

파라핀과 초고분자량 폴리에틸렌으로 구성된 형태안정성 상 전이 물질의 제조 및 특성

이현석 · 박재훈* · 임종하* · 서혜진* · 손태원**†

영남대학교 섬유공학과, *영남대학교 유기신소재공학과, **영남대학교 나노메디컬유기재료공학과
(2014년 2월 27일 접수, 2014년 7월 3일 수정, 2014년 7월 18일 채택)

Preparation and Properties of Shape-Stabilized Phase Change Materials from UHMWPE and Paraffin Wax for Latent Heat Storage

Hyun-Seok Lee, Jae-Hoon Park*, Jong-Ha Yim*, Hye-Jin Seo*, and Tae-Won Son**†

Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

*Department of Advanced Organic Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

**Department of Nano, Medical & Polymer Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received February 27, 2014; Revised July 3, 2014; Accepted July 18, 2014)

초록: 상 전이 물질인 파라핀 왁스를 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)과의 absorption method를 통해 파우더를 제조 후 hot press를 사용하여 형태안정성 상 전이 물질(SSPCM) composite를 제조하였다. SSPCM composite의 화학, 미세구조, 형태, 열적, 결정구조, 유연학적 특성을 조사하기 위하여 FTIR, SEM, DSC, XRD, ARES 측정을 하였다. FTIR 분석결과 파라핀 및 UHMWPE의 고유 피크들이 나타나고 있는 것을 확인하였고, SEM 분석결과 파라핀의 농도가 40 wt%까지는 표면이 상당히 팽윤되며 거친 특성을 나타냄을 확인할 수 있었고, DSC 분석결과 SSPCM에서 파라핀 및 UHMWPE의 고유 융점들이 나타났고, XRD 분석에서는 파라핀과 UHMWPE의 2θ 값들이 SSPCM에서도 나타남을 확인할 수 있었고, ARES 분석에서는 파라핀 농도에 따른 G' , G'' , $\tan\delta$ 값의 변화를 확인할 수 있었다. 종합적인 분석 결과를 통해, 파라핀의 농도가 30 wt%일 때, 형태안정성 측면에서 최적의 농도임을 확인할 수 있었다.

Abstract: Phase change materials based on ultra high molecular weight of polyethylene (UHMWPE) blended with paraffin wax (mp 65 °C) were studied in this paper. In addition, this paper reviews recent studies on the preparation of shape stabilized phase change materials (SSPCM), such as SSPCM from UHMWPE and paraffin wax (mp 65 °C), their basic properties and possible applications to latent heat storage. The preparation method was an absorption method. Also, SSPCM composites were prepared by using a hot press at 200 °C for 10 min. The analysis for the shape ability of SSPCM to improve heat efficiency was measured by FTIR, SEM, DSC, XRD, and ARES. UHMWPE composites with 30 wt% paraffin wax (mp 65 °C) demonstrated less deterioration of physical property and effective thermal property compared with other conditions. As a result, these SSPCMs could be used for the heat storage and release materials for various products.

Keywords: phase change materials (PCM), ultra high molecular weight of polyethylene (UHMWPE), paraffin wax, shape stabilized phase change materials (SSPCM), absorption method, SSPCM composite, latent heat.

서 론

PCM(phase change material)이란 어느 일정 온도에서 고체와 액체의 상이 바뀌면서 잠열을 흡수 또는 방출하는 높은 열 저장 능력을 지닌 물질로서 사용분야 및 목적에 적합하게 변환 가능하므로 에너지를 효율적이고 합리적으로 이용할 수 있는 물질이다. 이들은 열을 저장하거나 방출하기 위해서 화

학적 결합을 사용함으로써 건물, 전기기구, 텍스타일 제품 등에 사용되어 열 전달을 조절한다.¹ 다시 말해 특정한 온도에서 온도의 변화없이 고체에서 액체, 액체에서 기체로, 또는 그 반대 방향으로 상이 변하면서 많은 열을 흡수 또는 방출할 수 있는 잠열재, 축열재 또는 열 조절 기능을 하는 물질을 의미하는 것으로 자체적으로 주위의 열을 저장하였다가 필요할 때 방출하는 혁신적인 온도 조절 기능물질이다.

물질의 상 전이 현상은 물질의 고체와 액체상으로 변하는 가운데 나타나는 현상을 이용하게 된다. 결정질 고체는 일정 온도에 도달하면 녹기 시작하고 고체가 전부 녹을 때까지는

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: twson@yu.ac.kr

온도가 그 이상 올라가지 않게 된다. 이것은 고체를 가열하면 어느 온도 점에서 분자의 열 운동 에너지가 분자간의 결합에너지를 웃돌고 고체 내의 규칙적인 분자배열이 무너지기 때문이다. 이러한 물질의 특성을 이용하는 상 전이물질(PCM)은 외부온도 변화에 따른 상 변화에 따라 흡열과 방열성을 반복적으로 나타내는 물질로서 건축, 우주 항공분야 등에서 열 전달 매체나 열 조절 시스템에 응용되어 왔다.²⁻⁵ 구체적인 PCM 응용방법으로는 PCM을 미세한 입자로 만들어 직접 운반유체 속에 분산시켜 이용하거나, PCM을 심 물질로 하는 마이크로 캡슐을 제조하여 이용하는 방법을 들 수 있다. 마이크로 캡슐은 연속적인 고분자 코팅으로 이루어진 피막 안에 활성을 지닌 기능성 물질을 함유하는 미세한 입자로, 계면중합이나 *in-situ* 중합과 같은 화학적 방법, 상 분리에 의한 코아세르베이션법(coacervation method)과 같은 물리화학적 방법, 그리고 스프레이 드라이법(spray dry method)과 같은 물리기계적 방법에 의해 제조된다.⁶⁻⁸

의복에 적용되어진 PCM 마이크로캡슐은 외부 환경온도의 변화나 인체 피부 온도의 변화에 의해 상 변화를 일으키며, 상 변화에 따른 PCM 마이크로캡슐의 열 흡수나 열 방출은 인체에 냉각 및 보온 효과를 부여하여 착용자의 열적 쾌적성을 향상시킨다. PCM 마이크로 캡슐을 섬유 조직 내에 적용하여 섬유의 열적 성능을 증진시키는 기술은 1980년대 초 미 항공우주국의 연구프로젝트에 의해 개발되기 시작하여, 현재 미국에서는 Outlast와 ComforTemp라는 상표명으로 장갑이나 자켓 등의 제품이 생산되고 있다. 마이크로 캡슐화 방법은 직물에 부착된 마이크로 캡슐이 상 전이로 인해 축열방열성을 나타내기는 하였지만 마이크로 캡슐의 열 내구성이 떨어지며, 나이프 오버 롤로 부착되어 직물의 물리적 특성의 저하가 나타났다. 그러므로 상 전이 물질을 여러 분야에 적용하기 위해서는 PCM의 상 전이가 일어나며 내구성이 있고 직물의 물리적 특성 저하를 최소화할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.⁹

이러한 상 전이 물질 중 알케인(alkane)류는 상 변화의 온도범위가 넓고 축열·방열량도 비교적 크다. 또한 탄소 수에 따라 다양한 온도대에서 상 전이가 일어나므로 유용한 물질로 알려져 있다. Table 1은 상 전이 물질로 사용되어지는 유기물 PCM의 융점 및 잠열량을 간략하게 나타낸 것이다.¹⁻³ 파라핀 왁스(paraffin wax)는 C_nH_{2n+2} 의 화학식으로 표현되는 알케인(알칸) 탄화수소를 두루 일컫는 물질로, 인체에 무해하고 축열 및 방열량이 크며 분자 구조 내의 탄소 수에 따라 상 전이 온도가 다양한 여러 가지 화합물로 나뉘게 된다.¹ 파라핀 왁스의 분자 구조내의 탄소 수는 $18 \leq n \leq 50$ 이다. 파라핀 왁스의 비열용량(specific heat capacity)은 약 $2100 \text{ J/(g} \cdot \text{K}^{-1})$ 이며, 잠열(latent heat)은 $180\text{--}230 \text{ J/g}$ 정도인데 이 수치는 유기물질 중에서는 꽤 높은 수치에 해당한다. 이 두 값을 통해 볼 때, 파라핀 왁스는 상 전이 물질로서 열을 흡수 또는 방출시

Table 1. Characteristics for the Homologous Series of Alkane⁴⁻⁶

Material	Structural formula	Melting temperature(°C)	Heat of fusion (J/g)
<i>n</i> -Triacontane	$C_{30}H_{62}$	65.4	250.8
<i>n</i> -Octacosane	$C_{28}H_{58}$	61.4	163.7
<i>n</i> -Hexadocosane	$C_{26}H_{54}$	56.3	161.6
<i>n</i> -Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	50.6	162.0
<i>n</i> -Docosane	$C_{22}H_{46}$	42.0~44.0	157.0
<i>n</i> -Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36.4	247.4
<i>n</i> -Octadecane	$C_{18}H_{38}$	28.2	243.3
<i>n</i> -hexadecane	$C_{16}H_{34}$	18.2	229.0
<i>n</i> -Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	5.9	229.0
<i>n</i> -Dodecane	$C_{12}H_{26}$	-9.6	210.2

키는데 우수한 물질임을 알 수 있다. 또한 녹는점은 30에서 90 °C이고, 밀도는 0.9 g/m^3 이다. 또한 파라핀 왁스의 인화점은 200 °C이며, 열 전도도는 $0.24 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 이다. 파라핀 왁스는 물에는 불용성이나 ether, benzene 그리고 특정 ester들에는 용해성을 가진다. 파라핀 왁스는 집 건축 자재에 있어서 건축벽체를 개발하는데 사용될 수 있다. 건축벽체 속에 특정 타입의 파라핀 왁스를 도입하면, 낮 동안 흡수한 열을 밤에 방출하는 원리로 적용 가능해진다. 파라핀 왁스의 중심 사슬(backbone chain)의 branching 등을 통한 왁스 결정의 개질을 통해 EVA copolymer, polyethylene같은 고분자의 첨가제로 사용될 수도 있다. 또한 파라핀 왁스는 우수한 전기 절연 물질로도 알려져 있다.^{10,11}

한편, 초고분자량폴리에틸렌(ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE)은 엔지니어링 플라스틱으로 높은 물성을 가지며, 산업적으로 용이하게 생산되어 일상생활에서 널리 사용되는 범용성 재료이다. 대부분의 고분자는 분자량이 높을수록 내마모성, 응력균열 저항성, 저온에서의 강인성, 고인장강도 등의 뛰어난 특성을 지닌다. UHMWPE의 분자량은 일반 폴리에틸렌(PE)의 약 10배 이상이어서 물성이 우수할 뿐 아니라 현존하는 고분자 중 가장 뛰어난 내마모성 및 내충격 특성을 지니며 독성이 없어 정형외과 재료 및 각종 생체 재료로도 사용이 가능하며 금속 대체용으로 사용할 수 있다. 그리고 다른 재료와는 달리 -200 °C의 저온에서도 우수한 물성을 나타낸다. 이러한 우수한 물성으로 인하여 헬리콥터 부품에서부터 테니스 라켓 등에 이르기까지 고강도, 내충격성 등을 필요로 하는 분야에 사용되며 다공성의 특징을 가져 분리막 및 자동차 배터리 격리판으로도 사용이 가능하다. 또한 뛰어난 인장강도 특성을 이용하여 낚시줄 및 선박의 로프 등의 용도에서 케블라와 탄소섬유 대체용으로도 사용되어진다.^{12,13}

따라서 본 연구에서는 상 전이 온도가 65 °C인 상 전이물질(phase change material, PCM)인 파라핀 왁스를 UHMWPE 고분자에 흡수방법(absorption method)을 이용하여 파우더를 제조하고, 제조된 파우더를 hot press를 이용하여 다이렉트 컴 파운딩한 형태안정성 상 전이 물질(shape stabilized phase change materials, SSPCM)을 제조하여 SSPCM의 상 전이 특징에 대하여 여러 가지 분석을 통하여 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용한 초고분자량 폴리에틸렌(ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE)은 분자량이 평균 4500000인 것이고, 상 전이물질(phase change material, PCM)인 파라핀 왁스는 녹는점이 65 °C인 물질로 모두 Sigma Aldrich Company에서 구입하여 사용하였다.

Absorption 방법 및 Hot Pressing 처리에 의한 SSPCM (UHMWPE/Paraffin Wax) Composite의 제조. 비율 10, 20, 30, 40, 50 wt%에 따라 파라핀 왁스를 분자량(M_w)이 평균 4500000인 UHMWPE에 혼합하여 항온조에서 80 °C로 24 시간 동안 물리적 힘을 가하지 않고 흡수시켜, 파우더가 젖은 상태에서 건조한 상태가 될 때까지 흡수시킨다. 흡수시킨 파우더를 진공 건조기(80 °C)에 적당히 보관한 뒤, hot press를 사용하여 200 °C에 10분 동안 압착시켜 composite를 제조하였다. Table 2는 SSPCM composite의 조성비를 나타낸 것이다. Figure 1은 hot press로 제조된 SSPCM 10~50 wt% composites를 만드는 과정을 도식화 해놓은 것이다. Figure 2는 hot press로 제조된 SSPCM 30 wt% composite이다.

분석기기 및 분석방법. SSPCM의 화학구조 분석: SSPCM

Table 2. SSPCM Composites of Melting Method from 10 to 50 Weight Ratio

Paraffin wax (65 °C)	10 wt%	20 wt%	30 wt%	40 wt%	50 wt%
UHMWPE	90 wt%	80 wt%	70 wt%	60 wt%	50 wt%



Figure 1. SSPCM of absorption method from 10 to 50 weight ratio were prepared by adding UHMWPE powder and paraffin wax chip, and SSPCM 10~50 wt% composites were prepared by using hot press at 200 °C.

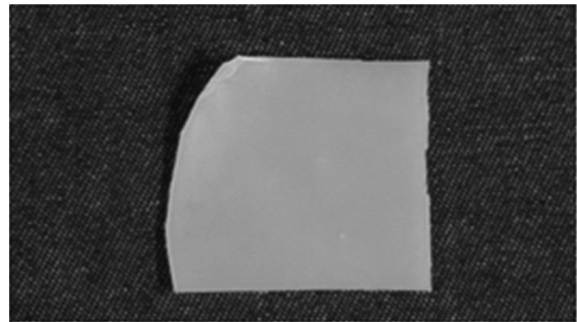


Figure 2. SSPCM 30 wt% composite was prepared by using hot press at 200 °C.

composite의 화학구조를 분석하기 위하여 적외선 분광분석기 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy) (Spectrum100/Perkin Elmer co., Korea)를 사용하였다. 사용된 시료는 SSPCM composite를 투과법(TAR method)에 의해 측정되었으며 그 파장 범위는 4000~600 cm^{-1} 이고, 주사회수는 24회, 분해능 8 cm^{-1} 의 조건으로 측정하였다.

SSPCM의 미세구조 분석: SSPCM composite의 단면형태 및 파라핀의 흡수 정도를 관찰하기 위하여 금속 이온코팅기(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여, 흡수시킨 SSPCM powder 및 hot press로 제조된 SSPCM composite를 백금으로 코팅한 후, 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 다양한 배율로 가속전압(표면 12 kV, 단면 15 kV)을 가하면서 관찰하였다.

SSPCM의 열적 특성 분석: SSPCM composite의 열적 성질을 측정하기 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimetry)(TA Instrument 2010, DuPont, U.S.A.)를 사용하였으며, 시료는 각각 2-3 mg 정도씩 취하여 질소기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 0~200 °C까지 승온시킨 다음 200 °C에서 열 이력(thermal hysteresis)을 제거하기 위해 5분간 등온시킨 후 SSPCM composite의 용점(T_m)을 측정하였다.

SSPCM의 결정구조 분석: SSPCM composite의 결정구조를 확인하기 위하여 광각 X-선 회절분석기(wide-angle X-ray

diffractometer, WAXD)(D/MAX-2200H, Rigaku Co. Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 시료는 powder 형태로 측정하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 파장이 1.54 Å인 Cu-K α 광을 사용하여 $2\theta=5\sim80^\circ$ 의 범위에서 $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다.

SSPCM의 유변학적 특성 분석: SSPCM composite 점탄성 특성을 측정하기 위하여 ARES(Advanced Rheometric Expansion System, 미국 RHEOMETRIC SCIENTIFIC)를 이용하여 점탄성 성질을 분석하였다. 시료는 고체상태의 SSPCM composite를 직경 2.5 mm의 위아래의 플레이트 사이에 두고 플레이트 gap을 1.5 mm로 하고 strain을 1%로 고정하고 200°C 에서 frequency를 $10^{-1}\sim10^2 \text{ rad/s}$ 로 하여 측정하여 SSPCM composite의 G' [dyn/cm 2]과 G'' [dyn/cm 2], 그리고 $\tan\delta$ 와 $\text{Eta}^*[\text{P}]$ 값을 측정하였다.

결과 및 토론

SSPCM의 화학 구조적 특성. FTIR 분광분석기를 사용하여 SSPCM 10~50 wt% composites들의 화학 구조 분석을 수행하였다. Figure 3은 본 실험에서 absorption method를 사용하여 분자량이 4500000인 UHMWPE와 블렌딩 후, hot press를 사용하여 상 전이 물질을 각각 10~50 wt% 비율로 제작한 SSPCM composite들의 FTIR 스펙트럼이다. Figure 3에서 알 수 있듯이 2917 cm^{-1} 부분에서 $\text{SP}^3 \text{ C-H stretching}$ 이 나타났

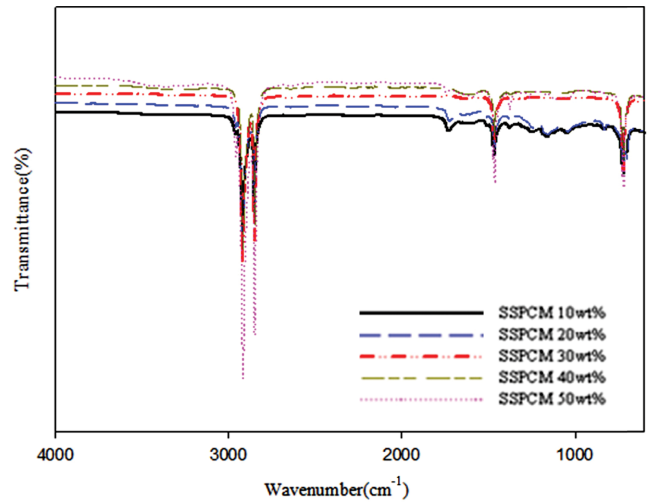


Figure 3. FTIR spectra of SSPCM 10-50 wt% composites according to the Paraffin wax content.

으며, 2850 cm^{-1} 부분에서는 CH_2 group stretching이 나타나고, 1470 cm^{-1} 에서는 CH_2 group bending이 나타났으며, 720 cm^{-1} 에서는 CH_2 rocking이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1375 cm^{-1} 에서 CH_3 group bending이 나타남을 확인할 수 있었다. 이것은 파라핀의 특정 피크인 C-H stretching 피크가 나타나 파라핀을 함유하는 SSPCM의 흡수가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 순수 파라핀의 스펙트

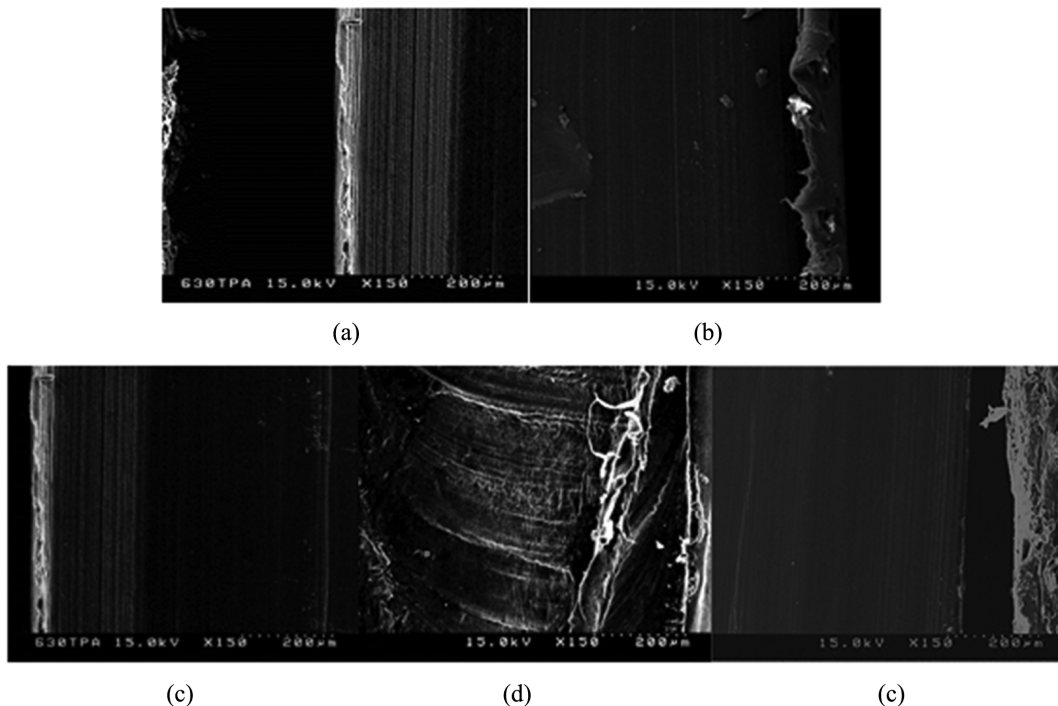


Figure 4. SEM cross-section images of SSPCM 10~50 wt% composites after the treatment of hot press ($\times 150$): (a) SSPCM 10 wt%; (b) SSPCM 20 wt%; (c) SSPCM 30 wt%; (d) SSPCM 40 wt%; (e) SSPCM 50 wt%.

럼과 비교해 보았을 때 SSPCM composite의 흡수 피크에서 성질의 변화가 일어나지 않았다는 것을 알 수 있었다.

SSPCM의 형태학적 특성. Absorption 방법과 hot press를 이용하여 제조된 파라핀/UHMWPE composite인 SSPCM의 단면과 흡수된 파라핀의 정도를 확인하기 위해, absorption 과정에서 얻어진 파우더(wet→dry 상태로 건조시킨 파우더)의 표면을 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. Figure 4는 hot pressing을 통해 제조된 SSPCM composite를 액체질소에 급냉시켜 파단한 후 15 kV 가속전압을 가하면서 관찰된 SSPCM 10~50 wt%의 농도별 파단면의 형태학적 특성들을 나타낸다. 단면형태를 관찰한 결과, UHMWPE와 파라핀과의 블렌드는 형태학적으로 상분리는 일어나지 않은 것으로 보이며, 이러한 결과는 파라핀과 UHMWPE가 잘 흡수되어 단순 혼합물 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 특히 농도가 10~40 wt%까지는 단면의 형태가 비교적 매끈한 모양을 유지하고 있는데 비해, 50 wt%에서는 파라핀의 과잉으로 인해 UHMWPE의 형태가 상당히 팽윤되어 매끈한 형태에 변형이 생긴 것을 알 수 있다(팽윤된 현상은 Figure 6의 표면에서도 확인 가능). Figure 5는 12 kV 가속전압을 가하면서 관찰된 순수한 파라핀 왁스(a: $\times 150$, b: $\times 2.0$ k)와 분자량이 4500000인 UHMWPE(c: $\times 150$, d: $\times 2.0$ k)의 파우더 형태의 표면을 관찰한 것이다. Figure 6은 흡수된 파라핀의 정도를 확인하기 위해 absorption method 과정에서 얻어진 파우더를 12 kV 가

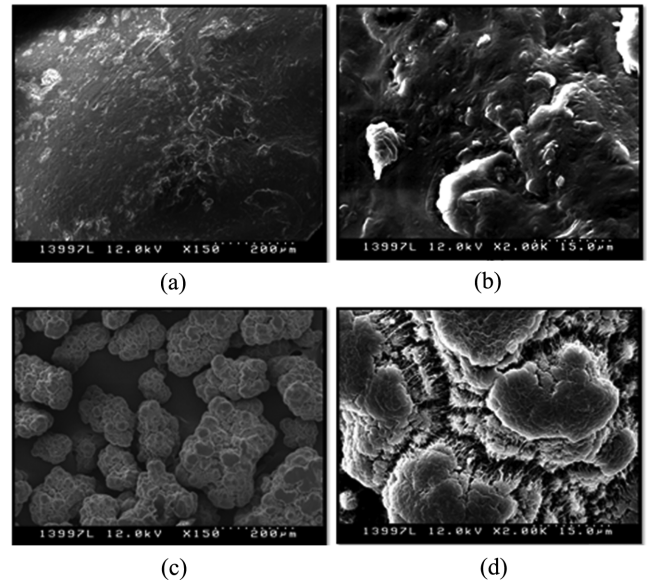


Figure 5. SEM images of surface of paraffin wax and UHMWPE (M_w : 4500000): (a) paraffin wax ($\times 150$); (b) paraffin wax ($\times 2.00K$); (c) UHMWPE powder ($\times 150$); (d) UHMWPE powder ($\times 2.00K$).

속전압을 가하면서 관찰된 농도에 따른 SSPCM 10~50 wt% 표면 형태이다. Figure 5의 기존 UHMWPE 파우더 형태와 Figure 6의 농도에 따른 파라핀이 흡수된 UHMWPE의 형태

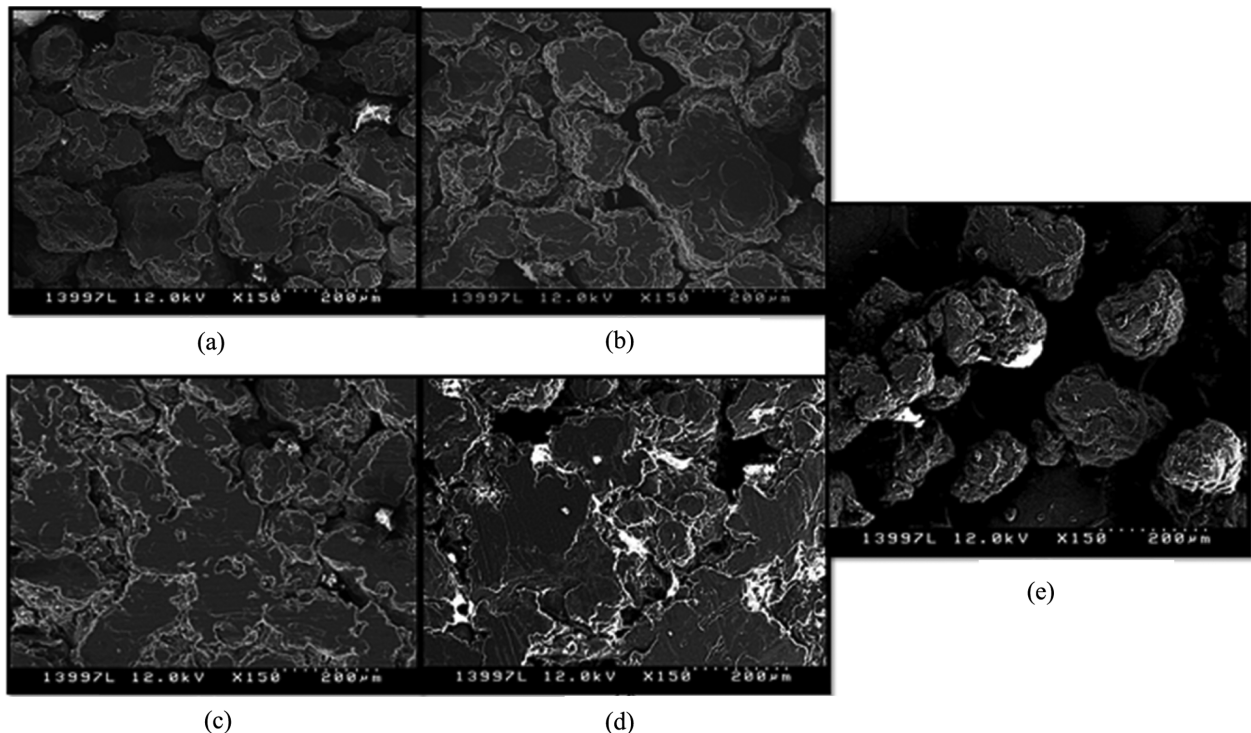


Figure 6. SEM surface images of SSPCM 10~50wt% powder before the treatment of hot press ($\times 150$): (a) SSPCM 10 wt%; (b) SSPCM 20 wt%; (c) SSPCM 30 wt%; (d) SSPCM 40 wt%; (e) SSPCM 50 wt%.

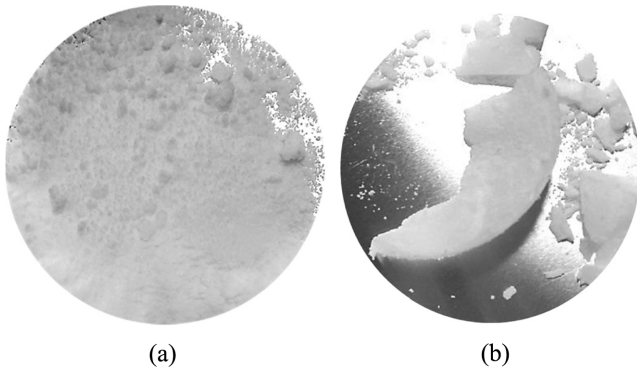


Figure 7. Appearance of SSPCM powders after absorption method: (a) SSPCM 30 wt%; (b) SSPCM 50 wt%.

변화 전 후의 표면상태를 관찰한 결과, 파라핀의 농도가 10~40 wt%까지는 농도가 높아짐에 따라 UHMWPE의 표면이 기존의 UHMWPE의 표면보다 상당히 swelling되어 입자가 커짐을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 7에서 보는 바와 같이 육안으로 비교해 보았을 때에도, absorption method를 거친 파우더가 파라핀 30 wt% 농도까지는 파우더의 상태가 충분히 흡수되어 UHMWPE와 엉켜있지 않고 완전히 건조한 상태인 것을 관찰할 수 있었지만, 50 wt%에서는 파우더의 상태가 완전하게 건조한 상태가 되지 않고 UHMWPE와 파라핀이 엉켜서 굳어있는 것을 확인할 수 있었다.

SSPCM의 열적 특성. SSPCM의 열적 특성을 확인하기 위해 시차주사열량계를 사용하여 질소기류 하에서 승온속도로 0~200 °C까지 승온시킨 다음 200 °C에서 열 이력(thermal hysteresis)을 제거하기 위해 5분간 등온시킨 후 SSPCM composite의 용점(T_m)을 측정하였다. Figure 8은 순수 파라핀 왁스 및 UHMWPE 그리고 SSPCM 30 wt%의 흡열반응 그래프를 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 것과 같이 순수 파라핀 왁스의 용점이 65 °C 부근에서 나타나는 것을 확인할

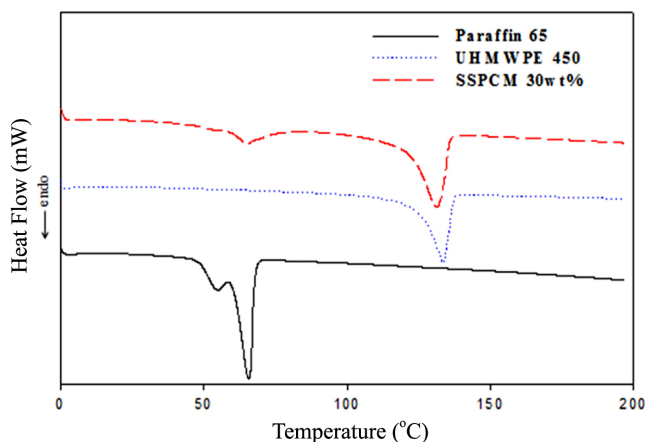


Figure 8. DSC heating curves for (a) paraffin wax(mp 65 °C); (b) UHMWPE(M_w : 4500000); (c) SSPCM 30 wt% composite.

수 있었고, UHMWPE(M_w 4500000)의 용점은 약 140 °C 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SSPCM의 흡열반응 그래프에서도 순수 파라핀 왁스의 용점 및 UHMWPE의 용점 온도 범위의 용점들이 나타나는 것으로 보아, SSPCM은 상 전이 물질인 파라핀이 UHMWPE에 잘 흡수되어 있는 것을 알 수 있다. 게다가 파라핀은 심지어 외부 환경적인 온도가 증가할 때도 UHMWPE와의 블렌딩에 의해 잠열을 저장하면서, 고체상태로서 형태 안정성을 유지할 수 있다. 이러한 composite 물질은 고화젤(frozen gel)이라 알려져 있으며, 액상의 파라핀(PCM)과 고체상의 UHMWPE가 포함되어 있는 이것은 고체 물질로 적용하여 제조될 수 있다. 이러한 결과는 에너지를 저장하기 위한 분야에 적용 가능한 물질임을 추측해 볼 수 있다. Figure 9는 파라핀 함량 10~50 wt%에 따른 SSPCM의 흡열반응 그래프를 나타낸 것이다. Figure 9(a)는 파라핀 농도에 따른 흡열 곡선 중 파라핀 부분만 확대해 놓은 그래프이다. 파라핀의 농도가 증가할수록 파라핀의 잠열도 증가하는 것을 알 수 있고, 파라핀의 용점은 65 °C 근처에서 각각 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Figure 9(b)는 파라핀의 농도에 따른 SSPCM의 전체 흡열 곡선 그래프를 나타낸다. SSPCM은 대략 65 °C 부근의 파라핀 용점과 약 130 °C 부근의 UHMWPE 용점에서 각각 heat flow가 나타나는데, 이것은 파라핀의 농도에 관계없이 파라핀과 UHMWPE의 용점 부근에서 최고값의 피크를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. Figure 10은 SSPCM 10~50 wt% 각각의 총 잠열량을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이, SSPCM의 농도가 증가할수록 잠열량도 증가하는 것을 알 수 있다. Table 3에서도 역시 파라핀의 함량이 증가할수록 잠열량도 점점 증가하는 것을 수치로 확인할 수 있다. 또한 Figure 9(b)

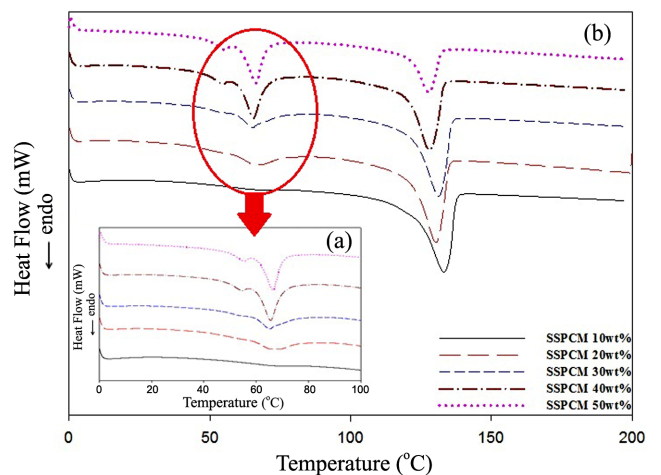


Figure 9. DSC thermograms of SSPCM 10~50 wt% composites. (a) part of DSC thermograms of paraffin wax contents (10~50 wt%); (b) DSC thermograms of SSPCM according to content of paraffin wax.

와 Table 3에서 보는 바와 같이, SSPCM은 파라핀의 농도가 증가할수록 UHMWPE의 용점은 감소화 가능성으로 인하여 전체적으로 낮아지는 추세를 확인할 수 있었다. 즉, UHMWPE의 용점 강하는 UHMWPE가 파라핀에 용해성(dissolution)이 있을 가능성을 추측해 볼 수 있다.

SSPCM의 결정구조 분석. SSPCM composite의 결정구조를 확인하기 위하여 광각 X선 회절분석기(Wide-angle X-ray diffractometer, WAXD)(D/MAX-2200H, Rigaku Co. Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. Figure 11은 파라핀 왁스, UHMWPE 및 SSPCM 30 wt%의 X선 회절 그래프를 나타낸 것이다. 그래프에서 파라핀 왁스와 UHMWPE는 주요 회절에 의해 나타나게 된 특성을 지닌 패턴들을 보인다. 파라핀 왁스와 UHMWPE는 2θ 값이 약 21°, 23° 부근에서 상대적으로 (110), (200)면의 회절피크가 나타나는 것을 알 수 있고, 파라핀 왁스에서 추가적으로 2θ 값이 약 40° 부근에서 상대적인 (011)면의 회절피크가 확인됨을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 볼 때, 파라핀 왁스와 UHMWPE의 단결정(unit cell)은 상대적으로 비슷하다는 사실을 알 수 있으므로 구조적으로도 비슷하다는 것을 예측해 볼 수 있다. 또한 Figure

11의 SSPCM 30 wt%에서 보는 바와 같이 2θ 값이 22.03°, 24.44°, 36.79°에서 회절 피크가 나타남을 알 수 있는데, 이를 통해서 상 전이 물질인 파라핀이 UHMWPE에 잘 흡수되어 있다는 것을 알 수 있다. Figure 12는 SSPCM 10~50 wt%의 X선 회절 피크를 나타낸 그래프이다. Table 4는 SSPCM

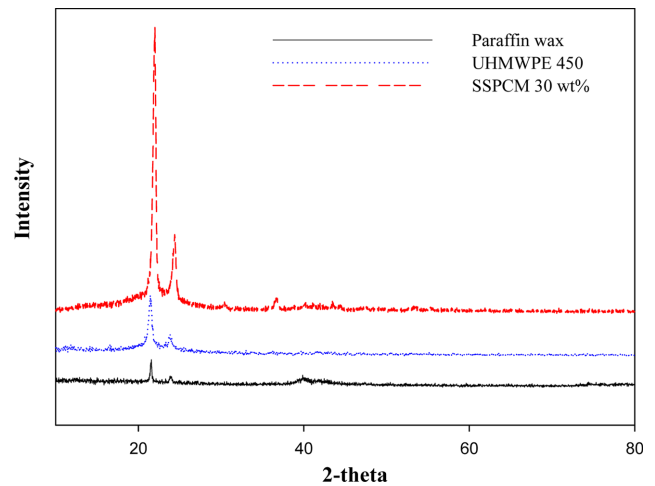


Figure 11. Equatorial scanning wide angle XRD patterns of paraffin wax, UHMWPE, and SSPCM 30 wt% composite.

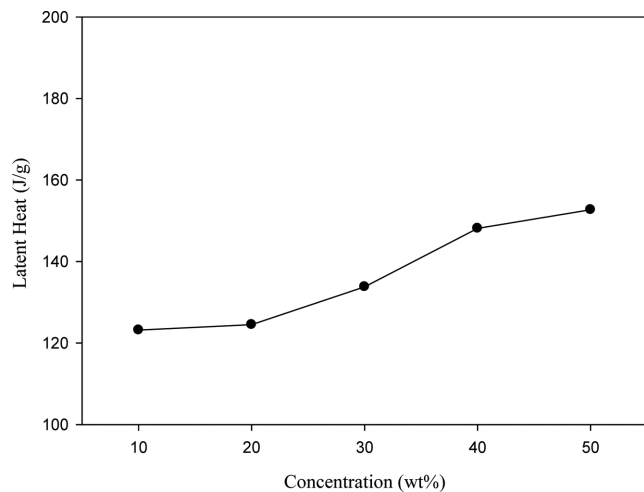


Figure 10. Endothermic reaction of SSPCM 10~50 wt% composites.

Table 3. Melting Point and Latent Heat of SSPCM 10~50 wt%

Composition	Melting point(°C)	Latent heat(J/g)
Paraffin wax	65.67	180.6
UHMWPE	140.82	135.05
SSPCM 10 wt%	65.76, 133.18	131.97
SSPCM 20 wt%	64.73, 130.95	135.59
SSPCM 30 wt%	65.28, 130.31	136.52
SSPCM 40 wt%	66.45, 129.05	152.80
SSPCM 50 wt%	66.63, 129.78	153.91

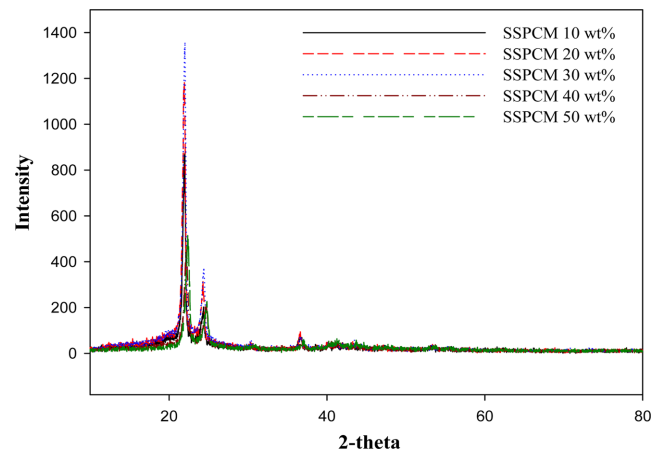


Figure 12. Equatorial scanning wide angle XRD patterns of SSPCM 10~50 wt% composites.

Table 4. 2θ of SSPCM 10~50 wt% for X-ray Diffraction Analysis

Composition	(110)	(200)	(011)
SSPCM 10 wt%	21.8°	24.2°	36.4°
SSPCM 20 wt%	21.9°	24.3°	36.6°
SSPCM 30 wt%	22.0°	24.4°	36.8°
SSPCM 40 wt%	22.3°	24.8°	36.9°
SSPCM 50 wt%	22.4°	24.8°	37°

10~50 wt%의 주요 X선 회절 피크의 2 θ 값을 정리해 놓은 표이다. Figure 12와 Table 4에서 알 수 있듯이, SSPCM 10~50 wt% 모두 상대적으로 파라핀 왁스와 UHMWPE의 주요 2 θ 값이 나타남을 알 수 있고, 이를 통해 성공적으로 상전이 물질인 파라핀이 UHMWPE에 잘 흡수되어 고화겔 상태로 잘 고착되어 있는 것을 알 수 있다. 특히, SSPCM 30 wt%에서 intensity가 가장 높은 값을 나타내는 것 또한 알 수 있다.

SSPCM의 유변학적 특성. SSPCM composite의 점탄성 특성을 측정하기 위하여 ARES(advanced rheometric expansion system, 미국 RHEOMETRIC SCIENTIFIC)를 이용하여 점탄성 성질을 분석하였다. 물리적 특성을 알기 위해 ARES를 측정하여 점탄성 성질을 분석한 결과, Figure 13(a)~(e)는 일정 온도 200 °C에서 진동수의 변화를 주면서 melting 방법으로 제조된 SSPCM의 10~50 wt%의 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G''), 점도(Eta^*)를 나타낸 그래프이다. G' 은 탄성에 의해 손실없이 저장되는 에너지를 의미하며, G'' 은 점성에 의해 손실되는 에너지를 의미한다. 측정 결과, Figure 13에서 보는 바와 같이 본 시료의 점탄성은 심물질인 파라핀의 농도가 높아질수록, G' 과 G'' 에 대한 차이가 점점 줄어드는 것을 알 수 있으며, 특히 SSPCM 50 wt%에서 G'' 이 G' 보다 더 높게 나타

나는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 14의 $\tan\delta$ 값과 연관지어 설명할 수 있다. $\tan\delta$ 는 G''/G' 의 값으로 나타내는데, 제조된 SSPCM의 물리적 성질을 나타내는 지표라고도 볼 수 있다. 일반적으로 $\tan\delta$ 값이 1보다 클 때는 액체 상태에 가깝고, 1보다 작을 때는 고체 상태에 가깝다. 그러므로, ARES 결과의 분석은 SSPCM의 특성을 분석하는데 중요한 역할을 한다. 일반적으로 온도가 올라가고 농도가 높아지면, 액상의 성질을 가지며 점성이 강하게 되지만, Figure 14의 10~40 wt%까지는 $\tan\delta$ 값에서 보는 바와 같이 농도가 높아진다고 해서 $\tan\delta$ 값의 변화가 크게 나타나진 않는 것을 알 수 있다. 하지만, SSPCM 50 wt%의 경우에는 G'' 이 G' 보다 더 크게 나타났으며, G'' 이 크다는 것은($\tan\delta > 1$) 물과 가까운 거동을 나타내며 점성체에 가까운 성질이라고 말할 수 있으므로, 파라핀의 농도가 50 wt%일 때는 형태안정성 PCM 소재로 적합하지 않다는 실험 결과를 얻을 수 있다. 고체적 성질을 가진다는 것은 젤(gel)적인 특성을 가지고 있다는 것을 의미하며, 즉 이것은 형태적 안정성을 가진다는 것으로 추측해 볼 수 있다. 따라서 SSPCM의 40 wt%까지는 젤적인 성질 및 고체적 성질을 어느 정도는 가진다고 볼 수 있다. 하지만, 점성적인 측면에서 보면, SSPCM 10~30 wt%까지는 농도가 증가하여

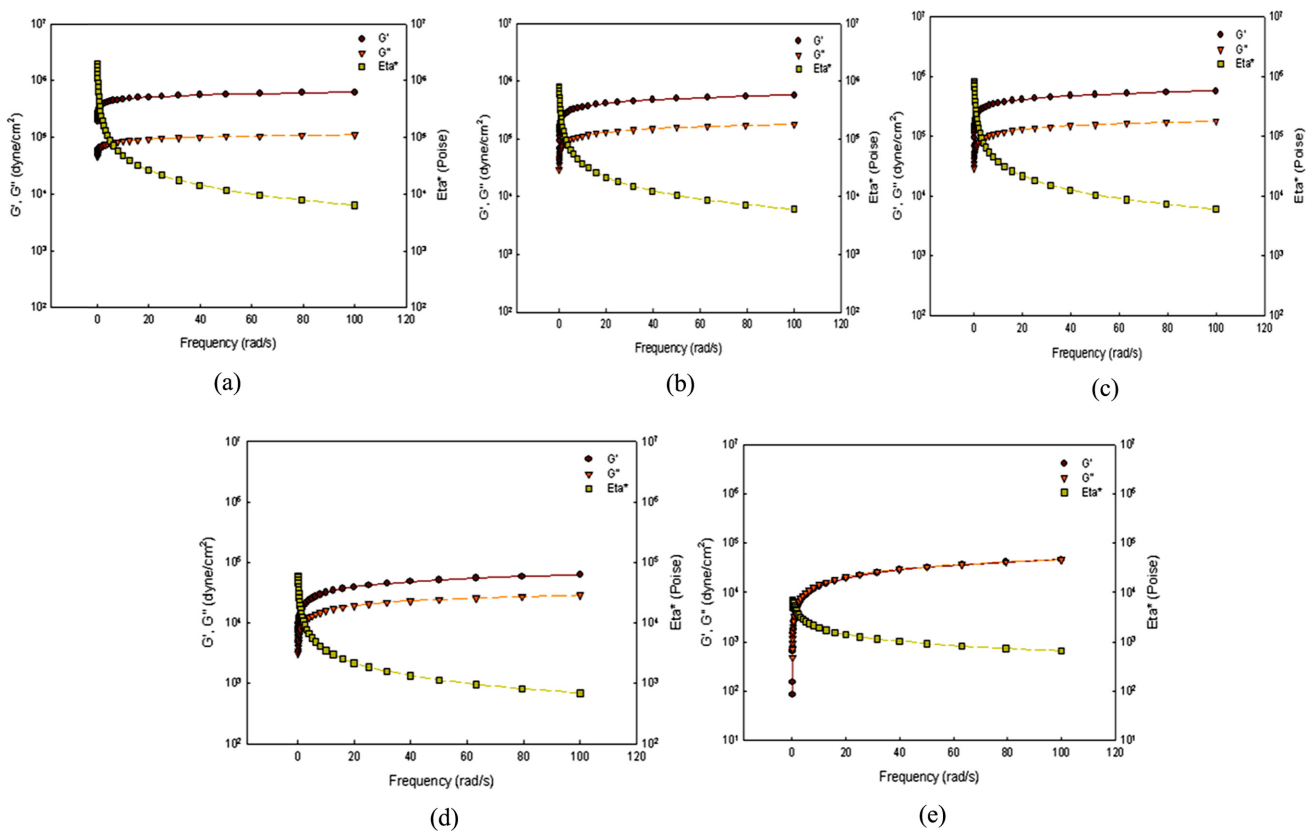


Figure 13. Rheological properties of SSPCM 10~50 wt% composites (frequency sweep): (a) SSPCM 10 wt%; (b) SSPCM 20 wt%; (c) SSPCM 30 wt%; (d) SSPCM 40 wt%; (e) SSPCM 50 wt%.

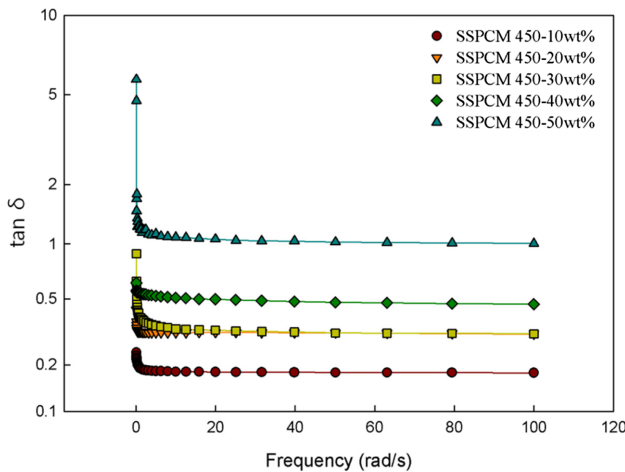


Figure 14. $\tan \delta$ of SSPCM 10~50 wt% composites (frequency sweep).

도 점도(Eta^*)의 큰 변화는 없지만, 고분자량인 UHMWPE에 비해 상대적으로 저분자 물질인 파라핀 왁스의 함량이 40 wt% 정도로 많아지면 점도(Eta^*)가 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 알칸계 탄화수소 수에 따라 상 전이 온도가 다른 물질 중, 상 전이 온도가 65 °C인 파라핀 왁스를 심물질로 사용하여 초고분자량폴리에틸렌(UHMWPE) 고분자에 absorption method를 통해 파우더 제조 후, 파우더를 hot press를 이용하여 다이렉트 컴파운딩한 형태안정성 상 전이 물질(SSPCM)을 제조하고, 제조한 SSPCM composite들의 특성 분석을 위해 화학구조 분석(FTIR), 미세구조 분석(SEM), 열적 특성 분석(DSC), 결정구조 분석(XRD), 유변학적 특성 분석(ARES)을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SSPCM composite들의 FTIR 측정 결과, 파라핀의 특징 피크인 C-H stretching 피크가 나타나며, SSPCM composite의 흡수 피크에서 성질의 변화가 일어나지 않아 파라핀을 함유하는 SSPCM의 흡수가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 이를 통해 볼 때, 심물질인 파라핀 왁스가 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)과 immiscible blend한 상태로 존재함을 확인할 수 있었다.

2. SSPCM composite들의 미세구조 분석은 absorption method 및 hot press를 이용하여 제조된 파라핀/UHMWPE composite인 SSPCM의 단면과 흡수된 파라핀의 정도를 확인하기 위해 absorption method에서 얻어진 파우더(wet→dry)의 표면을 주사전자현미경을 통해 확인할 수 있었다. 단면형태를 관찰한 결과, UHMWPE와 파라핀과의 블렌드는 형태학적으로 상분리는 일어나지 않은 것으로 보인다. 또한 파라

핀을 흡수하기 전과 후의 SEM 표면 사진을 비교한 결과, 파우더가 파라핀이 흡수되기 전보다 후에 입자 사이즈가 더 크게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 파라핀의 농도가 10~40 wt%까지는 농도가 높아짐에 따라 UHMWPE의 표면이 파라핀을 흡수하기 전의 UHMWPE 표면보다 상당히 swelling되는 것을 확인할 수 있었다.

3. 시차 주사 열량계를 이용하여 SSPCM의 열 분석을 한 결과, 파라핀 용점과 UHMWPE 용점에서 각각 heat flow가 나타나며 SSPCM의 농도증가와 파라핀의 함량증가에 따른 잠열량의 증가를 알 수 있었다. 또한 UHMWPE의 용점강하는 UHMWPE가 파라핀에 용해성이 있기 때문으로 추측되며, 이러한 결과로 파라핀이 UHMWPE에 충분히 용해되었다고 추측된다.

4. X선 회절 분석 결과, 파라핀 왁스와 UHMWPE의 2 θ 값이 약 21°, 23° 부근에서 상대적으로 (110), (200)면의 회절피크가 나타나고 파라핀 왁스에서 추가적으로 2 θ 값이 약 40° 부근에서 상대적인 (011)면의 회절피크가 확인되었으며, 파라핀과 UHMWPE의 단결정(unit cell)은 상대적으로 비슷하고 구조적으로도 서로 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 또한 SSPCM 10~50 wt%의 경우 모든 농도에서 파라핀과 UHMWPE의 2 θ 값이 21°, 23°, 약 40°에서 나타남을 알 수 있었고 이러한 결과를 통해 파라핀이 UHMWPE에 잘 흡수되어 고착되어 있는 것을 알 수 있었고, SSPCM 30 wt%에서 가장 높은 intensity를 확인할 수 있었다.

5. SSPCM의 ARES 측정 결과, 본 시료의 점탄성은 심물질인 파라핀의 농도가 높아질수록, 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')에 대한 차이가 점점 줄어드는 것을 알 수 있으며, 또한 50 wt%의 경우에는 손실탄성률(G'')이 저장탄성률(G')보다 더 크게 나타났으며, $\tan \delta$ 값이 1보다 작아 물과 가까운 거동을 나타내며 점성체에 가까운 성질을 나타내므로 고체적 성질을 가지는 젤(gel)적인 특성을 가지지 못한다는 것을 추측해 볼 수 있다. 이를 통해 형태안정성 PCM 소재로는 적합하지 않다는 것을 알 수 있었다.

이를 통해 종합적으로 보면, 화학 구조적, 열적 성질에서도 파라핀과 UHMWPE의 흡수가 확인되었으며, 특히 결정구조적인 부분에서도 고유의 파라핀과 UHMWPE의 피크를 나타내면서, intensity가 제일 높게 나타날 뿐더러, 유변학적인 분석을 통해서도 점도(Eta^*)가 상대적으로 40 wt%에 비해 많이 감소되지 않았으므로, 형태안정성 측면에선 SSPCM 30 wt%가 가장 적합한 농도일 것이라고 예측되어진다.

참고 문헌

1. J. C. Mulligan, D. P. Colvin, and Y. G. Bryant, *J. Spacecraft Rockets*, **33**, 278 (1996).
2. D. V. Hale, M. J. Hoover, and M. J. O'neil, *Phase Change*

- Materials Handbook*, NASA Contractor Report NASA CR-61365, NASA MARshell Space Flight Center, Albana, p 25-27 (1971).
3. D. P. Colvin and J. C. Mulligan, U. S. Patent 4,911,232 (1990).
 4. L. Ronald and E. Dale, U.S. Patent 5,435,376 (1997).
 5. E. S. Choi and J. W. Kim, *J. Res. Inst. Ind. Technol.*, **16**, 173 (1997).
 6. P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, *Thermochim. Acta*, **498**, 16 (2010).
 7. D. P. Colvin, Y. G. Bryant, J. C. Driscoll, and J. C. Mulligan, U. S. Patent 5,804,297 (1998).
 8. H. Shim, E. A. McCullough, and B. W. Jones, *Text. Res. J.*, **71**, 495 (2001).
 9. T.-W. Son, H.-S. Lim, T.-H. Kim, and J.-W. Ko, *Polymer(Korea)*, **34**, 261 (2010).
 10. S. D. Sharma and K. Sagara, *Int. J. Green Energ.*, **2**, 1 (2005).
 11. W. Mhike, W. W. Focke, J. P. Mofokeng, and A. S. Luyt, *Thermochim. Acta*, **527**, 75 (2012).
 12. T.-W. Son, J.-H. Park, W.-S. Lee, S.-H. Park, J.-E. Moon, and O.-K. Kwon, *Text. Sci. Eng.*, **49**, 224 (2012).
 13. J. H. Ko, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 97 (2009).