

于再接,赵丹东,李 轩,等. 淀粉基超吸水性树脂在自热式加热袋中的应用[J]. 江苏农业科学,2014,42(8):262-265.

# 淀粉基超吸水性树脂在自热式加热袋中的应用

于再接<sup>1</sup>, 赵丹东<sup>2</sup>, 李 轩<sup>2</sup>, 刘宏生<sup>2</sup>, 陈 佩<sup>3</sup>

(1. 广东省中山市华南现代中医药城发展有限公司, 广东中山 428437; 2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640;

3. 华南农业大学食品科学学院, 广东广州 510640)

**摘要:**以氧化钙、氯化镁和石蜡油混合物为发热剂、淀粉基超吸水性树脂凝胶为缓释水源,制备具有缓控自加热功能的新型便携加热袋,并通过改变交联剂用量的方法,对凝胶的网络结构进行设计,以调控发热剂颗粒水合反应速度和热能释放的程度。结果表明:当交联剂  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺( $N$ -MBA)用量为 0.007 g 时,加热袋体系的放热温度可达 60 ℃ 以上,且温度变化幅度小,具有良好的保温效果,经第 2 次挤压后,体系的温度会再次升高。淀粉基超吸水性树脂凝胶的强度随温度的增加有所增强。

**关键词:**淀粉基超吸水性树脂;凝胶;自热式加热袋;发热剂

**中图分类号:** TQ321.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2014)08-0262-03

淀粉是绿色植物光合作用的产物,是取之不尽、用之不竭的廉价有机原料,近年来被广泛应用到高分子吸水树脂的合成中。超吸水性树脂(super absorbent polymer, SAP)是通过将带电荷的亲水链段相互交联而形成的网络结构,具有吸收自身重量几百乃至上千倍水的能力,可在短时间内大量吸收液体膨胀,并将液体保存在网络体系内,在一定温度和压力范围内可稳定存在<sup>[1-4]</sup>。淀粉基吸水树脂是由淀粉分子主链、吸水单体聚合侧链和交联分子 3 个部分组成的网络结构(图 1),其性能既有天然大分子的特点,又有人工合成高分子树脂的特点,具有吸水速度快、吸水率高、易生物降解、无环境污染等许多优点和广阔的应用领域<sup>[5-7]</sup>。

便携式自热加热袋具有卫生干净、方便快捷等特点,已经广泛应用于露营、旅游、自然灾害(暴风雨、暴风雪)等户外或应急情况。使用该技术不需要火源或电源,以加热剂水合反应产生的热量作为热源,通过贴体的方式向物体传递热能<sup>[8]</sup>。目前,市场上加热袋产品的加热剂多以氧化钙、氯化镁、氧化铝等混合物为主,启动液为普通水,由于水分子加入后与发热材料反应快速、剧烈,使现有产品存在热能释放无法控制、保温时间短等缺点,限制了其应用范围。

本研究以淀粉基 SAP 凝胶为缓释水源,研究对比以纯水和淀粉基超吸水性凝胶为溶剂 2 种加热体系的温度变化模式,通过添加不同交联剂用量的方法,研究淀粉基 SAP 凝胶结构对体系温度及热能释放对凝胶强度的影响,调控发热剂颗粒的水合反应速度,以获得温度较恒定和保温时间长的新型加热产品,为淀粉工业的发展提供新的发展方向。

## 1 材料与方法

收稿日期:2013-10-25

基金项目:国家自然科学基金(编号:31101340);教育部高等学校博士学科点专项科研基金(编号:20110172110027)。

作者简介:于再接(1957—),男,辽宁辽阳人,工程师,从事天然高分子材料研究。E-mail:13702522950@126.com。

通信作者:刘宏生,博士,副教授,主要从事淀粉的改性及加工研究。

Tel: (020)87113845; E-mail: liuhongsheng@scut.edu.cn。

### 1.1 材料与试剂

氧化钙、氯化镁,均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司生产;石蜡油分析纯,由天津启轮化学科技有限公司生产;市售玉米淀粉,中国黄龙有限公司生产;丙烯酰胺化学纯,广州化学试剂厂生产; $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺( $N$ -MBA)化学纯,广州化学试剂厂生产;硝酸铈铵化学纯,广州化学试剂厂生产;其他化学试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

AR-G2 应力控制型流变仪,美国 TA 公司生产;BSA224S-CW 型分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;DZF-6050 真空干燥箱,上海博讯实业有限公司设备厂生产;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海雷磁仪器有限公司生产;HH-2 数显恒温水浴锅,上海锦屏仪器仪表有限公司生产;PHS-25 数显 pH 计,上海精密科学仪器有限公司生产。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 发热剂颗粒的制备** 将 30 g 氧化钙和 30 g 氯化镁混合,加入 30 g 石蜡油,在高速搅拌下制成颗粒,过 60 目筛,得到直径范围在 0.5~2.0 mm 的球形固体颗粒。

**1.3.2 淀粉基 SAP 的制备** 根据交联剂用量,调控淀粉基 SAP 的交联度和网络结构,达到对发热剂颗粒水合反应速度的缓控效果。具体制备步骤如下<sup>[9]</sup>:(1)将 15.0 g 玉米淀粉加入到装有搅拌器、温度计的三颈瓶中,同时加入 80 mL 蒸馏水,并在 100 ℃ 下搅拌 30 min,使淀粉分散均匀;(2)将糊化后的淀粉转移到 500 mL 带有搅拌器、温度计的四颈烧瓶内,60 ℃ 水浴加热,同时向瓶内通入工业氮气,保持 10 min,加入 0.50 g 硝酸铈铵引发处理 5 min;(3)将 15.0 g 丙烯酰胺单体、0.001、0.007、0.020 g 不同量的  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺分别溶解在 40 mL 蒸馏水中,然后将混合液加入四颈烧瓶内加热搅拌,水浴温度控制在 60 ℃,保持 120 min;(4)将 6.84 g NaOH 溶解于 125 mL 蒸馏水中,将 NaOH 溶液缓慢加入四颈烧瓶内,水浴温度升高至 90 ℃,保持 2 h;(5)将膨胀的淀粉基吸水树脂取出,采用蒸馏水反复水洗至中性后,采用乙醇洗涤,脱去大部分水,经 90 ℃ 恒温干燥 24 h,将干燥后的产物用

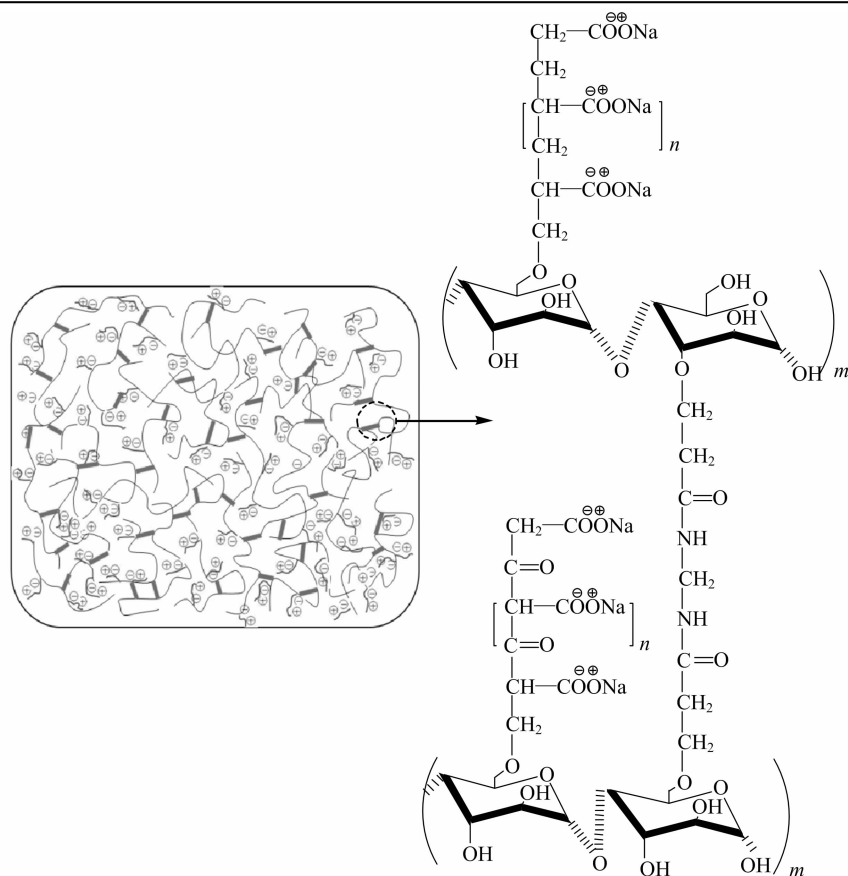


图1 淀粉基SAP的结构图

研钵研碎,经 100 目网筛过筛,包装存放于干燥器中,待用;  
(6)将淀粉基 SAP 加入充分的水(1 : 500),浸泡 1 h 后用纱布过滤出多余的水,制成水凝胶备用(图 2)。

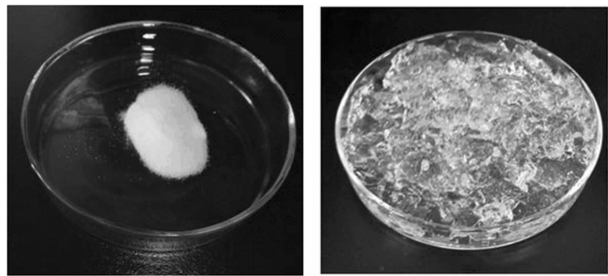


图2 淀粉基 SAP (左) 及凝胶 (右) 照片

1.3.3 淀粉基 SAP 凝胶流变性能的测定 在室温下,将 0.10 g 淀粉基 SAP 放置于 100 mL 水中,并保持 24 h,使其充分吸水膨胀;测试前用滤纸除去样品表面的水分,采用 AR-G2 型应力控制型流变仪对试样进行流变行为测试,配件为 coul-and-plate (40 mm/2°),对试样进行动态应变扫描,确定线性黏弹性响应的应变范围;在线性黏弹区间内,选取 0.08% 作为振荡幅度,在 1.000 r/s 下进行温度扫描,扫描区间为 20 ~ 60 °C,升温速率为 1 °C/min。

1.3.4 便携式加热袋的制备 制备由 10 丝厚铝箔制成的双联袋,将已制备好的发热颗粒装入到固体颗粒袋中,采用热压方法在双联袋中间位置热压出可挤压贯通的隔离带(图 3),隔离带的贯穿压力为 5 ~ 12 kg/cm<sup>2</sup>;将纯水或淀粉基 SAP 凝胶加入到双联袋的溶剂袋中,牢固封装溶剂袋口,封口的破坏

压力应超过 20 kg/cm<sup>2</sup>。

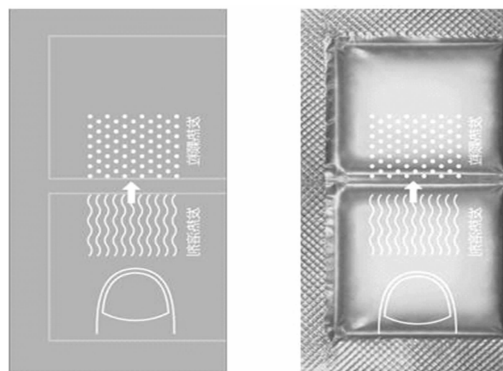


图3 自热式加热袋外观设计(左)及实物照片(右)

1.3.5 加热袋表面温度的测试 将热电偶与加热袋的表面紧密接触;用手挤压溶剂袋,贯通隔离带,使水分子从溶剂袋迁移入固体颗粒袋中,根据热电偶记录加热袋表面的温度变化。为使溶剂进一步与发热剂接触,在 4 min 时再次挤压加热袋,并记录温度变化;重复 5 次取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 加热袋放热体系的形成

采用氧化钙、氯化镁粉末、液体石蜡油为主要原料,制备成颗粒状发热剂置于发热袋(双联袋)的固体颗粒袋中,其中,氧化钙、氯化镁粉末混合物为发热材料,石蜡油主要起到减缓发热速度、减少粉尘、便于包装的作用;将淀粉基 SAP 凝

胶装入双联袋的溶剂袋作为缓释水源。在加热袋使用过程中,由于淀粉基 SAP 凝胶具有较强的保水性和抗压性,通过物理挤压作用,将凝胶中的水分子逐步、分批次挤入到发热固体颗粒袋中,实现和控制发热剂的水合反应,进而达到缓控和保温的效果。

图 4 是溶剂袋中分别装有纯水和淀粉基 SAP 凝胶的加热袋体系,经物理挤压后释放的水分子与加热剂水合放热温度随时间的变化趋势。由此可见,纯水体系的温度呈现先升后降的趋势,温度变化幅度非常大,温差约 50 ℃,在第 1 次挤压的初始阶段,大量水分子快速通过隔离带,与发热剂剧烈发生水合放热反应,体系温度快速升高,最高温度接近 100 ℃,后随时间的延长,温度呈现快速下降趋势,4 min 后进行第 2 次挤压,体系温度下降趋势没有改变,第 2 次挤压对纯水体系温度上升没有作用;以淀粉基 SAP 凝胶为水源的缓控体系,在第 1 次挤压的初始阶段,升温速率较快,在 60 ℃ 左右趋于稳定,呈现缓升缓降的趋势,水凝胶经第 2 次挤压后,再次发生水合放热反应,体系温度再次有所提高,可达到 70 ℃,整体趋势稳定,温度变化幅度较小。这主要是由于淀粉基 SAP 吸收自身质量几百倍到几千倍的水,膨胀后形成凝胶体,具有较强的保水能力,在外力持续挤压作用下,凝胶中的水分子逐步从溶剂袋中通过隔离带渗透进入到发热颗粒袋中,使水合反应剧烈程度减缓,热能释放速度得到控制。淀粉基 SAP 便携式加热袋具有加热温度较恒定、保温时间长的优点。

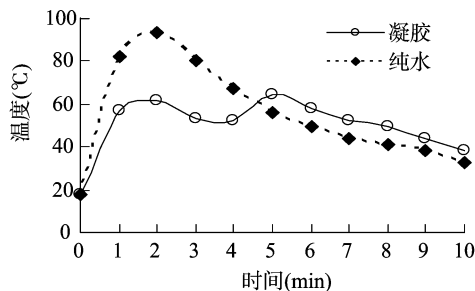


图4 以纯水和淀粉基SAP凝胶为溶剂的放热体系温度变化

## 2.2 交联剂用量对体系温度的影响

淀粉基 SAP 的网络结构主要由交联分子通过自由基反应将自由分子链进行相互连接(图 5)。高分子吸水树脂的吸水能力随交联分子使用量的增大而增加,并在某个点达到最大吸水能力,进一步增加交联剂的使用量,会使高分子吸水树脂的吸水能力持续下降<sup>[10]</sup>。采用添加不同交联剂用量的方法,研究淀粉基 SAP 结构对体系温度的影响,以通过调控交联度的方法,限制水分子从溶剂袋迁移入固体颗粒袋中的速度,进而缓控水合反应速度和热能释放的程度。

由图 6 可见,低交联度体系(交联剂添加量为 0.001 g)的温度变化曲线与纯水体系的曲线类似,整体温度变化大且第 2 次挤压几乎无影响;交联度较高体系(添加量为 0.020 g)的温度变化小,可达到的加热温度较低,低于 60 ℃,且第 2 次挤压后仍有少量加热剂没有完全反应;交联剂用量为 0.007 g 时,体系具有最佳的缓控效果,体系温度变化小且加热温度最高可达 70 ℃。这是由于交联度过低,凝胶网络结构稀疏,吸水保水能力较弱,因此,与纯水体系的作用功能相似;当交联度到达一定程度,吸水链段相互连接形成稳定的网络结构,高

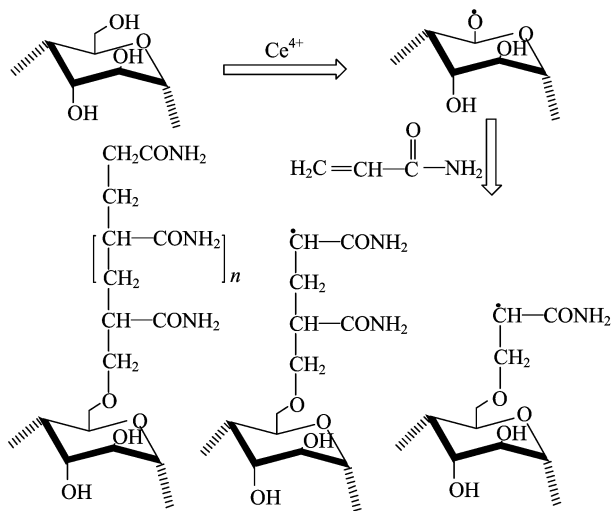


图5 淀粉与丙烯酰胺单体接枝共聚反应

分子吸水树脂展现出最佳的吸水性和保水性;当交联度进一步增大,一方面分子链段受到更多的限制不能充分伸展,另一方面更加致密的网络结构,不能容纳下更多的水分子,且凝胶强度(抗压能力)增强,阻碍了水分子的迁移,从而高分子吸水树脂吸水性能出现下降。

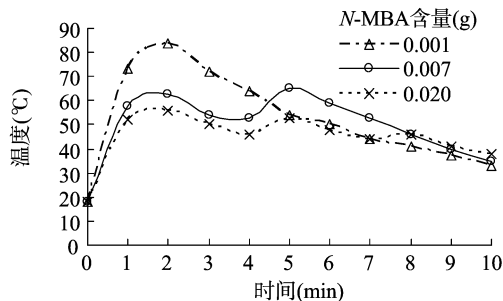


图6 淀粉基SAP交联度对温度的影响

## 2.3 温度对淀粉基 SAP 凝胶强度的影响

淀粉基 SAP 凝胶在物理挤压和释放热能作用下保持其结构和活性,是加热袋温度缓控的关键因素。采用应力控制型流变仪对水凝胶升温(20 ~ 60 ℃)过程中的强度变化进行分析,由图 7 可见,随着温度的增加,3 种不同交联度淀粉基 SAP 凝胶强度(弹性模量  $G'$ ) 都呈现增长的趋势。这说明在加热袋放热温度区间内,淀粉凝胶的网络结构非但没有被破坏,还会随着温度的增加有所增强,从而使凝胶的持水能力得到相应增强,在较高温度下仍然起到缓释水分子的作用。

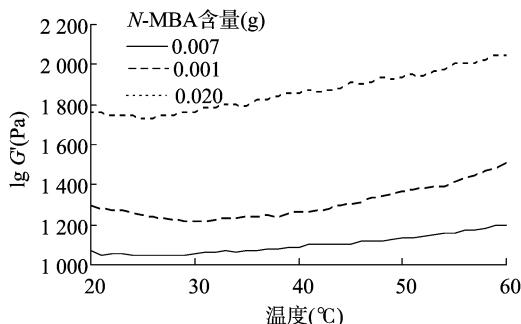


图7 温度对淀粉基SAP凝胶强度的影响

王海平,黄和升,赵翩翩.贮藏温度对鲜切蒲菜品质的影响[J].江苏农业科学,2014,42(8):265-267.

# 贮藏温度对鲜切蒲菜品质的影响

王海平<sup>1,2</sup>,黄和升<sup>1</sup>,赵翩翩<sup>1</sup>

(1.江苏食品药品职业技术学院,江苏淮安 223003; 2.江苏省食品加工工程技术研究开发中心,江苏淮安 223003)

**摘要:**室温下鲜切蒲菜极不耐贮藏,在第 1 天就开始黄化并有部分腐烂,纤维素不断增多,而维生素 C、还原糖含量不断下降,菌落总数增多,失重率急剧上升,逐步失去应有的感官品质和食用价值。低温贮藏鲜切蒲菜可减少维生素 C 和还原糖的损失,降低失重率,延缓纤维素的增加,保持鲜切蒲菜的水分和营养,且 0℃贮藏效果优于 4℃。

**关键词:**鲜切蒲菜;保鲜;贮藏温度;品质

**中图分类号:** TS255.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)08-0265-03

蒲菜为香蒲科植物香蒲,具有嫩的假茎,但远比茭白小,长度一般在 20 cm 左右,宽度在 0.5~1.0 cm,喜欢生长在浅水中,江南水乡的河边、沟边、塘边及沼泽地常有蒲菜生长<sup>[1]</sup>。蒲菜的营养极为丰富,每 100 g 蒲菜嫩茎中含蛋白质 1.2 g、脂肪 0.1 g、碳水化合物 2 g、膳食纤维 4 g、维生素 C 6 mg、钙 53 mg、磷 24 mg,此外还含有维生素 B<sub>1</sub>、维生素 B<sub>2</sub>、维生素 E、胡萝卜素及谷氨酸等 18 种氨基酸。鲜切果蔬是指新鲜果蔬原料经挑选、清洗、整理、切分、保鲜、包装等一系列加工处理后,使产品仍保持其新鲜状态的一种即食或使用的新型加工品<sup>[2]</sup>。鲜切蒲菜具有清洁、新鲜、方便、可食率高等特点,其生产与消费必将进入一个快速发展的阶段。由于去

皮、切分等加工工序会对果蔬组织造成机械损伤,诱导鲜切果蔬发生褐变,进而出现变色、变味、质地劣变等品质问题,因此,尽量保持果蔬的原有品质、延长保鲜期是鲜切果蔬加工贮藏技术要考虑的关键问题。

低温是一种常用对蔬菜贮藏保鲜的有效手段<sup>[3]</sup>,贮藏蔬菜的呼吸强度和微生物繁殖速度与贮藏温度密切相关。蔬菜在加工、贮藏和销售等环节中的代谢速率在低温下明显降低,营养物质的分解也延迟,同时低温条件下微生物的生长速度变缓,可进一步避免微生物的破坏作用,蔬菜产品的保质期从而得到了延长。相反,温度越高,微生物数量增加越多,蔬菜呼吸代谢速度越快,各种营养物损失越多,蔬菜的贮藏期越短。低温有利于果蔬的贮藏,但过低的温度会使果蔬产生冷害现象,并且不同的果蔬或同一果蔬切割前后耐低温情况不同,因此,选择适宜的温度是果蔬及其产品贮藏要考虑的关键因素。本研究旨在探索鲜切蒲菜的最佳贮藏温度,从而为鲜切蒲菜的保鲜技术提供理论基础。

收稿日期:2013-11-07

基金项目:江苏省大学生实践创新项目(编号:2012JSSPITP3590)。

作者简介:王海平(1976—),女,山西河曲人,硕士,讲师,从事食品微生物、食品发酵的教学与科研。E-mail: wanghaiping129@163.com。

## 3 结论

通过改变交联剂的用量,对凝胶的网络结构进行设计,可调控发热剂颗粒水合反应的速度和热能释放的程度。淀粉基 SAP 凝胶的强度随温度的增加有所增强,当交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺用量为 0.007 g 时,加热袋体系的放热温度可达 60℃以上,且温度变化幅度小,具有良好的保温效果,经第 2 次挤压后,体系温度会再次升高。因此,以氧化钙、氯化镁和石蜡油混合物为发热剂、淀粉基 SAP 凝胶为缓释水源,可制备温度较为恒定和保温时间长的新型自热式便携加热袋,这为我国农作物的生产和改性加工提供了新的发展方向。

## 参考文献:

- [1] Pourjavadi A, Salimi H. New protein-based hydrogel with superabsorbing properties: effect of monomer ratio on swelling behavior and kinetics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(23): 9206-9213.
- [2] 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.
- [3] Yang J, Fang L, Tan T. Synthesis and characterization of superabsor-

bent hydrogels, composites based on polysuccinimide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 550-557.

- [4] Pal S, Nasim T, Patra A, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted dextran (Dxt-g-PAM): development and application of a novel polymeric flocculant[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47(5): 623-631.
- [5] Zou W, Yu L, Liu X X, et al. Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1583-1588.
- [6] Qiao D L, Zou W, Liu X X, et al. Starch modification using a twin-roll mixer as a reactor[J]. Starch, 2012, 64(10): 821-825.
- [7] 颜力楷,兰亚乾,苏忠民,等.淀粉接枝共聚高级水性树脂的合成及其性质研究[J].东北师大学报:自然科学版,2002,34(3): 53-59.
- [8] 刘晓华,韩跃新,任飞.矿物发热剂的应用与研究现状[J].有色矿冶,2006,22(S1): 10-11.
- [9] Wei Z, Liu X X, Yu L, et al. Synthesis and characterization of biodegradable starch-polyacrylamide graft copolymers using starches with different microstructures[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(2): 359-365.
- [10] 崔英德,黎新明,尹国强.绿色高吸水树脂[M].北京:化学工业出版社,2008: 36.