

酶凝干酪素物理凝胶化过程的有限元模拟^{*}

冯立刚¹ 贾玉玺^{1,2,**} 陈希亮¹ 安立佳^{2,**}

(¹ 山东大学材料科学与工程学院 济南 250061)

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以酶凝干酪素的凝胶化过程为对象,利用有限元方法数值分析了在凝胶化过程中温度场的空间分布和时间演变规律.在此基础上,基于一阶的凝胶化动力学方程,数值模拟了凝胶体系的复剪切模量场,进而分析了材料配方、体系尺寸与冷却方案对复剪切模量场的影响规律.模拟结果表明,由于热阻的差异,体系表面的冷却速率大于内部,表面首先发生凝胶化,而由于预凝胶化阶段的平均冷却速率决定了无穷复剪切模量的值,最终体系内部的复剪切模量超过表面的.

关键词 物理凝胶, 酶凝干酪素, 有限元模拟, 温度场, 复剪切模量场

凝胶是一种特殊的分散体系,其中胶体颗粒或高聚物分子相互联结,形成空间网状结构,凝胶的性质介于固体和液体之间.按照交联作用力的性质,凝胶可分为化学凝胶和物理凝胶,化学凝胶交联作用力是化学共价键,其凝胶化过程不可逆;物理凝胶交联作用力是物理作用力,例如微晶、疏水作用力、氢键、静电作用力、物理缠结等^[1~13],其凝胶化过程一般是可逆的.根据作用力的强弱,物理凝胶又可分为强物理凝胶和弱物理凝胶,强物理凝胶的交联作用力较强,形成的凝胶强度较大,如微晶、物理缠结交联的物理凝胶,而弱物理凝胶的交联作用力为疏水作用力、范德华力、静电作用力等,交联作用力较弱,形成的凝胶强度较小,对环境变化具有高的敏感性.

相对于化学凝胶,物理凝胶具有更加奇特的性质,近年来被广泛应用于多个领域,例如在凝胶渗透色谱中,利用物理凝胶的高比表面特性,获得高纯度、窄分子量分布的物质.化学家借助物理凝胶的可逆性,利用溶胶-凝胶合成方法,对合成材料的有序结构进行调制.在生物医学上,根据物理凝胶的热转变性能,用于药物的控制释放等.

作为一种宏观尺度的数值模拟方法,有限元方法已被用于化学凝胶凝胶化过程的研究^[14~18],而对于物理凝胶,目前鲜见这方面工作的报道.相对于化学凝胶,物理凝胶的凝胶化过程复杂得多,这种复杂性来自于物理凝胶体系成分和作用力的复杂性,在一个物理凝胶的凝胶化过程中常涉及

几种作用力和几个阶段,并且在不同的条件下,可能具有不同的凝胶化机理^[2,11].目前,对大多数的物理凝胶体系的凝胶化机理的研究还不够透彻,并且唯象的凝胶化动力学模型常常表现出非线性,另外描述凝胶复杂微介观结构与宏观性能之间定量关系的理论还不成熟,这些因素都限制了在宏观尺度下进行物理凝胶化过程的数值模拟.

本文以酶凝干酪素的凝胶化过程为研究对象,利用有限元方法计算在凝胶化过程中温度场的空间分布和时间演变规律.在此基础上,基于一阶的凝胶化动力学方程,数值模拟凝胶体系的复剪切模量场,进而分析材料配方、体系尺寸与冷却方案对复剪切模量场的影响规律.

1 酶凝干酪素的凝胶化机理和动力学

酶凝干酪素是利用酶凝工艺制备的干酪素,主要用于再制奶酪的生产,其主要成分为酪蛋白,在天然状态下酪蛋白的存在形式为球形胶粒,直径约为 30 ~ 300 nm^[19,20].将酶凝干酪素与水、乳化盐混合(乳化盐的作用是增加蛋白质的溶解性),混合物在高温时(约 80℃)为液体,当冷却到较低的温度时(约 5℃)变为不流动的凝胶,称为酶凝干酪素凝胶^[20~24].

酶凝干酪素凝胶是一种微粒型凝胶,其形成过程是由物理作用力控制的,所以属于物理凝胶^[21].凝胶的结构和性能受很多参数的影

^{*} 2007-08-23 收稿,2007-11-20 修稿.国家自然科学基金(基金号 50573079,20620120105,20734003,50621302)资助项目; ^{**} 通讯联系人,
E-mail: jia_yuxi@sdu.edu.cn; ljan@ciac.jl.cn

响^[21,24~26],包括乳化盐、pH、热和剪切历史等。

凝胶网状结构的形成可分为 3 步,分子→微粒→絮状物→网络。对于我们所研究的冷致凝胶化过程,通常仅涉及后两步。在凝胶化过程中,空间水合力和范德华力等两种力起着主要作用。前者为排斥力,源于当两个微粒表面重叠时熵的减小;后者为吸引力。在高温时,微粒柔顺的表面产生由熵驱动的排斥力,即空间水合力,从而阻止了微粒的聚集;随着温度降低,这种排斥力逐渐减弱;当温度降到一个临界值后,范德华力变得占优势,蛋白质微粒开始聚集形成絮状物^[22]。

絮状物是一种分形结构,而由其形成的网络不具有分形特征。絮状物的分形维数和尺寸是影响凝胶流变性能和微观结构的两个重要变量。实验研究表明,对相同体系,冷却方案不影响分形维数,这是因为分形维数是由胶体间作用力决定的;不同冷却方案下,流变数据的差异是由絮状物尺寸的不同造成的^[22,23]。

酶凝干酪素凝胶网络结构的形成表现为一阶动力学过程^[21]。

动力学方程为:

$$\frac{d(G^*/G_\infty^*)}{d(t/t^*)} = k \cdot t^* (1 - G^*/G_\infty^*) \quad (1)$$

变换为:

$$\frac{dG^*}{dt} = k(G_\infty^* - G^*) \quad (2)$$

采用向后差分方法在时间域上离散式(2),可得:

$$G^*(t) = \frac{\Delta t \cdot k \cdot G_\infty^* + G^*(t - \Delta t)}{1 + \Delta t \cdot k} \quad (3)$$

式中, $G^*(t)$ 表示 t 时刻的复剪切模量, $G^*(t - \Delta t)$ 表示 $t - \Delta t$ 时刻的复剪切模量, Δt 表示时间步长, k 表示反应速率系数, G_∞^* 表示当时间为无穷长时的复剪切模量,简称无穷复剪切模量, t^* 表示开始发生凝胶化的时间。

假设 k 服从 Arrhenius 关系:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_{nf}}{RT}} \quad (4)$$

则

$$k = k' e^{\frac{E_{nf}}{R}(\frac{1}{278} - \frac{1}{T})} \quad (5)$$

式中, k' 表示 5℃ 时的反应速率系数, k_0 表示频率系数, R 表示摩尔气体常量, T 表示热力学温度, E_{nf} 表示絮状物形成网络所消耗的能量,简称表观网络形成能。

E_{nf} 、 G_∞^* 、 k' 等参数受体系浓度 c 和冷却速率 α 的影响,在较高浓度和较低冷却速率下,形成的絮状物数目大,能够形成交联点的数量多,最终凝胶的强度大,无穷复剪切模量大,并且絮状物之间的交联更容易,系统花费较少的能量即可形成网络,即表观网络形成能的绝对值小^[21]。

E_{nf} 、 G_∞^* 、 k' 等参数的实验数值如表 1 所示。

Table 1 Experimental data from literature^[21]

c (%)	α (K/min)	E_{nf} (kJ/mol)	G_∞^* (Pa)	$k' \times 10^3$ (s ⁻¹)
18	0.025	-126.2	900	0.23
	0.05	-136.3	800	0.53
	0.1	-139.4	730	1.25
	0.5	-160.8	680	6.75
	0.025	-104.5	5600	0.22
25	0.05	-110.6	5500	0.49
	0.1	-111.9	4800	0.93
	0.5	-117.8	3900	4.98

$E_{nf} < 0$ indicates that the network formation is exothermic.

限于当前的实验研究还不能给出各动力学参数的定量计算式,而且所能获得的实验数据有限,本文对凝胶化动力学模型及其参数做了以下简化或假设。

(1) 在 40℃ 以上,不发生凝胶化,且 $G^* = 0$ 。

(2) 从初温 ($T_0 > 40^\circ\text{C}$) 到 40℃ 为絮状物形成的温度段,该段的平均冷却速率 α 决定了絮状物的尺寸,即决定了 G_∞^* 的值。

(3) 在研究的温度范围内, k' 与 α 存在线性关系,且 G_∞^* 和 E_{nf} 在各冷却速率区间内,与 α 存在分段线性关系。

(4) 在进行数值模拟时,忽略体系内部不同位置之间由于对流、扩散等引起的物质交换。

2 温度场控制方程和热边界条件

温度场的基本控制方程可以从泛函变分求得,也可以从微分方程出发用加权余量法求得。在加权余量法中,Galerkin 法和最小二乘法都能够得到良好的结果,但 Galerkin 法得到更广泛的应用^[27]。

酶凝干酪素的凝胶化是一个放热过程^[21],但热效应很小,可以忽略。当把凝胶化区域的导热系数 λ 、定压比热 c_p 、密度 ρ 视为常数,忽略内热效应,可得直角坐标系下平面域 D 的温度场偏微分方程:

$$D[T(x,y,t)] = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

利用 Galerkin 法得到忽略了内热效应的温度场基本控制方程：

$$\iint_D \left[\lambda \left(\frac{\partial W_l}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial W_l}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \rho c_p W_l \frac{\partial T}{\partial t} \right] dx dy - \oint_{\Gamma} \lambda W_l \frac{\partial T}{\partial n} ds = 0 \quad (7)$$

$(l = 1, 2, \dots, n)$

式中, W_l 表示第 l 个试探函数, Γ 表示积分区域的边界.

在凝胶与冷空气的边界处, 冷空气受到凝胶影响而升高温度、降低密度, 引起自然对流. 故凝胶与冷空气的传热边界条件为第三类热边界条件^[15]

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = h(T - T_f) \Big|_{\Gamma} \quad (8)$$

式中, h 表示凝胶与冷空气的对流换热系数, T_f 表示冷空气的温度.

将凝胶与内部原型的传热边界条件作为第四

类热边界条件^[15], 即通过接触边界的热流密度 q_2 仅由接触边界上的导热决定

$$q_2 = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = h_c(T - T_{LOM}) \Big|_{\Gamma} \quad (9)$$

式中, T_{LOM} 表示原型的温度, h_c 表示凝胶与原型边界的总换热系数, 并且

$$h_c = \frac{2\lambda \cdot \lambda_{LOM}}{L_g(\lambda + \lambda_{LOM})} \quad (10)$$

式中, λ_{LOM} 表示原型的导热系数, L_g 表示原型的表面粗糙度.

3 有限元模拟方法与步骤

采用有限元方法, 数值分析在凝胶化过程中温度场的空间分布和时间演变规律. 在此基础上, 基于一阶的凝胶化动力学方程, 数值模拟凝胶体系的复剪切模量场. 具体的数值模拟流程如图 1 所示. 其中, 复剪切模量场计算步骤示于图 2.

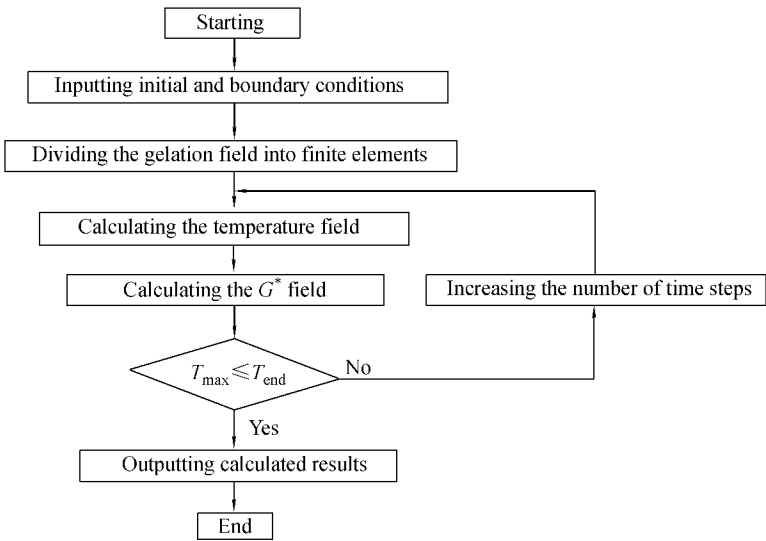


Fig. 1 Flow chart of the finite element simulation
 T_{max} denotes the maximum of temperature field ; T_{end} denotes the end temperature

4 算例

本文研究了 3 个算例, 其中算例 1 与算例 2 的体系浓度都为 18%, 而前者的尺寸是后者的 5 倍. 算例 3 的体系浓度为 25%, 尺寸与算例 1 相同. 算例 2 的结构与尺寸示于图 3.

因为这个问题左右对称, 所以取一半(左半部分)作为计算区域. 将凝胶区域离散为 136 个单元, 共 163 个节点, 如图 4 所示; 原型区域离散为

28 个单元, 共 40 个节点. 在凝胶区域选取 4 个有代表性的节点, 如图 4 所示, 后面将重点讨论在这 4 个节点上的关键物理量的演变规律.

初始的体系温度设定为 80℃, 冷却方案分为两种, (1) 环境介质从 80℃ 以不同的降温速率降到 5℃, 冷却速率分别取 0.5、0.25、0.1、0.05、0.025 K/min ; (2) 环境介质温度始终保持在恒温 5℃.

主要输入参数如表 2 所示.

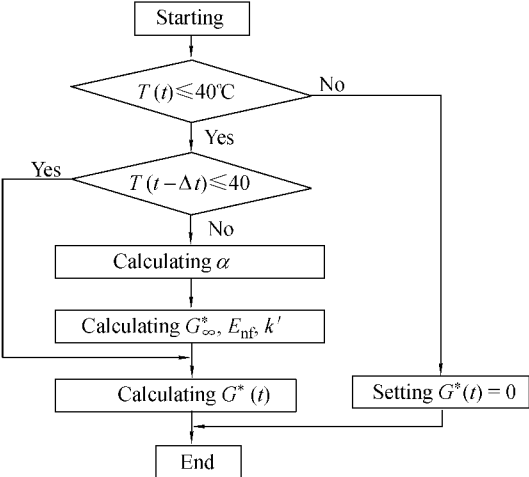


Fig. 2 Flow chart of the calculation process of complex shear modulus

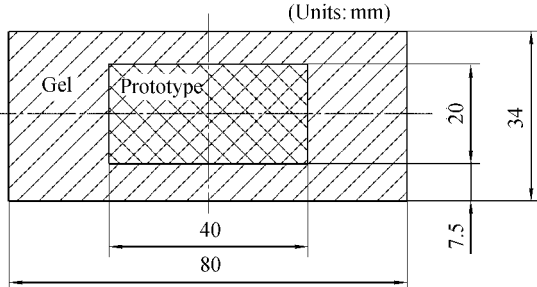


Fig. 3 Structure and dimensions of calculated example 2

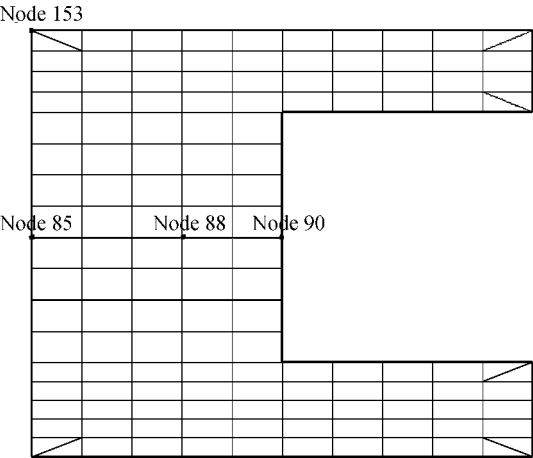


Fig. 4 Element division of gelation field and positions of several representative nodes

5 温度场的分布与变化规律

如图 5 所示,由于热阻的存在,节点(讨论中皆指凝胶区域的节点,如图 4 所示)温度的变化总滞后于环境温度的变化.在整个冷却过程中,节点

温度都高于环境温度,最后两者趋于相等.在环境降温阶段,由于温差的累积,节点冷却速率逐渐增大.在环境降温结束点附近,节点温度曲线出现一个拐点,但是不同的节点出现拐点的的时间不同,越靠近体系表面的节点,出现得越早.这是由于外界热环境的突变对体系的影响是由外向内逐步推进的,所以越靠近表面的节点响应得越早.

Table 2 Key input data^[21,28]

Parameters	Value
Density of gel system when $c = 18\%$	1050.4 kg/m ³
Density of gel system when $c = 25\%$	1070.0 kg/m ³
Specific heat of gel system	3.0 kJ/(kg·K)
Thermal conductivity of gel system	0.270 W/(m·K)
Volume specific heat of prototype	2000 kJ/(m ³ ·K)
Thermal conductivity of prototype	0.01 W/(m·K)
Surface roughness of prototype	0.0001 m
Convective heat transfer coefficient	25.5 W/(m ² ·K)

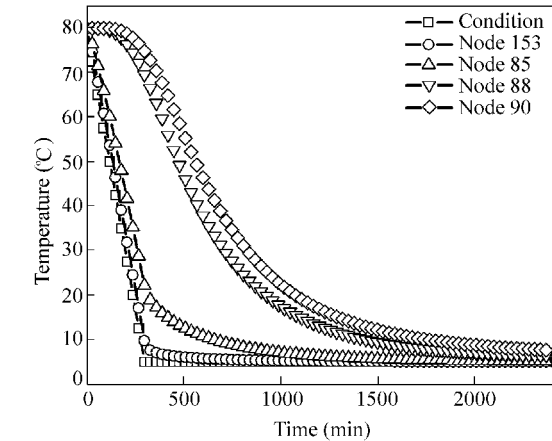


Fig. 5 Curves of temperature versus time for four representative nodes
Calculated example 1; Condition cooling rate 0.25 K/min

在同一时刻,不同位置的体系温度是不同的.越靠近表面的节点,温度越低.温度最高点出现在体系的中心.这是由于距离表面不同,与环境进行热交换的热阻也不同,距离表面越远,热阻越大,温度降低得越慢.模拟结果所揭示的现象与实验和生产中所遇到的现象是基本一致的.

6 复剪切模量场的分布与变化规律

如图 6 所示,在开始阶段,由于体系温度很高,不能发生凝胶化,复剪切模量的值为 0;当节点温度降到 40°C 时,开始发生凝胶化,复剪切模量逐渐增大.经过一段时间,由于溶胶分数的降低,凝胶化速率逐渐减小,复剪切模量的增长变

缓,最后趋于一个最大值,即无穷复剪切模量,其大小与絮状物形成阶段的平均冷却速率有关.另外,不同节点发生凝胶化转变的时间不同,越靠近体系表面,发生得越早,这是因为越靠近表面,温度降低得越快,达到凝胶化温度需要的时间越短.

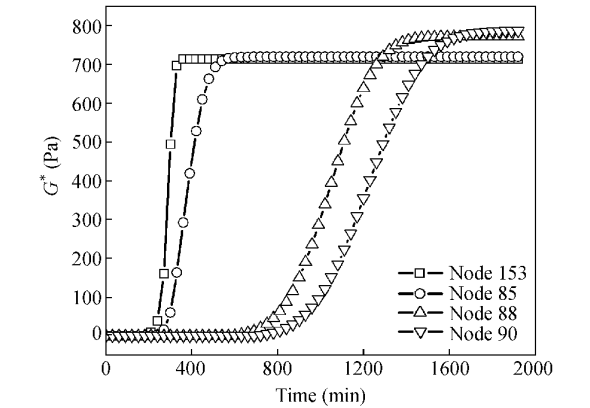


图6 四个代表性节点的复剪切模量随时间变化的曲线
计算例1;冷却速率0.25 K/min

在凝胶化过程的不同阶段,复剪切模量在空间的分布规律也不同.开始阶段,靠近表面节点的复剪切模量大于内部的,即“外硬内软”.随着凝胶化的继续进行,复剪切模量的最大值逐渐向内部转移,最后,越靠近中心,复剪切模量的值越大,即“内硬外软”.原因是体系表面首先发生凝胶化,所以在开始阶段表面的复剪切模量高于内部的,而内部冷却速率较小,无穷复剪切模量较大,所以在后期体系内部的复剪切模量逐渐超过表面的.在以后的研究中,有必要发展、完善在线动态检测技术,实验研究上述体系结构与性能的复杂的空间分布与时间演变规律.

7 环境冷却方案的影响

如图7所示,在不同的冷却方案下,同一个节点发生凝胶化转变的时间和无穷复剪切模量都不同.如果将恒温(5℃)看作冷却速率为无穷大的过程,对同一个节点,冷却速率越大,发生凝胶化转变的时间越早,无穷复剪切模量的值越小.原因是环境温度降低得越快,导致节点温度降低得越快,节点的冷却速率也就越大,所以发生凝胶化转变的时间越早,无穷复剪切模量的值越小.

从表3可见,环境冷却速率的减小,有利于无穷复剪切模量的增大,并且可提高其空间分布的均匀性.原因是当环境冷却速率减小后,体系各部

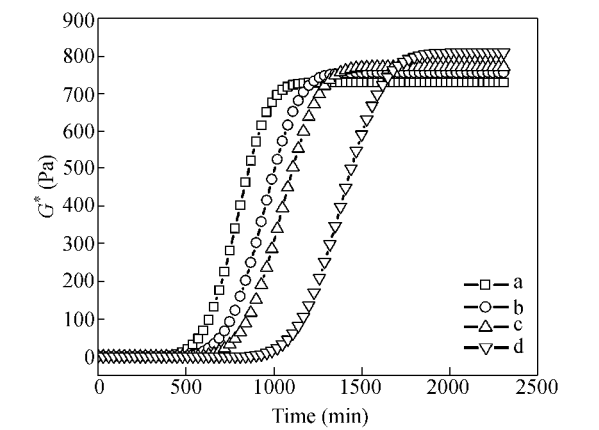


图7 节点88在不同冷却模式下的复剪切模量随时间变化的曲线
计算例1;曲线a)稳定条件温度=5℃;曲线b)冷却速率=0.5 K/min;曲线c)冷却速率=0.25 K/min;曲线d)冷却速率=0.1 K/min

分有更充足的时间响应环境温度的变化,减弱了体系温度场和冷却速率场的不均匀程度,从而减小了无穷复剪切模量场的不均匀程度.

表3 冷却速率及无穷复剪切模量极值
模量

Condition cooling rate (K/min)	$G_{\max}$ (Pa)	$G_{\min}$ (Pa)	$\frac{G_{\max} - G_{\min}}{G_{\max} + G_{\min}}$
0.1	824.507	742.714	5.22%
0.05	880.666	810.677	4.14%
0.025	927.055	903.231	1.30%

$G_{\max}$ 无穷复剪切模量的最大值; $G_{\min}$ 无穷复剪切模量的最小值

8 体系尺寸的影响

比较图6与图8可见,体系尺寸明显影响复剪切模量的变化和分布情况,概括地说,体系尺寸越小,体系与环境间的温差越小,体系性能的均匀性越好.原因是体系尺寸的减小,一方面使内部热阻减小,另一方面使体系的热容量减小,从而增强了内部节点对环境变化的响应能力,使体系与环境间的温差变小,并且使体系内部的差异性减小.

9 体系浓度的影响

算例1和3,除了体系浓度不同、密度有很小的差别外,其它与热传导相关的参数都相同.如果忽略密度的影响,则浓度的差异不会影响热传导,所以两算例的温度场和冷却速率场的计算结果相同,不同的是复剪切模量场.由凝胶化动力学模型

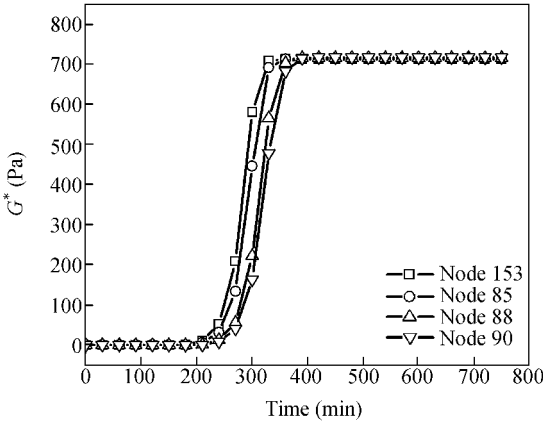


图 8 四条代表性节点的复剪切模量随时间变化的曲线
算例 2 计算结果；冷却速率 0.25 K/min

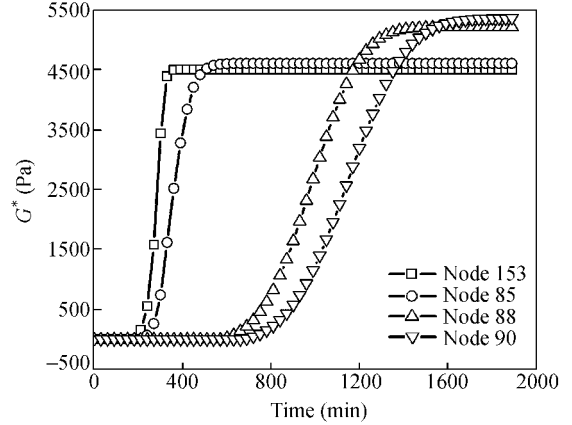


图 9 四条代表性节点的复剪切模量随时间变化的曲线
算例 3 计算结果；冷却速率 0.25 K/min

可知,浓度越高,所形成凝胶的复剪切模量越大,如图 9 所示。

综上所述,可知(1)由于热阻的差异,体系表面的冷却速率大于内部的,表面首先发生凝胶化;而预凝胶化阶段的平均冷却速率决定了无穷复剪切模量的大小,所以在凝胶化过程的终了阶段体系内部的复剪切模量超过了表面的复剪切模量。

(2)温度场的不均匀性引起了凝胶力学性能场的不均匀性,并且随着环境冷却速率和体系尺寸的增大,这种不均匀性变得非常显著,所以在凝胶化过程中有必要动态检测位于各个空间位置的体系结构与性能,并与宏观尺度数值模拟方法相结合,揭示体系结构与性能的空间分布与时间演变规律,进而优化设计材料组分与制备条件。

REFERENCES

1 Kanaya T, Takeshita H, Nishikoji Y, Ohkura M, Nishida K, Kaji K. *Supramolecular Science*, 1998, 5 215 ~ 221

2 Takeshita H, Kanaya T, Nishida K, Kaji K. *Physica B*, 2002, 311 78 ~ 83

3 Chou C M, Hong P D. *Macromolecules*, 2004, 37 5596 ~ 5606

4 Lin H H, Cheng Y L. *Macromolecules*, 2001, 34 3710 ~ 3715

5 Sarkar N. *Carbohydrate Polymers*, 1995, 26 195 ~ 203

6 Nakashima K, Bahadur P. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 123-126 75 ~ 96

7 Tako M, Hizukuri S. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 48 397 ~ 401

8 Sekiguchi Y, Sawatari C, Kondo T. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53 145 ~ 153

9 Litvinov V M, Braam A W M, van der Ploeg A F M J. *Macromolecules*, 2001, 34 489 ~ 502

10 Matsumoto A, Chen J S, Collette A L, Kim U J, Altman G H, Cebe P, Kaplan D L. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 21630 ~ 21638

11 Guo Liang, Colby R H, Lusignea C P, Whitesides T H. *Macromolecules*, 2003, 36 9999 ~ 10008

12 Luo Liang (罗亮), Zuo Ju (左渠), Chen Xingguo (陈兴国), Meng Fanling (孟凡玲), Huang Jianfeng (黄剑峰), He Binglin (何炳林). *Acta polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (6) 862 ~ 865

13 Liu Mingzhu (柳明珠), Cheng Rongshi (程镭时), Qian Renyuan (钱人元). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1996, (2) 234 ~ 239

14 Jia Y X, Sun S, Xue S X, Liu L L, Zhao G Q. *Polymer*, 2002, 43 7515 ~ 7520

15 Jia Y X, Sun S, Liu L L, Xue S X, Zhao G Q. *Polymer*, 2003, 44 319 ~ 326

16 Jia Y X, Sun S, Liu L L, Ji Z. *Polymer International*, 2004, 53 41 ~ 47

17 Iedema P D, Hoefsloot H C J. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2002, 11 410 ~ 428

18 Iedema P D, Hoefsloot H C J. *Macromolecules*, 2004, 37 10155 ~ 10164

19 Zhang Zongyan (张宗岩). *Milk and Dairy Products Physical Chemistry (乳与乳制品的物理化学)*. Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1987. 3 ~ 10

20 Zhong Q. *Cooling Effects on the Functionality and Microstructure of Processed Cheese*. Doctoral Dissertation of Raleigh North Carolina State University, 2003

21 Zhong Q, Daubert C R. J Colloid Interf Sci, 2004, 279 : 88 ~ 94

22 Zhong Q, Daubert C R, Velev O D. Langmuir, 2004, 20 : 7399 ~ 7405

23 Zhong Q, Daubert C R, Velev O D. Langmuir, 2004, 20 : 7406 ~ 7411

24 Zhong Q, Daubert C R, Velev O D. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55 : 2688 ~ 2697

25 Zhang Guonong(张国农), Gu Minfeng(顾敏锋), Li Yanrong(李彦荣), Lu Rongrong(卢蓉蓉). China Dairy Industry(中国乳品工业), 2006, 34(10) : 9 ~ 13

26 Zhao Yan(赵艳), Han Huilai(韩惠来). China Dairy Industry(中国乳品工业), 2006, 34(12) : 54 ~ 56

27 Kong Xiangqian(孔祥谦). Applications of Finite Element Method in Heat Transfer Theory, 3th edition (有限单元法在传热学中的应用, 第三版). Beijing(北京) : Science Press(科学出版社), 1998. 50 ~ 54

28 Zeng Shouying(曾寿瀛). Modern Milk and Dairy Products Processing Technology(现代乳与乳制品加工技术). Beijing(北京) : China Agriculture Press(中国农业出版社), 2003. 189 ~ 194

FINITE ELEMENT SIMULATION OF THE PHYSICAL GELATION OF RENNET CASEIN

FENG Ligang¹, JIA Yuxi^{1,2}, CHEN Xiliang¹, AN Lijia²

(¹ School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A physical gel is a three-dimensional network of polymer chains cross-linked by physical junctions, and it can arise either as the result of a phase transition or through some specific molecular association or as a result of entanglements. Due to the complexity of the inner structure and gelation mechanism, it is difficult to obtain purposefully polymer physical gel materials with specific constitution and properties. Thus, the controllable preparation and application of polymer physical gels are a long-term work. As a numerical simulation method in macro-scale the finite element method has been used to the study of chemical gelation, but rarely to physical gelation presently. The reasons may be : compared with chemical gels the gelation process of physical gels is more complex resulting from the bigger complexity of the system composition and physical interactions. Several kinds of interactions and steps may be involved in one physical gelation process. And under different conditions the gelation mechanisms are frequently different. By now the understanding of the gelation mechanisms of many kinds of physical gels is far from being intensive ; the phenomenological gelation kinetics models are usually nonlinear ; the theory describing the relation between the microscopic and mesoscopic structure and the macroscopic properties is still immature. For all the factors mentioned above the numerical simulation of physical gelation process in macro-scale comes to be a difficult work. In order to optimize raw material formulation and physical gelation conditions, and then obtain polymer physical gels according to requirements, the spatial distribution and time evolution characteristics of the temperature field during the gelation process were studied via the finite element method. On the basis of the temperature field calculated, the complex shear modulus field of gel system was numerically simulated according to a first-order gelation kinetic equation, and the effects of raw material concentration, sample size and cooling modes on the physical gelation were discussed. Rennet casein gel is a kind of particle gel, whose formation is controlled by physical forces including steric-hydration force and van der Waals force, and whose structure and properties are influenced by many parameters including emulsifying salts, pH, thermal and shear history. The formation process of the gel network can be divided into three steps, molecules-particles-flocs-network. Casein flocs are fractal objects that can be partially filled by the constructing units (particles). The fractal dimension of the flocs and the size of the particles are two important parameters determining the gel microscopic structure and rheological properties. Experimental results show that cooling modes will influence the rheological properties of the gel through influencing the size of the particles. The formation of rennet casein gels is a first-order kinetics process. Three examples were studied. The raw material concentrations of example 1 and example 2 are both 18%, but the sample size of the former is five times as that of the latter ; the raw material concentration of example 3 is 25%, and the sample size is same with example 1. The gel

zone is divided into 136 unites and 163 nodes ; the prototype zone is divided into 28 unites and 40 nodes ; four representative nodes were selected in the gel zone, and were emphatically studied. The initial system temperature is set at 80℃, and cooling modes include (1) environmental temperature declines from 80℃ to 5℃, and cooling rates are respectively 0.5 K/min, 0.25 K/min, 0.1 K/min, 0.05 K/min, 0.025 K/min ; (2) environmental temperature maintains 5℃. The simulated results show that (1) the rate of temperature decrease near the surface is larger than that near the center, the gelation occurs on the surface first ; as the infinite complex shear modulus is determined by the cooling rate of the pre-gelation phase, the value of the complex shear modulus of the interior exceeds that of the exterior finally. The asymmetric distribution of temperature field results in the asymmetric distribution of mechanical property field of the gel. And with the increase of environmental cooling rate and sample size the asymmetry becomes more obvious.

Keywords Physical gel, Rennet casein, Finite element simulation, Temperature field, Complex shear modulus field