

# 冷藏箱绝热材料的研究进展

李承东<sup>1</sup>, 张 婷<sup>2</sup>, 刘青松<sup>1</sup>, 张桂华<sup>1</sup>, 林良良<sup>1</sup>

(1. 江南大学化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(2. 江苏联合职业技术学院无锡交通分院, 江苏 无锡 214151)

**摘 要:** 绝热材料是冷链装备控温的关键, 然而, 冷链装备制造企业在面对不同的控温需求时缺乏差异化选择绝热材料的依据。基于此, 归纳总结了冷藏箱绝热材料的基本形式及热物理性质, 并基于当前的研究现状提出了以下发展趋势: 泡沫塑料和真空绝热板具有较好的综合性能, 是未来冷藏箱绝热的主要材料; 泡沫塑料将朝着小孔闭孔、环保发泡、生物质来源或生物可降解的方向发展; 泡沫塑料/真空绝热板/相变储能协同复合结构是当前最高效的冷链围护结构, 但仍存在优化空间, 未来将通过实验和模拟技术进一步优化。希望为冷藏箱绝热材料的选择与优化提供参考。

**关键词:** 冷藏箱; 围护结构; 绝热材料; 热物理性质; 研究进展

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0320-08

**引用格式:** 李承东, 张婷, 刘青松, 等. 冷藏箱绝热材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 320-327.

LI C D, ZHANG T, LIU Q S, *et al.* Research Progress of Thermal Insulation Materials for Refrigerated Containers[J]. Materials China, 2023, 42(4): 320-327.

## Research Progress of Thermal Insulation Materials for Refrigerated Containers

LI Chengdong<sup>1</sup>, ZHANG Ting<sup>2</sup>, LIU Qingsong<sup>1</sup>, ZHANG Guihua<sup>1</sup>, LIN Liangliang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

(2. Wuxi Jiaotong Branch, Jiangsu Union Technical Institute, Wuxi 214151, China)

**Abstract:** Thermal insulation material is critical to the temperature control of cold chain equipment. However, when facing different temperature control requirements, cold chain equipment manufacturing companies still need the selection basis for differentiated thermal insulation materials. This paper summarizes the primary forms and thermophysical properties of thermal insulation materials for refrigerated containers. Based on the current research status, future development trends are proposed from the following aspects. Foamed plastics and vacuum insulation panels are the primary thermal insulation materials for refrigerated containers due to their excellent overall performance. Foam plastics will develop towards tiny pores and closed cells, environmentally friendly foaming, biomass sources, or biodegradability. Foam plastic/vacuum insulation panel/phase change energy storage synergistic composite structure is currently the most efficient cold chain enclosure structure. It can be further optimized in the future through experiments and simulation technologies. This paper aims to provide a reference for selecting and optimizing thermal insulation materials for refrigerated containers.

**Key words:** refrigerated container; enclosure structure; thermal insulation material; thermophysical property; research progress

## 1 前 言

冷链物流是指从生产、贮藏、运输、销售, 直到最终消费前的各个环节使易腐、易失效的物资(如食品、药品、农产品和芯片半成品)始终处于规定的低温环境下, 以保证物资质量、减少物资损耗的特殊供应链体系<sup>[1]</sup>。是以制冷、冷冻和保温技术为保障, 严格要求运送方式、配送时效和运输形态的一种特殊物流形式, 因此冷链物

收稿日期: 2021-07-08 修回日期: 2021-09-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904117); 2021 年度江苏省博士后科研资助计划项目(2021K175B); 常州市重大科技成果转化及产业化计划项目(20200597)

第一作者: 李承东, 男, 1989 年生, 副研究员, 硕士生导师,  
Email: li690612564@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107012

流成本相对普通物流成本高 40%~60%<sup>[2,3]</sup>。

冷链物流在促进生鲜农产品流通,保证疫苗、生物制剂、精密医疗仪器等对温度有要求的医药产品运输质量等方面发挥着重要作用。发达国家,如美国、日本、德国和加拿大等掌握着先进的冷链物流技术,已开展了各类运输物资的冷链物流体系建设,将全国的冷链流通率提升至 85%以上,能够保证 80%~90%的农产品通过冷链运输<sup>[3]</sup>。相比而言,我国的冷链物流行业尚处于起步阶段。2020 年,我国物流运输总费用为 7.8 万亿元,其中冷链物流的市场规模约为 4700 亿元,仅占物流市场总体规模的 6%<sup>[4]</sup>。我国的冷链流通率只有 19%,近 80%的蔬菜水果、65%以上的肉类、60%以上的水产品仍采用常温运输方式<sup>[5]</sup>。生鲜电商中有 50%的产品需要借助冷链物流运输,但在实际运作过程中,冷链物流运输仅占 10%,低温冷藏环境的运输要求远没有完全实现。据统计,我国易腐食品在流通环节的损失率高达 25%~30%。因此,我国的冷链物流市场有待进一步完善与开发<sup>[6]</sup>。

冷藏箱(图 1)是储运温度敏感型易损易耗物资的关键冷链装备。不同的物资对储运温度的要求不同<sup>[7]</sup>。例如,疫苗由蛋白质或由类脂、多糖和蛋白质的复合物组成,活性物质不稳定,对光和热极为敏感。过高或过低的温度均会造成疫苗失效,影响受种者的生命安全<sup>[8,9]</sup>。我国 2016 年新修订的《药品经营质量管理规范》和《疫苗流通和预防接种管理条例》规定:疫苗等药品在储运的全过程应当始终处于规定的温度环境,不得脱离冷链,并定时监测、记录温度<sup>[8,9]</sup>。我国国药集团研发的灭活疫苗

的储运温度为 2~8 ℃<sup>[10]</sup>。Moderna 疫苗需在 -20~-10 ℃下储运。辉瑞疫苗因采取了 mRNA 技术而需在 -70 ℃低温保存<sup>[11]</sup>。

冷藏箱由箱体、制冷系统和温度控制装置 3 部分组成。绝热材料通常处于冷藏箱箱体的夹层内,对箱内的温度和气流分布、箱体的使用寿命和性能稳定性均有较大的影响。因此,绝热材料的选材至关重要。近年来,随着世界多极化和经济全球化的发展,研发性价比高、绝热性能好的冷藏箱已成为国际国内冷链物流企业竞相角逐的焦点。我国冷链运输的单位能耗是发达国家的 2~3 倍,冷链物流成本是发达国家的 2 倍多<sup>[11]</sup>。高昂的冷链成本和较高的冷链“断链”风险已成为我国当前社会亟需解决的问题。然而,现有关于冷藏箱绝热材料的选择与优化的报道不多。一方面,高性能、高性价比的冷藏箱绝热材料与技术一直都是全球各家冷链物流企业争相角逐的重点。原材料及材料制备技术壁垒是扼制我国新创冷链物流企业发展的关键因素之一。因此,如何基于我国的资源和人才优势开创出具有核心竞争力和自主知识产权的高性能绝热材料是我国冷链行业形成高质量发展的关键。另一方面,我国的冷链物流企业处于“小”而“散”的状态,存在仓配分离、区域分割等问题,其整体的冷链技术水平与国际头部企业相比仍有较大差距<sup>[12]</sup>。

我国是一个农业大国,也是一个农民大国。乡村振兴关乎中国梦的实现。农民辛勤劳作的生鲜农产品亟需性价比高的冷藏箱等冷链装备的储运。而血液、疫苗、药品等关键物资需要长时效、低温甚至是超低温的冷藏箱来保持活性。此外,若在电力不稳定的欠发达地区储运必备物资,冷链物流企业只能选用绝热性能好且不依赖外部电源的无源冷藏箱,这对绝热材料的性能要求就更高了。因此,研发超低热导、超薄结构的绝热材料不仅关系到我国的“三农”及国民健康等民生问题,还可被视为提升我国综合国力、促进产业结构升级的战略高技术。我国由于在冷链物流行业的起步较晚,因此缺乏高性能和高性价比冷藏箱绝热材料的设计与制造方案。

本文归纳了冷藏箱绝热材料的热物理性质,分析了具有不同围护结构的冷藏箱的绝热性能,并基于当前的研究现状提出了冷藏箱绝热材料的未来发展趋势。希望能够为冷藏箱绝热材料的选择与优化提供参考,以期为相关领域的研究及冷链物流行业的发展提供坚实支撑。

## 2 常见的冷藏箱绝热材料

绝热材料的绝热性能主要通过导热系数反映,其值越小越好。通常将  $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  作为绝热材料和非绝热材料的分界值。低温绝热(图 2)分为非真空绝热与真空绝热两大类<sup>[13]</sup>。非真空绝热,即普通堆积绝热,是在

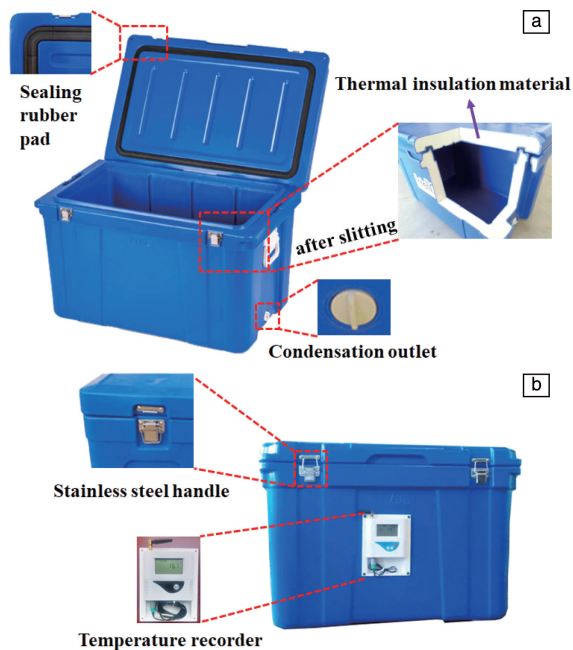


图1 冷藏箱照片:(a)外形,(b)主视图

Fig.1 Refrigerated container:(a) outline,(b) main view

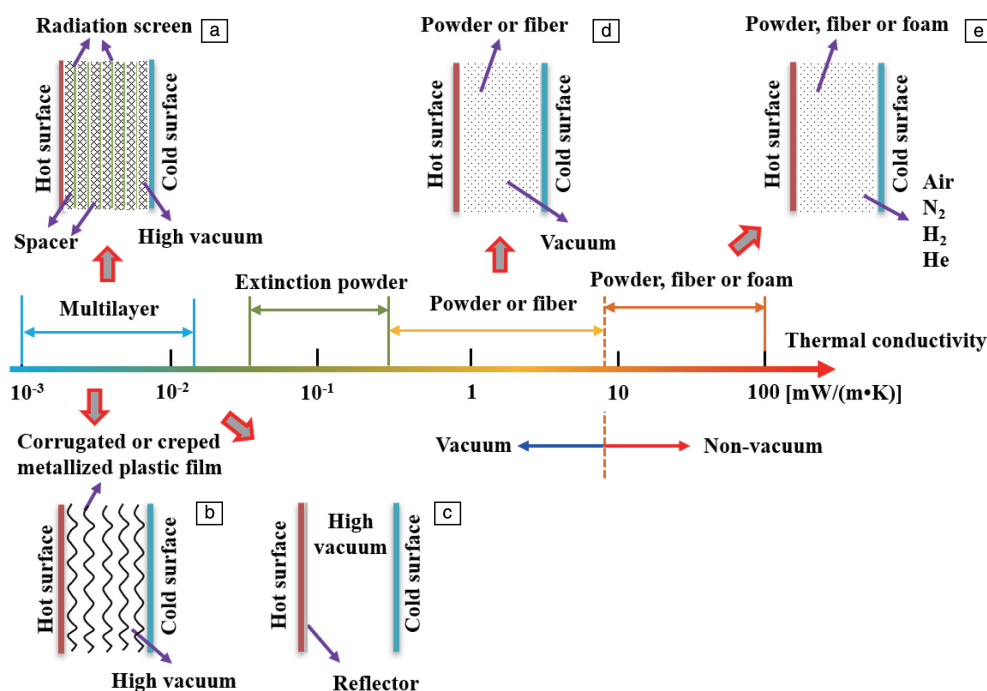


图 2 低温绝热的基本形式<sup>[13]</sup>: (a) 有间隔物的真空多层绝热, (b) 无间隔物的真空多层绝热, (c) 高真空绝热, (d) 真空多孔绝热, (e) 普通堆积绝热

Fig. 2 Primary forms of low-temperature thermal insulation<sup>[13]</sup>: (a) vacuum multilayer insulation with spacers, (b) vacuum multilayer insulation without spacer, (c) high vacuum insulation, (d) vacuum porous insulation, (e) ordinary stack insulation

冷链装备的外表面堆积或包扎一定厚度的纤维、粉末或泡沫材料的绝热方式。真空绝热则是将绝热空间抽至不同真空度,从而达到绝热的目的。真空绝热又分为高真空绝热、真空多孔绝热和真空多层绝热 3 种绝热形式。

### 2.1 纤维绝热材料

纤维绝热材料按材质可分为有机、无机、金属和复合纤维。纤维绝热材料中应用最广的是岩棉和玻璃棉,其价格较低,广泛应用于建筑和高温领域,但因绝热性能和憎水性能不及泡沫塑料,而在冷链箱中的应用不多。

### 2.2 泡沫绝热材料

泡沫绝热材料分为泡沫玻璃和泡沫塑料,是冷链围护最常用的绝热材料,其导热系数取决于密度、发泡气体和服役温度等。

泡沫玻璃是以玻璃细粉为原料,利用发泡剂产生气泡,经过热发泡工艺制得的多孔玻璃,具有强度高、不透水、防火、抗冻、耐久和使用温度范围广等优点。

泡沫塑料主要包括聚苯板(expanded polystyrene, EPS)、挤塑板(extruded polystyrene, XPS)和发泡聚氨酯板(polyurethane, PU)等,具有密度小,导热系数低,耐低温,耐震动,防潮,易成型、切割与施工等特点,缺点是脆性大、热膨胀系数大、性能衰退快。

### 2.3 粉状绝热材料

粉状绝热材料包括膨胀珍珠岩、二氧化硅气凝胶和

气相二氧化硅等,其优点是阻燃性好、可用于不规则形状箱体或管道的绝热,缺点是吸水率高、易沉降压实。

膨胀珍珠岩是火山岩石经粉碎、炉中快速加热(700~1000℃)、加压膨胀(体积可膨胀 4~20 倍)而制得的一种酸性玻璃质颗粒,具有质轻、阻燃防毒、化学稳定性好、适用温区广等优点。

二氧化硅气凝胶是通过硅源的水解、缩聚而制得的一种纳米多孔绝热材料,是目前绝热性能最好(导热系数可低至  $12 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )的非真空绝热材料<sup>[14]</sup>。其内部的孔隙包括由一次粒子相互连通的纳米孔,也包括由一次粒子团聚而形成的二次粒子的堆积孔。因此,二氧化硅气凝胶的孔径分布较宽,表现出微观结构的不均匀性。在亚微米及以上尺度上,二氧化硅气凝胶存在质地脆弱和易掉粉等缺陷,难以适用于冷链运输中通常会出现的高频震动和冲击等环境<sup>[15, 16]</sup>。另外,二氧化硅气凝胶的制备成本高、工艺复杂、生产效率低<sup>[15]</sup>。水玻璃虽然是一种成本低廉的硅源,但是仍需要大量的溶剂来清洗骨架中的杂质和残留离子(如  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ),以解决气凝胶骨架缩裂的问题<sup>[17]</sup>。

气相二氧化硅是氯硅烷在氢氧火焰中高温水解、缩聚而制得的一种无定型纳米二氧化硅,具有轻质、成型工艺简便等优点。与二氧化硅气凝胶相比,其表面及孔



隙内部的硅羟基(Si—OH)含量更少,更不容易吸附空气中的水分,具有更高的骨架强度及更长的使用寿命。此外,Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>是造成不锈钢应力腐蚀破坏的主要因素,气相二氧化硅纯度高(SiO<sub>2</sub>含量>99.8%)且不含Na<sup>+</sup>,因而相比于二氧化硅气凝胶,产生的应力腐蚀效应较小。

## 2.4 真空绝热板

真空绝热板(vacuum insulation panel, VIP)是由芯材、膜材、吸气剂、干燥剂和遮光剂组成的一种多组元材料<sup>[18, 19]</sup>,结构如图3所示<sup>[20]</sup>。其中,芯材是VIP的核心材料,起支撑VIP结构、阻止对流和气相传导的作用;膜材是VIP的外围包覆材料,起阻隔气体和水蒸气的作用,是VIP维持内部高真空度的关键;吸气剂和干燥剂起吸附VIP内部气体和水分的作用,能够延长VIP使用寿命;遮光剂通常分散在芯材的内部,用于降低芯材的辐射热传导<sup>[20]</sup>。

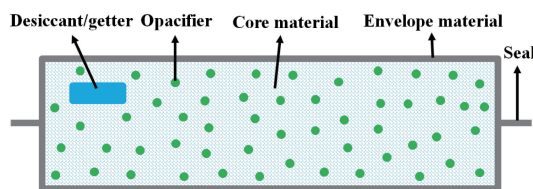


图3 真空绝热板的构造示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 3 Schematic of the structure of vacuum insulation panel<sup>[20]</sup>

相比于其他绝热材料,VIP不仅具有5~10倍的更加优异的绝热性能,还能保持较高的强度和低密度。在相同的绝热效果下,VIP的厚度仅为其他绝热材料的1/10~1/5,因而赋予了保温腔室更轻的质量、更薄的保

温层厚度以及更大的内部空间,非常适用于节能要求高、结构要求紧凑的应用场景。

## 2.5 高真空多层绝热材料

高真空多层绝热材料的绝热原理是在绝热空间内放置多层平行于冷壁的低辐射率屏材料和低导热系数间隔物,并保持1.33 mPa以下的高真空度,以降低辐射传热、对流传热和残余气体导热。影响该材料绝热性能的因素包括:屏材料和间隔物的种类及组合方式、真空度、屏材料的层数及密度、层间压紧力和温度等<sup>[21]</sup>。

相比于其他绝热形式的材料,高真空多层绝热材料是绝热性能最好的材料,没有沉降压实等问题,但是其结构复杂、成本高,在冷藏箱中的应用较少。

## 3 冷藏箱绝热材料的性能分析

### 3.1 冷藏箱绝热材料的性能要求

冷藏箱需具备控温精准、控温时间长、可循环利用和成本低等特点。冷藏箱的内部使用环境为低温,而低温易产生水蒸气的凝结,进而产生潮湿环境。在水蒸气渗透的影响下,绝热材料易发生材质、孔隙率和微观结构的变化,进而影响其绝热性能。因此,除了低导热系数之外,冷藏箱绝热材料还需防水、不易结霜<sup>[22]</sup>。

此外,冷藏箱绝热材料需具有以下特性:较高的抗压强度、耐冲击、加工性好、阻燃性能高<sup>[22]</sup>。由于高分子材料大多属于易燃材料,为了消除消防隐患,需要在泡沫绝热材料中添加阻燃剂。由再生料生产的泡沫塑料脆性大、阻燃性能等级低、粘结性差,不能作为冷藏箱绝热材料。

### 3.2 不同绝热材料的热物理性对比

表1是常用冷藏箱绝热材料的热物理性质对比。其

表1 常用冷藏箱绝热材料的热物理性质对比

Table 1 Comparison of thermophysical properties of commonly used thermal insulation materials for refrigerated containers

Materials	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\lambda / (\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma / \text{kPa}$	Hydrophobicity	Fireproof performance	Ref.
Rock wool	50~500	32~60	-100~450	$\geq 40$	Adjustable	A1-A2	[14, 23, 24]
Glass wool	10~300	30~80	-100~400	$\geq 60$	Adjustable	A1	[14, 23, 24]
Foam glass	100~200	36~70	-270~450	$\geq 500$	Poor	A1	[14, 23, 24]
Expanded polystyrene	10~100	24~48	-200~80	$\geq 100$	Good	E-B1	[14, 23, 24]
Extruded polystyrene	20~60	22~30	-80~70	$\geq 150$	Good	E-B1	[14, 23, 24]
Polyurethane	25~120	22~35	-80~120	$\geq 200$	Good	F-B1	[14, 23, 24]
Closed-cell foam	16~90	18~48	—	—	Good	F-B1	[24]
Expanded perlite	40~250	28~80	-40~600	$\geq 400$	Poor	A1	[14, 24]
Fumed silica	30~500	20~30	-100~1000	200~2000	Adjustable	A1/C	[25, 26]
Silica aerogel	2~500	10~30	-197~750	—	Adjustable	A1/C	[14, 23, 24]
Vacuum insulation panel	120~300	1~8	-40~70	$\geq 400$	Excellent	A2	[14, 23-27]

Notes:  $\rho$  = density;  $\lambda$  = thermal conductivity at 25  $^\circ\text{C}$ ;  $T$  = service temperature;  $\sigma$  = compressive strength. The fireproof performance is classified according to European standards BS EN 13501—1:2018<sup>[28]</sup>.

中, EPS、XPS 和 PU 等泡沫塑料不仅质轻、导热系数低, 还憎水性优良, 综合性能优越。VIP 的导热系数最低, 并且憎水、A 级不燃, 综合性能同样较优。

但是, VIP 的导热系数非常依赖于其内部的高真空度和水分含量<sup>[29]</sup>。根据我国 GB/T 37608—2019<sup>[30]</sup> 和国际标准 ASTM C1484—10<sup>[31]</sup> 的定义, VIP 的服役寿命是指 VIP 从生产之日起到其中心区域导热系数衰减至某一规定的失效值时所持续的时间。VIP 的服役寿命很大程度上受板材形状、选用的材料、服役环境和最低允许的热阻值的影响。标准条件下 VIP 的服役寿命应在 24 ℃、50%R. H. 环境下测试。但是, 这两个标准均没有对 VIP 失效的导热系数进行官方的定义。在大多情况下, 若没有额外说明, 当 VIP 的导热系数升至  $11.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  时, VIP 可认定为已失效<sup>[32]</sup>。

图 4 给出了不同绝热材料导热系数的温度依赖性<sup>[33-39]</sup>。在  $-100 \sim 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  温区内, 所有的绝热材料的导热系数均随着平均温度的上升而大致呈线性增长趋势。其中, 泡沫玻璃的导热系数远高于其他绝热材料, 不适用于冷藏箱。膨胀珍珠岩、气相二氧化硅和二氧化硅气凝胶通常以粉料堆积或块状、毡状或板状的形式应用<sup>[40, 41]</sup>。在低温下, 上述 3 种材料虽然具有较低的导热系数, 但是存在如下问题: ① 若以粉料的形式应用, 粉料易吸湿、易沉降压实, 存在绝热性能不稳定等问题; ② 若以块状、毡状或板状的形式应用, 同样存在易吸湿的问题; ③ 粉料易在颠簸、震动、湿热交变等复杂冷链物流环境下从基体中析出, 进而引起块/板/毡材出现裂纹, 造成绝热性能大幅降低, 因此同样不适用于冷藏箱。事实上, 气相二氧化硅和二氧化硅气凝胶都是纳米孔超级绝热材料, 在常/高温下具有极佳的绝热效果, 但因为亲水, 在低温(尤其低于  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )下易吸湿, 进而造成材料导热系数大幅上升, 不能独立作为冷藏箱绝热材料。通

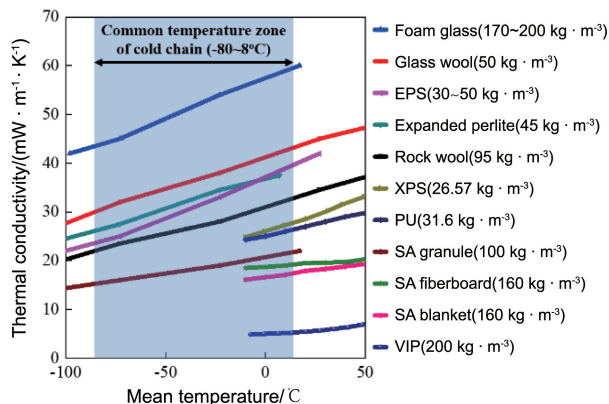


图 4 不同绝热材料导热系数的温度依赖性<sup>[33-39]</sup>

Fig. 4 Temperature dependence of thermal conductivity of various thermal insulation materials<sup>[33-39]</sup>

常情况下, 该材料主要以功能填料的形式与泡沫塑料复合, 以改善泡沫塑料的综合性能。

### 3.3 不同围护冷藏箱的绝热性能对比

冷藏箱的绝热性能通常用温控范围和保温时间来衡量。保温时间是指将内部含有标准冰盒的冷藏箱放入  $43 \text{ }^{\circ}\text{C}$  的外界环境中, 冷藏箱的内部温度首次升至  $8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  所用的时间。宣称保温时间为 6 h 的倍数, 如 12, 24, 48, 72 和 96 h 等<sup>[10]</sup>。根据世界卫生组织要求<sup>[42]</sup>: 疫苗冷藏箱的保温时间不得少于 48 h (普通保温) 或 96 h (超长保温); 疫苗携行箱的保温时间不得少于 15 h (普通保温) 或 30 h (超长保温)。目前, 高品质的冷藏箱主要采用“绝热+蓄冷”的方式控温<sup>[43]</sup>。

王达等<sup>[44]</sup>研究了不同绝热材料对冷藏箱绝热性能的影响。结果表明, 当冷藏箱绝热材料分别采用 EPS、PU 和 VIP+PU 时, 其实际保温时间之比为 1:2.5:5.7; VIP+PU 冷藏箱适用于长途运输, 而 PU 冷藏箱和 EPS 冷藏箱只能用于中短途和短途运输。

刘翠娜等<sup>[45]</sup>发现, 在不改变保温层厚度的前提下, 仅将箱底保温层 1/5 厚度的 PU 更换为 VIP, 就可大幅减少从箱底流出的冷量密度及整个箱体的冷负荷。相同的保温效果, 采用 VIP 作为绝热材料可获得较大的内部容积, 是提高空间利用率的有效方法。

Du 等<sup>[46]</sup>发现, 若将冷藏箱绝热材料从 PU 替换为 VIP, 冷藏箱的保温时间(图 5)可从 9.6 延长至 46.5 h, 释能效率和释能深度也分别提升了 7.4% 和 7.1%, VIP 作为冷藏箱绝热材料非常适用于冷链运输。

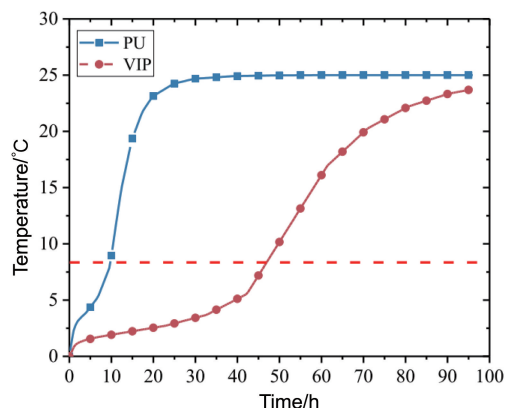


图 5 分别采用发泡聚氨酯(PU)和真空绝热板(VIP)作为绝热材料的冷藏箱中心温度对比<sup>[46]</sup>

Fig. 5 Comparison of the center temperature of a refrigerated container using polyurethane and (PU) and vacuum insulation panel (VIP) as the thermal insulation material<sup>[46]</sup>

## 4 冷藏箱绝热材料的未来发展趋势

绝热材料是冷藏箱的关键材料, 对冷藏箱的保温性、

阻燃性、防水性和耐久性都有重要的影响。随着国家对冷链物流行业和环保要求的不断提升, 未来的冷链装备一定是基于满足控温实际需求, 同时在生产、应用及报废过程中要求节能与环保。作者认为, 泡沫塑料和 VIP 因具有较好的综合性能, 在未来将以绝热材料的形式更多地应用在冷藏箱中。

#### 4.1 研发小孔闭孔泡沫塑料

表2是25℃下空气分子的平均自由程与气压的关系。空气分子的平均自由程  $l_{\text{mean}}$  (m) 与气压  $P$  (Pa) 满足  $l_{\text{mean}} = 6.65 \times 10^{-3} / P$  的关系<sup>[43]</sup>。气压越低, 空气分子的平均自由程越大。泡沫塑料内部空气分子的自由热运动会引起气相热传导的升高, 进而引起其绝热性能的下降。根据克努森原理, 多孔材料的气相热传导随着多孔材料孔径的降低而降低; 当且仅当多孔材料的孔径小于或等于空气分子的平均自由程时, 气相热传导可近似为零。现有的泡沫塑料的孔径大多为微/毫米级, 远大于空气的平均自由程 (~66 nm), 对空气热对流和热传导的限制作用有限。闭孔能阻碍气体和水蒸气分子向泡沫内部渗透, 有利于降低泡沫塑料的导热系数。通过材料成分调控和官能团修饰技术可在微米乃至纳米尺度上对泡沫塑料进行创新, 使之形成小孔闭孔结构, 从而突破性提升材料绝热性能<sup>[47]</sup>。

表2 25℃下空气分子的平均自由程与气压的关系

Table 2 Relationship between mean molecular free path and pressure of air at 25℃

Pressure/Pa	Mean molecular free path of air/nm
101 325	66
13 330	500
1333	5000
133.3	50 000
13.33	500 000
1.333	5 000 000

#### 4.2 研发绿色环保泡沫塑料

泡沫塑料, 尤其是 PU 和 XPS, 在生产过程中通常需要使用消耗臭氧层物质 (ozone depleting substances, ODS) 的氢氯氟烃 (hydrogen containing chlorofluorocarbon, HCF-Cs) 发泡剂, 因而对环境的影响较大。目前, 我国是全球最大的 ODS 生产国、使用国和出口国, ODS 生产量占全球 70% 以上, 履行《蒙特利尔协议书》面临巨大挑战<sup>[48]</sup>。近年来, 以 CO<sub>2</sub> 混合发泡技术<sup>[49]</sup>、环戊烷/水<sup>[50, 51]</sup> 发泡替代技术为代表的绿色环保技术在泡沫塑料生产中得到了推广与应用。但是, 这些技术制备的发泡塑料在保温性能、强韧度、尺寸稳定性或阻燃性等方面仍存在技术

问题, 仍需加以研究。

此外, 泡沫塑料还存在白色与空气污染问题<sup>[43]</sup>。一方面, 泡沫塑料较脆, 易损坏, 在二次利用方面性能差。另一方面, 大部分的泡沫塑料在使用结束后难以在常温下降解, 只能通过高温降解, 而该物质在燃烧过程中产生的烟雾具有毒性。因此, 研发高强韧、生物质来源或生物可降解的泡沫塑料符合国家绿色环保理念, 是未来的发展趋势。

#### 4.3 研发良好防护性能的泡沫塑料/真空绝热板复合材料

VIP 不仅导热系数极低, 还防潮、防火、阻燃, 近年来在冷链中的应用有所增加, 但是它易受碰撞而引起真空破坏, 在冷链中的应用潜力还未完全释放<sup>[52]</sup>。为了更好地应用, VIP 通常与保护性材料, 如泡沫塑料复合 (图6), 以免受外力、湿热交变、日晒等环境因素影响<sup>[10]</sup>。泡沫塑料/VIP 复合材料的导热系数与两种材料的厚度及导热系数有关。

据文献<sup>[53]</sup>报道, 当厚度为 15 mm 的 VIP 与厚度为 35~75 mm 的 EPS 通过胶黏剂复合时, EPS/VIP 复合材料的导热系数为 6.0~13.5 mW·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。泡沫塑料/VIP 复合板兼具轻质、低导热和长寿命等优势, 非常适合在冷藏箱中应用。

Huang 等<sup>[54]</sup>发现, 当冷藏箱绝热材料由 PU/VIP 和相变储能材料组成时, 冷藏箱可在高温 ((35±2)℃)、低温 ((-20±2)℃) 和高/低温交变条件下实现 72 h 箱内温度恒定, 其温控时间相较于泡沫塑料冷藏箱增加了 80 倍。

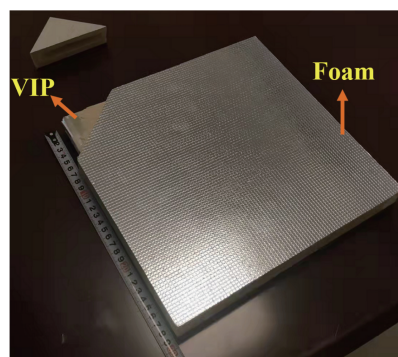


图6 泡沫塑料/真空绝热板复合材料的照片

Fig. 6 Digital photo of foamed plastic/vacuum insulation panel composite

#### 4.4 研发高效绝热/相变储能协同复合结构

近年来, 相变储能材料在冷藏箱中的应用越来越广泛。其主要通过相变化从环境中吸收热 (冷) 量或向环境中放出热 (冷) 量, 从而达到能量储存和释放及调节冷藏箱内温度和供给失配的目的, 具有显著的节能降耗效应



和经济效益。与单纯采用绝热材料的冷藏箱相比,同时采用相变储能材料和绝热材料的蓄冷冷藏箱的控温更精准、控温时间更长,并能反复利用,可实现常温、冷藏、冷冻物资的同车混装运输,从而大幅提升了同一方向上的货运能力,是一种高效、低成本、绿色的物流技术<sup>[9, 55-57]</sup>。随着冷链物流行业的急速发展,研究蓄冷冷藏箱的绝热性能对冷链运输及冷链“最后一公里”意义重大<sup>[44]</sup>。

泡沫塑料/VIP/相变储能协同复合结构是当前最高效的冷链围护结构,但仍存在优化空间。这是由于:①相变储能材料虽然控温效果好,但其自重大、体积大,过多的配置不仅压缩了箱内物资的储存空间,还增加了冷藏箱的重量,造成配送费用增加;②泡沫塑料/VIP 复合结构仍没有统一的优化组合方式,需根据冷链物流条件(如气候、季节和区域等因素)及冷链控温需求来确定;③绝热材料与相变储能材料需通过绝热计算与实验验证的方式获得最优组合方式,以充分发挥两种材料的性能互补优势,并减少相变储能材料的使用量,以降低冷链运输成本。

目前,国内外大多采用实验研究冷藏箱的绝热性能,具有成本高、实验繁琐等缺陷。相比而言,计算机辅助模拟分析技术不仅节省成本、周期短、速度快、信息完整和模拟条件范围广,还能为冷藏箱的制造及其围护材料的优化选择提供一定的参考依据。

## 5 结 语

绝热材料是冷藏箱的核心材料,对冷藏箱的绝热性能、使用寿命和稳定性均有较大的影响。作者认为,未来冷藏箱绝热材料必将朝着满足控温实际需求、能够反复利用的方向发展。泡沫塑料和真空绝热板因具有较好的综合性能将获得更大的市场空间。其中,泡沫塑料将朝着小孔闭孔、环保发泡、生物质来源或生物可降解的方向发展。泡沫塑料/VIP/相变储能协同复合结构是当前最高效的冷链围护结构,但仍存在优化空间。结合实验和模拟分析技术有望在提高相变储能材料利用效率的同时降低冷链运输成本,实现具有不同控温需求的冷链物资同车运输。

## 参考文献 References

- [1] ZHAO H, LIU S, TIAN C, *et al.* International Journal of Refrigeration[J], 2018, 88: 483-495.
- [2] 王晶, 刘昊天, 赵然. 系统工程理论与实践[J], 2018, 1(38): 122-134.  
WANG J, LIU H T, ZHAO R. Systems Engineering-Theory & Practice[J], 2018, 1(38): 122-134.
- [3] DONG Y, MILLER S A. Journal of Cleaner Production[J], 2021 (303): 126982.
- [4] 林振强. 物流技术与应用[J], 2021, 26(S1): 42-45.  
LIN Z Q. Logistics & Material Handling[J], 2021, 26(S1): 42-45.
- [5] GAO E, CUI Q, JING H, *et al.* International Journal of Refrigeration[J], 2021, 128: 104-117.
- [6] 张婷婷, 阚安康, 吕岩, 等. 制冷与空调[J], 2021, 2(21): 13-19.  
ZHANG T T, KAN A K, LV Y, *et al.* Refrigeration and Air-Conditioning[J], 2021, 2(21): 13-19.
- [7] HAN J, ZUO M, ZHU W, *et al.* Trends in Food Science & Technology[J], 2021, 109: 536-551.
- [8] KARTOGLU U, MILSTIEN J. Expert Review of Vaccines[J], 2014, 13(7): 843-854.
- [9] ZHAO Y, ZHANG X, XU X, *et al.* Journal of Molecular Liquids[J], 2020, 319: 114-360.
- [10] 王慧梅, 李咏雪, 刘海鹏, 等. 医疗卫生装备[J], 2018, 39(12): 65-69.  
WANG H M, LI Y X, LIU H P, *et al.* Chinese Medical Equipment Journal[J], 2018, 39(12): 65-69.
- [11] KAN A, ZHU W, WANG T, *et al.* Cleaner Engineering and Technology[J], 2021, 4: 100157.
- [12] 庞琮远, 杨文通, 王洪宇, 等. 中国市场[J], 2019, 17: 165-166.  
PANG C Y, YANG W T, WANG H Y, *et al.* China Market[J], 2019, 17: 165-166.
- [13] 陈曦, 祁影霞, 谭宏博. 低温技术基础[M]. 北京: 中国电力出版社, 2018.  
CHEN X, QI Y X, TAN H B. Fundamentals of Cryogenic Technology[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2018.
- [14] LI C, CHEN Z, DONG W, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2021, 553: 120517.
- [15] 李承东, 陈照峰, 姚伯龙, 等. 功能材料[J], 2019, 4(50): 4007-4011.  
LI C D, CHEN Z F, YAO B L, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2019, 4(50): 4007-4011.
- [16] 李承东, 陈照峰, 姚伯龙, 等. 宇航材料工艺[J], 2019, 5(49): 1-5.  
LI C D, CHEN Z F, YAO B L, *et al.* Aerospace Materials & Technology[J], 2019, 5(49): 1-5.
- [17] 沈晓冬, 吴晓栋, 孔勇, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(9): 671-680.  
SHEN X D, WU X D, KONG Y, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(9): 671-680.
- [18] 吕忠, 周飞, 李松鹏. 中国材料进展[J], 2019, 38(2): 155-160.  
LV Z, ZHOU F, LI S P. Materials China[J], 2019, 38(2): 155-160.

- [19] LI C D, SAEED M, PAN N, *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 107: 440–449.
- [20] 李承东. 微/纳米孔结构芯材及其真空绝热板的制备与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.
- LI C D. Preparation and Property Analysis of Micro-/Nano- Pore Structured Core Materials and the Associated Vacuum Insulation Panels [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017.
- [21] 周充, 汪荣顺, 鲁雪生, 等. 真空与低温[J], 1998, 1: 7–10.
- ZHOU C, WANG R S, LU X S, *et al.* *Vacuum and Cryogenics*[J], 1998, 1: 7–10.
- [22] 胡汉全. 化工管理[J], 2015, 19: 161–162.
- HU H Q. *Chemical Enterprise Management* [J], 2015, 19: 161–162.
- [23] VILLASMIL W, FISCHER L J, WORLITSCHKE J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2019, 103: 71–84.
- [24] KUMAR D, ALAM M, ZOU P X W, *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2020, 131: 110038.
- [25] ABE I, SATO K, ABE H, *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2008, 19(4): 311–320.
- [26] ABE H, ABE I, SATO K, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2005, 88(5): 1359–1361.
- [27] LI C D, LI B B, PAN N, *et al.* *Energy and Buildings*[J], 2016, 125: 298–309.
- [28] British Standards Institution. Fire Classification of Construction Products and Building Elements; BS EN 13501–1[P]. 2019–01–31.
- [29] LI C D, DUAN Z C, CHEN Q, *et al.* *Materials & Design*[J], 2013, 50: 1030–1037.
- [30] 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会. 真空绝热板: GB/T 37608—2019[S]. 北京: 国家技术监督局, 2019.
- State Administration for Market Regulation and Standardization Administration. Vacuum Insulation Panels (VIPs): GB/T 37608—2019 [S]. Beijing: State Bureau of Technical Supervision, 2019.
- [31] ASTM International. Standard Specification for Vacuum Insulation Panels: ASTM C1484—10[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [32] 孟闯, 阚安康, 齐丹丹, 等. 南京航空航天大学学报[J], 2017, 49(1): 40–45.
- MENG C, KAN A K, QI D D, *et al.* *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*[J], 2017, 49(1): 40–45.
- [33] KAGANER M G. *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering*[M]. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1969.
- [34] HUNG A L D, PÁSZTORY Z. *Journal of Building Engineering*[J], 2021(44): 102604.
- [35] BERARDI U, NALDI M. *Energy and Buildings*[J], 2017, 144: 262–275.
- [36] NOSRATI R H, BERARDI U. *Energy and Buildings* [J], 2018, 158: 698–711.
- [37] FANTUCCI S, LORENZATI A, CAPOZZOLI A, *et al.* *Energy and Buildings*[J], 2019, 183: 64–74.
- [38] KORU M. *Arabian Journal for Science and Engineering*[J], 2016, 41(11): 4337–4346.
- [39] BOMBERG M, KLARSFELD S. *Journal of Thermal Insulation*[J], 1983, 6(3): 156–173.
- [40] LI C, LIU Q, ZHANG G, *et al.* *Powder Technology*[J], 2023, 418: 118314.
- [41] LI C, ZHANG G, LIN L, *et al.* *International Materials Reviews* [J], 2023.
- [42] HANSON C M, GEORGE A M, SAWADOGO A, *et al.* *Vaccine* [J], 2017, 35(17): 2127–2133.
- [43] 沈玮烨, 薛亮. 物流工程与管理[J], 2021, 43(5): 16–18.
- SHEN W Y, XUE L. *Logistics Engineering and Management* [J], 2021, 43(5): 16–18.
- [44] 王达, 吕平, 贾连文, 等. 食品科技[J], 2018, 43(2): 58–63.
- WANG D, LV P, JIA L W, *et al.* *Food Science and Technology* [J], 2018, 43(2): 58–63.
- [45] 刘翠娜, 张双喜, 周恒勤, 等. 吉林化工学院学报[J], 2011, 28(1): 29–33.
- LIU C N, ZHANG S X, ZHOU H Q, *et al.* *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*[J], 2011, 28(1): 29–33.
- [46] DU J, NIE B, ZHANG Y, *et al.* *Journal of Energy Storage*[J], 2020, 28: 1012–1038.
- [47] ADITYA L, MAHLIA T M I, RISMANCHI B, *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2017, 73: 1352–1365.
- [48] 冯卉, 郭晓林, 李娟, 等. 中国塑料[J], 2016, 30(12): 86–90.
- FENG H, GUO X L, LI J, *et al.* *China Plastics* [J], 2016, 30(12): 86–90.
- [49] LI M, QIU J, XING H, *et al.* *Polymer*[J], 2018, 155: 116–128.
- [50] CHOI S W, JUNG J M, YOO H M, *et al.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2018, 132(2): 1253–1262.
- [51] SANTIAGO-CALVO M, TIRADO-MEDIAVILLA J, RUIZ-HERRERO J L, *et al.* *Polymer International*[J], 2019, 68(10): 1826–1835.
- [52] VERMA S, SINGH H. *Energy Procedia*[J], 2019, 161: 232–241.
- [53] CHANG S J, KIM Y, CHOI G S, *et al.* *Energy and Buildings*[J], 2021, 233: 110684.
- [54] HUANG L, PIONTEK U. *Applied Sciences* [J], 2017, 7(12): 1288.
- [55] LI Y M, CHEN Y A. *Energy*[J], 2016, 115: 238–256.
- [56] YIN H, GAO S, CAI Z, *et al.* *Energy Reports* [J], 2020, 6: 1788–1797.
- [57] XU X F, ZHANG X L. *Journal of Food Engineering* [J], 2021, 292: 110286.

(编辑 费蒙飞)