

文章编号:0253-4339(2013)04-0035-05
doi:10. 3969/j. issn. 0253-4339. 2013. 04. 035

纳米低温保护剂导热系数研究

唐临利 刘宝林 郝保同 刘连军

(上海理工大学生物系统热科学研究所 上海 200093)

摘 要 用瞬态热线法测量了 SiO₂ 纳米粉体加入到浓度为 10%、20%、30%、40%、50% 的丙三醇溶液中制备成的纳米低温保护剂在 260K ~ 290K 下的导热系数,研究纳米低温保护剂导热系数与纳米颗粒含量、保护剂浓度以及温度的关系。结果表明:随着纳米颗粒的添加量增多(0.5g/L ~ 1g/L),甘油溶液导热系数增大;甘油浓度从 10% 升高到 50% 时,纳米低温保护剂导热系数增加率也随之提高,从 0.4% 提高到 6.8%;纳米低温保护剂导热系数随温度降低而减小,当温度低于 260K 后,纳米颗粒对保护剂导热系数几乎无影响。建议应用在解冻和复温过程中。

关键词 纳米颗粒;导热系数;低温保护剂;温度

中图分类号:TB383; TK124 **文献标识码**:A

Study on the Thermal Conductivity of Nano-cryoprotectant

Tang Linli Liu Baolin Hao Baotong Liu Lianjun

(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China)

Abstract The coefficient of thermal conductivity of glycerin solution was measured by the transient hotline method, in which the concentration was 10%, 20%, 30%, 40%, 50% respectively with the SiO₂ nano powder. And the relationship of thermal conductivity with nano content, concentration of glycerin solution and measuring temperature was investigated. The results indicated that, with the increase of the nano-particles` additional amount(0.5g/L-1g/L), glycerin solution coefficient of thermal conductivity increase; when the glycerol concentration increased from 10% to 50%, the thermal conductivity increased from 0.4% to 6.8%; and the nano-cryoprotectant thermal conductivity decreases with decreasing temperature. If the temperature is lower than 260K, nanoparticles had no effect on the thermal conductivity of nano-cryoprotectant.

Keywords nanoparticles; thermal conductivity; cryoprotectant; measuring temperature

玻璃化低温保存被认为是长期保存大体积组织器官的有效方法^[1]。由于玻璃化转变是一个非平衡的动力过程,对于低温保护剂,玻璃化的形成主要取决于动力学因素,如降温速率等,因而玻璃化过程主要受保护剂浓度和降温速率两个因素所制约,溶液浓度越高,越容易实现玻璃化,但对细胞毒性也越大,所以如何提高降温速率实现玻璃化是目前研究重点之一。

纳米技术有望成为突破低温保存瓶颈的关键技术。Liu 等^[2]最早研究加入纳米颗粒对生物组织低温反应的影响。结果发现,加入纳米后,在相同的降温速率下,与对照组相比,温度响应明显加快。Han 等^[3]首先提出了将纳米颗粒加入低温保护剂以改善其保护性能,发现加入纳米颗粒后,溶液成核时过冷度甚至下降 50℃左右,同时,复温过程中的反玻璃温度也显著降低。二氧化硅纳米颗粒具有微孔多,比表

面积大,表面羟基含量高等特点。李杜等^[4]发现在有效浓度(SiO₂ 纳米颗粒终浓度约≤1560μg/mL)范围内,二氧化硅纳米颗粒具有很好的生物相容性,对细胞的生长和代谢都没有明显的影响。丙三醇是广泛应用的低温保护剂,具有较高的粘度。纳米颗粒加入到低温保护剂中,能显著提高其低温保护剂的降温速率^[2],而目前还没有关于定量分析纳米颗粒对保护剂导热系数影响的报道。这里主要研究了不同保护剂浓度与温度时,纳米颗粒对低温保护剂导热系数的影响,并进行了机理分析。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验材料

丙三醇(Glycerol)(上海高信化玻仪器有限公司)

司)为实验用分析纯试剂,纯度 > 99.8%。纯度为 99.5% 纳米二氧化硅(MH- SiO₂),球形结构(南京爱普瑞纳米材料有限公司)。自制二次蒸馏水。

1.1.2 仪器

BP211D 天平,精度为 0.01mg; JY92-2D 超声波细胞粉碎机,输入功率 0 ~ 1000W,工作频率 20 ~ 25kHz; TC-3000 热线导热系数仪,测量范围为 0.005 ~ 20W/(m·K),分辨率为 0.005W/(m·K)。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米低温保护剂的制备

图 1 为两步法制备纳米低温保护剂的工艺流程图,纳米 SiO₂ 微粒(15nm)、丙三醇和蒸馏水被用来制备纳米低温保护剂。

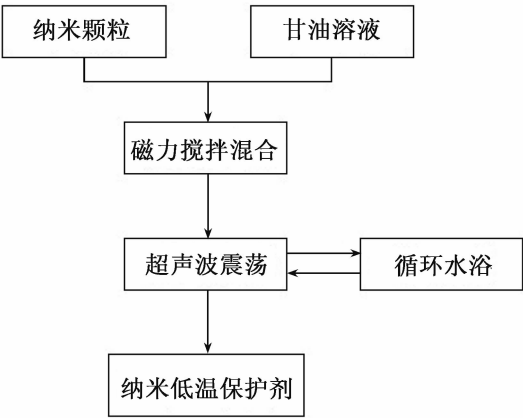


图 1 纳米低温保护剂的制备流程

Fig.1 The preparation process of nano-cryoprotectant

配制体积浓度分别为 10%、20%、30%、40%、50% 的甘油溶液,在不同浓度的甘油溶液中加入 1g/L 及 0.5g/L 的 SiO₂ 纳米微粒(粒径为 15nm)。使用磁力搅拌器搅拌 30min,然后使用超声波细胞粉碎机震荡,设置功率为 300W,时间 120min。配制成纳米颗粒分布均匀的纳米低温保护剂。图 2 为制备好的纳米低温保护剂静置 12h 后的透射电镜照片。由图像可看出,此时保护剂中的纳米颗粒粒径在 15 ~ 30nm 之间,团聚现象不明显。

1.2.2 纳米低温保护剂导热系数测量

测量 SiO₂ 纳米低温保护剂在温度为 270K ~ 290K 时的导热系数(每 5K 测一点),在测量过程中,用阶跃恒热流对线热源进行加热,线热源及其周围的被测介质温度升高,由此可得到被测介质的导热系数,其基本原理可用以下方程表示:

$$\Delta T_{hr}(r,t) = \frac{q}{4\pi r} \left[\ln\left(\frac{4at}{r^2 C}\right) + \frac{r^2}{4at} \right] \tag{1}$$

式中: $\Delta T_{hr}(r,t)$ 为被测介质温升,k; q 为加热量,J; r 为被测介质到热线源的距离,m; λ 为被测介

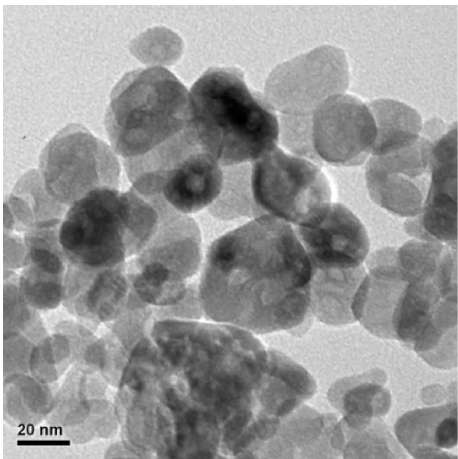


图 2 纳米低温保护剂的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrograph of nano-cryoprotectant

质的导热系数,W/(m·K); α 为被测介质的热扩散率,m²/s; $C = \exp(\gamma)$, γ 为欧拉常数(其值为 0.5772157...)。

为了验证热线导热系数仪测量结果的准确性,预先测量了蒸馏水的导热系数。实验仪器探头使用 5mm 的钼箔片,输出电压为 1.5V,测量时间为 3s,每个样品在同一条件下重复测量 3 次,取平均值,每次测量结果的相对偏差都小于 ±0.5%。表 1 为不同温度下蒸馏水导热系数的测量结果,与文献值比较,最大误差为 1.23%,可见 TC-3000 热线导热仪在温度为 275K ~ 290K 时,具有较高的精度,可用于测试纳米流体的导热系数。

表 1 水的导热系数测量结果

Tab.1 Thermal conductivity of water

温度/K	$\lambda/(W/(m \cdot K))$	$\lambda_{ref}/(W/(m \cdot K))$	$\frac{\lambda - \lambda_{ref}}{\lambda_{ref}}$
275	0.5585	0.5645	1.06%
280	0.5714	0.5743	0.51%
285	0.5843	0.5835	0.13%
290	0.5854	0.5927	1.23%

注:水的导热系数参考数据来源于美国国家标准技术局(NIST)的 Refprop8.0 的计算值。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 微粒浓度对低温保护剂导热系数的影响

温度为 290K 时,分别加入 1g/L、0.5g/L 的 15nm SiO₂ 纳米颗粒后的甘油溶液导热系数的变化如图 3 所示。可见,加入 0.5g/L 的 SiO₂ 纳米颗粒后甘油溶液的导热系数变化在 3% 以内,对甘油溶液导热系数

影响很小。随着纳米颗粒添加量的增加,纳米低温保护剂导热系数也提高了。当 SiO₂ 纳米颗粒添加量为 1g/L 时,其导热系数增加率也增大,当甘油浓度为 50% 时,导热系数增大了 6.8%。这说明纳米颗粒的含量是影响纳米低温保护剂导热系数的一个重要因素。同时这与纳米流体导热系数提高是趋势是一致的。王涛等^[5]测得 70nm SiO₂-水纳米流体,当体积分数为 1.3% 时,纳米流体导热系数提高了 24%。从实验测量结果来看,纳米低温保护剂导热系数的提高值比纳米流体小得多。其原因有两个,1) 基液中的纳米粒子平均尺寸不同。Jang 和 Choi 提出微粒尺寸到纳米尺度后,布朗运动会随着粒径的减小而变的越来越剧烈,这种无序的运动势必引起液体分子的微运动^[6]。2) 基液的种类。Hwang 等^[7]通过实验测定了 MWCNT (多壁碳纳米管)/H₂O、CuO/H₂O、SiO₂/H₂O、CuO/C₂H₆O₂ (乙二醇) 4 种纳米流体与基液的导热系数的相对值,通过对比导热系数分析,Hwang 指出基液的导热系数越低,对纳米流体越有效。

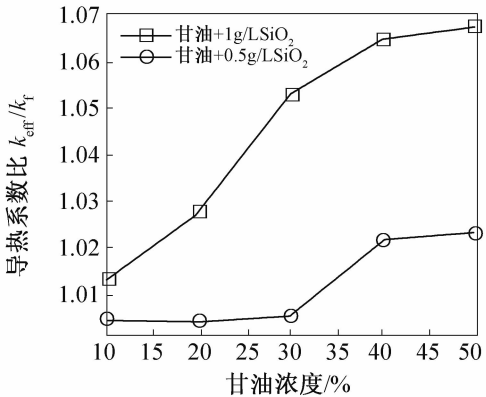


图 3 纳米颗粒对不同浓度甘油溶液导热系数的影响
Fig. 3 Nanoparticles affect the thermal conductivity of different concentrations of glycerol solution

但纳米颗粒对二元体系混合溶液导热系数影响,并不是简单的随着基液导热系数增加而减小。不同浓度的甘油的导热系数如图 4 所示,随着浓度的增加,甘油浓度的导热系数减小。由图 3 甘油溶液 + 1g/L 曲线可见,随着甘油浓度的上升,纳米低温保护剂导热系数呈上升趋势。在甘油浓度为 (10% ~ 30%) 时,纳米颗粒对甘油溶液的导热系数增加率明显增加,在浓度为 (30% ~ 50%) 时后,导热系数增加率减缓。

谢华清等^[8]研究纳米颗粒聚集对整体换热性能的影响时也发现了类似现象。他认为如果不发生团聚沉降,纳米颗粒的团聚(小区域内相互接近)将有助于提高纳米流体的有效导热系数,从而强化换热。这是因为纳米颗粒表面存在微液膜层,液膜层内液体

分子排列规则,其导热系数远大于宏观液体本身数值。当纳米颗粒间距很小的时候,纳米颗粒表面附着层液膜接触甚至出现部分重叠,两个纳米颗粒间相当于直接接触,出现“热短路”现象,极大地降低了热阻。也就是说,纳米颗粒吸附层的厚度,对纳米低温保护剂导热系数有重要影响。而吸附层的厚度这与甘油水溶液中的氢键含量相关,陈聪等对不同浓度的甘油水溶液进行了模拟,研究发现水的总受体个数与总供体个数的比值 Φ 与甘油的浓度存在线性关系,随着溶液浓度的增大, Φ 值在不断下降^[9]。即 SiO₂ 纳米颗粒加入后,随着浓度的增加,也就有更多的水分子吸附在纳米颗粒表面,增加了其吸附层的厚度,从而提高其导热系数。

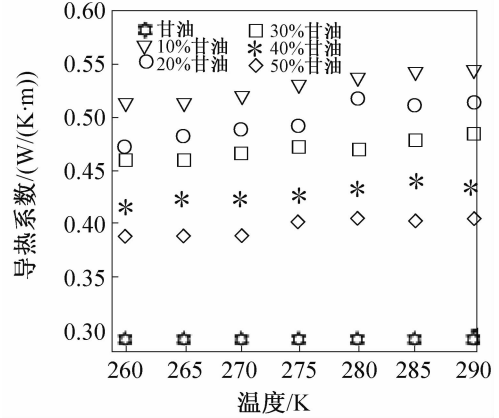


图 4 不同浓度甘油在不同温度下的导热系数
Fig. 4 The thermal conductivity of different concentrations of glycerol at different temperatures

2.2 温度对纳米低温保护剂导热系数的影响

由图 4 可见,甘油溶液的导热系数随着温度的降低而减小,并且随着浓度的增大增加率减小。这是因为温度对基液(甘油溶液)的黏度有影响,因而影响甘油溶液导热系数,且呈线性变化。当甘油溶液浓度增大时,其黏度也增大,温度对高黏度物质黏度影响小,即对高浓度甘油溶液导热系数影响越小。图 5 为在不同温度下,30% ~ 50% 的甘油溶液导热系数与加入 1g/L 的 SiO₂ 纳米颗粒后溶液的导热系数对比。以浓度为 50% 的纳米低温保护剂为例,温度为 260K 时加入纳米颗粒的甘油溶液与未加纳米的甘油溶液导热系数相同,即低温下,纳米颗粒对甘油溶液导热系数几乎无影响。当温度从 260K 升高到 290K 后,其导热系数提高了 6.8%。这表明纳米颗粒对低温保护剂导热性能的影响在较高的温度时效果明显。根据此特性,可将纳米颗粒应用于生物组织解冻和复温过程中,提高其复温速率,其效果有待进一步研究。

根据文献^[10],温度对纳米流体导热系数的影响

可归纳为:

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k_f} = 1 + A \times \left(\frac{1}{d_p}\right)^{0.369} \left(\frac{T^{1.2321}}{10^{\frac{2.4642B}{T-C}}}\right) \quad (2)$$

式中: k_{eff} 、 k_f 分别为纳米流体的有效导热系数和基液的导热系数,A、B、C均为常数, d_p 为颗粒的直径, T 为温度。将实验值与模型预测值对比如图6所示。可见此模型预测值与实验值并没有很好的吻合,尤其是在低温下,实验值大于预测值。因为此模型只考虑到了纳米粒子布朗运动引起的基液微运动而增大的导热系数,而忽略了吸附层对纳米低温保护剂导热系数的影响。然而要精确计算所有影响纳米低温保护剂导热系数的因素是非常困难的,因为这将涉及到纳米粒子的粒径分布、表面特征以及纳米粒子与基液的化学性质及相互作用力等,而对于这些影响因素的作用机制和规律,目前还很缺乏,有待进一步研究。

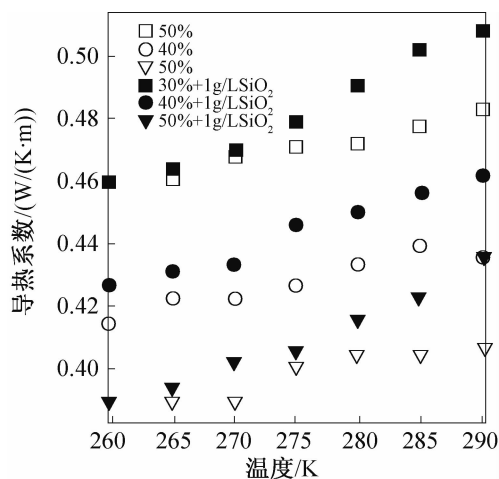


图5 温度对纳米低温保护剂导热系数的影响
Fig.5 The effect of temperature on the thermal conductivity of the nano cryoprotectant

3 结论

1) 选择不同浓度的甘油溶液作为低温保护剂,加入 SiO_2 纳米颗粒后纳米低温保护剂的导热系数有一定的提高,在有效浓度内(SiO_2 纳米颗粒浓度约 $\leq 1560 \mu\text{g/mL}$),随着纳米颗粒的添加量($0.5 \text{ g/L} \sim 1 \text{ g/L}$)增加,甘油溶液导热系数增大。

2) 甘油浓度从10%升高到50%,纳米低温保护剂导热系数增加率也随之提高,从0.4%提高到6.8%,且呈非线性增长,其原因是甘油溶液内羟基含量将影响纳米粒子吸附层的厚度。

3) 随着温度的升高,温度对纳米低温保护剂导热系数的影响远远大于对甘油溶液导热系数的影响,证实了布朗运动引起的微对流对纳米低温保护剂导

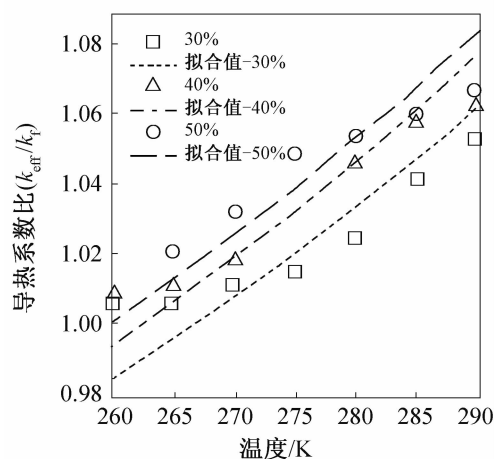


图6 纳米低温保护剂导热率的模型计算值和实验值
Fig.6 Model and experimental data on thermal conductivity of nano-cryoprotectants

热系数的影响。温度低于260K后,纳米颗粒的加入对低温保护剂导热系数几乎无影响。建议将纳米颗粒用于生物组织解冻和复温过程中,提高其复温速率。

参考文献

- [1] 华泽钊,任禾盛. 低温生物医学技术[M]. 北京:科学出版社,1994.
- [2] Yan JF, Liu J. Nanocryosurgery and its mechanisms for enhancing freezing efficiency of tumor tissues [J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2008, 4 (1): 79-87.
- [3] Han X, Ma H B, Wilson C, et al. Effects of nanoparticles on the nucleation and devitrification temperatures of polyol cryoprotectant solutions [J]. Microfluid and Nanofluid, 2008(4): 357-361.
- [4] 李杜,何晓晓,王柯敏,等. 无机硅壳类纳米颗粒对细胞的毒性检测[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2002, 29 (6): 34-38. (Li Du, He Xiaoxiao, Wang Kemin, et al. Detecting on Toxicity of Series Silica Shell Inorganic Nanoparticles to Cells [J]. Journal of University (Natural Sciences Edition), 2002, 29 (6): 34-38.)
- [5] 王涛,骆仲决,郭顺松,等. 可控纳米流体的制备及热导率研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2007, 41 (3): 514-518. (Wang Tao, Luo Zhongyang, Guo Shunsong, et al. Preparation of controllable nanofluids and research on thermal conductivity [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2007, 41 (3): 514-518.)
- [6] Chen G. Particularities of heat conduction in nanostructures [J]. Nanoparticle Res, 2000, 2(2): 199-204.
- [7] Hwang Y J, Ahn Y C, Shin H S, et al. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of

- nanofluids [J]. Current Applied Physics, 2006, 6 (6): 1068-1071.
- [8] 谢华清, 奚同庚, 王锦昌. 纳米流体介质导热机理初探 [J]. 物理学报, 2003, 52 (6): 1444-1449. (Xie Huaqing, Xi Tonggeng, Wang Jinchang. Study on the mechanism of heat conduction in nanofluid medium [J]. ACTA PHYSICA SINICA, 2003, 52 (6): 1444-1449.)
- [9] 陈聪, 李维仲. 氢键受体与供体数目比与溶质浓度的关系 [J]. 化学学报, 2009, 67 (9): 883-887. (Chen Cong, Li Weizhong. The Relation between the Ratio of Hydrogen Bonding Acceptor Number to Donor Number and Solute Concentration [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67 (9): 883-887.)
- [10] CHON C H, KIH M K D, LEE S P, et al. Empirical correlation finding the role of temperature and particle Size for nanofluid (Al_2O_3) thermal conductivity enhancement [J].

Applied Physics Letter, 2005, 87 (7): 153-160.

通信作者简介

刘宝林, 男 (1968 -), 教授, 上海理工大学医疗器械与食品学院院长, 上海理工大学生物系统热科学研究所, 021-55271180, E-mail: bliuk@163.com。研究方向: 低温生物医学技术研究。现在进行的研究项目有: 国家自然科学基金项目-纳米低温保护剂研究等。

About the corresponding author

Liu Baolin (1968 -), male Ph. D./professor, University of Shanghai for science and technology, 021-55271180, E-mail: bliuk@163.com. Research fields: low temperature biomedical technology. The author takes on project supported by the National Natural Science Foundation of China. The research on Cryoprotectant.