

과냉각 억제를 위한 마이크로캡슐형 잠열미립자의 제조 및 열적특성

김필수, 조창기, 주태운*, 최영찬**, 이재구**

한양대학교 섬유고분자공학과, 인하대학교 고분자공학과*, 한국에너지기술연구원
가스화응용센터**

Preparation and Thermal Characteristics of Microencapsulated PCM
for None Supercooling Phenomenon

Pil Su Kim, Chang Gi Cho, Tae Un Joo*, Young Chan Choi**, Jae Goo Lee**

Department of Textile & Polymer Engineering, Hanyang University, Department of
Polymer Engineering, Inha University*, Gas Application Research Center, Korea Institute
of Energy Research**

1. 서론

에너지 소비는 지속적으로 매년 증가하고 있는 추세에 있어서 에너지를 효율적으로 이용하기 위한 기술개발의 필요성은 더욱 커지고 있다. 에너지 이용 기술 개발은 냉·난방 기기의 에너지 절약을 비롯하여 전력 부담 평준화를 위한 심야 전력을 활용한 축열 기술, 공장 폐열등의 미 활용 에너지를 회수하는 등 다양하게 추진되고 있다. 축열이용기술은 부하 평준화뿐만 아니라 열공급 설비용량 감소가 가능하여 에너지의 효율적 이용을 가능케 한다.

냉·난방 시스템에서 축열이용기술에는 현열 또는 잠열(潛熱)축열방식이 사용되는데 잠열에 의한 열 저장 및 수송의 개념을 성공적으로 도입하기 위해서는 1) 물질의 높은 축열특성을 그대로 유지하고, 2) 응집발생 및 동력손실을 최소화하며, 3) 물질을 외부 환경으로부터 보호하여 장시간의 운전조작에도 물성의 변화나 열적 특성의 저하를 유발하지 않도록 하는 신기술 개발이 전제되어야 한다. 이러한 요구에 대응하기 위한 기술이 바로 잠열고분자 마이크로 캡슐화 기술[1]이며, 구체적으로는 미세하게 분산된 상변화물질의 외부에 피막을 형성하는 기법을 말한다.

마이크로캡슐 제조의 대표적인 방법으로는 계면중합법, in-situ 중합법, complex coacervation법, 분산건조법, 회전 원판법 등이 알려져 있다[2, 3]. 이 가운데 화학적 공정에 의하여 생산되는 캡슐들은 주로 액상의 반응물질이 채워진 회분식 교반 탱크(stirred batch reactor)나 관형 반응기 내에서 주로 제조된다. 흔히 사용되는 화학적 공정으로는, 캡슐화하려는 내부물질(core material) 상에 캡슐의 껍질에 해당되는 벽 물질(shell material)의 액적(droplet)을 분무하거나 액상의 벽 물질 혼합용액 내에 계면활성제(surfactant)에 의하여 겔(膠質)화된 유화 액적을 분사하는 방법, 내·외부 물질의 계면 상에서 적절한 고분자 중합반응이 일어나도록 유도하는 방법 등이 가장 대표적이다.

상변화물질(PCM, Phase Change Material)[4, 5]과 견고하면서도 높은 열 전달효율을 나타내는 고분자 물질을 각각의 내부 및 외부물질로 하여 적절한 캡슐화방법을 선택하면 높은 효율을 나타내는 잠열 미립자(MPCM, Microencapsulated PCM)[6]를 제조할 수 있다. 상변화물질로는 무기수화물 또는 파라핀과 같은 유기물들이 많이 연구되고 있다. 대체로 유기계

상변화물질들은 과냉각현상이 없으나 마이크로캡슐 형태에서는 내부 핵(nucleus) 생성을 촉진시키기가 어려워 실제 응고점 이하에서 상변화 특성을 보이게 된다.

본 연구에서는 에너지 절약과 동시에 급격히 증가하고 있는 에너지 수요를 보다 효율적으로 충족시킬 수 있는 열 저장 및 수송용 고밀도 축열 매체 개발에 연구의 최종 목적을 두고, 캡슐 슬러리의 열저장 및 방출효율을 향상시키기 위하여 과냉각을 억제시키는 방안으로 조핵제(uclearing agent)를 이용하여 열적 성능을 향상시킬 수 있는 열 매체용 미립자슬러리를 제조하였다.

2. 실험 및 방법

2-1 시약 및 기구

잠열 미립자 제조를 위한 내부물질로는 이수화학(Isu chemical)에서 제조된 테트라데칸(tetradecane, $C_{14}H_{30}$, m.p. = $5.9^{\circ}C$), 조핵제로는 알드리치(Aldrich)사로부터 옥타데칸(octadecane, $C_{18}H_{38}$, m.p. = $28.2^{\circ}C$) 및 헥사데칸(Hexadecane, $C_{16}H_{34}$, m.p = $18^{\circ}C$)을 선정하였다. 캡슐 벽 물질로는 삼성정밀화학(Samsung Fine Chemicals)에서 생산된 멜라민 단량체(monomer)가 사용되었으며, 가교·중합반응을 위하여 포르말린은 준세이(Junsei Chemical)을 사용하였다. 무수(無水) 스티렌말레산 공중합체(SMA, styrene maleic anhydride copolymer, SCRIPSET-520, Solutia Inc., USA) 수용액이 유화제로 사용되었으며, 균일한 유화액적 형성을 위하여 Homomixer를 사용하였다.

2-2 잠열 미립자 제조

유화공정에서 안정한 O/W형 에멀전을 얻기 위한 음이온성 계면활성제인 SMA를 5% 수용액 형태로 제조한 후 일정량의 내부물질을 첨가하여 유화시켰다. 균일 분산을 위하여 homomixer의 교반속도는 7,000rpm 이상으로 고정되었으며, 안정된 미셀을 형성시키기 위해 소요되는 최소 유화시간은 대략 10분 정도였다.

캡슐 벽 물질 중합에 앞서 멜라민과 포르말린을 1:3의 몰 비로 혼합한 후 반응온도 $60^{\circ}C$ 에서 20~25분 동안 반응시키면 반투명한 MF-prepolymer를 얻게 되는데, 제조된 prepolymer는 유화단계에서 형성된 다양한 내부물질의 에멀전 수용액과 혼합되면서 유화액적의 표면으로 빠르게 침적하여 내·외부의 2중 구조를 가지는 캡슐의 기본 형태를 구성하게 된다.

캡슐화 공정의 최종 단계에 이르러 혼합용액의 반응온도를 $60^{\circ}C$ 로 조절한 후 대략 3~4시간 동안 500rpm의 교반속도로 유지함으로써 혼합과정에서 액적의 표면으로 침적된 prepolymer의 가교·중합을 유도, 견고한 고분자 피막을 가지는 열 매체용 잠열 미립자를 제조하였다.

2-3 분석

제조된 잠열 미립자의 형태 및 크기분포를 확인하기 위하여 광학현미경(Optical Microscopy, Optiphot-2, Nikon)이 사용되었으며, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, Jeol JSM 35-CF, Japan)을 통하여 최종 캡슐의 형태학적 표면 특성이 고찰되었다. 또한, 적외선분광분석기(FT IR, fourier transform infrared spectrometer)를 통하여 캡슐 형성과정의 화학적 특성변화를 파악하였다. 용점이 다른 물질을 함유한 마이크로 캡슐의 열적특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC550, Instrumental Specialist, USA)가 사용되었다. 캡슐 및 내부 상전이 물질의 열 안정성 관찰을 위해서는 열중량분석계(DSC-TGA SDT 2960, TA instruments)가 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 SMA 수용액을 사용하여 유화된 테트라데칸과 헥사데칸의 광학현미경 사진을 나타내었다. 테트라데칸과 헥사데칸의 경우 상온에서 액상을 유지하고 있으므로 비교적 균

일하고 안정된 에멀전 형성이 가능하였다.

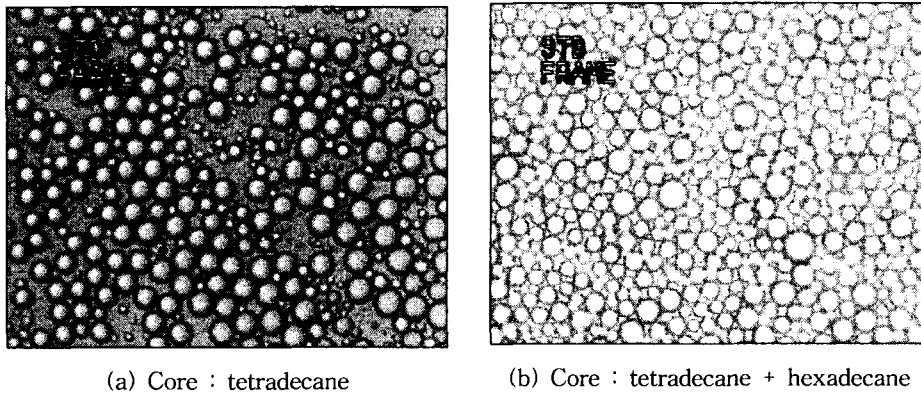


Fig. 1 Optical photographs of O/W type emulsion in a emulsifying step.

유화단계에서 가장 균일하고 안정적인 에멀전이 형성되는 것으로 확인된 테트라데칸과 헥사데칸을 내부물질로 하는 최종 캡슐의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 유화단계에서의 액적 크기분포에 비하여 다소 감소된 크기의 캡슐이 형성되는 것으로 확인되었는데, 이는 캡슐 벽에 해당되는 멜라민/포르말린 프리폴리머가 가교·중합과정을 거쳐 수축되기 때문인 것으로 해석된다. In-situ 중합법을 통하여 제조된 테트라데칸 캡슐의 직경은 $5\mu\text{m}$ 이내의 평균 크기를 나타내었으며 비교적 균일한 입도 분포를 가지는 것으로 확인되었다.

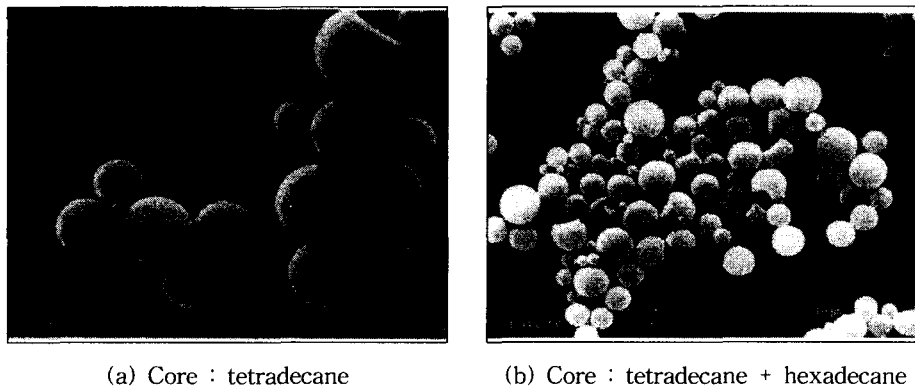


Fig. 2 MPCM slurry with tetradecane as a core prepared by in-situ polymerization.

테트라데칸과 헥사데칸의 마이크로캡슐을 제조한 결과 동일한 조건하에서 제조 가능함을 보였는데, 이는 내부물질인 테트라데칸 과 헥사데칸이 유사한 화학적 구조를 지니고 있으며 유화작용이 용융온도나 점도, 계면장력등과 같은 물리적 특성에 주로 의존하였기 때문이다. 본 연구결과로부터 유사구조의 다른 파라핀계 화합물에도 적용 가능함을 알 수 있었다. 액체상태를 고체상태로 응고되는 결정화 과정은 준안정상태에 있는 용융액이 어느정도의 크기로 자라 안정한 핵을형성한 후 용융액으로부터 분자들이 결정핵에 들어가면서 성장하는 것으로 진행된다. 결정화 과정에서 핵 형성과 총괄성장 속도는 절대온도와 과냉각 정도에

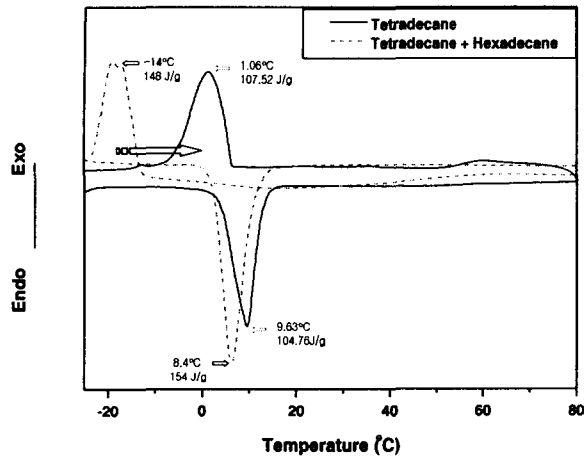


Fig. 3 DSC diagram of MF microcapsule

따라 크게 달라진다. 조핵제는 준 안정상태의 고체의 생성기질로 작용하여 고체의 안정성과 표면장력을 높여줄 수 있다. 액체상태의 상변화물질이 결정핵을 형성하는 과정에서는 이와같은 작용으로 핵형성에 필요한 활성화 에너지가 감소되어 핵 형성 속도가 증가하게 된다. 마이크로캡슐 제조과정에서 내부물질과 결정의 구조와 unit cell의 크기가 거의 같고 용융점이 약간 높은 물질의 조핵제 첨가는 과냉현상을 감소시켜줄 수 있을 뿐만 아니라 결정화 시간을 조절할 수 있음을 DSC 결과를 통해 확인되었다.

4. 결론

- 고밀도 열 저장 및 수송능력을 가지는 새로운 열 매체로 활용을 목적으로 in-situ 중합법에 의한 마이크로 캡슐화 반응을 수행하였다.
- 벽 물질로는 높은 기계적 강도를 나타내는 멜라민/포르말린 수지가 선정되었다.
- 형성된 각각의 캡슐은 균일한 입도 분포와 우수한 열적 특성, 높은 기계적 강도를 지니는 것으로 확인되었다.
- 적절한 조핵제 사용은 미립자 내부에서 상변화 물질의 과냉각을 방지하는데 효과적인 것으로 확인되었다.

5. 참고문헌

1. N. Zydowicz, P. Chaumont and M. L. Soto-Portas, J. Memb. Sci., 189, 41 (2001)
2. Z.Tianyong, F. Xuening, S. Jian and Z.Chunlong, Dyes and Pigments, 44, 1 (2000)
3. Y. VINETSKY & S. MAGDASSI, J. Colloid and Interface Science, 189, 83 (1997)
4. A. Kondo, Marcel Dekker, New York (1979)
5. R. C. Brown, J. D. Rasberry & S. P. Overmann, Powder Technology, 98, 217 (1998)
6. K. Y. Kan, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts (1980)
7. A. A. H. Douglas, British Patent 398, 927 (1933)
8. K. L. Core, Ed., North Carolina State University, North Carolina (1987)