

미니에멀전 중합에 의한 파라핀 왁스의 나노캡슐화 및 상변환물질로서의 열적 특성

신대철 · 이경우*# · 김정수†

충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, *충남대학교 BK21 에너지환경소재사업단
(2012년 6월 4일 접수, 2012년 10월 4일 수정, 2012년 10월 6일 채택)

Nanoencapsulations of Paraffin Wax by Miniemulsion Polymerization and Their Thermal Properties as Phase Change Materials

Dae Cheol Shin, Kyungwoo Lee*#, and Jeong Soo Kim†

Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 99 Daehack-Ro, Daejeon 305-764, Korea
*BK21 Energy & Environmental Material Center, Chungnam National University, 99 Daehack-Ro, Daejeon 305-764, Korea
(Received June 4, 2012; Revised October 4, 2012; Accepted October 6, 2012)

초록: 폴리스티렌을 쉘 물질로 하여 상변환물질인 파라핀 왁스 코어 물질을 나노캡슐화하는 방법과 형성된 입자들의 열적 특성을 연구하였다. 나노캡슐화의 방법으로는 미니에멀전 중합법을 채택하였다. 중합시 사용된 가교제의 성질, 유화제의 양, 상변환 물질과 단량체의 비율, 개시제의 친수성 등이 나노캡슐화된 상변환물질의 열적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 오스왈드 숙성에 의한 입자의 크기 변화, 형태 변화는 캡슐 입자의 열적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 또한 폴리스티렌 쉘의 친수성과 가교밀도도 캡슐 입자의 형태 변화와 이로 인한 열적 특성에 영향을 주는 것으로 나타났다.

Abstract: Encapsulation of a paraffin wax core as a phase change material with polystyrene shell and the its thermal characteristics caused by the encapsulation were studied. For the nanoencapsulation, the miniemulsion polymerization method was selected. The factors affecting the thermal properties of prepared nanocapsule particles of phase change material were analysed in aspect of the structure of crosslinking agents, amounts of surfactant, ratio of paraffin wax to monomer, and hydrophilicity of initiators. It was assumed that Oswald ripening plays the most important role in the changes of particle size, particle morphology, and thermal capacity of nanocapsule core. It was elucidated that the thermal capacity was also dependent on the hydrophilicity and crosslinking density of polystyrene shell components.

Keywords: PCM, nanoencapsulation, thermal properties, crosslinking density, DSC.

서 론

에너지의 조달과 효율적인 이용은 현재 인류가 직면한 해결해야 할 가장 중요한 이슈 중의 하나이다. 에너지의 저장은 에너지의 획득과 사용의 시간차를 극복하여 에너지 이용의 효율을 높이기 위한 필수적인 요소이다. 에너지의 저장 기술은 다양한 형태로 현재 적용되고 있지만 상변환물질(phase change material, PCM)을 이용한 열에너지의 저장은 가장 실용화된 에너지 저장 기술의 하나로 볼 수 있다. PCM은 특정 온도에서 일어나는 상의 변화와 함께 흡수하거나 방출하는

열을 이용하는 물질로써 일반적으로 고체와 액체사이의 상변환을 가장 많이 이용한다. 열의 저장을 위해서 사용되는 PCM 재료들은 그들의 활용 온도와 화학구조에 따라 다양한 그룹으로 나눌 수 있다. 무기물질 중에서 PCM 재료로 사용되는 것에는 수화염(hydrated salt) 화합물이 가장 많으며 유기물질에는 지방산 유사체들, 파라핀 왁스(PW, paraffin wax)가, 고분자 물질에는 폴리에틸렌글리콜, 수화젤 등이 주로 사용된다.¹ 파라핀 왁스는 열저장 물질로서 무기 수화물과 비교하여 몇 가지 장점이 있는데 이것에는 유기물로는 비교적 높은 열용량을 가지면서도 장기간 사용으로 인한 상분리가 일어나지 않으며 화학적으로 안정하고 가격도 저렴한 편이다.² 또한 분자량에 따라 조금의 변화가 있지만 파라핀 왁스의 고체/액체간의 상변화 온도가 상온 주위에 분포하고 있어 건축 및 토목과 같은 일상적인 생활과 관련된 재료와 혼합할 수 있는 가능성이 큰 열저장 재료로 평가되고 있으며, 이를 이용하기

#Present Address: Nanotech & Beyond, Ltd 501, Bl, 182 Shink-wandong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jskim@cnu.ac.kr

위한 연구 및 개발이 에너지 이용의 효율제고의 측면에서 시도되고 있다.³

PCM을 열에너지 저장 물질로 이용하는 경우 일반적으로 이를 코어 물질로 하고 그 바깥을 감싸서 캡슐화하는 것이 이용에 편리하다. 이렇게 PCM을 코어 물질로 포함하고 있는 나노캡슐은 열저장용 건축자재, 항온섬유, 전자장비 보호용 포장, 항온 운송장비 등에서 활용되고 있다.⁴ 대표적인 예로 흔히 볼 수 있는 아이스 팩을 들 수 있는데, 이 경우 이동 중 외부의 열로 인한 과잉 열을 저장하여 상품의 온도상승을 막아주고 외부의 온도가 낮은 경우 PCM 물질에 저장된 열에너지를 방출하여 제품에 가해지는 온도의 변화를 최소화 하는 기능을 수행한다.

그러나 마이크로 캡슐화 기술은 PCM에만 적용되는 기술은 아니며 복합재료나, 약물의 방출 조절을 위한 제약 산업, 인쇄 기술 등에 다양하게 적용되고 있다. 마이크로 캡슐화 기술은 air-suspension coating, spray drying, 계면축중합을 포함한 중합에 의한 방법 등이 있는데 고분자의 중합을 통한 마이크로 캡슐화 기술은 원위치(*in-situ*) 축합중합, 유화중합, 계면중합, 현탁중합 등이 모두 가능하다.⁵ 그러나 이와 같은 중합법에 의하여 형성된 마이크로 캡슐의 직경은 유화중합에 의한 경우를 제외하고 일반적으로 1 μm 이상인 것으로 알려져 있다. 이와 비교해 미니에멀전 중합에 의해 생성되는 고분자 입자는 일반적으로 1 μm 이하의 직경을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 미니에멀전 중합에 의해 제조된 나노사이즈의 입자는 유화중합에 의해 얻어진 입자에서 가질 수 없는 몇 가지 장점을 가지고 있다.^{6,7} 미니에멀전 중합에서 유화된 단량체 액적의 크기가 충분히 작다면, 단량체 액적과 물 사이에 형성되는 매우 큰 계면적으로 인해 단량체 액적들은 미셀과 같은 역할을 하여 흡착에 의한 라디칼의 포획으로 고분자 입자의 핵 생성이 단량체 입자 내에서 일어날 수 있다. 따라서 일반적인 유화중합과 미니에멀전 중합에 의해 생성된 고분자 라텍스는 서로 비슷한 물성을 나타내지만, 입자의 핵형성에 대한 서로 다른 메커니즘으로 인하여 미니에멀전 중합은 일반 유화중합과 비교하였을 때 200-400 nm의 직경을 갖으며 그 안정성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.

입자의 크기가 작으면 표면적이 증가하며 표면은 벌크상에 비해 불안정한 상태이므로 표면적을 줄이는 방향으로 열역학적인 평형이 일어난다. 따라서 수백 나노미터 크기의 액체나 고체의 수분산 유화액은 입자크기를 점차 키워 결국에는 두 분리된 상으로 변화하는 것이 가장 열역학적으로 안정화된 상태이다. 이렇게 유화액과 같이 유화제로 안정화되어 입자들 사이의 충돌이 억제된 유화 입자가 성장하는 과정은 상대적으로 작은 입자를 구성하는 화합물이 분산매인 물을 경유하여 큰 입자로 이동 점차 입자의 평균 크기가 커지는 현상을 오스왈드 숙성(Ostwald ripening)이라고 한다.^{8,9} 미니에멀전 중합은 두 물질이 혼합된 유화 입자 중 한 물질의 물에 대

한 용해도가 극히 낮아서 다른 물질에 비해 상대적인 이동이 낮아서 큰 입자와 작은 입자 사이에 소수성 물질의 농도차가 발생하게 되고 따라서 두 입자 사이에 화학 포텐셜이 달라져 화합물의 이동이 삼투압으로 억제되는 원리를 이용하는 중합이다. 이러한 역할을 하는 소수성 물질을 소수제(hydrophober)라고 하며 본 연구에서 사용된 PCM인 파라핀 왁스는 소수성이 매우 커서 이를 포함하는 미니에멀전은 그 자체가 오스왈드 숙성을 억제하는 물질로서의 기능을 한다.

두 종류의 상호 불용인 물질이 혼합되어 있는 미니에멀전의 입자 형태는 두 물질 사이의 계면장력, 두 물질 각각과 물과의 계면장력, 두 물질의 부피 비율, 그리고 미니에멀전을 안정화시키는 유화제의 특성 등에 의해 다양한 형태의 구조를 가지며 두 물질 중 한 물질이 단량체에서 고분자로 변하는 물질의 경우에는 개시제의 종류, 친수성 기능기의 양, 친수성 단량체의 도입 정도 등에 의해서도 입자의 형태가 변하게 된다. 따라서 PW와 같이 극성이 매우 낮은 PCM은 물과의 계면장력이 매우 크기 때문에 PW가 코어를 형성하고 단량체들이 셸을 형성하는 구조로 되기가 쉬우나 실제에 있어서는 완벽한 코어-셸 구조보다는 한 쪽으로 치우친 눈사람 형태를 띠기도 한다.¹⁰ 이러한 코어셸의 모양에서 벗어난 구조로 PCM이 포함된 경우 장기간 사용할 때 PCM이 유출될 수도 있다.

이러한 유출 현상을 감소시킬 수 있는 첫 번째 방법은 셸에 가교 밀도를 높이는 것이다.¹¹ 본 연구에서는 가교제의 양과 종류를 변화시켜 이들이 셸에 의해 캡슐화된 코어 PCM의 열적특성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 코어의 유출을 억제하는 또다른 방법은 고분자 셸에 친수성을 많이 부여하는 것이다. 셸에 친수성의 부여하는 한 방법으로 수용성 개시제를 사용하는 방법이 있는데 이러한 경우 물속에서 중합의 개시가 일어나 미니에멀전이 아닌 새로운 입자를 형성할 수도 있다. 본 연구에서는 개시제의 변화가 입자의 형성에 미치는 영향 또한 관찰하고자 하였다.

본 연구의 목적은 가교제와 개시제의 종류와 양이 PCM 나노캡슐의 열적 특성에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 셸을 구성하는 고분자의 단량체는 스티렌이며 중합에 첨가되는 가교제는 네 종류를 사용하였다. 또한 개시제는 친수성과 소수성으로 대표되는 각각 한 개씩의 개시제를 사용하였다.

실 험

재료 및 시약. PCM 물질인 파라핀 왁스(m.p: 42-44 °C)는 Matsuo chemicals Ltd.에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 가교제로 사용된 divinyl benzene(DVB)과 allyl methacrylate(AMA)는 Tokyo chemical industry co., Ltd.에서, ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)는 Polysciences Inc.에서, hexanediol diacrylate(HDDA)는 AGI corp.에서 구입하

였으며 역시 추가적인 정제 과정이 없이 사용하였다. 개시제로 사용한 두 종류의 화합물은 각각 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei chemical co., Ltd.)과 ammonium persulfate(APS, Daejung chemical & metal co., Ltd.)이다. 미니에멀전 중합에 사용한 유화제는 sodium lauryl sulfate(SLS, 98%)이다.

분석방법 및 사용기기. 미니에멀전 중합에 의하여 얻어진 입자의 크기 분석은 dynamic light scattering(DLS, ELS-Z2, Otsuka Electronics)을 사용하여 25 °C에서 이루어 졌으며, 샘플 당 세번씩 측정하여 평균값을 사용하였다. Differential scanning calorimetry(DSC)는 Mettler-Toledo의 DSC1 calorimeter를 사용하였으며, 10 °C/min 속도로 -20에서 70 °C까지 가열하여 용융점 및 흡열량을 측정하였으며 다시 -20 °C까지 냉각하면서 어는점과 발열량을 측정하였다. 에멀전의 균일화 공정은 프로브 형의 초음파 균일화기(US/VCX750, YoungJin corporation)를 사용하였다.

미니에멀전 중합. 250 mL 비이커에서 PW, SLS를 증류수와 혼합한 후 PW의 녹는점인 45 °C 이상에서 PW를 녹였다. 여기에, 스티렌과 가교제를 혼합한 단량체에 개시제를 녹인 후 첨가하였다. 이 혼합물을 초음파 분쇄기를 이용하여 진폭 80%, 펄스 5초 조건으로 5분 동안 유화시켰다. 생성된 미니에멀전을 병에 담은 후 밀봉하고 알루미늄 캡으로 고정된 후에 주사바늘을 이용하여 감압-질소 충전을 3회 반복하여 반응계의 공기를 질소 분위기로 바꾼 후 70 °C에서 7시간 동안 중합시켰다. 중합이 끝나면 생성된 라텍스를 실온까지 서서히 냉각시켜 쉘의 균열 형성으로 인한 코어 물질의 유출을 줄일 수 있도록 하였다. 제조된 나노캡슐은 페트리 디쉬에 담아 실온에서 24시간 건조를 하였으며 그 후 이를 열분석의 시료로 사용하였다.

Table 1에는 본 연구에서 사용한 미니에멀전 중합의 대표적인 중합조건을 나타내었다. 특별한 언급이 없을시 Table 1

Table 1. Basic Recipe of the Miniemulsion Polymerization of Crosslinked Polystyrene Containing Paraffin Wax as Phase Change Material

Component	phm ^a
Paraffin wax	100
Styrene	65
Crosslinking agent ^b	35
Deionized water	600
SLS	0.1
Initiator ^c	1

^aThe phm denotes a relative weight part to the total hundred weight part of monomers. The amount of monomers is the sum of styrene and crosslinking agents.

^bUsed crosslinking agents are DVB, HDDA, EGDMA, and AMA.

^cUsed initiators are AIBN and APS.

의 조건을 따랐으며, 샘플의 변화에 따라 가교제와 개시제의 종류와 양 그리고 유화제의 양을 달리 하였다. 샘플의 표기는 이니셜과 숫자 및 하이픈을 이용하여 코드화 시켰다. 첫 문자인 M, W는 각각 단량체에 용해되는 지용성 개시제인 AIBN과 수용성 개시제인 APS를 나타내며, 두 번째 문자인 알파벳은 가교제의 이니셜이며, 이어지는 숫자는 단량체 혼합물 속에 포함된 가교제의 무게 백분율을 나타낸다. 그리고 하이픈 뒤의 P와 숫자는 가교제를 포함한 단량체와 PW 혼합물 속에 포함된 PW의 백분율을 나타낸다. S와 이어지는 숫자는 유화제의 단량체에 대한 무게 비를 각각 나타낸다. 따라서 Table 1에서 샘플의 이름에 하이픈이 포함되지 않은 경우는 PW의 백분율이 50%이고 유화제의 양은 0.1 phm임을 알 수 있다.

결과 및 토론

PW 나노캡슐의 일반적 특징. 본 연구에서 미니에멀전 중합을 통해 합성한 PW를 코어 물질로 하는 PCM 나노캡슐들은 모두 같은 조건에서 합성되었다. Figure 1의 SEM 사진에는 미니에멀전 중합에 의해 얻어진 전형적인 PW 나노캡슐의 입자 형태가 나타나 있다. 샘플 코드에서 알 수 있듯이 (a)의 MS100은 가교제를 전혀 사용하지 않은 경우이고 (b)의

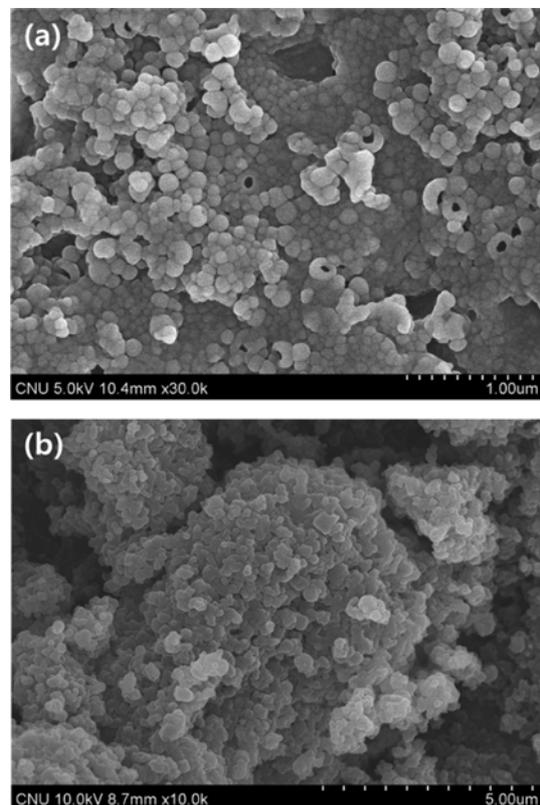


Figure 1. SEM image of PW nanocapsule: (a) MS100; (b) WD35.

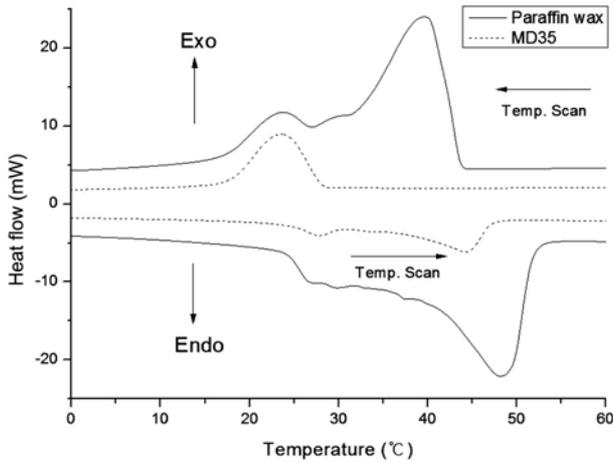


Figure 2. Thermodiagrams of DSC for pure PW (solid line) and nanocapsulated PW (sample MD35) with crosslinked polystyrene (dashed line).

WD35는 가교제 DVB를 단량체 혼합물 속에 35% 함유한 경우이다. 본 연구에서 합성한 나노캡슐의 입자 형태는 Figure 1에서 나타난 바와 같이 모두 구형의 모양을 하고 있는데 가교제의 양이나 종류, 사용한 개시제가 지용성이거나 수용성 등이 입자의 모양을 변화시키지는 않는 것으로 관찰되었다.

순수한 PW와 나노캡슐화된 PW의 전형적인 열적 특성을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2의 DSC 곡선에서 알 수 있듯이 순수한 PW의 어는점은 41.5°C 이었으며, PW 나노캡슐의 어는점은 23.6°C로 나타나 순수한 PW가 나노캡슐화되었을 때 어는점이 17.9°C 이동되는 것이 확인되었다. 일반적으로 μm 이하의 작은 입자들로 만들어진 결정성 물질의 결정화 온도는 벌크한 상태에서의 결정화 온도보다 낮아진다. 이러한 작은 입자의 과냉각 현상은 입자의 크기가 작아질수록 그 크기가 커지는 것으로 알려져 있다.¹² 본 연구에서 합성한 나노캡슐들의 과냉각의 범위는 15~18°C 사이에 분포하는데 이러한 값들은 입자경 300 nm의 액체 결정에 있어서 흔히 나타나는 과냉각의 온도 범위에 들고 있다.¹⁰ 단, 본 연구에서 사용된 PW는 혼합물의 형태로 DSC 곡선에 있어서는 많은 경우 두 개 이상의 용융온도가 나타났으며, 과냉각되었을 때에는 이들 용융온도가 한 개로 합쳐지는 것을 관찰할 수 있었다. 이 현상은 상대적으로 낮은 용융온도를 보였던 물질이 과냉각의 정도가 상대적으로 약하거나 아니면 먼저 결정화한 고온 결정화 물질의 결정이 저온 결정화 물질의 결정의 핵체로 작용해서 나타난 현상으로 생각된다.¹²

유화제 양에 따른 영향. 미니에멀전 중합에서 입자의 크기는 단량체와 물 사이의 계면장력에 크게 영향을 받는다. 이러한 계면장력은 사용되는 유화제의 종류와 양에 가장 큰 영향을 받는 것으로 인식되고 있다. Figure 3에 유화제의 양에 따른 나노캡슐 입자의 직경 크기와 그 분포도를 나타내었다.

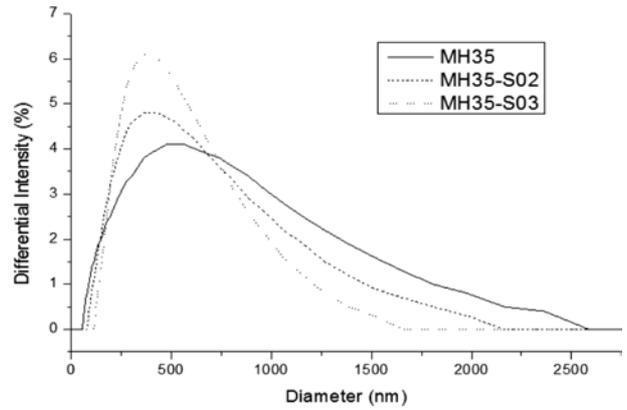


Figure 3. Particle diameter distribution of nanocapsulated PW dependent on the amount of the surfactant.

여기에 나타난 시료들은 단량체에 비하여 각각 0.1, 0.2, 0.3 phm의 유화제를 사용한 MH35, MH35-S02, MH35-S03인데, Table 2에서는 이들 나노캡슐 입자의 평균 직경을 확인할 수 있다. 각각의 나노캡슐 입자들은 동일한 중합조건에서 유화제의 양만을 달리하여 합성되었기 때문에 유화제의 양이 0.1, 0.2, 0.3 phm으로 증가함에 따라 이에 대응하여 입자의 직경은 341, 290, 그리고 237 nm로 감소하였음을 확인할 수 있다. 즉, 이러한 현상은 유화제의 양과 입자의 직경이 반비례함을 보여주는 것인데, 미니에멀전 중합을 포함한 모든 유화중합에 나타나는 일반적인 현상으로 유화제의 양이 많아질수록 물과 소수성 물질인 단량체 사이의 계면장력이 감소되며 그 양에 비례하여 형성되는 소수성 입자의 직경이 작아지기 때문이다.⁹

가교제 및 개시제의 종류에 따른 영향. Table 2에서는 본 연구에서 제조된 시료들의 입자 직경과 열분석 결과인 녹는점, 어는점, 열용량들이 정리되어 있다. PW 나노캡슐의 제조 시 스티렌 단량체와 같이 사용한 가교제는 DVB, HDDA, AMA, EGDMA이며 개시제로는 AIBN과 APS를 사용하였다.

Table 2에 나타난 바와 같이 사용된 벌크 상태의 PW에 대하여 열용량은 124.5 J/g, 녹는점은 48.6°C, 어는점 41.5°C로 측정되었다. 그러나 PW를 나노캡슐화하면 열용량은 평균 62.4 J/g으로 약 50% 낮아지며, 녹는점은 평균 45.6°C로 3.0°C 감소, 어는점은 평균 24.2°C로 17.3°C나 낮아지는 것으로 분석되었다.

또한 친수성 개시제와 소수성 개시제를 사용하였을 때의 영향을 관찰하였다. Table 2의 MD35, MH35, MA35와 이에 대응하여 친수성 개시제인 APS를 사용한 WD35, WH35, WA35를 비교해 보면 개시제로 AIBN을 사용했을 시 입자 크기는 각각 387, 330, 213 nm인 반면, 이에 대응되는 APS를 사용했을 때의 입자 크기는 각각 275, 271, 189 nm이었다. 이 결과에서 보듯이 동일한 조건에서 수용성 개시제인 APS를 사용할 경우 단량체 혼합물에 녹는 지용성 개시제인 AIBN

Table 2. Parameters of Thermal Characteristics of PCM Paraffin Wax Encapsulated by Polystyrene Shell with Various Amounts of Crosslinking Agent, Initiator, and Surfactant

Sample code ^a	Particle Dia. (nm)	Heat capacity (J/g)	M.P. (°C)	F.P. (°C)
Pure PW	-	124.5	48.6	41.5
MS100	197	46.9	43.9	34.0
MA05	190	50.7	44.4	20.4
MA10	191	57.5	43.5	21.2
MA15	188	76.7	49.5	19.9
MA20	203	61.7	46.7	23.5
MA25	195	58.7	47.0	25.1
MA35	213	57.5	45.8	25.2
MD05	240	56.4	45.0	23.1
MD10	275	54.2	43.8	23.6
MD15	336	59.0	47.8	26.3
MD20	348	55.6	45.7	23.3
MD25	359	73.1	48.0	27.4
MD35	387	58.8	44.9	24.8
ME05	185	51.5	43.1	22.8
ME10	224	56.2	44.6	24.3
ME15	223	65.8	47.3	25.4
ME20	309	52.4	45.1	23.5
ME25	497	73.9	48.0	22.5
ME35	384	63.0	46.6	24.0
MH05	204	55.8	45.2	22.3
MH10	239	59.3	44.2	24.3
MH10-P60	264	75.1	44.7	24.8
MH15	235	68.9	47.8	25.4
MH20	253	60.6	46.0	24.5
MH20-P60	294	85.2	44.5	24.7
MH25	270	56.4	46.2	22.9
MH30-P60	406	81.9	44.7	24.8
MH35	330	60.2	46.1	26.1
MH35-P55	318	71.7	44.6	23.1
MH35-P60	375	76.8	43.7	23.8
MH35-S02	290	66.7	46.6	21.7
MH35-S03	237	62.3	44.9	20.6
WA35	189	58.9	45.8	26.5
WD35	275	57.2	45.2	23.8
WH35	271	58.4	45.8	27.9

^aThe nanocapsule samples are coded by combining three indices, which show the abbreviated name of initiator (M=AIBN, W=APS), the following abbreviated name of crosslinker, and two numerals denoting the weight percent of crosslinker in monomer mixture. The variation in the amount of SLS and PW are additionally combined by starting S or P with hyphen followed by their quantities.

을 사용했을 때보다 입자의 크기가 모두 작은 것으로 분석되고 있다. 이는 다시 말해 수용성 개시제인 APS를 사용하면 대부분의 중합 개시는 물속에서 일어나 미니에멀전으로 인한 입자의 형성이 아닌 수용액 상에서 입자의 형성이 이루어진다고 해석되어 진다. 이러한 이유 때문에 열 특성의 비교를 위한 가교제의 영향을 관찰하기 위해서는 수용성 개시제인 APS대신에 지용성 개시제인 AIBN을 사용하여 나노캡슐 시료들을 주로 합성하여 분석에 사용하였다.

가교제 비율에 따른 영향. Table 2에는 가교제의 종류를 달리하거나 가교제의 양을 달리하여 합성한 캡슐 시료들의 열적 특성을 보여주고 있다. 또한 Figure 4에서 Figure 6까지의 그래프는 가교제의 종류나 양이 시료들의 입자크기, 열용량, 어는점에 미치는 영향을 보여주고 있다.

Figure 4를 보면 대체적으로 가교제의 양이 증가할수록 이에 비례하여 입자의 크기 또한 커지는 전체적인 경향을 알 수 있다. 이는 가교에 의해 성장중인 저분자량의 분자사슬이 물로 이동하기가 어려워 생기는 현상으로, 이로 인하여 미니에멀전 중합에 있어서 2차 입자의 생성이 억제되면서 나타난 현상으로 해석되어 진다.⁶ 또한 가교제로 DVB를 사용한 경우에는 입자 크기가 387~240 nm인 반면에, AMA를 사용한 경우에는 213~190 nm로 상대적으로 작은 입자 크기를 보였다. 이는 가교제로 DVB를 사용하는 경우에는 중합반응 기간 중 지속적으로 가교반응이 일어나지만 AMA를 가교제로 사용하는 경우에는 알려진 바와 같이 가교반응은 중합반응의 말기에 주로 일어나기 때문인 것으로 분석된다.⁶

Figure 5에는 가교제의 종류와 함량에 따른 나노캡슐의 열용량을 그래프로 나타내었다. 가교제로 DVB와 EGDMA를 사용했을 경우에는 25%의 비율에서 각각 73.1과 73.9 J/g으로 가장 높은 열용량 값을 보였으며, HDDA와 AMA를 사용했을 경우에는 15%의 비율에서 각각 68.9과 76.7 J/g으로 가장 높은 열용량 값을 보였다. 사용되는 가교제의 특성에 따

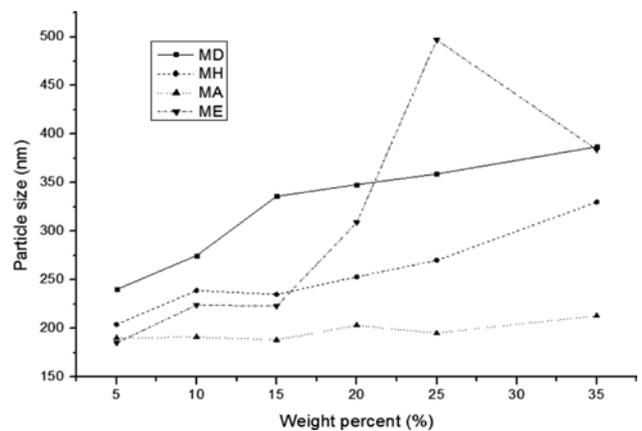


Figure 4. Average diameters of nanocapsulated particles dependent on the weight percent of crosslinking agents in monomer mixtures.

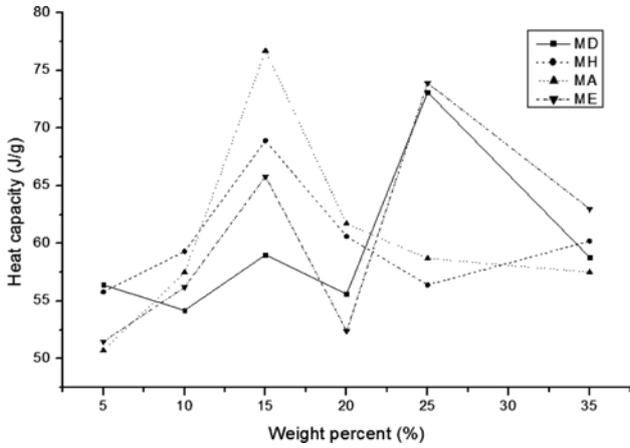


Figure 5. Variation of heat capacities of nanocapsulated PW dependent on the weight percent of crosslinking agents in monomer mixtures.

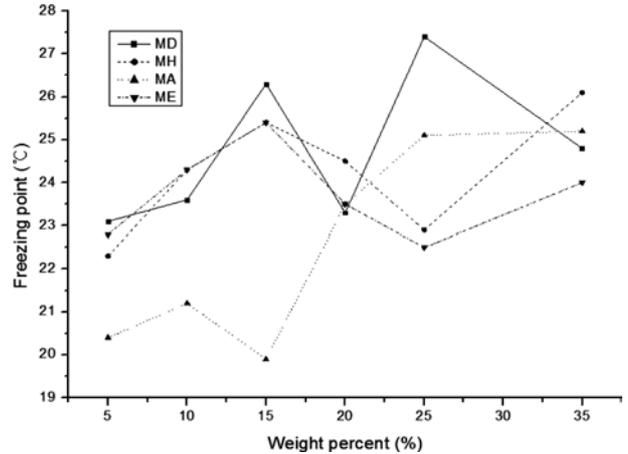


Figure 7. Shift of freezing point of nanocapsulated PW dependent on the weight percent of crosslinking agents in monomer mixtures.

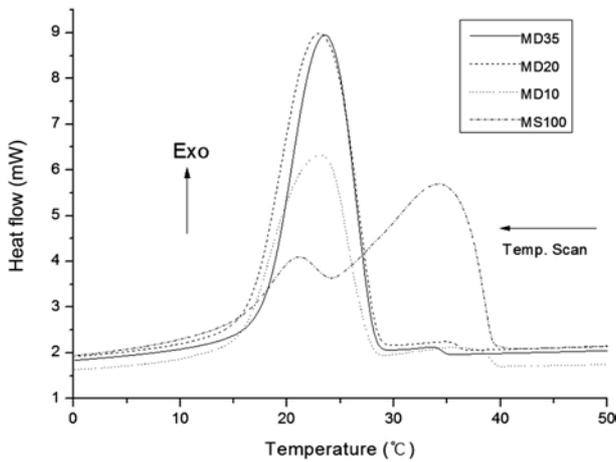


Figure 6. DSC thermograms of nanocapsulated PW by crosslinked polystyrene shell with DVB.

라서 코어인 PW의 열용량을 최대화하기 위한 최적의 가교제 함량이 있는 것으로 분석이 되는 하나 전체적으로 적용될 수 있는 경향은 계속 분석 중이다.

가교제를 첨가하지 않은 MS100과 가교제로서 DVB를 각각 10, 20, 35% 첨가한 MD10, MD20, MD35의 DSC 결과를 Figure 6에 나타내었다. 가교제 없이 스티렌 단량체만 사용한 경우의 시료인 MS100 시료는 34와 21°C에서 나타나는 두 개의 피크로 두 개의 어는점이 존재하는 것을 알 수 있다. 이와 비교하여 가교제를 사용한 시료들은 어는점이 각각 24.8, 23.3, 23.6°C로 서로 간에 명시할 만한 차이를 보이지 않고 있지만 가교제를 사용하지 않은 시료 MS100과는 어는점의 위치와 모양에 있어서 커다란 차이를 보여 주고 있다. DVB를 가교제로 사용하여 폴리스티렌 입자를 분산중합을 하는 경우 소수성의 톨루엔과 같은 팽윤제를 혼합하면 입자 내

에 다양한 미세 도메인의 상분리가 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 미세 상분리 현상은 본 연구에서 사용한 시스템이 톨루엔 대신에 PW로 대체된 것으로 생각한다면 유사한 현상이 일어날 것으로 예상할 수 있으며 이는 고해상도의 전자현미경으로 입자의 단면을 관찰함으로써 확인할 수 있을 것으로 예상되며 추가로 확인이 되어야 될 사항으로 생각된다.¹³

본 미니에멀전 중합에 있어서도 가교제를 첨가하면 가교제를 첨가하지 않은 입자와는 다른 입자형태를 가질 것으로 예상된다.¹⁴ 가교제를 첨가하면 중합의 진행과 함께 형성되는 고밀도의 화학적 가교에 의한 나노 크기의 미세 도메인들이 다수 형성되게 되며 일부의 PW는 고분자 shell 밖으로 유출되어 축열-발열 사이클에 의해 파괴될 수 있지만 대부분의 PW는 가교 고분자에 의해 안정화될 수 있다. 스티렌과 가교제를 공중합시킨 것들의 과냉각 크기가 가교제를 사용하지 않은 것보다 어느 정도 이동되어 관찰되느냐에 의하여 상대적으로 입자내에 형성되는 미세 도메인의 상대적인 크기를 짐작할 수 있다. 그러나 Figure 7에서 보듯이 가교제의 양과 미세도메인의 크기를 간접적으로 나타내고 또한 과냉각의 정도를 나타내는 어는점의 이동 온도의 크기 사이에는 서로 간에 상관관계를 찾아낼 수가 없었다. 그러나 Figure 5와 Figure 7을 비교하면 캡슐 입자의 열용량과 어는점의 이동 크기에는 전체적으로 서로 반비례의 관계에 있음을 찾아낼 수 있다. 즉, 미세 도메인의 크기가 커지면 상대적인 열용량도 커지며 어는점의 이동 정도는 감소하는 경향이 관찰된다.

PW 함량 변화에 따른 열특성. 단량체에 대한 PW의 비율을 50에서 55, 60%로 증가시켜 얻어진 캡슐입자의 열특성이 Table 2에 P55, P60으로 함께 나타나 있다. Table 2의 MH35, MH35-P55, MH35-P60을 비교해 보면 PW의 비율이 증가할수록 높은 열용량 값을 보였으며 PW의 비율을 60%까지 높인 MH35-P60이 가장 높은 열용량 값(76.8 J/g)을 보였다. 더

자세한 비교를 위해 가교제의 비율을 달리 하면서 PW의 비율을 50과 60%로 실험하였다. Table 2의 MH10-P60, MH20-P60, MH30-P60에서 볼 수 있듯이 어떠한 가교제 비율에서도 PW의 비율이 50%일 때보다 60%일 때 더 높은 열용량 값을 갖는다는 것을 알 수 있으며, MH20-P60의 경우 85.2 J/g으로 가장 높은 열용량 값을 나타냈다. 또한 thermal cycle 실험으로부터 흡열 발열을 반복하더라도 나노캡슐 안의 PW가 흘러나오지 않는 것으로 보아 좋은 열 안정성을 가지고 있다는 것이 확인했다. 그러나 만약 PW의 비율을 더 높인다면 캡슐의 두께가 얇아질 것이며 열적으로 불안정하여 흡열 발열을 반복했을 시 캡슐이 PCM 물질을 보호하지 못하고 균열이 생기게 됨으로 PCM 나노캡슐로서 응용이 제한되게 될 것으로 예상된다.

결 론

PCM으로 파라핀 왁스를 사용하고 이를 스티렌의 미니에멀전 중합에 의하여 나노캡슐화하는 방법을 연구하였다. 각각의 PCM 나노캡슐들은 가교제의 종류 및 함량, 개시제의 종류에 따라서 다른 열적 특성을 보였다. 유화제 양의 증가와 개시제의 친수성 증가에 의하여 캡슐입자의 크기가 감소한 캡슐입자를 합성할 수 있다. 셀 고분자에 사용하는 가교제의 화학적인 특성과 그 양을 조정함으로써 입자내 미세구조를 조정할 수 있으며 이는 나아가서 PCM 캡슐입자의 열용량, 녹는점, 어는점 등을 조정할 수 있으며 이러한 입자내 미세구조의 변화는 보다 정밀한 관찰이 필요하다. PCM 물질인 파라핀 왁스의 함량은 스티렌을 셀 기본 물질로 하는 경우 PCM의 유출없이 60%까지 높일 수 있으며 이 경우 가교제로는 열용량에 있어서는 HDDA가 가장 적절한 것으로 관찰되었다.

PCM 물질로서 파라핀 왁스의 캡슐화를 위해 미니에멀전 중합법을 사용하는 경우 단량체에 녹는 개시제를 사용하는

것이 물에 녹는 개시제를 사용하는 것보다 적합한 것으로 판단된다. 파라핀왁스의 나노캡슐화를 통하여 그 응용범위를 확대할 수는 있으나 50% 내외의 열용량 감소, 3 °C 정도의 녹는점, 17 °C 정도의 어는점 하강을 응용분야 적용시 고려하여야 한다.

감사의 글: 본 연구는 (주) 유비플러스의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, and H. Mehling, *Appl. Thermal Eng.*, **23**, 251 (2003).
2. Y. Zhong, Q. Guo, S. Li, J. Shi, and L. Liu, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, **94**, 1011 (2010).
3. S. Park, K. Kim, and S. Hong, *Polymer(Korea)*, **29**, 8 (2005).
4. K. Choi and G. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 3238 (2011).
5. L. Sánchez-Silva, J. Tsavalas, D. Sundberg, P. Sánchez, and J. F. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 12204 (2010).
6. E. T. A. van den Dungen and B. Klumperman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5215 (2010).
7. F. Tiarks, K. Landfester, and M. Antonietti, *Langmuir*, **17**, 908 (2001).
8. S. Park, K. Kim, and S. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 323 (2004).
9. Z. H. Cao, G. R. Shan, N. Sheibat-othman, J. L. Putaux, and E. Bourgeat-Lami, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 593 (2010).
10. Y. Luo and X. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2145 (2004).
11. Y. Li, Z. Wang, X. Kong, and G. Xue, *Colloid Surface A: P*, **363**, 141 (2010).
12. L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, M. Carmona, A. Romero, and P. Sánchez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 291 (2011).
13. K. Landfester, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4488 (2009).
14. N. Han, X. Zhang, X. Wang, and N. Wang, *Macromol. Res.*, **18**, 144 (2010).