Polymer(Korea), Vol. 41, No. 3, pp. 471-479 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.3.471
ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

스테아릴알코올을 담지한 수분산폴리우레탄 입자의 제조와 열저장 물질로의 응용

이준모*,** · 정진환* · Trung Dung Dao* · 정한모*,†
*울산대학교 화학과, **SKC 소재 R&D 센터
(2016년 10월 29일 접수, 2016년 11월 30일 수정, 2016년 12월 19일 채택)

Preparation and Evaluation of Waterborne Polyurethane Encapsulating Stearyl Alcohol as a Shape-Stabilized Phase Change Material

Joon Mo Lee*,, Jin Hwan Jeong*, Trung Dung Dao*, and Han Mo Jeong*,†**
Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea
***Advanced Materials R&D Center, SKC, Suwon 16338, Korea*
(Received October 29, 2016; Revised November 30, 2016; Accepted December 19, 2016)

초록: 형태 안정성를 갖는 상전이 물질을 제조하기 위하여 결정화 및 용융에 따른 잠열이 큰 스테아릴알코올을 수분산폴리우레탄에 최대 50 wt% 담지한 입자를 물속에서 제조하였다. 냉동건조된 담지 입자가 수 μm 크기를 가지는 것을 입도분석, 그리고 주사전자현미경으로 관찰하였다. 열중량분석 결과, 투입된 스테아릴알코올 손실이 거의 없이 효과적으로 수분산폴리우레탄에 담지되었다. 열적 성질들을 시차주사열량계로 분석한 결과, 스테아릴알코올을 30 wt% 담지한 경우 용융열이 90-100 J/g 수준으로, 이전에 보고된 저분자 상전이물질을 담지한 폴리우레탄들의 다른 결과들에 비해 높은 값들을 가졌다. 또한 스테아릴알코올의 녹는점 이상에서의 형태 안정성은 수분산폴리우레탄에 담지됨으로써 크게 향상되었다.

Abstract: The stearyl alcohol was encapsulated with waterborne polyurethane (WPU) to prepare a shape-stabilized phase change materials (PCMs) containing stearyl alcohol up to 50 wt%. The particle size analysis and the morphology observed by scanning electron microscope showed that the encapsulated particle size was several micrometers. Thermogravimetric analysis demonstrated that the stearyl alcohol was effectively encapsulated by WPU with marginal loss. The heat of fusion of the particle encapsulating 30 wt% stearyl alcohol was 90-100 J/g, which was larger compared with those of previous reports on PCMs encapsulated by polyurethanes. The shape stability of stearyl alcohol above melting temperature was evidently improved by the encapsulation with WPU.

Keywords: stearyl alcohol, waterborne polyurethane, encapsulate, phase change material, shape-stabilized.

서 론

상전이 물질(phase change material, PCM)은 상전이에 수반되는 잠열로 에너지를 저장, 발산할 수 있는 물질로 에너지의 발생과 사용 시점의 차이를 완충하는 에너지 저장물질로 활용되고 있다.[1-3] 또한 기기에서의 순간적인 과다한 발열을 흡수하여 열에 의한 손상으로부터 기기를 보호하는 역할도 한다. 고체-액체 상전이를 이용한 PCM은 액체-기체, 고체-기체, 고체-고체 상전이를 이용한 PCM에 비해 상전이에 따른 부피, 압력의 변화가 작고, 잠열의 크기가 큰 장점이 있어 파라핀, 지방산 혹은 알코올 등이 PCM으로 많이 활용되고 있다.[1-4] 하지만, 이들 물질들은 녹는점 이상의 액체 상태에서 쉽게 누설되어 주변을 오염시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고체-액체 상전이 물질의 형상 안정화에 관한 다양한 연구들이 보고되고 있다. 즉, 고분자 물질과 혼합하는 방식, 나노 필러들과 혼합하는 방식, 다공성 물질에 담지하는 방법 등이 보고되고 있으나,[4,5] 고분자 물질에 PCM을 담지하는 방식이 가장 보편화되어 있다.[6-10]

폴리우레탄 제조를 위한 많은 종류의 단량체들이 상업화되어 있으므로, 이들 단량체들을 적절히 조합하면 다양한 물성과 기능이 부여된 폴리우레탄을 제조할 수 있으며, 에너지 저장 물질의 설계도 가능하다. 일례로, 고체-고체 상전이 물질 기능을 갖는 폴리우레탄의 설계가 가능하며,[11,12] 폴리우레탄을 저분자 PCM과 물리적으로 혼합하거나 코팅하여 형태 안

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hmjeong@mail.ulsan.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

정성을 높일 수 있다.[13-16] 이러한 혼합 입자는 물속에서 제조하는 것이 환경적인 측면에서 유리하다. 이때 친유성의 PCM을 물속에 분산시키기 위하여 유화제 혹은 분산제를 사용하는 것이 일반적이지만,[6,10,14-16] 수분산폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)은 자기 유화기능이 있으므로 별도의 유화제를 사용하지 않고도 친유성의 저분자 물질들을 담지할 수 있어, 단순한 공정으로 여러 가지 친유성 물질들을 담지한 수분산폴리우레탄 입자들을 제조할 수 있다.[17] 김한도 교수 연구팀은 유화제를 사용하여 물 속에 분산한 저분자 PCM을 중합된 수분산폴리우레탄과 물 속에서 섞거나, 혹은 물 속에 유화제로 분산한 저분자 PCM의 존재 하에서 수분산폴리우레탄을 제조하는 방식으로 저분자 PCM과 수분산폴리우레탄의 혼합물을 제조한 바 있다.[18,19] 하지만, 수분산폴리우레탄 자체를 유일한 유화제 및 담지체로 활용하여 저분자 PCM이 담지된 에너지 저장용 수분산폴리우레탄 입자를 제조한 예는 본 연구진의 조사 범위에서는 보고된 바가 없다.

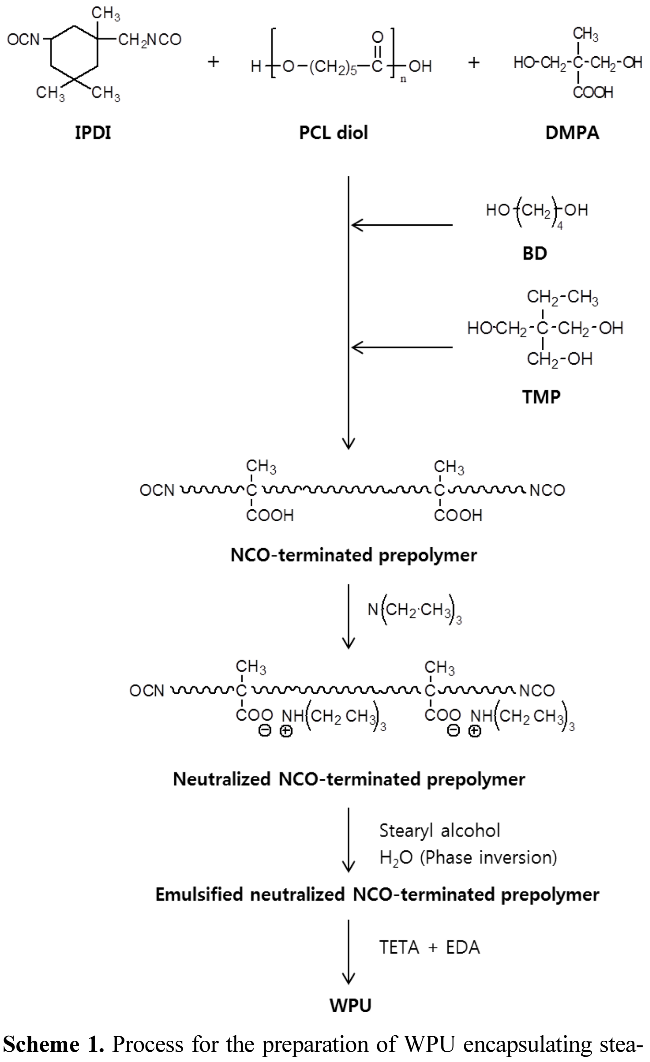
본 연구에서는 수분산폴리우레탄을 유일한 유화제 및 담지체로 활용하여 스테아릴알코올이 담지된 폴리우레탄 수분산 입자를 제조하고, 이 입자들의 형상, 에너지 저장능력 등을 조사하고 평가하였다.

실 험

시약. 폴리카프로락톤 디올(PCL diol, 분자량: 8000, Capa 2803, Perstorp)은 95 °C 진공에서, 디메틸올프로판산(DMPA, 시그마-알드리치)은 60 °C 진공에서 각각 48시간 건조하여 사용하였다. 1,4-부탄디올(BD), 트리메틸올프로판(TMP), 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 디부틸틴디라우레이트(DBT), 아세톤, *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), 그리고 스테아릴알코올은 모두 시그마-알드리치로부터 공급받은 그대로 사용하였다. 에틸렌디아민(EDA, 시그마-알드리치)과 트리에틸렌테트라아민(TETA, 시그마-알드리치)은 4 Å 분자체를 담구어 건조하여 사용하였다.

스테아릴알코올을 담지한 수분산폴리우레탄의 제조. Scheme 1에 나타낸 방법으로, 상하 분리가 가능하고 바닥이 둥근 1 L 용량의 4구 반응조를 사용하여, 스테아릴알코올을 담지한 수분산폴리우레탄을 제조하였다. 반응 중에는 교반기로 지속적으로 반응물을 혼합하였고, 질소 분위기를 유지하였다. 수분산폴리우레탄을 제조하기 위하여, 먼저 PCL diol과 NMP에 녹인(50 wt%) DMPA를 함께 투입하여 95 °C에서 1시간 동안 교반하고, 이어서 IPDI와 DBT를 투입하여(수분산폴리우레탄 고형분 100부 당 0.03부), 85 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 추가로 BD를 투입하여 75 °C에서 1시간 동안 반응시킨 후, TMP를 투입하여 다시 75 °C에서 1시간 동안 반응시켜 NCO기를 말단에 갖는 폴리우레탄 예비중합체를 제조하였다. 이 중합 과정 중에 반응물의 점도가 과다하게 높으면 아세톤을 투입하여 교반이 어렵지 않은 수준으로 점도를 낮추었다. 이어서, triethylamine(TEA)을 투입하고 30분간 교반하여 예비중합체 중에 중합되어 있는 DMPA의 카복실산기를 중화하였다. 이 중화된 폴리우레탄 예비중합체는 자기유화 기능이 있으므로, 물을 30분에 걸쳐 투입하면서 교반하여, 예비중합체를 유화시켰다. 마지막으로 상온에서, TETA를 물 속에 5 wt%로 녹인 수용액을 투입하여 30분간, 그리고 EDA를 물 속에 10 wt% 녹인 수용액을 투입하여 30분간 반응시켜, 이들 아민 화합물에 의해 사슬연장된 수분산폴리우레탄 제조를 완료하였다. 물의 양은 제조된 수분산폴리우레탄 중 고형분의 함량이 25 wt%가 되도록 조절하였다.

수분산폴리우레탄에 스테아릴알코올을 담지하는 경우는 NCO기를 갖는 예비중합체를 TEA로 중화한 후, 아세톤에 녹인(50 wt%) 스테아릴알코올을 투입하고 1시간 교반하여 혼합한 뒤, 물을 투입하여 유화시켜, 폴리우레탄 예비중합체가



Scheme 1. Process for the preparation of WPU encapsulating stearyl alcohol.

Table 1. Recipe for the Preparation of WPU

Sample	Soft segment		Hard segment												TEA
	PCL diol		BD		TMP		DMPA		TETA		EDA		IPDI		mol
	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	
S70H30	0.009	70.43	0.007	0.61	0.011	1.00	0.037	5.00	0.014	1.00	0.017	1.00	0.095	20.96	0.037
S60H40	0.008	60.24	0.04	3.63	0.011	1.00	0.037	5.00	0.014	1.00	0.017	1.00	0.127	28.13	0.037

Table 2. Characteristics of WPU Encapsulating Stearyl Alcohol

Material	Stearyl alcohol content (wt%)		Particle size	
	From recipe	From TGA	Volume average (μm)	Standard deviation (μm)
S70H30	-	-	0.039	0.027
S70H30AC10	10	10.00	2.31	1.72
S70H30AC30	30	27.25	3.89	2.91
S70H30AC50	50	48.50	4.24	1.76
S60H40	-	-	0.039	0.025
S60H40AC10	10	10.00	2.52	2.27
S60H40AC30	30	29.67	4.24	1.85
S60H40AC50	50	45.30	4.62	1.96

스테아릴알코올을 담지한 채 유화되도록 하였다(Scheme 1 참조). 담지체인 수분산폴리우레탄으로는 폴리우레탄 중 연질세그먼트인 PCL diol의 함량이 60 wt%, 그리고 70 wt%인 것을 사용하였고, 스테아릴알코올은 담지 입자 중 함량이 10, 30, 50 wt% 되게 첨가하였다. Table 1에 수분산폴리우레탄 제조를 위한 처방을 나타내었는데, S70H30은 연질세그먼트인 PCL diol의 함량이 70 wt%, 그리고 나머지 경질세그먼트의 함량이 30 wt%인 수분산폴리우레탄을 나타낸다. 그리고 S60H40은 연질세그먼트의 함량이 60 wt%, 경질세그먼트의 함량이 40 wt%인 수분산폴리우레탄이다. Table 2에서 각 시료의 명칭은 스테아릴알코올이 담지된 수분산폴리우레탄의 조성을 나타낸다. 한 예를 들면, S70H30AC10은 연질세그먼트 70 wt%, 그리고 경질세그먼트 30 wt%로 구성된 수분산폴리우레탄이 10 phr의 스테아릴알코올을 담지하고 있는 시료를 나타낸다(Table 2). 제조된 수분산폴리우레탄은 냉동건조(freeze dryer, FD-8508, Ilshin Biobase)하여 수분을 제거한 입자로 회수하였다.

측정. 제조된 수분산폴리우레탄의 입자크기는 입도분석기(laser particle analyzer, NPA250, Microtrac)로 측정하였다. 냉동건조한 수분산폴리우레탄 입자의 모양은 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM), JSM-6500F, Jeol)으로 관찰하였다. 열중량분석(thermogravimetric analysis(TGA))은 TA Instruments의 Q50을 사용하여, 질소 분위기에서 10 ℃/min로 승온하면서 수행하였다.

열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter(DSC), Q20, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 시료 5~6 mg을 상온에서 기기에 투입하고 -40 ℃까지 냉각한 후, 80 ℃까지 승온하면서 녹는점(T_m)과 용융열(ΔH_m)을 측정하였다. 이어서 다시 -40 ℃까지 냉각하면서 결정화온도(T_c)와 결정화열(ΔH_c)을 측정하였다. 승온과 강온 속도는 모두 10 ℃/min로 하였다. 필요한 경우 이러한 승온과 강온을 반복하면서 열적 성질의 변화를 관찰하였다. 또한 녹는점 이상에서 수분산폴리우레탄 입자의 형상안정성을 평가하기 위하여 90 ℃로 조절된 열판 위에 냉동건조된 입자들을 놓고 5분 후의 형상변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

입자 분석. 입도 분석기로 분석한 수분산폴리우레탄 입자의 대표적인 입도 분포를 Figure 1에 나타내었고, 전체 시료에 대한 정량적인 값들을 Table 2에 요약하여 나타내었다. 이들 데이터를 보면, 스테아릴알코올을 담지하지 않은 수분산폴리우레탄의 부피평균 입자 크기가 39 nm인데 비해, 스테아릴알코올을 10부 담지하면 2 μm 대로 커진다. 또 스테아릴알코올의 담지량이 많아지면 입자의 크기가 더 커져 50부 담지한 경우는 4 μm 대의 크기를 가졌다. 또 전반적으로 연질세그먼트의 함량이 상대적으로 많은 S70H30에 비해 연질세그먼트의 함량이 상대적으로 적은 S60H40이 스테아릴알코올을 담지한 경우 입자들의 크기가 조금 커졌다.

Figure 2에 냉동건조한 후 수분산폴리우레탄의 형상을 SEM

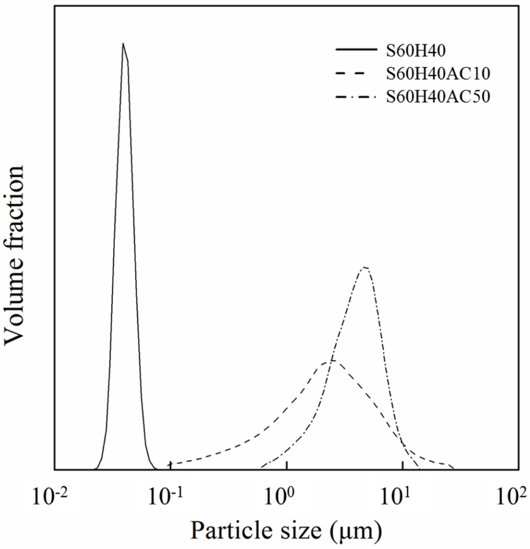


Figure 1. Particle size distributions of WPUs encapsulating stearyl alcohol.

으로 관찰하여 나타내었다. 스테아릴알코올을 담지하지 않은 경우는 1 μm 보다 훨씬 작은, 하지만 앞의 입도 분석 결과보다는 큰 입자들이 엉켜 있는 모양을 보였다. 이러한 결과는 냉동 건조 중에 입자들의 엉킴이 발생한 것을 알려 준다. 이에 반해 스테아릴알코올을 담지한 경우는, 앞의 입도 분석에서와 유사한 크기의 독립된 입자들이 관찰되었다.

이상의 결과들은 수분산폴리우레탄을 유일한 유화제 및 담지체로 활용하여 스테아릴알코올을 담지하여 냉동건조하면 수 μm 크기의 입자들을 제조할 수 있음을 보여준다.

열적 성질. Figure 3(a)에 스테아릴알코올의 열중량분석 결과를 나타내었는데, 250 ℃ 미만에서 열분해가 완료되어 잔류물이 거의 남지 않았다. 이에 반해 수분산폴리우레탄인 S70H30은 200 ℃가 조금 넘는 온도에서 열분해가 시작되어 450 ℃에서는 열분해가 거의 완료되었다(Figure 3(b)). 이와 같이 두 가지 물질의 열분해가 진행되는 온도가 거의 겹치지 않으므로, 열중량분석을 이용하여 스테아릴알코올을 담지한 수분산폴리우레탄 중의 스테아릴알코올의 함량을 열중량분석으로 확인하였다. Figure 3(c)에 S70H30AC50의 열중량분석 결과를 나타내었는데, 두 가지 물질의 분해 피크가 분리되어 나타나며, 상대적으로 낮은 온도에서 분해되는 스테아릴알코올의 양이 48.50 wt%로, 제조 시 투입량인 50 wt%보다 약간 적었다. 다른 시료들도 동일한 방법으로 열중량분석하여 얻은 스테아릴알코올의 함량을 Table 2에 요약하여 나타내었는데, 전반적으로 제조 시 투입된 조성과 거의 같거나 약간 적었다. 이는 본 연구의 방법으로 물 속에서 수분산폴리우레탄에 스테아릴알코올을 손실이 거의 없이 효과적으로 담지할 수 있음을 의미한다.

Figure 4(a)와 4(b)에 본 실험에서 사용한 두 종류의 수분

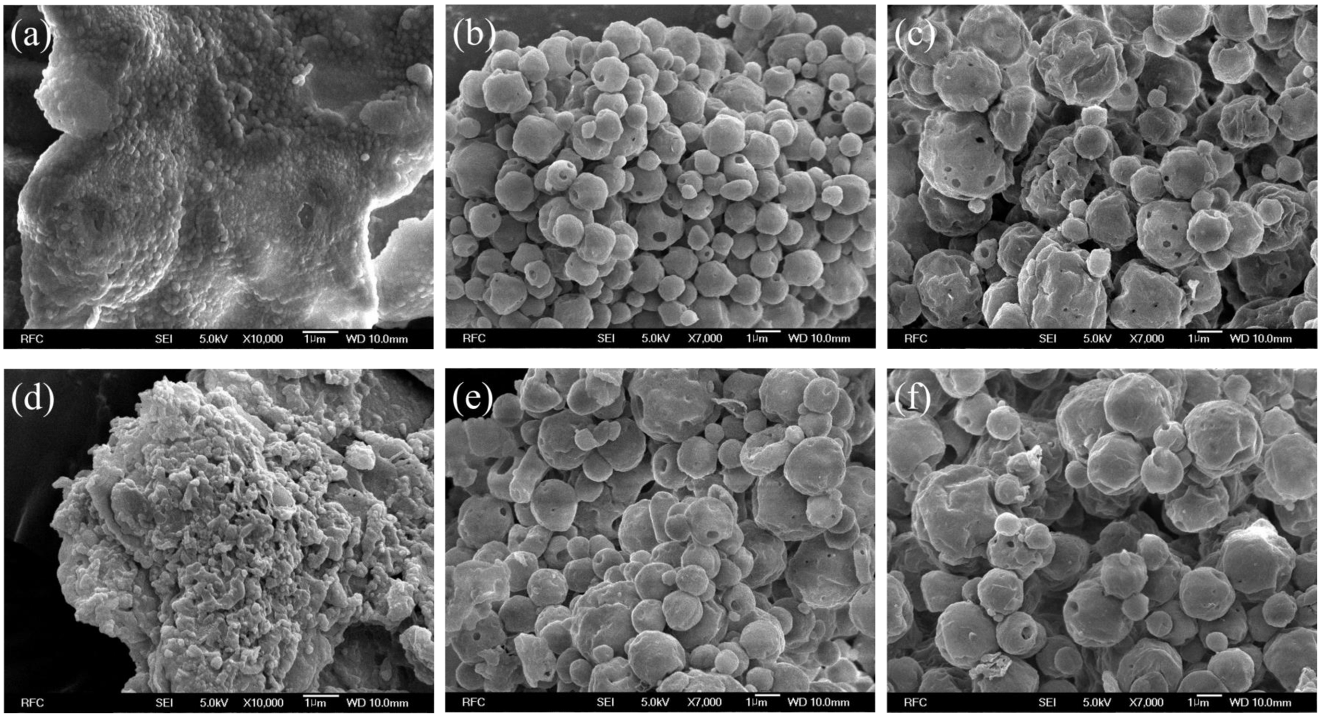


Figure 2. SEM images of WPU encapsulating stearyl alcohol: (a) S70H30; (b) S70H30AC10; (c) S70H30AC50; (d) S60H40; (e) S60H40AC10; (f) S60H40AC50.

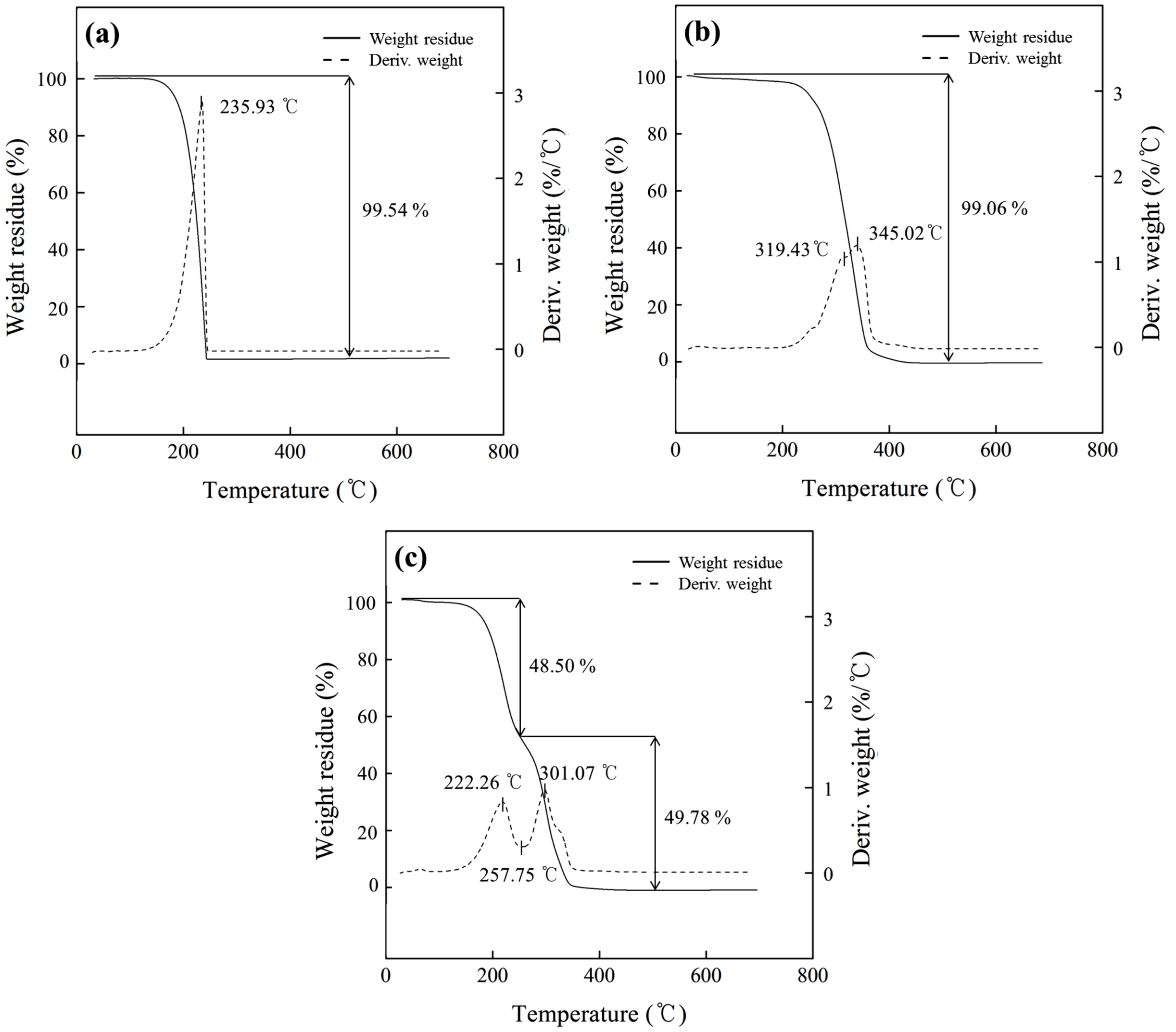


Figure 3. TGA thermograms of (a) stearyl alcohol; (b) S70H30; (c) S70H30AC50.

산폴리우레탄을 DSC 내에서 승온 강온하는 첫번째 싸이클에서 관찰한 열적 성질을 나타내었는데, 결정성인 PCL 세그먼트의 녹는점(T_m)이 승온 시에, 그리고 다시 결정화하는 거동이 강온 시에 각각 관찰되었다. 순수한 PCL의 T_m과 결정화 온도(T_c)가 각각 55 ℃, 그리고 28 ℃ 부근인데 비해,[20,21] Figure 4(a)와 4(b)의 수분산폴리우레탄에서는 PCL 세그먼트의 T_m과 T_c는 이 보다 낮은 온도에서 나타났다. 또 순수한 PCL이 결정화하기 위해 필요한 과냉각 정도(T_m-T_c)가 약 30 ℃ 수준인데 비해,[21] 본 실험에서 제조한 수분산폴리우레탄은 이 값이 70~90 ℃ 범위이다. ΔH_m 역시, 순수한 PCL은 약 54 J/g-PCL 수준인데 비해, 수분산폴리우레탄은 이보다 작은 값을 가진다. T_c, ΔH_c, ΔH_m의 감소 정도, 그리고 T_m-T_c의 증가 정도는 수분산폴리우레탄 중 연질 PCL 세그먼트의 함량이 상대적으로 많은 S70H30보다, 연질 PCL 세그먼트의 함량이 상대적으로 적은 S60H40에서 더 뚜렷이 나타났다(Table 3). 이러한 결과들은 연질 PCL 세그먼트의 결정화가 수분산폴리우레탄 분자 내의 경질 세그먼트에 의해 방해받으면, 이러한 방해 정도는 경질 세그먼트의 함량이 많을수록 더 큼을 나타낸다. 이들 수분산폴리우레탄은 DSC에서 240 ℃까지 가열하여도 경질세그먼트의 녹는점이 뚜렷이 관찰되지 않았으며, 이는 경질세그먼트의 결정화 정도가 미미함을 나타낸다.

Figure 4(c) 그리고 Table 3에 스테아릴알코올을 DSC 내에서 승온-강온한 첫번째 싸이클에서 관찰한 열적 성질을 나타냈으며, 강온 결정화 온도와 녹는점 및 열량값, 그리고 강온 결정화 시 두 개의 피크를 나타내는 거동 등이 이전의 논문에서와 유사하게 관찰되었다.[22] 또 Figure 4(d)에는 S70H30AC30의 첫번째 승온-강온 싸이클에서의 DSC thermogram을 나타내었는데, 승온 시 PCL 세그먼트의 녹음 피크(55.1 ℃)와 스

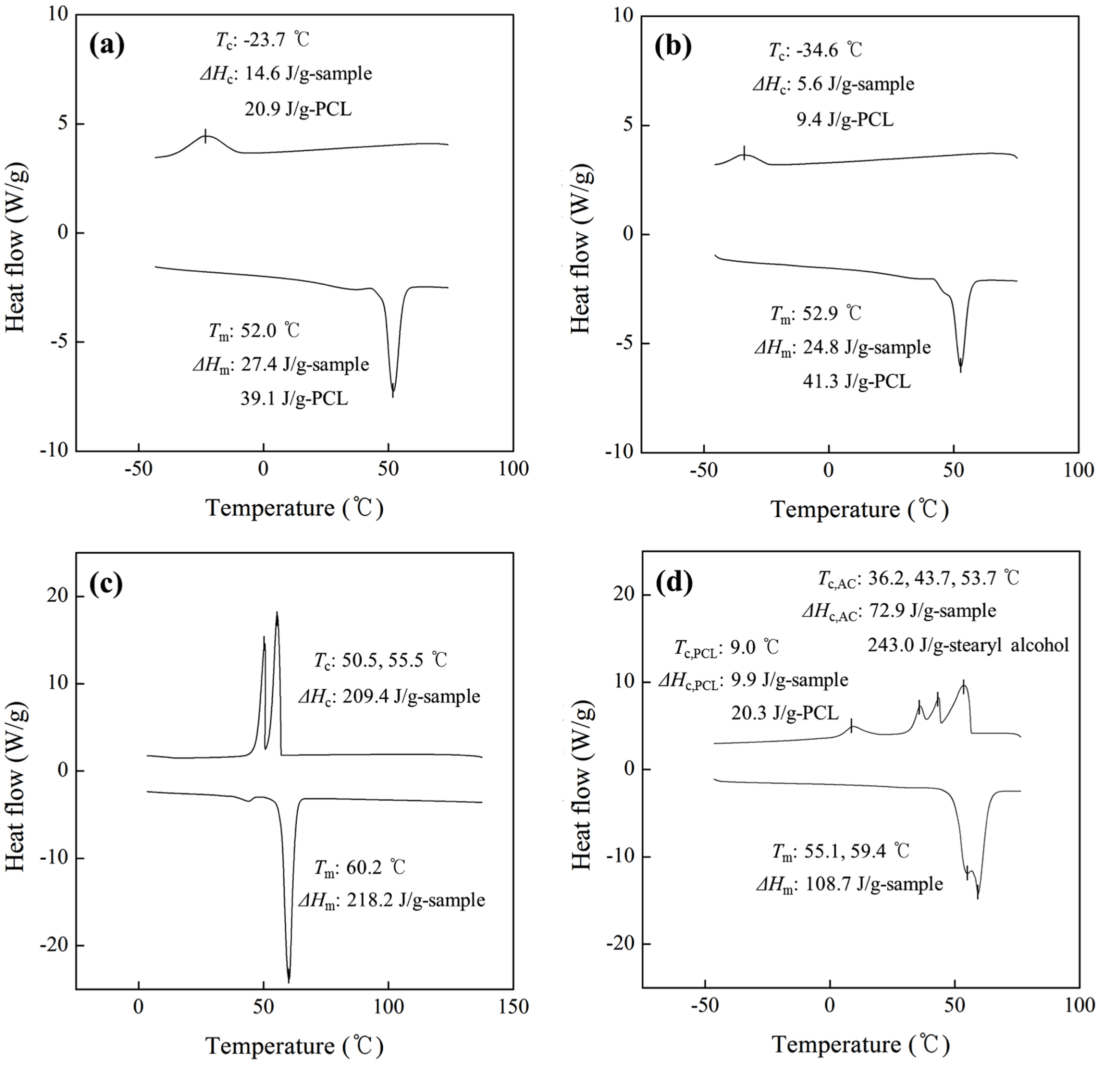


Figure 4. DSC thermograms obtained at first heating-cooling cycle: (a) S70H30; (b) S60H40; (c) stearyl alcohol; (d) S70H30AC30.

Table 3. Thermal Properties of WPU Encapsulating Stearyl Alcohol

Cycle	Sample	On heating		On cooling					
		T_m (℃)	ΔH_m (J/g-sample)	$T_{c,AC}$ (℃)	$\Delta H_{c,AC}$		$T_{c,PCL}$ (℃)	$\Delta H_{c,PCL}$	
					(J/g-sample)	(J/g-stearyl alcohol)		(J/g-sample)	(J/g-PCL)
1st cycle	S70H30	52.0	27.4	-	-	-	-23.7	14.6	20.9
	S70H30AC10	49.6	37.4	29.5, 34.1, 43.5	17.0	169.5	-9.6	17.5	27.7
	S70H30AC30	55.1, 59.4	108.7	36.2, 43.7, 53.7	72.9	243.0	9.0	9.9	20.3
	S70H30AC50	59.9	167.6	45.2, 53.5	137.7	275.4	6.6	3.4	9.7
	S60H40	52.9	24.8	-	-	-	-34.6	5.6	9.4
	S60H40AC10	52.6, 57.2, 59.2	49.0	35.2, 45.9	13.6	136.1	-12.9	6.3	11.8
	S60H40AC30	52.3, 60.8, 60.8	98.0	42.8, 53.0	74.5	248.3	-13.7	3.1	7.3
	S60H40AC50	51.0, 60.0	120.2	41.4, 53.0	104.4	208.8	-0.5	2.5	8.5
	Stearyl alcohol	60.2	218.2	50.5, 55.5	209.4	209.4	-	-	-

Table 3. Continued

Cycle	Sample	On heating		On cooling					
		T_m (℃)	ΔH_m (J/g-sample)	$T_{c,AC}$ (℃)	$\Delta H_{c,AC}$ (J/g-sample)	$\Delta H_{c,AC}$ (J/g-stearyl alcohol)	$T_{c,PCL}$ (℃)	$\Delta H_{c,PCL}$ (J/g-sample)	$\Delta H_{c,PCL}$ (J/g-PCL)
2nd cycle	S70H30	44.4	29.5	-	-	-	-22.2	16.6	23.7
	S70H30AC10	44.6, 54.1	50.4	29.5, 34.1, 43.4	17.3	172.6	-9.4	17.0	27.0
	S70H30AC30	48.6, 51.8, 52.3, 59.5	97.4	36.1, 43.5, 52.9	72.3	241.1	9.1	9.5	19.3
	S70H30AC50	60.0	147.5	45.1, 53.7	137.9	275.8	6.1	2.4	6.9
	S60H40	44.6	23.2	-	-	-	-34.4	6.0	10
	S60H40AC10	44.1, 55.2, 58.9	45.3	34.6, 45.0	13.1	130.8	-13.3	6.9	12.7
	S60H40AC30	44.8, 60.7	91.0	42.8, 53.0	76.1	246.9	-13.7	2.9	6.8
	S60H40AC50	48.0, 59.6	124.0	41.3, 53.1	106.3	212.6	0.1	1.8	6.0
	Stearyl alcohol	60.2	211.5	50.3, 55.5	210.6	210.6	-	-	-

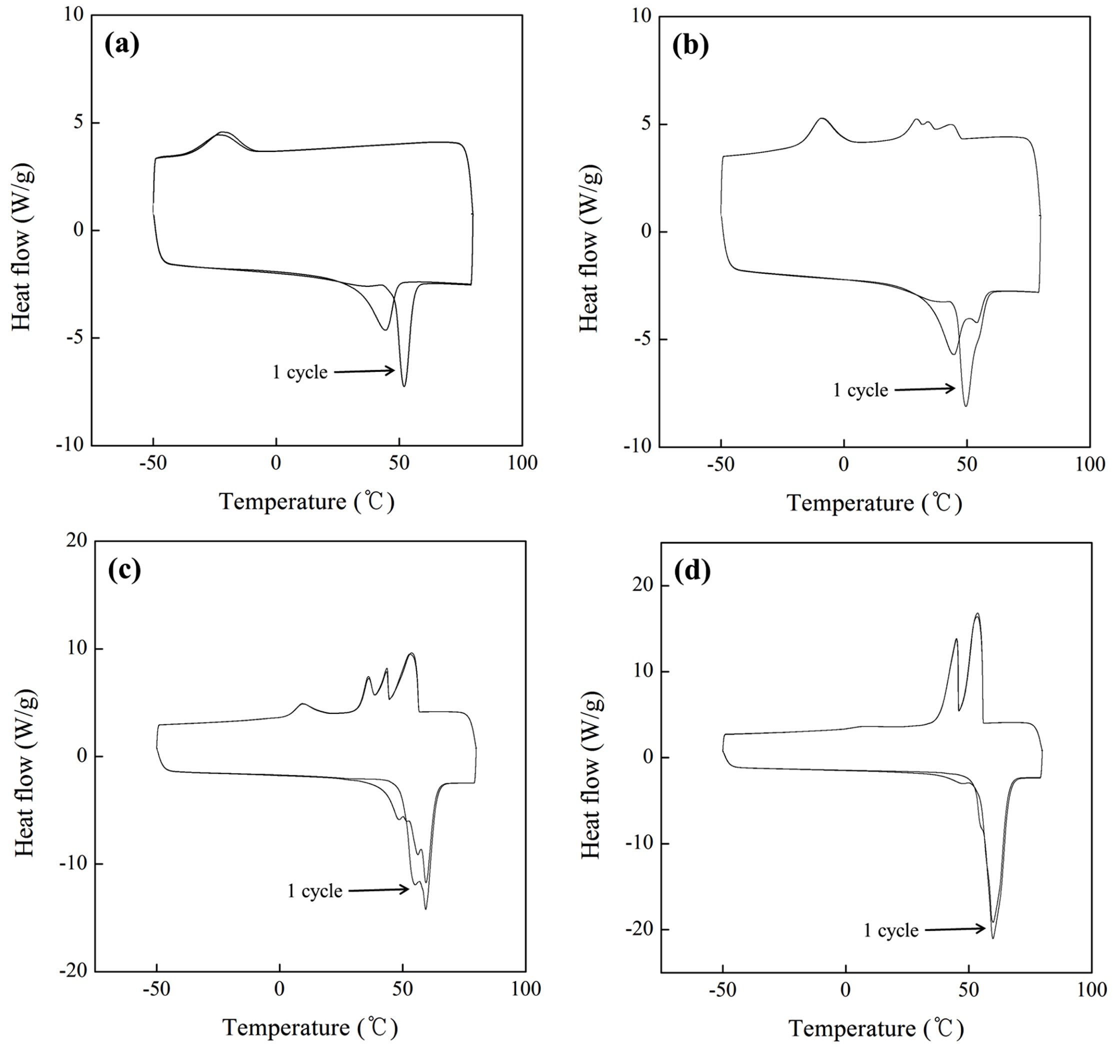


Figure 5. DSC thermograms obtained from repeated heating-cooling up to 5 cycles: (a) S70H30; (b) S70H30A10; (c) S70H30A30; (d) S70H30A50.

테아릴알코올의 녹음 피크(59.4 °C)가 겹쳐 나타나나, 강온 시 결정화 피크는 두 성분의 것들이 구분되어 나타났다. 따라서 Figure 4(d)와 Table 3에 승온 시 관찰되는 ΔH_m(J/g-sample) 값은 두 성분들의 기여의 분리가 어려워 시료 그램 당으로 포괄하여 나타내었다. 이에 반해 강온 시 관찰되는 결정화 피크는 스테아릴알코올의 것들($T_{c,AC}$와 $\Delta H_{c,AC}$(J/g-stearyl alcohol))과 PCL 세그먼트의 것들($T_{c,PCL}$와 $\Delta H_{c,PCL}$(J/g-PCL))을 구분하여 표기하였으며, ΔH_c 값은 각 성분 무게 당 뿐만 아니라 시료 전체 무게 당(J/g-sample)의 값도 나타내었다.

Figure 5에는 스테아릴알코올을 담지한 수분산폴리우레탄을 반복적으로 다섯 차례 승온-강온하면서 얻어진 DSC thermogram을 나타내었다. Figure 5(a)에서 S70H30의 경우, 승온 시 얻어지는 thermogram이 첫 번째와 두 번째 싸이클은 차이를 보이나 두 번째 이후는 거의 동일한 형태를 가졌다. 이러한 첫 번째 싸이클과 두 번째 싸이클의 차이는 담지된 스테아릴알코올의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하여, S70H30A50(Figure 5(d))에서는 첫 번째에서 다섯 번째 싸이클에 이르기까지 모두가 거의 유사한 thermogram 이 얻어졌다. 이러한 거동은 수분산폴리우레탄으로 S60H40을 사용한 경우도 유사하게 관찰되었다.

Table 3에 첫 번째 싸이클과 두 번째 싸이클에서 측정한 열적 성질들을 요약하여 나타내었다. 시료 그램 당의 ΔH_m 값은 스테아릴알코올의 함량이 증가함에 따라 증가하며, 수분산폴리우레탄에 스테아릴알코올이 30 wt% 담지된 경우 두 번째 싸이클에서 ΔH_m 값이 90~100 J/g-sample 수준으로, 이전에 보고된 저분자 PCM을 담지한 폴리우레탄들에 비해 높은 값들을 가졌다.[13,15,18] 또 스테아릴알코올의 함량이 30 wt% 이상인 경우, PCL 세그먼트의 시료 그램 당 $\Delta H_{c,PCL}$(J/g-sample) 값은 스테아릴알코올의 해당 값($\Delta H_{c,AC}$(J/g-sample))에 비해 현저하게 작아, 대부분의 열저장-발산은 스테아릴알코올의 잠열에 의한 것이다.

Figure 6에 스테아릴알코올을 담지한 수분산폴리우레탄을

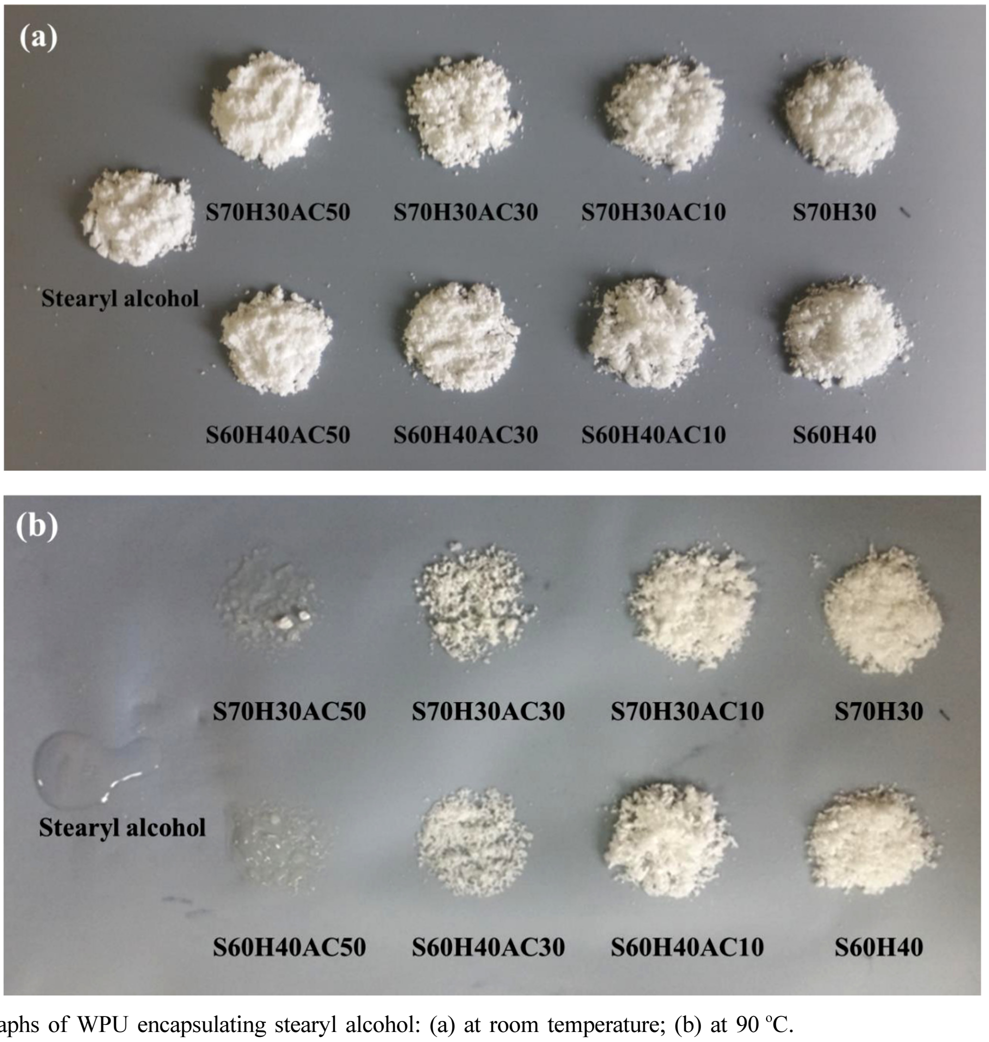


Figure 6. Photographs of WPU encapsulating stearyl alcohol: (a) at room temperature; (b) at 90 °C.

제조한 후 냉동 건조한 것을 90 ℃를 유지한 열판 위에 5분간 올려 놓기 전후의 형상 변화를 나타내었다. 수분산폴리우레탄 자체는 열판 위에서도 녹지 않으나, 담지된 스테아릴알코올의 양이 증가하면 녹는 정도가 증가하였다. 하지만, 스테아릴알코올 자체는 쉽게 녹아 흐르는 거동을 보이는데 비해, 수분산 폴리우레탄에 담지한 경우는 스테아릴알코올의 함량이 50 wt%인 경우도 잘 흐르지 않았다. 이 결과들은 스테아릴알코올을 수분산폴리우레탄에 담지하여 형태 안정성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

결 론

본 연구에서, 별도의 계면활성제를 사용하지 않고, 스테아릴알코올을 50 wt%까지 담지한 수분산폴리우레탄 입자를 물속에서 효과적으로 제조할 수 있었다. 담지한 입자는 크기가 수 마이크로미터 수준이었으며, 스테아릴알코올의 함량이 30 wt%인 경우 용융열이 90-100 J/g-sample 수준으로, 기존 보고된 폴리우레탄을 담지체로 사용한 PCM들에 비해 높은 잠열값을 가졌다. 또 스테아릴알코올의 녹는점 이상에서의 형태 안정성이 수분산 폴리우레탄에 의해 효과적으로 향상되었다.

감사의 글: 본연구는 지식경제부 및 한국산업기술평가관리원에서 지원하는 우수기술연구센터사업(10048772)의 결과물임.

참 고 문 헌

1. K. Pielichowska and K. Pielichowski, *Prog. Mater. Sci.*, **65**, 67 (2014).
2. E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M. M. Farid, and L. F. Cabeza, *Appl. Energy*, **99**, 513 (2012).
3. A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, 318 (2009).
4. Y. Yuan, N. Zhang, W. Tao, X. Cao, and Y. He, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **29**, 482 (2014).
5. G. R. Dheep and A. Sreekumar, *Energy Conv. Manag.*, **83**, 133 (2014).
6. J. Giro-Paloma, M. Martínez, L. F. Cabeza, and A. I. Fernández, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **53**, 1059 (2016).
7. W. Su, J. Darkwa, and G. Kokogiannakis, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **48**, 373 (2015).
8. C. Liu, Z. Rao, J. Zhao, Y. Huo, and Y. Li, *Nano Energy*, **13**, 814 (2015).
9. R. Jacob and F. Bruno, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **48**, 79 (2015).
10. G. Fang, F. Tang, and L. Cao, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **40**, 237 (2014).
11. K. Chen, R. Liu, C. Zou, Q. Shao, Y. Lan, X. Cai, and L. Zhai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **130**, 466 (2014).
12. K. Pielichowska, M. Nowak, P. Szatkowski, and B. Macherzyńska, *Appl. Energy*, **162**, 1024 (2016).
13. A. A. Aydin, *Chem. Eng. J.*, **231**, 477 (2013).
14. B. Tang, L. Wang, Y. Xu, J. Xiu, and S. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **144**, 1 (2016).
15. J.-Y. Kwon and H.-D. Kim, *Fiber. Polym.*, **17**, 12 (2006).
16. J.-F. Su, L.-X. Wang, and L. Ren, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **299**, 268 (2007).
17. Y. Guo, S. Li, G. Wang, W. Ma, and Z. Huang, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 248 (2012).
18. E. Y. Kim and H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1596 (2005).
19. H.-J. Yoo, E. Y. Kim, and H.-D. Kim, *Polym. Polym. Compos.*, **15**, 255 (2007).
20. B. Chen and J. R. G. Evans, *Macromolecules*, **39**, 747 (2006).
21. J. Y. Liu, L. Reni, Q. Wei, J. L. Wu, S. Liu, Y. J. Wang, and G. Y. Li, *Express Polym. Lett.*, **5**, 742 (2011).
22. F. Yavari, H. R. Fard, K. Pashayi, M. A. Rafiee, A. Zamiri, Z. Yu, R. Ozisik, T. Borca-Tasciuc, and N. Koratkar, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8753 (2011).