

## 일반 논문

# 열저장 매체로서 상변환 물질을 함유하는 폴리스티렌 나노입자의 제조 및 열적 특성

박수진<sup>†</sup> · 김기석 · 홍성권<sup>\*</sup>

한국화학연구원 화학소재연구부, <sup>\*</sup>충남대학교 고분자공학과  
(2004년 2월 12일 접수, 2004년 12월 29일 채택)

## Preparation and Thermal Properties of Polystyrene Nanoparticles Containing Phase Change Materials as Thermal Storage Medium

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Ki-Seok Kim, and Sung-Kwon Hong<sup>\*</sup>

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

<sup>\*</sup>Polymer Science and Engineering, Chungnam National University,  
Yusung, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 12, 2004; accepted December 29, 2004)

**초록 :** 상변환 물질(PCM)을 함유하는 폴리스티렌(PS) 입자는 미니에멀션 중합을 이용하여 제조하였고, 여러 제조 조건에 따라 제조된 고분자 라텍스는 평균 입자크기, 입자 분포 그리고 잠열 저장특성에 관하여 조사하였다. 제조된 PS 입자의 형태와 입자 특성은 각각 SEM과 입도 분석기에 의하여 측정하였다. 분석 결과, 생성된 라텍스 입자의 특성은 각 변수에 의하여 조절할 수 있었으며, 제조된 PS 입자는 나노크기의 안정한 구형의 입자가 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 중합시 첨가된 공유화제는 단량체 입자간의 Oswald ripening과 유착을 억제시키기 때문인 것으로 판단된다. 또한 PCM을 함유하는 PS 입자의 열적 특성은 시차주사열량계(DSC)를 이용하였고, PS 입자의 용융-동결 사이클에 의하여 열에너지 저장 및 방출 특성을 조사하였다. DSC 결과로부터, PCM을 함유하는 PS 입자의 최대 잠열량은 약 145 J/g으로 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 PCM을 함유하는 PS 입자는 열에너지 저장매체로서 우수한 잠재성을 갖는 것으로 판단된다.

**Abstract:** Polystyrene (PS) particles containing the phase change material (PCM) were synthesized by miniemulsion polymerization. The polymer particles prepared with different parameters were investigated in terms of average particle size, particle distribution, and latent heat storage of encapsulated paraffin wax (PW) as PCM. The morphology and particle features of PS particles were analyzed by scanning electron microscope and particle size analyzer, respectively. As a result, the diameters of PS particles were adjusted with manufacturing conditions. The stable and spherical PS particles of nano-size were obtained by miniemulsion polymerization, which could be attributed to the prevention of Ostwald ripening by cosurfactant. Thermal properties of PS particle containing PCM were studied by differential scanning calorimetry. From DSC freeze-thaw cycle, PCM coated with PS exhibited the thermal energy storage and release behaviors, and the latent heat was found to be a maximum 145 J/g. It was noted that PS particles containing PCM showed a good potential as a thermal energy storage medium.

**Keywords:** miniemulsion polymerization, polystyrene, cosurfactant, Ostwald ripening, freeze-thaw cycle.

### 1. 서론

최근 사회의 발전에 따른 에너지 수요의 증가와 함께, 태양열 에너지와 낭비되는 열에너지 등의 저장은 커다란 관심사가 되어 왔다. 열에너지 저장을 위한 여러 가지 방 중의 하나인 상변환 물질을 이용하는 잠열 저장 시스템은 단위부피 및 단위무게 당 열 에너지의 저장용량이 크고 온도 변화에 따른 상변환 물질의 상변화로서 에너지는 저장 및 방출될 수 있어서 많은 연구가 진행되

어 왔다.<sup>1,2</sup>

천연 에너지원으로서 태양 에너지는 건물의 냉 / 난방과 주택 및 산업을 위한 에너지를 제공하는 등의 매우 커다란 잠재성을 갖는다. 반면에, 태양 에너지는 간헐적, 가변적 그리고 예상할 수 없는 문제점을 가지고 있기에, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 열에너지의 저장에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>3</sup>

일반적으로 열에너지 저장 매체로는 약 0~120 °C의 낮은 용융점과 높은 잠열량을 갖는 수 많은 유기/무기물이 존재하며, 이러한 물질은 냄새가 적고, 독성이 적으며 재사용이 가능한 물질이어야 한다. 또한 열에너지 저장 물질로 사용되기 위해서는 적절

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kric.t. re.kr

한 열역학적 및 화학적 특성을 갖어야 하며, 상전이시 높은 잠열과 에너지 밀도 그리고 낮은 가격이 요구되어진다.<sup>4</sup> 그리고 이러한 상변환 물질을 함유하는 열에너지 저장 시스템은 에너지의 저장, 보호 및 조절이 가능하여 가전제품 및 건물의 온도 조절 등에서 매우 다양하게 응용될 수 있다.<sup>5</sup>

열에너지 저장 매체로서, 물은 유리한 열적 특성과 가격으로 인하여 우수한 열 저장 매체로서 이용되어 왔으나, 낮은 에너지 밀도로 인하여 사용에 한계가 있다. 이러한 특성으로 인하여 물을 대체하기 위한 많은 유기 상전이 물질이 사용되었고, 그 중에서 파라핀 왁스는 최근에 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 전통적인 상변환 물질은 에너지의 방출시 문제점이 발생하였고, 파라핀 왁스는 낮은 열전도성으로 인하여 낮은 열전이 속도를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7</sup> 이러한 문제점을 극복하며 열에너지 저장 시스템으로의 적용을 위해, 최근에는 에멀션,<sup>8</sup> 현탁<sup>9</sup> 및 액적 등에<sup>10</sup> 의하여 상변환 물질을 캡슐화하는 새로운 기술들이 연구되어 왔다. 상변환 물질의 캡슐화를 위한 벽재 물질로는 필름 형성능과 사용조건에 맞는 열적, 기계적 특성이 있으며 물리 화학적으로 안정한 천연 및 합성 고분자를 포함하는 다양한 물질들이 사용되어 진다. 그리고 캡슐화된 상변환 물질은 구형의 형태를 형성하여 벌크한 상태와 비교하여 향상된 열전달 속도를 나타내며 외부 환경과의 반응성 저하, 열전이 면적의 증가 그리고 빈번한 상전이 변화를 줄일 수 있는 특징을 갖는다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 상변환 물질을 캡슐화하고 고분자 라텍스의 합성을 위하여 환경 친화적이고 매우 안전한 시스템으로서, 에멀션 중합의 하나인 미니에멀션 중합을 이용하였다. 미니에멀션은 오일, 물, 유화제 그리고 공유화제로 구성되며 중합시 첨가되는 공유화제는 단량체 입자의 분해와 반응 시스템의 계면 자유에너지를 최소화시켜 상대적으로 안정한 에멀션 시스템을 형성한다. 또한 미니에멀션은 중합기구의 차이로 인하여 일반적인 에멀션 중합과 비교하여 물성의 차이를 보이며, 마크로에멀션과 비교하여 우수한 물성을 나타낸다.<sup>12,13</sup>

따라서, 본 연구에서는 미니에멀션 중합을 이용하여 나노크기의 폴리스티렌 입자와 열에너지 저장 시스템으로의 적용을 위하여 상변환 물질로 파라핀 왁스를 합입한 폴리스티렌 입자를 제조하였고, 반응조건에 따른 폴리스티렌 입자의 특성과 DSC를 이용하여 폴리스티렌에 의하여 캡슐화된 파라핀 왁스의 잠열 저장 특성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에서는 단량체 스티렌(Aldrich,  $M_w$ : 86.09)은 사용전 10% NaOH 용액을 이용하여 미량의 중합 금지제를 제거하였고, 냉장 보관하여 사용하였다. 에멀션 중합을 위해 사용된 유화제는 비이온성 유화제인 sodium dodecyl sulfate(SDS; Sigma,  $M_w$ : 288.4)를 사용하였다. 안정한 미니에멀션을 위한 공유화제로는 헥사데칸(HD; Aldrich,  $M_w$ : 226.45)을 사용하였고, 개시제는 포타슘 퍼셀레이트(KPS; Sigma,  $M_w$ : 270.3)를 사용하였다. 또한 상변환 물질로서 파라핀 왁스(PW; Aldrich, mp: 53~57 °C)는 용융점 이상의 온도에서 1시간 이상을 용융된 상태를 유지시켜 실험에 사용하였으며, 미니에멀션의 균일화를 위하여 균일화제(Ika Works Sdn. Bhd.; 11000~

24000 rpm)를 이용하였다.

### 2.2 미니에멀션 중합

오일상(스티렌 / 공유화제 또는 스티렌 / PW/공유화제)를 유화제 용액에 첨가한 후 약 10분간 마그네틱바를 이용하여 교반하였고, 반응 용액의 균일화를 위하여 균일화제를 이용하여 60초 동안 격렬하게 교반하여 주었다.

균일화 과정 후, 반응 용액을 삼구플라스크에 옮기고 환류냉각기와 질소관이 연결된 반응 장치에 연결된 뒤 반응기내의 불순물의 제거를 위하여 반응전 질소 가스를 10분 동안 주입시켰다. 질소 가스 주입 후 준비된 개시제 용액을 서서히 첨가하며 반응을 시작하였고, 반응은 70 °C로 유지하여 실행하였다.

### 2.3 고분자 라텍스의 형성

시간에 따른 미니에멀션 중합의 전환율을 측정하기 위하여, 일정 시간마다 반응기에서 일정 양의 에멀션 샘플을 취하였고 하이드로키논 용액을 이용하여 반응을 중지시켰다. 이렇게 준비된 샘플은 중량 측정법에 의하여 미니에멀션의 전환율을 식 (1)과 같이 구하였다.<sup>14</sup>

$$\text{전환율 (X)} = \frac{M_s - M_0}{M_p - M'_0} \quad (1)$$

여기서,  $M_s$ 는 시간에 따른 샘플의 건조된 고분자 양,  $M_0$ 는 유화제와 개시제의 양 그리고  $M_p$ 는 100% 중합된 고분자의 양을 뜻한다.

또한, 미니에멀션 중합에 의해 제조된 고분자 라텍스는 메탄올에 침전 및 동결 건조기에 의하여 건조시킨 후 주사전자현미경(SEM; JEOL JSM-6700F)을 이용하여 생성된 고분자 입자의 형태를 관찰하였다.

### 2.4 고분자 라텍스의 특성

중합 조건에 따른 고분자 라텍스의 평균 입자크기 및 입자의 분포를 측정하기 위하여 입도 분석기(Microtrac-S3000; Range 0.021~1408  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 입자의 특성을 조사하였다. 동결 건조에 의해 건조된 상변환 물질을 함유하는 PS 입자의 열적 특성은 시차 주사열량계(DSC; DSC Q1000 V7.0 Build 244)를 사용하였다. 열분석시 He를 50 cc/min의 속도로 공급하며 0~150 °C의 온도범위에서 측정하였고, PS 입자는 톨루엔을 이용하여 세척 후 실험에 사용하였다.

## 3. 결과 및 토론

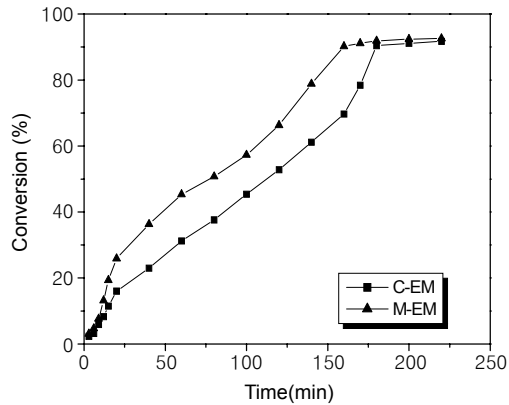
### 3.1 미니에멀션의 형성

일반적인 에멀션과 미니에멀션은 중합기구의 차이에 의하여 다소 다른 특성들을 나타낸다고 알려져 있다. Table 1에 각 중합법을 나타내었고, Figure 1은 각각의 에멀션 중합의 특성을 비교하기 위하여 중합 전환율을 나타낸 것이다.

Figure 1에서 보는 바와 같이, 중합반응은 매우 빠르게 진행되었고 약 3시간 이내에 중합반응은 종결되었다. 또한 90% 이상의 높은 중합 전환율은 미니에멀션 중합에서 더 빠르게 이루어졌고, 전체적인 중합속도 역시 일반적인 에멀션 중합과 비교하여 미니에멀션 중합에서 더 빠르게 일어났음을 확인할 수 있었다.

**Table 1. Recipe for Conventional Emulsion and Miniemulsion Polymerization**

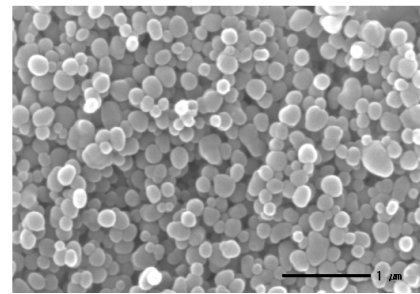
	EM	M-EM
Styrene (part)	20	20
Water (part)	80	80
SDS (mM)	10	10
KPS (mM)	0.67	0.67
HD (mM)	-	30
Homogenization (rpm)	-	19000



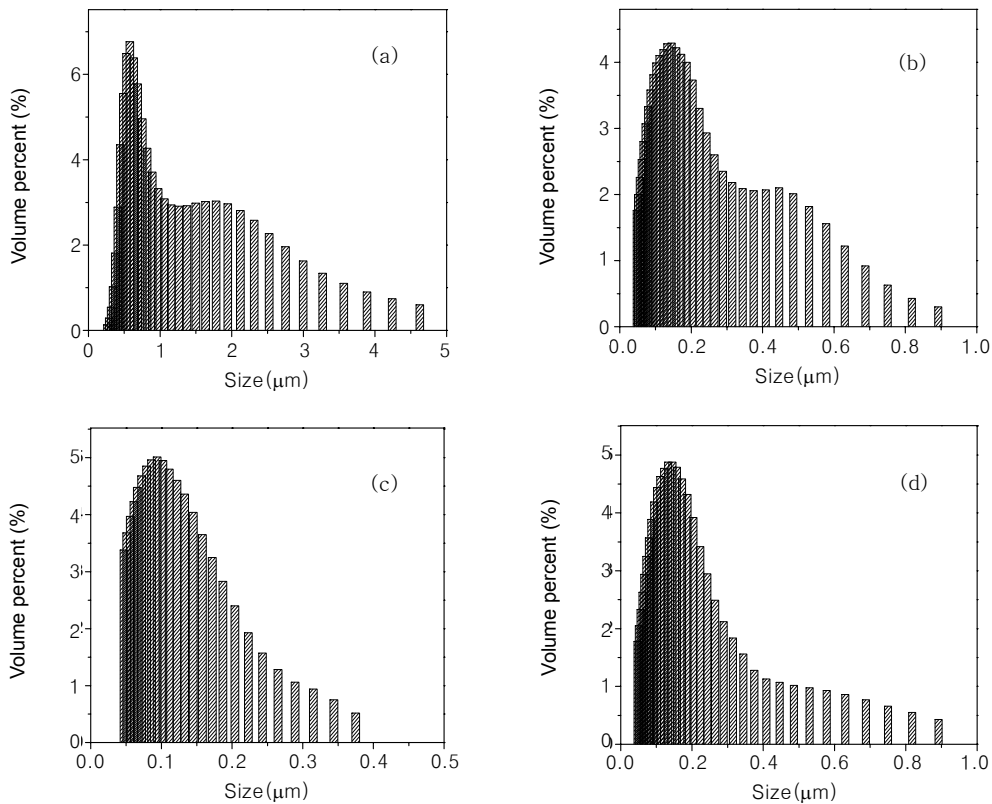
**Figure 1.** Conversion as a function of time for polymerization of PS; C-EM: conventional emulsion polymerization, M-EM : miniemulsion polymerization.

일반적으로 에멀션 중합의 중합속도는 단량체 입자의 크기 및 수에 커다란 영향을 받으며, 미셀에 의하여 중합이 이루어진다고 알려져 있다. 이와 비교하여 미니에멀션 중합은 중합전 강한 전단력에 의한 균일화 과정에서 상대적으로 매우 작고 많은 단량체 입자를 갖으며, 이로부터 일반적인 에멀션 중합의 메카니즘과 달리 미니에멀션 중합은 미셀과 단량체 입자에서 함께 일어나 일반적인 에멀션(6  $\mu\text{m}$ )과 비교하여 빠른 중합속도와 작은 입자크기(110 nm)를 보이는 것으로 판단된다.<sup>15,16</sup>

Figure 2는 미니에멀션 중합에 의해 생성된 고분자 라텍스를 용매에 침전시킨 후, 동결 건조된 입자의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 미니에멀션 중합에 의해 생성된 PS 입자는 입자 상호간에 유착이 없는 나노크기의 매우 작고 안정한 구형의 입자가 형성된



**Figure 2.** SEM photograph of PS particles produced by miniemulsion polymerization.



**Figure 3.** Influence of the surfactant on the average particle size and particle size distribution of PS particles; (a) 3 mM, (b) 6 mM, (c) 10 mM, and (d) 15 mM.

것을 관찰할 수 있었다. 이는 물에 대한 낮은 용해성을 띄는 단량체 스티렌의 특성 및 미니에멀션 중합시 첨가되는 표면 활성시약으로서의 역할을 하는 공유화제의 첨가에 의한 연속상에서 스티렌의 안정적인 분산에 의한 것으로 판단된다.<sup>17</sup>

### 3.2 유화제에 의한 영향

에멀션 중합시 유화제의 양과 유형은 단량체 입자의 안정성에 영향을 주며, 단량체의 안정성은 유화제에 의해 조절이 가능하다고 알려져 있다.<sup>18</sup> 본 연구에서는 미니에멀션 중합에 의한 고분자 라텍스에 대하여 유화제가 미치는 영향을 알아보기 위하여 균일화 속도 및 공유화제의 양을 일정하게 유지하고 사용된 유화제의 양을 3~15 mM로 변화시켜 고분자 라텍스를 제조하였다. 제조된 고분자 라텍스의 특성은 입도 분석기를 이용하여 조사하였고, 이를 Figure 3에 나타내었다.

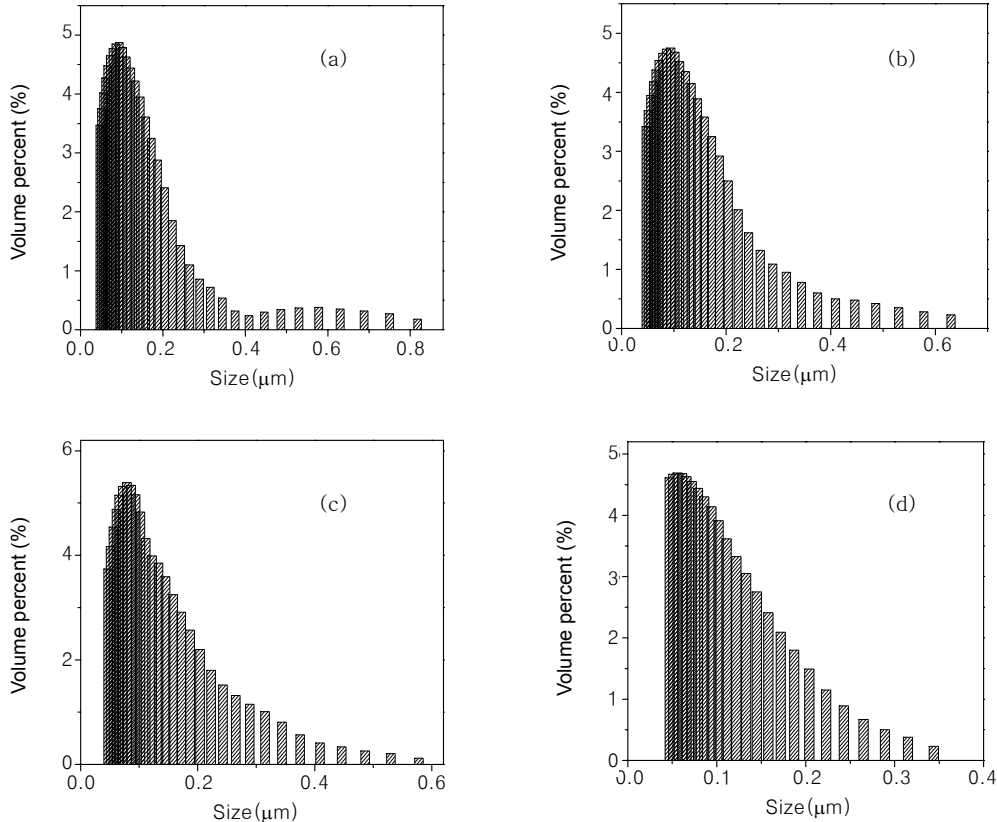
Figure 3에서 보는 바와 같이, 유화제의 양이 증가할수록 생성된 라텍스의 분산성은 단분산성을 나타내었고, 10 mM의 유화제를 사용한 경우에 가장 안정된 분산성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 생성된 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 사용된 유화제의 양이 증가할수록 감소하였으며, 상대적으로 많은 양의 유화제를 사용하는 경우에 평균 입자크기는 다시 증가되었다. 상대적으로 3과 15 mM의 적거나 많은 양의 유화제를 사용한 경우, 생성된 고분자 라텍스는 매우 다분산성을 보이며 라텍스의 평균 입자크기는 각각 1.23과 1.45  $\mu\text{m}$ 의 매우 커다란 입자가 생성되었다. 이는 적은 양의 유화제의 사용은 미셀에 의한 핵생성과 균일한 핵생성을 저하시키고 많은 양의 유화제의 사용은 에멀션의 형

성과정에서 일어나는 유화제의 분산성의 역효과에 의한 것으로 판단된다.<sup>19</sup> 그러나 6과 10 mM의 유화제를 사용한 경우, 라텍스의 평균 입자크기는 각각 189과 106 nm의 나노크기의 입자가 생성되었으며, 10 mM의 유화제를 사용하는 경우 고분자 라텍스는 가장 작은 평균 입자크기와 단분산성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 단량체에 대하여 적당한 양의 유화제의 첨가는 단량체 입자간의 유착을 감소시키며, 유화제 분자는 균일화에 의해 생성된 매우 높은 비표면적을 갖는 단량체 입자의 표면에 흡착되어 단량체 입자를 안정화시키기 때문인 것으로 판단된다.<sup>20,21</sup>

### 3.3 미니에멀션의 균일화

일반적인 에멀션 중합과는 달리 미니에멀션 중합은 중합전 입자의 형성에 커다란 역할을 하는 매우 작은 단량체 입자를 형성하기 위하여 sonicator, omni mixer, microfluidizer 그리고 균일화제 등을 이용한 별도의 처리가 필요하다.<sup>22</sup> 본 연구에서는 일반적인 에멀션 입자의 붕괴에 의한 매우 작은 단량체 입자를 얻기 위해 고전단력 장치인 rotor-stator mechanical homogenizer를 실험에 사용하였다. 또한 균일화 시간에 따른 라텍스의 특성을 비교하기 위하여 균일화 시간을 30~240초로 변화시켜 라텍스를 제조하였고, 제조된 라텍스의 입자 특성을 Figure 4에 나타내었다.

단량체 입자는 균일화 초기에는 매우 다분산성을 나타내지만, 균일화되는 동안 입자 상호간의 지속적인 융합과 분열 후에 안정한 미니에멀션에 도달하고, 중합과 함께 나노크기의 입자가 생성되는 것으로 알려져 있다.<sup>17</sup> Figure 4(a)의 30초간의 균일화 후 중합된 고분자 라텍스는 충분한 균일화가 일어나지 않아 다분산성을 보



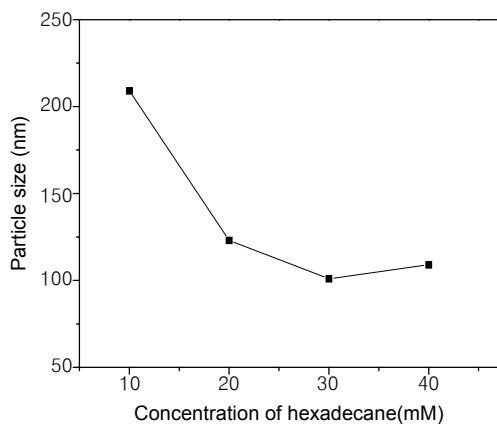
**Figure 4.** Influence of the homogenization time on the average particle size and particle size distribution of PS particles; (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 180 s, and (d) 240 s.

이며 400~800 nm의 상대적으로 커다란 입자들이 많이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 균일화 시간의 증가와 함께 중합된 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 각각 110, 106, 104 그리고 78 nm로 나타나 균일화 시간이 증가할수록 감소하였고, 또한 고분자 라텍스 입자의 분산성은 균일화 시간의 증가와 함께 단분산성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 균일화 시간의 증가와 함께 미니에멀션을 형성하기 위한 더 작고 많은 단량체 입자가 형성되고, 이러한 미세한 단량체 입자들은 유화제와 공유화제에 의하여 안정화되어 중합 후에도 매우 작은 입자크기를 갖는 고분자 라텍스를 생성하는 것으로 판단된다.<sup>23</sup>

### 3.4 공유화제에 의한 영향

안정한 미니에멀션을 위한 공유화제로는 긴 사슬의 알칸 또는 알코올 등과 같은 공유화제가 사용되어 왔으며, 최근에는 중합된 고분자가 공유화제로서 사용되기도 한다.<sup>24</sup> 본 연구에서는 물에 대한 용해성이 낮고 소수성의 단량체에 용해되는 헥사데칸을 공유화제로 사용하였으며, 사용된 공유화제의 함량이 고분자 라텍스의 입자크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 헥사데칸의 함량을 10~40 mM로 변화시켜 실험하였다. 그리고 입도 분석에 의하여 생성된 고분자 라텍스의 평균 입자크기를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5에서 보는 바와 같이, 사용된 공유화제의 함량이 증가함에 따라 생성된 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 감소하였으며, 10 mM의 적은 양의 공유화제가 첨가된 경우의 고분자 라텍스는 209 nm의 상대적으로 커다란 평균 입자크기를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 미니에멀션 중합에 의해 생성되는 입자들은 공유화제의 첨가에 의하여 중합 전과 후 모두 안정한 상태를 유지하며 중합전과 같은 입자크기의 라텍스가 형성되지 만<sup>17</sup>, 적은 양의 공유화제의 첨가는 단량체 입자와의 전체적인 상호작용이 불가능하여 부분적인 Ostwald ripening과 같은 부반응으로 인하여 커다란 평균 입자크기를 나타내는 것으로 판단된다. 반면에 20, 30 그리고 40 mM의 공유화제가 첨가된 경우에는 각각 123, 101 그리고 109 nm의 감소된 평균 입자크기를 나타내었고, 단량체에 대하여 30 mM의 공유화제가 첨가된 경우에 가장 작은 평균 입자크기를 나타내었으며, 이는 단량체에 대하여 적절한 양의 공유화제의 첨가에 의한 삼투압 효과는 단량체 입자간의 Ostwald



**Figure 5.** Influence of the cosurfactant on the average particle size of PS particles.

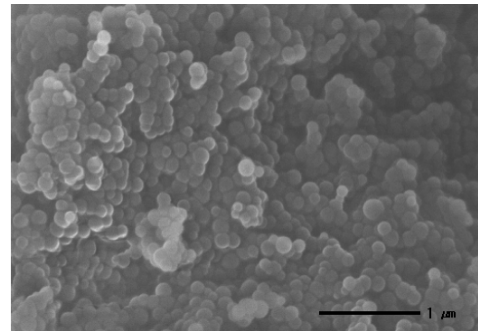
ripening을 억제시키기 때문인 것으로 판단된다.<sup>25,26</sup>

### 3.5 PCM 함유된 PS 입자

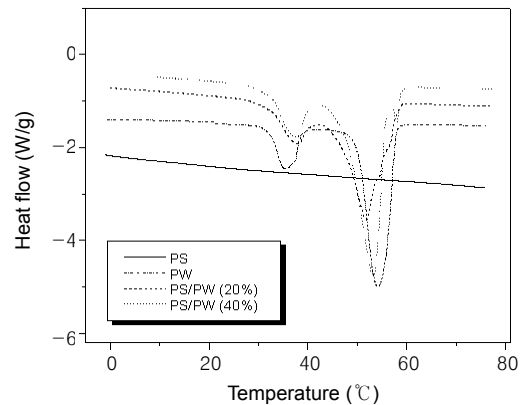
상변환 물질로서 파라핀 왁스(PW)를 함유하는 PS 입자의 형태와 PW의 상변화에 의한 잠열량의 측정은 각각 SEM과 DSC를 이용하였고, 이를 Figures 6과 7에 나타내었다.

상변환 물질을 함유하는 에너지 저장 시스템의 높은 효율성은 구형의 캡슐이 가장 적합하다고 알려져 있는데, Figure 6에서 보는 바와 같이 PCM을 함유하는 PS 입자는 미니에멀션 중합에 의하여 생성된 일반적인 PS 입자와 같이 안정한 구형을 나타내었으며, 약 110 nm의 입자크기를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 7은 미니에멀션 중합에 의해 중합된 일반 PS, PW 그리고 PCM을 함유한 PS 입자의 DSC 열분석도를 나타낸 것이다. 열분석도의 분석 결과, PW는 두 개의 발열 피크를 보였으며, 녹는점과 용융 엔탈피는 각각 54 °C와 153 J/g임을 알 수 있었다. 또한, 일반 PS 입자와 PW 그리고 PW를 함유한 PS 입자의 열분석도를 비교하여, 모두 PW의 특정 흡열 피크가 보여 PW는 PS 입자에 함입되어 캡슐화되었음을 확인할 수 있었다.

에너지 저장 시스템으로의 적용을 위하여, 실험에 사용된 PW의 양에 따른 PS 입자의 잠열량을 비교하기 위하여 PW의 함량을 단량체 스티렌에 대하여 각각 20와 40%를 사용하여 PS 입자를 제조하였고, 사용된 PW의 삽입률(%)을 조사하였다. 그리고 Figure 8의 (a)와 (b)에 용융-동결 사이클을 거친 PS 입자의 열분석도를



**Figure 6.** SEM photograph of PS particles containing paraffin wax produced by miniemulsion polymerization.



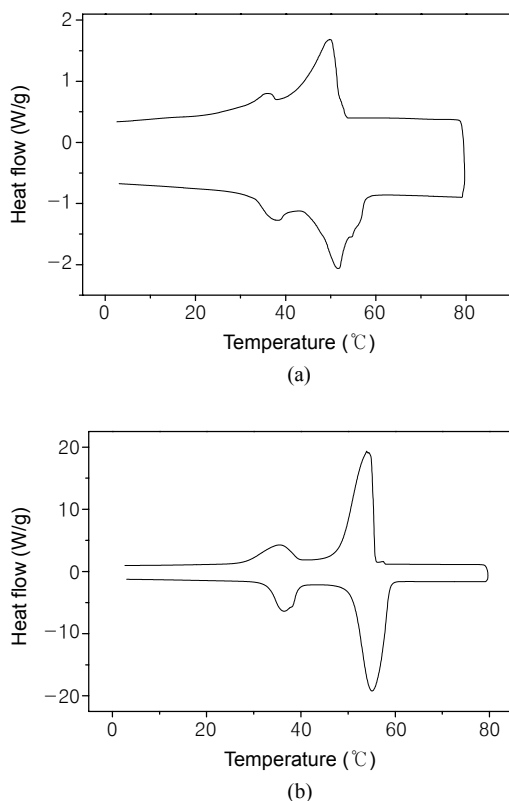
**Figure 7.** DSC thermograms of PS, paraffin wax, and PS containing paraffin wax; PS: poly(styrene), PW: paraffin wax, and PS/PW: PS particles containing paraffin wax.

나타내었으며, 이 값들을 Table 2에 나타내었다.

Figure 8에서 보는 바와 같이, (a)와 (b) 모두 PW의 특정 발열-흡열 피크를 나타내었고 약 45 °C에서 상변화가 일어났으며, 용융-동결 사이클에 의하여 온도의 변화에 따라 PS 입자내의 PW는 상변화가 일어나 열에너지의 저장 및 방출 거동을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 스티렌 단량체에 대하여 PW 20와 40%와 함께 제조된 PS 입자의 잠열량은 각각 30.9와 145.6 J/g임을 확인할 수 있었고, 이로부터 심물질 PW의 삽입률은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Core content (\%)} = \frac{\text{Heat of fusion for PS particle}}{\text{Heat of fusion for pure}} \times 100 \quad (2)$$

위 식으로부터 PS 입자내에 삽입된 PW의 함량은 각각 20.2%와 95.2%로 나타나, 사용된 PW의 함량이 증가할수록 제조된 PS 입자의 잠열량과 PW의 삽입률은 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 PW를 함유한 PS 입자는 열에너지 저장 매체로서 우수한 잠재성을 갖는 것으로 판단된다.



**Figure 8.** DSC freeze-thaw cycle of PS particles as a function of paraffin wax amount; (a) 20% and (b) 40%.

**Table 2.** Energy Releases and Storage Capacities for PS Particles Containing Paraffin Wax

Sample	Energy storage capacity (W/g)	Energy release capacity (W/g)
PS:PW (100:20)	30.9	31.0
PS:PW (100:40)	145.6	143.4

#### 4. 결론

본 연구에서는 미니에멀션 중합법을 이용하여 PS와 상변환 물질을 함유하는 PS 입자를 제조하였고, 제조 조건에 따른 PS 입자의 특성과 열에너지 저장 시스템으로서 상변환 물질을 함유하는 PS 입자의 잠열 저장 특성을 조사하였다. 실험 결과, 공유화제의 첨가와 균일화 과정을 거친 미니에멀션 중합은 일반적인 에멀션 중합과 비교하여 빠른 전환율을 보였다. 그리고 중합 조건에 따라 고분자 라텍스의 입자크기 및 분포도를 조절할 수 있었고, 78~800 nm의 평균 입자크기를 나타내는 구형의 입자를 형성하였으며, 이는 공유화제의 첨가로 인하여 Oswald ripening 효과와 같은 단량체 입자의 확산적 분해반응을 억제시키기 때문으로 판단된다. 또한, 상변환 물질을 함유하는 PS 입자 역시 나노크기(약 110 nm)의 안정한 구형의 입자를 형성하였으며, DSC의 용융-동결 사이클에 의하여 열에너지의 저장 및 방출 특성을 나타내었다. 그리고 단량체 스티렌에 대하여 첨가된 상변환 물질의 함량의 증가와 함께 잠열량과 삽입량은 증가하였고 약 145 J/g의 최대 잠열량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- G. A. Lane, *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, CRC Press, Boca Raton, p 2 (1986).
- A. Barba and M. Spiga, *Sol. Energy*, **74**, 141 (2003).
- M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, and M. M. Khin, *Appl. Energy*, **74**, 195 (2003).
- A. Abhat, *Sol. Energy*, **30**, 313 (1983).
- I. Dincer and M. A. Rosen, *Thermal Energy Storage: System and Application*. England, John Wiley and Sons, 2002.
- D. Feldman, M. Shapiro, and P. Fazio, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 406 (1985).
- C. H. Lee and H. K. Choi, *Polym. Compos.*, **19**, 704 (1998).
- G. Akay and L. Tong, *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 342 (2001).
- H. Ichikawa and Y. Fukumori, *J. Control. Release*, **63**, 107 (2000).
- A. Bachtisi and C. Kiparissides, *J. Control. Release*, **38**, 49 (1996).
- A. M. Khudhair and M. M. Farid, *Energy Convers. Manage.*, **45**, 263 (2004).
- B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Macromol. Symp.*, **155**, 181 (2000).
- P. J. Blythe, B. R. Morrison, K. A. Mathauer, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Langmuir*, **16**, 898 (2000).
- T. R. McCaffery and Y. G. Durant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1507 (2002).
- M. S. Lim and H. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1818 (2000).
- I. Aizpurua and M. J. Barandiaran, *Polymer*, **40**, 4105 (1999).
- K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, and M. Antonietti, *Macromolecules*, **32**, 5222 (1999).
- M. Antonietti and K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 689 (2002).
- C. D. Anderson, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, **35**, 574 (2002).
- C. S. Chern and T. J. Chen, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **138**, 65 (1998).
- A. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 119 (1998).
- P. L. Tang, E. D. Sudol, M. E. Adams, C. A. Silebi, and M. S. El-Aasser, *Polymer Latexes*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- C. J. Samer and F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1801 (1999).
- J. W. Gooch, H. Dong, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 105 (2000).
- S. J. Park and M. Brendlé, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
- F. J. Schork, G. W. Poehlein, S. Wang, J. Reimers, J. Rodrigues, and C. Samer, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **153**, 39 (1999).