	−6.1	−6.1	1.4	0.3	181.45	163.35
10	−7.8	−7.8	5.7	3.1	110.63	98.18
13	−10.9	−10.9	6.7	4.2	86.2	78.13
15	−13.1	−13.1	7.1	3.1	69.44	65.78

添加了淀粉系 SAP 的凝胶蓄冷剂的相变温度与单纯 NaCl 溶液相比非常接近,可见 SAP 对蓄冷剂相变温度的影响很小。凝胶蓄冷剂的相变潜热随着 NaCl 溶液质量分数的增大而减小。加入淀粉系吸水树脂之后,蓄冷剂的相变潜热有所降低,但是影响不大。同时也看到,凝胶蓄冷剂的过冷度低于 NaCl 溶液,说明淀粉系吸水树脂一定程度上降低了 NaCl 溶液的过冷度,起到了成核剂的作用。对于质量分数≥10% 的 NaCl 溶液,凝胶蓄冷剂的过冷度还是较大,需要进一步降低。

2.3 成核剂对过冷度的影响

1% ~3% 硼砂和 0.02% 硅藻土对不同质量分数 NaCl 溶液过冷度的影响见表 2。

表 2 成核剂对 NaCl 溶液过冷度的影响

Tab. 2 Effect of nucleating agent on degree of supercooling of NaCl solution

NaCl 溶液质量分数/%	过冷度/℃	加入成核剂后的过冷度/℃			
		1% 硼砂	2% 硼砂	3% 硼砂	0.02% 硅藻土
5	0.8	0.7	0.4	0.3	0.1
7	1.4	1.5	2.0	1.2	0.6
10	5.7	3.6	4	5.8	1.8
13	6.7	4.8	3.1	0.4	1.6
15	7.1	4.0	5.4	7	1.8

在 5% 的 NaCl 溶液中添加质量分数为 0.02% 的硅藻土,过冷度由原来的 0.8 ℃降至 0.1 ℃。13% 的

NaCl 溶液中加入 3% 硼砂,过冷度由 6.7 ℃降低至只有 0.4 ℃。可以得到,在本研究实验范围内,5%,7%,10%,15% 的 NaCl 溶液的最佳成核剂为 0.02% 硅藻土;而对于 13% 的 NaCl 溶液,最佳成核剂则为 3% 硼砂。

2.4　最佳配方蓄冷剂的热物性

将筛选出的最佳成核剂和淀粉系吸水树脂加入不同质量分数的 NaCl 溶液中,得到了最佳配方的凝胶蓄冷剂。其热物性见表 3 和图 2-3。

表 3　凝胶蓄冷剂最佳配方及其热物性

Tab.3 Thermal physical properties of the refrigerants with best formula

主储能剂	蓄冷剂配方基材	成核剂	相变温度/℃	过冷度/℃	相变潜热/(kJ·kg^{-1})
水	SAP	–	0	0	281.1
3% NaCl	SAP	–	−2.5	0.3	264.95
5% NaCl	SAP	0.02% 硅藻土	−3.9	0.3	195.08
7% NaCl	SAP	0.02% 硅藻土	−6	0.4	138.84
10% NaCl	SAP	0.02% 硅藻土	−7.8	0.6	104.05
13% NaC	SAP	3% 硼砂	−11.7	0.6	59.62
15% NaCl	SAP	0.02% 硅藻土	−12.7	1.4	37.88

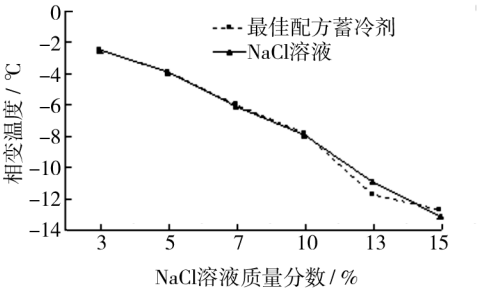

图 2　相变温度对比

Fig. 2 Comparison of phase change temperature

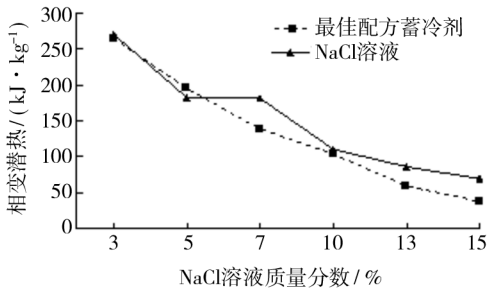

图 3　相变潜热对比

Fig. 3 Comparison of latent heat

从图 2 可以看出,最佳配方蓄冷剂的相变温度与 NaCl 溶液的相变温度相差不大,说明淀粉系吸水树脂和成核剂对相变温度的影响都很小。随着主储能剂 NaCl 溶液质量分数的增大,相变温度降低,达到了调控相变温度的目标。相变温度与被冷却物必须保持一定的温差方可使用,冰(相变温度为 0 ℃)一般用于 0 ℃以上温度的保鲜[11]。所以在温控包装实际应用中,温度敏感产品的储运温度需要稍微高于蓄冷剂的相变温度。制备的相变温度为 0 ~ −12.7 ℃的凝胶蓄冷剂,适用于 5 ~ −10 ℃产品的贮藏和运输。根据产品的储运温度选择适当相变温度的蓄冷剂,将产品在要求温度下预冷一段时间,蓄冷剂放于低温环境下冻结,然后将产品和蓄冷剂一起放入温控箱中储运。

在加有淀粉系吸水树脂的 NaCl 溶液中加入最佳成核剂,过冷度都显著降低了,说明上述筛选出的最佳成核剂可以作为蓄冷剂的过冷抑制剂。除了 15% 的 NaCl 溶液为主储能剂的蓄冷剂过冷度为 1.4 ℃,其他凝胶蓄冷剂的过冷度均很小。

随着 NaCl 溶液质量分数的增大,最佳配方蓄冷剂的相变潜热减小,这与 NaCl 溶液作为蓄冷剂的相变潜热呈现相同的规律;但是,最佳配方蓄冷剂的相变潜热数值略低于 NaCl 溶液。

2.5　凝胶蓄冷剂的降解性能

凝胶蓄冷剂样品组分为水和淀粉系吸水树脂。在样品表面接种米曲霉之后,从第 4 天开始,表面就出现一些浅绿色的霉菌。随着培养时间的递增,蓄冷剂表面的霉菌越来越多,菌丝覆盖率也越来越大,颜色由浅变深。蓄冷剂凝胶变成更加细小的颗粒。

蓄冷剂样品在米曲霉的作用下,随着培养天数的增多,降解率随之增大,见图 4。培养第 30 d,蓄冷剂样品的降解率达到 38%。

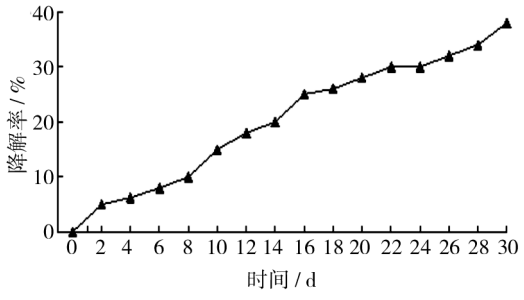

图 4　凝胶蓄冷剂的降解率

Fig. 4 Degradation rate of the gelatinous refrigerant

淀粉系吸水树脂是一种高分子材料,作为蓄冷剂的基材,决定了蓄冷剂是否可降解。蓄冷剂在米曲霉的作用下降解率增大,说明霉菌可以利用淀粉系吸水树脂网络结构中的淀粉基质作为碳源,分解吸水树脂,从而达到可生物降解的目的。所以,研究制备的凝胶蓄冷剂具有可生物降解性能,不会对环境造成污染。

3 结论

0~15%的NaCl溶液作为主储能材料,淀粉系吸水树脂作为基材,0.02%硅藻土或3%硼砂作为成核剂制备的凝胶蓄冷剂,相变温度为0~-12.7 ℃,适用于5~-10 ℃的温度敏感性产品的温控包装。随着NaCl溶液质量分数的增大,蓄冷剂的相变温度和相变潜热均降低。蓄冷剂呈凝胶状,同时具有可生物降解的特点,符合使用方便和绿色环保的要求。

参考文献:

[1] CHOI Seung-jin, BURGESS G. Practical Mathematical Model to Predict the Performance of Insulating Packages[J]. Packag Technol Sci, 2007, 20: 369-380.

[2] 郭晓娟,钱静. 基于ANSYS保温包装球壳模型的建立[J]. 包装工程,2011,32(5):43-48.
GUO Xiao-juan, QIAN Jing. Spherical Shell Models for Insulating Packages Based on ANSYS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(5): 43-48.

[3] 高斯,钱静. 保温包装整体设计及结构分析[J]. 包装工程,2010,31(7):51-53.
GAO Si, QIAN Jing. Overall Design of Insulation Packaging and Structural Analysis[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 51-53.

[4] 王品,催英德,刘展眉. 可生物降解高吸水树脂及其研究进展[J]. 广州化工,2009,37(2):6-8.
WANG Pin, CUI Ying-de, LIU Zhan-mei. Biodegradable Super Absorbent Polymer and Its Research Progress[J]. Guangzhou Chemistry Industry, 2009, 37(2): 6-8.

[5] ZHANG Yin-ping, JIANG Yi. A Simple Method-the T-history Method, of Determining the Heat of Fusion, Specific Heat and Thermal Conductivity of Phase-change Materials[J]. Meas Sci Technol, 1999(10): 201-205.

[6] HONG Hiki, PARK Chang Hyun, CHOI Ju Hwan, et al. Improvement of the T-history Method to Measure Heat of Fusion for Phase Change Materials[J]. International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration, 2003, 11(1): 32-39.

[7] HONG Hiki, KIM Sun Kuk, KIM Yong-Shik. Accuracy improvement of T-history Method for Measuring Heat of Fusion of Various Materials[J]. International Journal of Refrigeration, 2004, 27: 360-366.

[8] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京:科学出版社,2009.
ZHANG Ren-yuan. Phase Change Materials and Phase Change Energy Storage Technology[M]. Beijing: Science Press, 2009.

[9] 赵妍嫣,姜绍通. 淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂的生物降解性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2009,32(6):841-844.
ZHAO Yan-yan, JIANG Shao-tong. Study on Biodegradation of Starch Graft Sodium Acrylate Superabsorbent[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science Edition), 2009, 32(6): 841-844.

[10] 乌兰. 高吸水性树脂的吸水机理及制备方法[J]. 化学与黏合,2006,28(3):169-171.
WU Lan. Absorbing Mechanism and Preparation Methods of Super Absorbent Polymers[J]. Chemistry and Adhesion, 2006, 28(3): 169-171.

[11] 高凯,阎瑞香,董爱平,等. 果蔬运输保鲜蓄冷剂的研制[J]. 保鲜与加工,2010,16(6):20-23.
GAO Kai, YAN Rui-xiang, DONG Ai-ping, et al. Study on Coolant of Fruits and Vegetables during Storage and Transportation[J]. Storage and Process, 2010, 16(6): 20-23.