

果蔬保温包装中蓄冷剂的实验研究

傅一波, 王冬梅, 朱宏

(深圳职业技术学院, 深圳 518055)

摘要: **目的** 针对果蔬储运的控温需求, 研制一种复合相变蓄冷剂。**方法** 以甘露醇水溶液为基础, 通过添加碳酸钠和羧甲基纤维素钠(CMC)进行蓄冷剂的制备, 利用差示扫描量热仪(DSC)、凝固曲线和融化曲线法对蓄冷剂的热物性和长期循环性能进行分析测试, 最后筛选出最优方案。**结果** 测得最终蓄冷剂为质量分数 5%的甘露醇、质量分数 2%的碳酸钠、质量分数 3%的羧甲基纤维素钠, 其余为水, onset 温度(起始融化温度)为 $-4.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相变潜热为 292.5 kJ/kg , 往复融冻实验表明, 该蓄冷剂具有较好的稳定性, 无明显的过冷及相分离。**结论** 该蓄冷剂潜热较高, 稳定性能较好, 能长期反复使用, 可应用于果蔬控温储运领域。

关键词: 果蔬储运; 蓄冷剂; 甘露醇; 碳酸钠

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)21-0023-05

Cold Storage Agent for Fruit and Vegetable Packaging

FU Yi-bo, WANG Dong-mei, ZHU Hong

(Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a new type of composite cold storage agent based on the temperature control demand from storage and transportation of fruits and vegetables. The cold storage agent was prepared by using mannitol solution as a base and adding sodium carbonate and CMC. The thermophysical property and the long-term performance were measured by DSC and solidification curve and melting curve method, and finally the optimal solution was screened out. The final formula of the cold storage agent was 5% mannitol, 2% sodium carbonate, 3% CMC, and the rest all water. The cold storage agent phase change latent heat was 292.5 kJ/kg , and onset temperature (initial melting temperature) was $-4.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thawing through long-term experiments showed that the cold storage agent had good stability and there was no subcooling and phase separation. In conclusion, the cold storage agent has high latent heat, good stability and long-term repeated use, thus it can be applied to fruit and vegetable storage and transportation fields.

KEY WORDS: fruit and vegetable storage and transportation; cold storage agent; mannitol; sodium carbonate

20 世纪 90 年代以来, 我国果蔬的总产量一直居世界各国的榜首^[1], 但我国每年有大量果蔬在储运过程中腐烂变质^[2], 其主要原因是我国冷链运输能力不足, 同时随着近几年生鲜电商市场的发展,

对冷链物流提出了新的要求。目前生鲜电商的配送主要采用保温箱加蓄冷剂的形式^[3], 市面往往采用冰作为蓄冷剂, 冰的潜热和比热都很高, 在自然界中随处可取^[4], 但其相变温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 虽然它可以

收稿日期: 2016-07-22

基金项目: 深圳市科技计划 (CJH20140414100908676); 深圳市南山区重点企业和创新机构扶持项目 (KC2014ZDZJ0009A)

作者简介: 傅一波 (1991—), 男, 浙江杭州人, 浙江理工大学硕士生, 主攻环保型包装材料。

通讯作者: 王冬梅 (1976—), 女, 河北献县人, 博士, 深圳职业技术学院教授, 主要研究方向为包装结构与设计、缓冲包装材料和环保包装材料。

满足大部分果蔬的保鲜,但不能满足对温度要求较高的果蔬,诸如杨梅^[5]、荔枝^[6]等在温度更低的储运环境中可以得到更好的效果,这就需要温度更低的蓄冷剂来维持低温环境。

目前国内外研究的相变蓄冷材料主要包括无机类固-液相变材料和有机类固-液相变材料^[7]。无机类固-液相变材料包括结晶水合盐、熔融盐等,虽然其具有价格便宜、相变潜热较大、导热系数大的优点,但同时也存在着较大的过冷、腐蚀性和相分离等现象^[8]。有机类固-液相变材料主要包括醇类、脂肪酸类以及烷烃等^[9],有机类虽然不存在过冷及相分离问题,但存在着成本较高、相变潜热较小等问题^[10]。单纯的有机和无机往往都存在一定的缺点,而利用有机与无机材料进行复合则可以弥补单纯有机、无机的缺点^[11]。戚晓丽^[6]等人利用甘露醇与氯化钾制备出有机-无机复合相变蓄冷剂。实验表明,该相变蓄冷剂性能稳定,但其采用的氯化钾与甘露醇较难形成共晶,需对氯化钾含量进行严格控制,且该蓄冷剂在使用过程中会转变为液态,如果此时发生包装破裂,容易造成泄漏。文中针对果蔬储运的控温需求,以 onset 温度为 $-4 \sim -6\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热大于 290 kJ/kg 为目标研制一款蓄冷剂。文中采用更易形成共晶的碳酸钠溶液与甘露醇溶液进行蓄冷剂的制备,并通过添加羧甲基纤维素钠(CMC)进行优化。

1 实验

1.1 材料与仪器

对于相变材料的选择,需要从材料的热力学、动力学、化学性能、经济性等各方面进行考虑,要求所选材料具有合适的 onset 温度、较大的相变潜热,且在相变过程中不发生相分离现象、无过冷等^[12]。通过对大量有机物、无机物材料的实验筛选,该方法主要采用甘露醇($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$)、碳酸钠(Na_2CO_3)这 2 种材料来进行配比,样品均为 AR 分析纯(天津市大茂化学试剂厂)。

蓄冷材料的热物性(相变潜热、onset 温度)采用型号 DSC-Q2000 差示扫描量热仪(美国 TA 仪器有限公司)进行测试,采用空铝皿作为标准样品,采用 AL104 万级电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)称取样品质量($5 \sim 10\text{ mg}$),每种样品做 3 个平行样,最后取平均值。对于样品的测试,

首先通过快速升温降温从而消除试样的热历史,首先将试样以 $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 快速降温到 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温 1 min,然后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 快速升温到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温 1 min,如此重复 2 次,之后进行测试,试样降温过程从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温过程从 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,其升、降温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,得到凝固曲线和融化曲线^[13]。

蓄冷材料的凝固曲线和融化曲线测试采用 L93-6 温度记录仪进行记录(杭州路格科技有限公司),按筛选出的最适比例配置制出蓄冷剂,倒入容量为 15 mL 的试管中,将温度记录仪的探针插入装有样品的试管中,设置好参数后置于 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的超低温冰箱(中科美菱低温科技股份有限公司)中降温,完全凝固后取出放置在室温下,待完全溶解后,下载数据得到凝固曲线和融化曲线,并在融化后观察其是否出现相分离现象^[14]。蓄冷材料的粘度采用 DV-C 螺旋粘度计(阿美特克商贸(上海)有限公司)进行测试,转速为 60 r/min ,使用 7 号转子。

1.2 实验方案

1.2.1 甘露醇/碳酸复配方案的确定

根据碳酸钠和甘露醇物理性质,测试不同质量分数的碳酸钠、甘露醇溶液的热物性,见表 1,通过测试的结果分析得到试验的复配方案。由表 1 可以看出,碳酸钠和甘露醇相变潜热都比较稳定,都在 300 kJ/kg 以上,onset 温度不随质量分数而变化,分别在 -1.5 、 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,而甘露醇的相变潜热略大于碳酸钠,故实验以甘露醇为基础,通过添加不同质量分数的碳酸钠调节 onset 温度。

表 1 不同质量分数碳酸钠和甘露醇溶液的热物性
Tab.1 Thermophysical properties of sodium carbonate and mannitol solution with mass fraction

质量 分数/%	碳酸钠		甘露醇	
	相变潜热 /($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	起始融化 温度/ $^{\circ}\text{C}$	相变潜热 /($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	起始融化 温度/ $^{\circ}\text{C}$
3	303.9	-1.68	311.5	-2.98
5	303.5	-1.58	309.8	-3.06
7	301.2	-1.79	302.6	-3.25

实验采用多比例试验方式确定复配液的最佳比例,根据目标 onset 温度和相变潜热,该试验中选择相变潜热较大,且 onset 温度更接近目标温度的质量分数为 5%的甘露醇水溶液为基础,按质量分数为 1%,2%,3%,5%,7%添加碳酸钠进行复

配。对各复配液进行 DSC 测试, 并利用温度记录仪记录凝固曲线和融化曲线。

1.2.2 蓄冷剂的配方优化

当相变材料由多种成分组成时, 经过反复融化和凝固可能会出现相分离现象, 导致热物性降低, 而且当以水溶液作为相变材料时, 相变材料在使用过程中会转变为液态, 如果此时发生包装破裂, 容易造成泄漏。通过添加合适的增稠剂, 能减少液态的流动性, 同时减少相分离的可能, 可扩大蓄冷剂的应用范围。该实验中通过添加质量分数为 1%, 3%, 5% 的 CMC 作为增稠剂, 制备出不同的蓄冷剂, 测试其粘度, 确定最合适的添加量, 并测定最合适添加量的热物性。对最终的蓄冷剂进行 30 次往复融冻实验, 记录每次循环的凝固曲线和融化曲线。

2 结果与分析

2.1 甘露醇/碳酸钠复配液的热性能

为测试仪器的可靠性, 首先对蒸馏水的热物性(相变潜热、onset 温度)进行测试, 由水的 DSC 热流曲线可知, 水的相变潜热为 333.4 kJ/kg, onset 温度为 0.8 °C。潜热值与标准值 335 kJ/kg 相差 1.6 kJ/kg, 而 onset 温度与标准值 0 °C 相差 0.8 °C, 存在一定的误差, 但误差较小, 因此仪器总体可靠。

随碳酸钠质量分数的增大, 相变潜热和 onset 温度的变化情况见图 1, 图 1 中甘露醇的质量分数是不变的, 随着碳酸钠质量分数的增大, 相变潜热呈减小的趋势, 当质量分数大于 5% 时, 相变潜热开始低于 290 kJ/kg, 而 onset 温度在 -4.2 ~ -3.5 °C 之间存在一定的波动, 但对比未进行复配的甘露醇溶液,

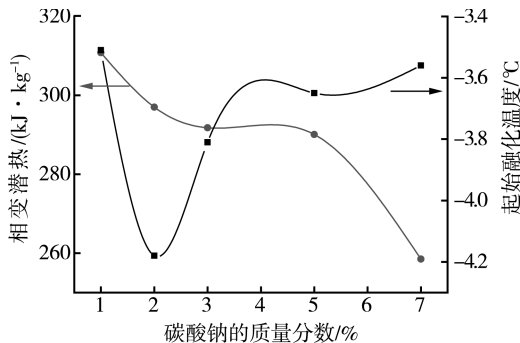


图 1 甘露醇/碳酸钠复配溶液的热物性
Fig.1 Thermal properties of mannitol/sodium carbonate solution

onset 温度有一定的降低, 表明碳酸钠的添加对 onset 温度起到了调节作用。通过和目标热物性的对比, 发现当碳酸钠质量分数为 2% 时, 相变潜热为 297.0 kJ/kg, onset 温度为 -4.2 °C, 达到了设定要求, 可以作为相变蓄冷材料。

通过 DSC 法可以测试出蓄冷剂的相变潜热和 onset 温度, 但无法准确表达出相变过程, 因此实验同时设计了凝固曲线和融化曲线, 碳酸钠质量分数不同的复配液降温曲线见图 2, 从图 2 可以看出各曲线都有且仅有一个平台, 表明各复配液都能很好地形成共晶, 同时从图 2 可以看出, 各曲线都存在一定的过冷, 但过冷较小, 对性能影响较小。质量分数为 2% 的降温曲线存在明显的温度平台, 且平台温度接近 -5 °C, 表明该复配液具有较好的热物性, 故综合 DSC、凝固曲线和融化曲线的结果, 文中以质量分数为 2% 的碳酸钠作为添加剂进行相变蓄冷剂的进一步制备。

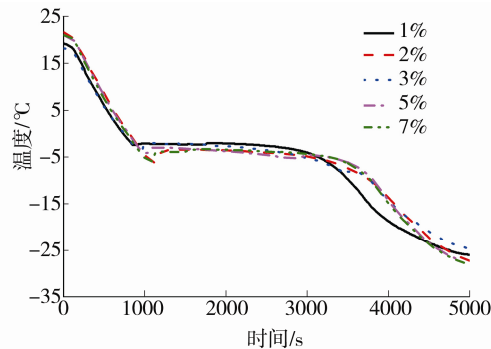


图 2 碳酸钠质量分数不同的复配液降温曲线
Fig.2 Temperature of the samples during melting process

2.2 蓄冷剂的配方优化

纤维素类增稠剂是通过水合膨胀的长链来增稠的, 其增稠机理是疏水主链与周围水分子通过氢键缔合, 提高聚合物本身的流体体积, 减少颗粒自由活动的空间, 从而提高体系粘度^[15]。CMC 质量分数不同时的粘度情况见表 2, 可以看出, 随着 CMC 质量分数的增大, 溶液粘度明显增大, 通过观察, 发现 CMC 质量分数为 3% 时的流动性已经符合实际需求, 因此最终选择 CMC 质量分数为 3% 的蓄冷剂。对最终蓄冷剂进行热物性测试, 其相变潜热为 292.5 kJ/kg, onset 温度为 -4.5 °C, 未添加 CMC 时的相变潜热为 297.0 kJ/kg, onset 温度为 -4.2 °C, 该测试表明, 在蓄冷剂中未添加和添加质量分数为 3% 的 CMC 时, 相变潜热略有降低, 而 onset 温度略有上升, 但都仅有较小的波动, 且结

果满足目标 onset 温度和相变潜热,故蓄冷剂的最最终方案为质量分数 5%的甘露醇、质量分数 2%的碳酸钠、质量分数 3%的羧甲基纤维素钠,其余为水, onset 温度为 -4.5°C ,相变潜热为 292.5 kJ/kg 。

表 2 CMC 质量分数不同时的粘度
Tab.2 Different viscosity of CMC addition

CMC质量分数/%	粘度/(mPa·s)	流动性
0	—	好
1	0	好
3	5800	不易流动
5	35 000	不流动

为了验证复配液的稳定性,对复配液进行往复融冻实验,不同循环次数的凝固曲线和融化曲线见图 3,可以看出,随着循环次数的增加,和第 1 次凝固/融化曲线相比,温度变化曲线无明显分离。各曲线的相变温度平台保持在 -5°C 左右,从凝固曲线中可以看出无明显的过冷发生,同时通过对往复融冻后的样品观察,发现无相分离的出现,表明该复配液具有良好的稳定性,经过往复融冻后热物性无明显变化,可以反复使用。

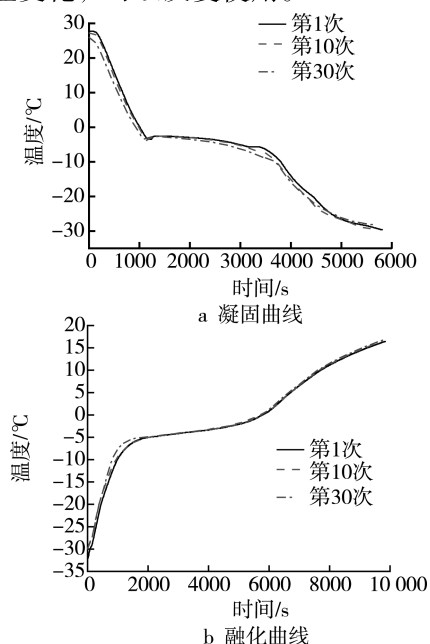


图 3 不同循环次数的凝固和融化曲线

Fig.3 Solidification and melting curves of different cycles

3 结语

针对目前果蔬的储运需求,提出了以 onset 温度在 $-6\sim-4^{\circ}\text{C}$ 之间、相变潜热大于 290 kJ/kg 为目标进行蓄冷剂的研制,通过对大量材料的筛选,确

定通过复配甘露醇溶液与碳酸钠溶液来得到蓄冷剂,并通过添加 CMC 进行优化,最终得到最佳比例的蓄冷剂。利用 DSC 确定甘露醇和碳酸钠的热物性,发现甘露醇拥有较高的相变潜热,故设计以质量分数为 5%的甘露醇溶液为基础进行蓄冷剂的制备,通过添加不同质量分数的碳酸钠进行 onset 温度调节;对复配液热物性进行测试,质量分数为 5%的甘露醇和质量分数为 2%的碳酸钠的 onset 温度为 -4.2°C ,相变潜热为 297.0 kJ/kg ,符合目标潜热和 onset 温度的要求;通过测试确定质量分数为 3%的 CMC 符合粘度要求,故对最终复配方案添加质量分数为 3%的 CMC,降低了蓄冷剂的流动性,同时减小了相分离出现的可能性,DSC 测试最终蓄冷剂相变潜热为 292.5 kJ/kg ,onset 温度为 -4.5°C ;往复融冻实验表明,该蓄冷剂无明显的过冷现象,且在往复试验过程中无相分离现象,热物性无明显变化,表明该蓄冷剂性能稳定,可以反复使用。

参考文献:

- [1] 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, 10(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, 10(6): 20—23.
- [2] 链客网. 一组核心数据读懂中国冷链物流发展水平[EB/OL]. (2015-10-27)[2016-03-11]. <http://www.soo56.com/article/1672.html>.
Scmking. A Core Set of Data Read Chinese Cold Chain Logistics Development Level[EB/OL]. (2015-10-27)[2016-03-11].<http://www.soo56.com/article/1672.html>.
- [3] 黄艳, 章学来. 蓄冷技术在食品冷链物流中的研究进展[J]. 包装工程, 2015, 36(15): 23—29.
HUANG Yan, ZHANG Xue-lai. Research Progress of the Application of Cold Storage Technology in Food Cold Chain Logistics[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(15): 23—29.
- [4] FANG Gui-yin, FANG Tang, LEI Cao. Dynamic Characteristics of Cool Thermal Energy Storage Systems: a Review[J]. International Journal of Green Energy, 2015, 13(1): 1—13.
- [5] 朱冰清. 农产品冷链专用相变蓄冷剂研制与初步应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
ZHU Bing-qing. The Development of Phase Change Materials and Their Application on Cold Chain of Agriculture Products[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [6] 戚晓丽. 复合相变蓄冷剂开发及在果蔬保鲜上的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.

- QI Xiao-li. Development of Phase-changing Coolant and Its Application on Preservation of Fruit and Vegetables[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [7] EDUARD O, BARRENECHE C, MOHAMMED M F, et al. Experimental Study on the Selection of Phase Change Materials for Low Temperature Applications[J]. Renewable Energy, 2013, 57(3): 130—136.
- [8] ORO E, GRACIA A D, CASTELL A, et al. Review on Phase Change Materials (PCMs) for Cold Thermal Energy Storage Applications[J]. Applied Energy, 2012, 99(6): 513—533.
- [9] SARIER N, ONDER E. Organic Phase Change Materials and Their Textile Applications: An Overview[J]. Thermochimica Acta, 2012(14): 7—60.
- [10] YANG Y, YAN H Y, SHEN H Y. Development of a Low Temperature Phase Transforming Composed Material for Cool Storage[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2010, 23(6): 1115—1117.
- [11] AHMET A A. Fatty Acid Ester-based Commercial Products as Potential New Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 108(6): 98—104.
- [12] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase Change Materials for Thermal Energy Storage[J]. Progress in Materials Science, 2014, 65(10): 67—123.
- [13] 应铁进, 朱冰清, 戚晓丽, 等. 用于农产品保鲜的有机物水溶液相变蓄冷剂[J]. 农业机械学报, 2015(2): 208—212.
- YING Tie-jin, ZHU Bing-qing, QI Xiao-li, et al. Development of Organics Solution Phase Change Materials for Preservation of Agricultural Products[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machine, 2015(2): 208—212.
- [14] 祝丹婷, 钱静, 蔡蓉. 混合水合盐作为储热相变材料的热物性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 65—69.
- ZHU Dan-ting, QIAN Jing, CAI Rong. Thermal Characteristics of Hydrated Salt Mixture as a Phase Change Material for Heat Storage[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 65—69.
- [15] 杨金姝. 羧甲基纤维素钠在食品工业中的应用研究[J]. 农产品加工, 2007(1): 51—54.
- YANG Jin-shu. Application of Sodium Carboxymethyl Cellulose in Food Industry[J]. The Processing of Agricultural Products, 2007(1): 51—54.