

相变蓄冷口红外壳的制备及其性能试验

刘桂志, 陆 威, 王 然, 张 震, 吴易蕊, 张芃亚

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 当夏季温度超过 30 °C 时, 口红会因高温发生融化, 甚至断裂。为了防止口红在夏季因高温融化, 利用 3D 打印技术制备了光敏树脂的口红外壳, 选用十二醇和月桂酸作为中间蓄冷介质, 采用加热混合法制备了十二醇-月桂酸相变蓄冷材料。利用瞬态平面热源法导热仪、差示扫描量热仪和蓄冷试验对相变蓄冷材料的导热系数、相变温度、相变潜热和蓄冷特性进行了研究。结果表明: 十二醇-月桂酸相变材料的导热系数为 0.225 8 W/(m·K), 相变温度为 18.6 °C, 相变潜热为 179.1 kJ/kg, 适合作为口红外壳的相变蓄冷剂。在 30 °C 的高温天气条件下, 蓄冷口红外壳能够持续蓄冷大约 3 h, 可以确保口红不会因高温融化, 能够延长口红的使用寿命。

关键词: 相变蓄冷材料; 口红外壳; 蓄冷特性; 储能

中图分类号: TK 34 文献标志码: A

Experiment on the preparation and properties of phase change cold storage lipstick shell

LIU Guizhi, LU Wei, WANG Ran, ZHANG Zhen, WU Yirui, ZHANG Pengya

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: When temperature is over 30 °C in summer, the lipsticks are melt and easy to be broken due to the high temperature, therefore, a "lipstick coat" is needed to prevent this happening. The "lipstick coat" was prepared with 3D printed photosensitive resin cell containing dodecyl alcohol and lauric acid as phase change cold storage material. The thermal conductivity, phase change temperature, latent heat of fusion and cold storage characteristics were studied by means of transient plane heat source thermal conductivity instrument, differential scanning calorimetry and practical test. The results show that the thermal conductivity of this phase change material is 0.225 8 W/(m·K), phase transition temperature is 18.6 °C, the latent heat of fusion is 179.1 kJ/kg. It is suitable to be used as cold storage material for lipstick shell. When the environment temperature is as high as 30 °C, cold storage lipstick shell can keep the lipstick cool for three hours, which ensures that the lipstick will not be melt in hot days and prolongs the service life of lipstick.

Keywords: phase change cold storage material; lipstick shell; cold storage characteristics; energy storage

收稿日期: 2019-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51406121), 上海理工大学科技发展项目 (2019KJFZ196)

第一作者: 刘桂志 (1994-), 男, 硕士. 研究方向: 相变材料与换热. E-mail: liuguizhi@163.com

通信作者: 陆 威 (1977-), 女, 副教授. 研究方向: 相变材料、强化换热. E-mail: wei.lu@usst.edu.cn

随着经济的发展和消费水平的提高,化妆品种类日益丰富,但是对化妆品的保养却很少有人关注。对于女性而言,口红是当下必不可少的生活用品之一,而随着生产技术的日益进步,各式各样的口红产品层出不穷,其中不乏价格昂贵的高档品。在将口红作为消费品的同时,也需要对其进行必要的保护,以保证其使用效果和寿命。我国夏季普遍高温,大多数地区达到 $35\sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$,南方一些地区甚至达到了 $37\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在这样的高温天气下携带口红外出,如果不对其加以保护,会导致口红的损坏,若应用合适的相变蓄冷材料,则可使其维持在安全温度。

有学者对不同温度段的蓄冷材料进行了研究^[1-3]。物质有固、液、气三相,当物质发生相变时,需要吸收或放出大量的相变潜热。相变蓄冷即是物质由高一级能态向低一级能态转换时放出的热量,从而蓄冷在需要时使用^[4]。贾蒲悦等^[5]制备了5%山梨醇水溶液+0.4% TiO_2 +1.0% 聚丙烯酸钠,其相变温度为 $-2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 293.8 kJ/kg 。王晓霖等^[6]制备了癸酸-月桂酸相变材料,相变温度为 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$,并以此相变材料为基础,利用焓法建立蓄冷球数学模型,研究了其蓄/放冷过程的一般规律。李夔宁等^[7]制备了一种可以用于冷库冷藏的以丙酸醇-乙酸钠-水三元复合相变蓄冷材料,三者混合比例为 $1:1:8$,相变温度为 $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 172 kJ/kg 。Dimaano等^[8]研究了癸酸-月桂酸-十五烷相变蓄冷材料的蓄/放冷特性,发现该混合相变蓄冷材料相变温度为 $13.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 142.2 kJ/kg 。高凯等^[9]研究了5种常见蓄冷材料在蓄冷过程中的温度变化规律。结果发现:蔗糖-丙三醇复合相变材料蓄冷时间短,相变过程稳定。Lu等^[10]制备了甲酸钠-氯化钾-蒸馏水质量比为 $11:1:35$ 的相变蓄冷材料,相变温度在 $-23.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 263.3 kJ/kg ,具有较好的蓄冷特性。杨波等^[11-12]对7种有机物的水溶液进行蓄冷特性研究,发现山梨醇效果最好,适合作为细胞的低温保护剂。Sari等^[13]制备了癸酸-棕榈酸低温储能相变材料,对其热物性及稳定性进行了研究分析,测得癸酸和棕榈酸在质量比为 $76.5:23.5$ 时,两者共熔,在经过5000次循环试验后,依旧有良好的蓄热性能,相变潜热为 $170\sim 175\text{ kJ/kg}$ 。陈文朴等^[14]制备了低温相变材料甲酸钠(二水),其共晶浓度约为17%,

共晶温度约为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

目前,学者对相变蓄冷材料的相变特性进行了较多研究,但是对其实际应用研究较少,尤其对口红以及化妆品的保养研究甚少。本文设计了一种口红外壳,这种口红外壳利用相变蓄冷材料为口红提供蓄冷量,保证口红在较高的环境温度下依然保持一个相对较低的温度,不至于变形、融化,甚至断裂,从而延长了口红的使用寿命。

1 试验

1.1 试验材料与仪器

试验材料:a.化学纯十二醇;b.化学纯月桂酸,质量分数 $\geq 98.0\%$ 。均购自国药集团化学试剂有限公司。

试验仪器:差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)(DSC200F3),温度精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,量热精度 $0.1\text{ }\mu\text{W}$;瞬态平面热源法导热仪(DZDR-S),测试精度 $\pm 3\%$;电子天平(FA2204B),精度 $\pm 0.1\text{ mg}$;数据采集板(ZFXIMP-1C),温度系数 $0.03\text{ }^{\circ}\text{C}$,不确定度 $0.017\text{ }^{\circ}\text{C}$;K型热电偶,精度等级 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,不确定度 $0.289\text{ }^{\circ}\text{C}$,直径和线芯为 0.511 mm (该规格的热电偶在限制条件下不会破坏试验对象,对温度场影响足够小,满足试验要求);低温冷却试验箱(DW-40);电热鼓风干燥箱,控温精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$;数显恒温磁力搅拌器;烧杯、玻璃棒、药匙等。

1.2 相变材料的制备

分别称取质量比为 $9:1$ 的十二醇和月桂酸放置于烧杯中,将烧杯放在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的数显恒温磁力搅拌器上加热并搅拌 0.5 h ,使其充分混合均匀,即可得到相变蓄冷材料。

1.3 口红外壳的制备

根据口红的尺寸,用Catia软件分别画出容积分别为 $25, 40, 60\text{ ml}$ 口红外壳的3D模型,如图1所示,并用3D打印技术制成光敏树脂外壳,如图2所示。

1.4 相变材料的表征与性能测试

首先,用瞬态平面热源法测试导热仪测试相变材料十二醇和月桂酸的导热系数。使用2号探头,电阻温度系数为 0.005 ,输出功率为 1.503 W ,探头电阻为 $4.041\text{ }\Omega$,测3次取平均值。其次,用

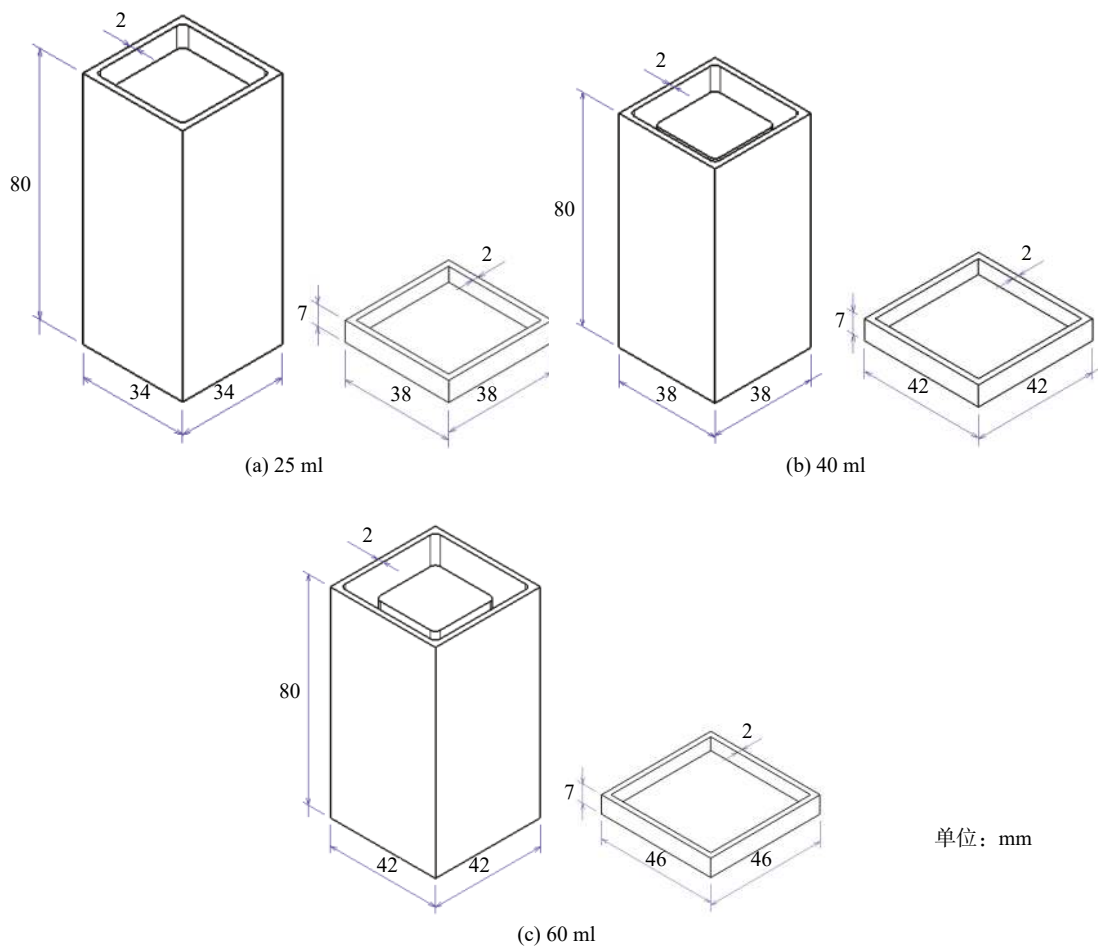


图 1 口红外壳的 3D 模型
Fig.1 3D model of lipstick shell

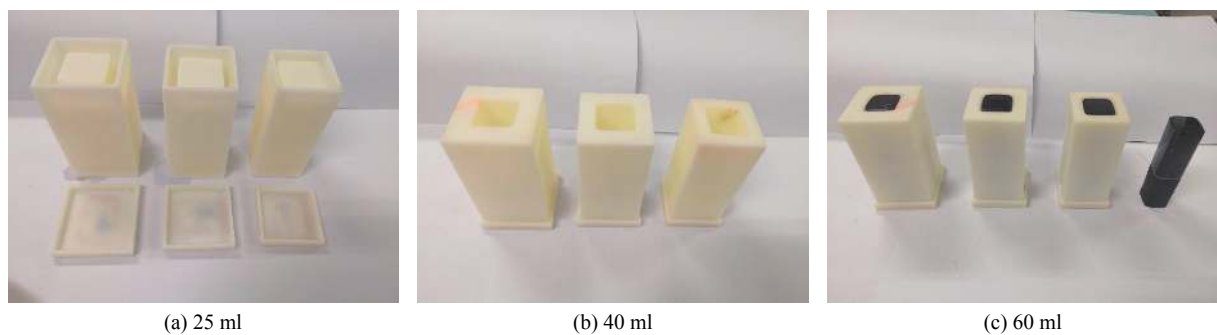


图 2 3D 打印光敏树脂模型
Fig.2 3D printing photosensitive resin model

DSC 测量该相变材料的相变温度和相变潜热。先称取 10~15 mg 的相变蓄冷材料样品放入铝制坩埚中, 用 DSC 专用压膜机将其压紧密封, 放入 DSC 炉腔内, 升温速率为 3 K/min, 温度范围为 -10~70 ℃, DSC 测得的数据可用于分析其相变温度和相变潜热。

将室温下不添加蓄冷外壳的口红放入 30 ℃ 的

电热鼓风干燥箱中(干燥箱箱内温度模拟夏天室外温度为 30 ℃), 在口红中心插入 K 型热电偶, 通过数据采集板对温度的变化进行采集。

蓄冷性能试验对无外壳的口红, 直接将其从室温下放入干燥箱。然后, 在容积为 25, 40, 60 ml 的口红外壳中填充水, 含有口红的外壳放入低温冷却试验箱中, 冷冻至 -5 ℃, 使水冻成冰, 再将

它们放入 30 ℃ 的电热鼓风干燥箱中进行性能试验。最后, 在上述容积的口红外壳中填充十二醇和月桂酸。虽然十二醇和月桂酸相变材料的熔点是 18.6 ℃, 但是为了与冰/水相变材料参照试验对比方便, 将这些含有口红的口红外壳同样放入低温冷却试验箱中, 冷冻至 -5 ℃, 使相变材料凝结蓄冷, 再将它们放入 30 ℃ 的电热鼓风干燥箱中进行性能试验。

2 结果与讨论

2.1 相变蓄冷材料的热物性测试

首先, 通过瞬态平面热源法导热仪测得十二醇-月桂酸溶液(质量比为 9 : 1)的导热系数为 0.225 8 W/(m·K)。利用差示扫描量热法测得该相变材料的 DSC 曲线, 如图 3 所示, 其相变温度、相变潜热如表 1 所示。该相变蓄冷材料的相变温度为 18.6 ℃, 相变潜热为 179.1 kJ/kg。这种相变蓄冷材料具有合适的相变温度, 较大的相变潜热, 符合的口红外壳对蓄冷温度和蓄冷能力的需求。当夏天温度较高时, 口红外壳中的相变蓄冷材料可以释放相变蓄冷量, 防止口红因温度过高导致断裂或者融化, 因此具有较大的实际应用前景。

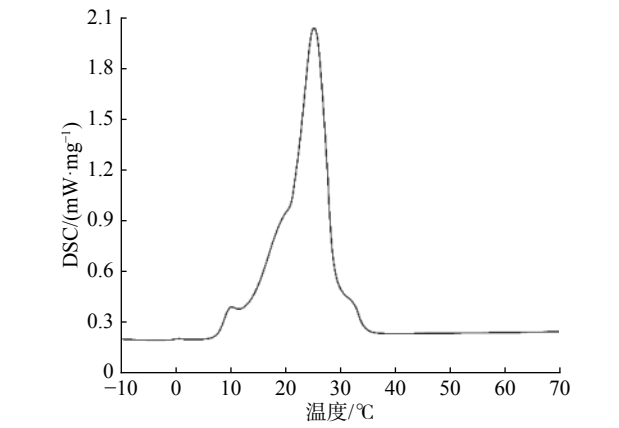


图 3 十二醇-月桂酸的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of lauryl alcohol-lauric acid

表 1 十二醇-月桂酸 (质量比为 9 : 1) 的相变潜热和相变温度

Tab.1 Latent heat and phase change temperature of lauryl alcohol-lauric acid (mass fraction 9 : 1)

类型	相变潜热/(J·g ⁻¹)	起始点/℃	峰值点/℃	终止点/℃
数值	179.1	18.6	26.2	28.9

2.2 作为对照组的冰/水相变材料在口红外壳中的蓄冷性能测试

通过热电偶和数据采集系统测得冰/水在 25, 40, 60 ml 外壳中温度随时间的变化曲线, 如图 4 所示。冰/水的相变温度为 0 ℃, 其蓄冷性能随着蓄冷剂体积的增加而增大。25 ml 外壳中冰/水的相变时间最短, 约为 900 s; 40 ml 外壳中冰/水的相变时间约为 1 500 s; 60 ml 外壳中冰/水的相变时间最长, 约为 2 400 s。

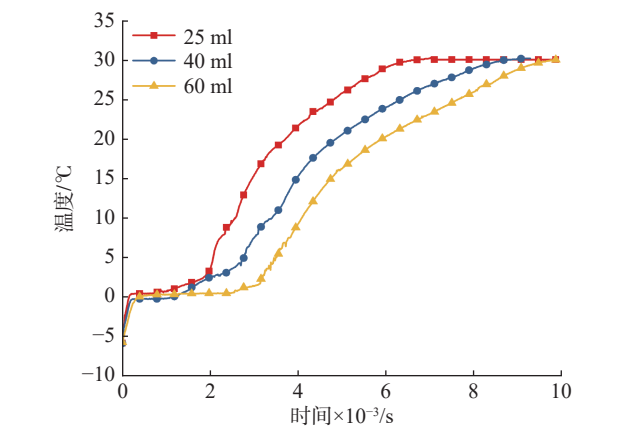


图 4 不同容积外壳内冰/水温度变化曲线

Fig. 4 Temperature curves of ice/water filled in different volumetric enclosures

图 5 是不同容积冰/水外壳和无外壳时口红的温度随时间变化曲线。图 5 口红温度达到 30 ℃ 开始融化, 由此可得无蓄冷外壳的口红(对照组)在 2 000 s 左右时最先融化; 25 ml 冰/水外壳下口红在 6 400 s 左右时开始融化; 40 ml 冰/水外壳下口红开始融化时间是 8 000 s; 60 ml 冰/水外壳下口红在 9 400 s 左右时开始融化。

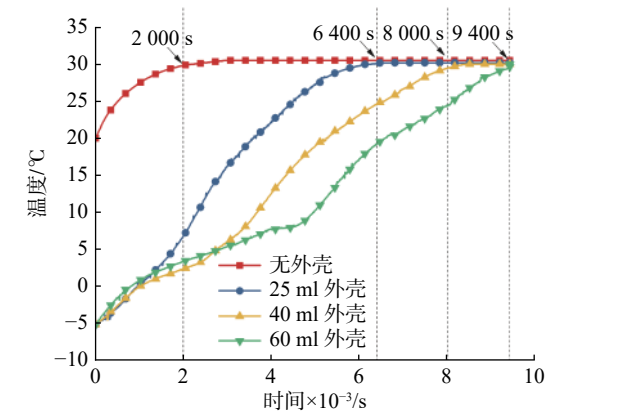


图 5 不同容积的冰/水外壳下口红的温度变化曲线

Fig. 5 Temperature curves of lipstick with ice/water filled in different volumetric enclosures

2.3 十二醇-月桂酸相变材料在口红外壳中的蓄冷性能测试

把十二醇-月桂酸相变蓄冷材料分别填充到 25, 40, 60 ml 口红外壳内, 其蓄冷性能测试的温度曲线如图 6 所示, 蓄冷能力也随蓄冷剂体积的增加而增大。十二醇-月桂酸溶液在温度达到 18.6 ℃ 时发生相变。25 ml 口红外壳中的十二醇-月桂酸溶液相变时间最短, 约为 1 200 s; 40 ml 口红外壳中的十二醇-月桂酸溶液相变时间约为 3 000 s; 60 ml 口红外壳中的十二醇-月桂酸溶液需要 5 000 s 完成相变。

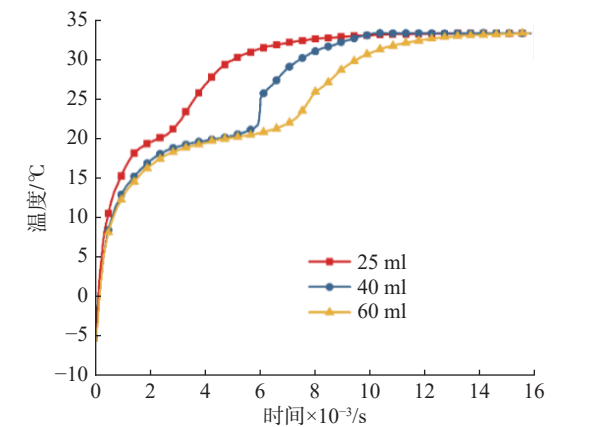


图 6 不同容积外壳内十二醇-月桂酸的温度变化曲线
Fig. 6 Temperature curves of lauryl alcohol-lauric acid filled in different volumetric enclosures

冰/水的相变温度为 0 ℃, 相变潜热为 333.0 kJ/kg。本试验中十二醇-月桂酸的相变温度为 18.6 ℃, 相变潜热为 179.1 kJ/kg。虽然冰/水的相变潜热比十二醇-月桂酸的相变潜热大, 但是冰/水的相变温度与夏季外界环境(30 ℃)的温差大, 相变时吸热变温速率较快, 所以以冰/水作为相变材料的口红外壳其保温效果较差。而十二醇-月桂酸的相变温度与夏季外界环境(30 ℃)的温差较小, 相变时吸热变温速率较慢, 所以十二醇-月桂酸的口红外壳保温效果较好, 适合作为口红外壳的蓄冷介质。

图 7 是不同容积的十二醇-月桂酸外壳和无蓄冷外壳的口红温度随时间变化曲线。设口红温度达到 30 ℃ 开始融化。可以看出, 无外壳的口红(对照组)在 2 000 s 时最先融化; 25 ml 外壳下口红在 9 000 s 时融化; 40 ml 外壳下口红在 12 000 s 时融化; 60 ml 外壳下口红在 14 500 s 融化。

冰/水的相变温度为 0 ℃, 如果使用冰/水作为蓄冷介质, 需要将其放入-5 ℃ 的冷冻柜中使其结

冰蓄冷, 这样才能在炎热的环境中吸收热量, 释放蓄冷量。十二醇-月桂酸相变蓄冷材料的 DSC 测试曲线显示, 峰值点为 26.2 ℃, 相变温度为 18.6 ℃, 在此温度下该相变蓄冷材料可以释放 179.1 kJ/kg 的相变蓄冷量。如果口红外壳放在-5 ℃ 的冷冻柜中储存, 口红外壳拿出来就容易结露, 因此平时需要将其放入 10 ℃ 以下的冷藏柜中即可, 这样与外界温度的温差较低, 不容易结露。

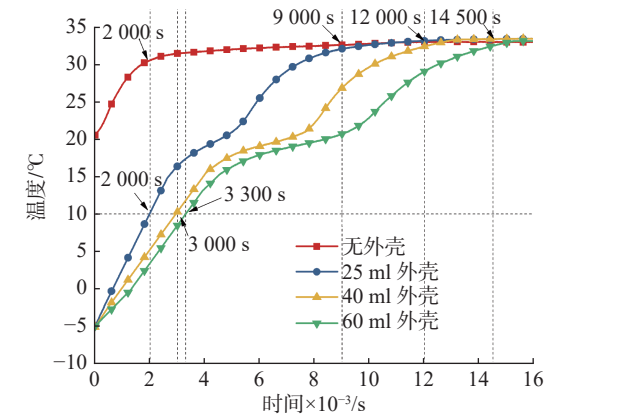


图 7 不同容积的十二醇-月桂酸外壳下口红的温度变化曲线
Fig. 7 Temperature curves of lipstick with lauryl alcohol-lauric acid filled in different volumetric enclosures

从图 7 可以看出, 口红的温度如果从 10 ℃ 升高到 30 ℃ 之后开始融化, 25 ml 十二醇-月桂酸外壳下口红会在超过 7 000 s 后融化, 40 ml 十二醇-月桂酸外壳下口红会在超过 9 000 s 后融化, 60 ml 十二醇-月桂酸外壳下的口红会在超过 11 200 s 后融化, 均比相同外壳填充冰/水作为相变材料时的保冷时间长, 还可以避免大量结露。

3 结 论

对质量比为 9 : 1 的十二醇-月桂酸相变蓄冷材料进行热物性测试和蓄冷性能测试, 测得其导热系数为 0.225 8 W/(m · K), 相变温度为 18.6 ℃, 相变潜热为 179.1 kJ/kg, 适合作为口红外壳的相变蓄冷材料。通过对该材料填充的外壳、无蓄冷外壳和冰/水外壳进行蓄冷性能对比试验, 可以看出:

- a. 从不同体积外壳的口红温度变化曲线中, 可以得出随着外壳尺寸的增大, 蓄冷效果越来越好。但是外壳体积越大, 质量越重, 外出携带是不方便的, 可以根据需求选择合适的口红外壳。
- b. 对于不同的相变材料, 当储存温度为-5 ℃ 时, 60 ml 冰/水外壳下口红约在 2.6 h 后融化,

60 ml 十二醇-月桂酸(质量比为 9:1)外壳下口红约在 4.0 h 后融化,比 60 ml 冰水外壳下的口红融化时间延长了 1.4 h,比无外壳口红的融化时间延长了 3.5 h。

c. 当口红外壳和口红在低于 10 ℃ 的冷藏柜里储存时,外壳在外表面处于 30 ℃ 环境时,60 ml 十二醇-月桂酸溶液的外壳也具有超过 3 h 的保冷能力,适合大多数人使用。如果外壳可以选择热导率更低材料,其保冷能力会有进一步的提高。

参考文献:

- [1] MELONE L, ALTOMARE L, CIGADA A, et al. Phase change material cellulosic composites for the cold storage of perishable products: from material preparation to computational evaluation[J]. *Applied Energy*, 2012, 89(1): 339–346.
- [2] 陶文博, 谢如鹤. 有机相变蓄冷材料的研究进展[J]. *制冷学报*, 2016, 37(1): 52–59.
- [3] 杨天润, 孙镗, WENNERSTEN R, 等. 相变蓄冷材料的研究进展[J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(3): 567–573.
- [4] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版, 2009.
- [5] 贾蒲悦, 武卫东, 王益聪. 新型 0 ℃ 相变蓄冷材料制备及蓄冷特性[J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2862–2869.
- [6] 王晓霖, 翟晓强, 王恬, 等. 太阳能空调相变蓄冷理论及实验研究[J]. *制冷学报*, 2013, 34(5): 34–40.
- [7] 李夔宁, 郭宁宁, 王贺. 有机相变蓄冷复合材料的研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(4): 87–88.
- [8] DIMAANO M N R, WATANABE T. The capric-lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2002, 22(4): 365–377.
- [9] 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.
- [10] LU W, LIU G Z, XING X H, et al. Investigation on ternary salt-water solutions as phase change materials for cold storage[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5020–5025.
- [11] 杨波, 刘宝林, 李娟. 低温保护剂与其分子中羟基排列的关系[J]. *制冷学报*, 2015, 36(3): 114–118.
- [12] 杨波, 刘宝林, 沈力, 等. 低温保护剂热物性分析与冰晶的显微研究[J]. *制冷学报*, 2014, 35(3): 39–44.
- [13] SARI A, KARAIPEKLI A. Preparation and thermal properties of capric acid/palmitic acid eutectic mixture as a phase change energy storage material[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(6/7): 903–906.
- [14] 陈文朴, 章学来, 黄艳, 等. 甲酸钠低温相变材料的研制及其在蓄冷箱中的应用[J]. *制冷学报*, 2017, 38(1): 68–72.

(编辑: 董 伟)