

알긴산 매트릭스에 동시형태고정화된 상전이물질 옥타데칸의 분산상 크기가 용융잠열에 미치는 영향

이승한[✉] · 채하늘 · 민병길[†]

금오공과대학교 소재디자인공학과

(2022년 3월 31일 접수, 2022년 4월 26일 수정, 2022년 5월 3일 채택)

Effect of Domain Size of *n*-Octadecane Phase Change Material *In situ* Shape-Stabilized in Alginate Matrix on Efficiency of Latent Heat

Seung Han Lee[✉], Haneul Chae, and Byung Gil Min[†]

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

(Received March 31, 2022; Revised April 26, 2022; Accepted May 3, 2022)

초록: 용융잠열이 매우 큰 상전이물질인 옥타데칸을 O/W 에멀전 형성 공정을 통하여 알긴산 수지에 동시형태고정화시키는 연구를 수행하였다. 에멀전 공정을 통하여 옥타데칸 마이셀의 크기를 10 μm 이하로 조절하는 것이 가능하였으며, 초음파 처리법이 고속교반법에 비하여 옥타데칸 마이셀의 크기가 훨씬 작게 조절되는 결과를 얻었다. 에멀전의 옥타데칸 마이셀의 크기는 알긴산 수지를 용해시킨 하이브리드 용액에서도 동일한 크기의 분산상으로 유지되는 것으로 나타났다. 하이브리드 복합액을 필름 캐스팅하고 염화칼슘 수용액에서 응고 및 불용화시켜 복합필름을 제조할 수 있었다. 복합필름의 용융잠열이 순수 알긴산의 용융잠열에 비하여 30-60%로 낮게 나타났는데, 용융잠열은 형태고정화된 옥타데칸 분산상의 크기에 비례한다는 결과를 얻었다. 이는 옥타데칸 분산상의 크기가 작을수록 비표면적이 커지게 되어 표면에 존재하는 분자의 비율이 높아짐에 따라 결정화도가 낮아지고 결정의 완전성도 저하됨에 기인하는 것으로 결론지을 수 있었다.

Abstract: It was investigated to prepare composite films where *n*-octadecane as a phase change material was *in situ* shape-stabilized in alginate matrix through O/W emulsion formed by ultrasonication or high-speed stirring. The micelle size of *n*-octadecane in the emulsion could be controlled by less than 10 μm . It was also found that the ultrasonication process is more effective for smaller micelle sizes than the high-speed stirring process. The micelle size of *n*-octadecane was confirmed to be maintained in the hybrid solution with sodium alginate resin. Alginate/*n*-octadecane composite films were obtained by coagulation and insolubilization in an aqueous solution of calcium chloride. It was notable that the heat of melting of the composite was much lower than the same amount of pristine *n*-octadecane. This phenomenon was concluded to be resulted from the higher specific surface area of *n*-octadecane with smaller domain size in the composites, where *n*-octadecane molecules located near the surface behave with lower crystallinity and perfectness.

Keywords: phase change materials, *n*-octadecane, shape-stabilization, alginate, ultrasonication.

서 론

상전이물질(phase change material)은 외부 온도 변화에 따라 상이 연속적으로 변하여 열에너지를 저장하거나 배출함으로써 발열과 흡열 현상을 반복적으로 나타내는 물질로 섬유, 건축, 에너지 저장 등 다양한 분야에 적용되고 있다.¹⁻³ 상전이물질의 종류는 유기물질과 무기물질로 양분 할 수 있으며 유

기물질은 파라핀계와 기타 유기계로, 무기물질은 염수화물과 메탈계로 구분될 수 있으며, 둘 또는 그 이상의 조성으로 된 공융혼합물 형태로 제조하여 사용하기도 한다. 무기물질은 우수한 난연 및 열적안정성 측면의 장점이 있으나 과냉각에 의한 비조화용융 결과를 보이는 단점이 있다. 반면 파라핀계는 대부분의 화학물질에 반응하지 않으며 안전하고 경제적인 측면의 장점이 있다.^{4,5}

친환경 측면에서 에너지 활용 효율성 제고 및 쾌적성 향상을 위한 열저어 기능성 구현을 위하여 상전이물질은 매우 유용하게 사용되고 있으며 특히, 이를 응용한 기술과 제품에 대한 관심이 고조 되어지고 있다.^{6,7} 특히, 옥타데칸(*n*-octadecane)

[†]To whom correspondence should be addressed.
bgmin@kumoh.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-5170-7303
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

은 28 °C 부근의 용점 특성을 갖는 대표적인 파라핀계 상전이물질로 상온 및 인체와의 접촉에 의하여 쉽게 상변화가 가능함으로 의류용 및 건축용 소재 등에 널리 적용되고 있다.⁸⁻¹⁰

상전이물질은 용점 이상의 온도에서 액상으로 변하여 쉽게 유출(leak) 될 수 있는 문제점이 있으므로 일반적으로 고분자 소재로 상전이물질 외벽을 형성하여 캡슐화하거나 활성탄 등 다공성 담체를 활용하여 상전이물질의 외부로 유출 되는 것을 방지하여 사용한 연구가 이루어지고 있다.^{11,12}

최근 별도의 고분자로 캡슐화하지 않고 상전이물질을 직접 고분자계 매트릭스에 동시형태고정화(*in situ* shape-stabilization) 시키는 연구가 진행되어 왔다. 폴리에틸렌¹³ 또는 폴리프로필렌¹⁴ 열가소성 수지에 익스트루더를 사용한 용융공정으로 캡슐화 하지 않은 상전이물질을 상분리시켜 형태고정화시키는 연구가 보고된 사례가 있으나, 이 경우 고온 용융상태에서 가연성인 파라핀계 상전이물질의 불안정성 문제가 야기되고, 고점도 상태에서 원하는 일정한 크기로 상분리를 제어하여 분산하기에 어려움이 있다. 또한 동시형태고정법에서 상전이물질의 분산상인 도메인 크기가 중요한 요소인데 건축용 온도 조절 판재와 같은 두꺼운 재료에 적용 할 때는 상전이물질 도메인 크기가 수십에서 수백 μm 가 되어도 무관하나, 섬유 제품의 라미네이팅 필름 용도와 같은 얇은 필름이나 시트에 동시형태고정법으로 복합하는 경우에는 상전이물질의 도메인 크기가 10 μm 이하 수준으로 조절이 가능해야 하는데 용융 공정으로는 매우 어렵다.

선행연구에서 수용성 천연고분자 소재인 알긴산을 매트릭스로, 소수성인 파라핀계 상전이물질인 옥타데칸을 기계적 고속교반 방식으로 에멀전을 형성하는 공정을 통하여 옥타데칸의 분산상 크기를 10 μm 이하 수준으로 조절할 수 있음을 보고하였다.¹⁵ 알긴산은 미역, 다시마 등의 갈조류로부터 얻어지는 천연고분자 소재로 무독성, 생체적합성, 우수한 생분해적 특성을 가지는 소재이다. 또한, 지속 가능한 환경친화적인 바이오매스 기반 소재로서 최근 친환경적 관심 증대와 더불어 식품, 의학, 제약 등 다양한 용도로 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 알긴산은 D-만누론산(D-mannuronic acid)과 L-글루론산(L-guluronic acid)으로 구성되며 이들의 함량과 배열 구조에 따라 물리화학적 특성의 차이가 있으며, 주로 물에 용해가 용이한 알긴산나트륨(sodium alginate) 형태로 가공하여 대부분 사용 되어진다.¹⁹⁻²¹ 알긴산 나트륨은 2가 양이온의 치환 반응에 의하여 이온 가교(ionic crosslinking)를 형성하므로 우수한 물성의 하이드로젤 제조가 가능하며, 동시에 수용성에서 불용성으로 변경 가능함으로 그 확장성이 증대 되어지고 있다.²²⁻²⁵

본 연구에서는 phase change materials(PCM)을 용융 공정으로 동시형태고정화 시킬 때 분산상인 PCM의 크기를 작게 조절하기가 어려운 문제점을 개선하기 위하여 PCM의 O/W(oil-in-water) 에멀전을 제조하는 새로운 공정으로 PCM 크

기를 10 μm 이하로 동시형태고정화시키는 것을 목적으로 하였다. 체온 조절 용도의 대표적 파라핀계 PCM인 옥타데칸을 초음파 처리 및 고속교반 공정으로 에멀전을 형성시킨 후, 알긴산나트륨과 하이브리드용액을 만들어 복합필름을 제조하고 옥타데칸 분산상의 크기에 따라 용융잠열효율이 크게 차이 나는 현상의 원인을 규명하였다.

실 험

재료 및 시약. 상전이물질인 옥타데칸은 Alfa Aesar(USA) 사로부터 구매하여 사용하였고, 매트릭스 지지체 소재로 사용된 알긴산나트륨은 대정화금(Korea)사로부터 공급받아 사용하였다. 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate(SDS, Approx. 95% based on total alkyl sulfate content)를 Sigma Aldrich (USA)사에서 구매하여 사용하였으며, 염화칼슘(calcium chloride)은 덕산종합과학(Korea)사의 제품을 공급받아 정제 없이 사용하였다.

옥타데칸 O/W 에멀전 제조 및 마이셀 크기 분석. 수용액 기반 옥타데칸 O/W 에멀전은 프로브 타입의 초음파 장비(VC-750, 20 kHz, 750 W, Sonics & Materials, USA)와 고속 기계식 교반 장치인 호모게나이저(L5M-A, Silverson, USA)를 이용하여 각각 제조하여 비교하였다. 계면활성제인 SDS를 0.3 wt% 투입하고, 초음파 처리 시간은 3분, 고속교반은 4000 및 7000 rpm으로 5분간 교반하여 옥타데칸 함량이 10 wt%인 에멀전을 각각 제조하였다. 에멀전을 형성하는 마이셀의 크기는 광학현미경(optical microscope, ME600, Nikon, Japan)과 자체 개발된 이미지 프로세싱 프로그램을 활용하여 분석하였다. 마이셀의 평균 직경은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$D_m = \frac{\sum D_i X_i}{\sum X_i} \quad (1)$$

여기서, D_i 는 측정된 마이셀의 직경, X_i 는 D_i 의 직경을 가진 마이셀의 수 그리고 D_m 은 마이셀의 평균직경을 나타낸다.²⁵

옥타데칸-알긴산 동시 형태고정형 필름 제조. 호모게나이저가 장착된 3구 플라스크에 증류수와 매트릭스 수지인 알긴산나트륨을 넣고 60 °C에서 60분간 교반하여 3.2-4.2 wt% 농도의 알긴산 수용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 알긴산 수용액에 초음파 공정과 고속교반 공정을 통하여 각각 제조된 옥타데칸 에멀전을 혼합하여 Table 1에 나타난 조성으로 옥타데칸 함량이 10-30 wt%인 하이브리드 복합액을 제조하였다. 복합액 상태에서의 옥타데칸 분산상의 크기 역시 광학현미경을 통하여 분석하였다. 제조된 복합액을 닥터나이프로 유리판 위에 필름 캐스팅한 후, 40 °C, 5 wt% 농도의 염화칼슘 수용액에 5분간 침지하여 알긴산칼슘으로 응고 및 불용화시키고 진공 건조를 거쳐 옥타데칸이 알긴산 수지에 동시형태

고정된 복합필름(*in situ* shape-stabilized film, ISSF)을 제조하였다.

복합필름의 특성 분석. ISSF 필름의 표면과 단면의 모폴로지는 field emission scanning electron microscope(FESEM, JSM-6500F, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, 불용화시키지 않은 순수 알긴산나트륨 필름, 염화칼슘 수용액에서 가교불용화시킨 순수 알긴산칼슘 필름, 그리고 ISSF 복합필름의 화학구조적 특성은 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Vertex 80v, Hyperion 2000, Korea)을 사용하여 분석하였다. ISSF 복합필름의 용융잠열 특성은 differential scanning calorimeter(DSC, AUTO Q2000, TA instruments, USA)를 활용하여 10 °C/min 속도로 0-60 °C 온도 범위에서 측정하였다.

결과 및 토론

처리 조건에 따른 O/W 에멀전의 옥타데칸 마이셀 크기 제어. O/W 에멀전의 분산상인 옥타데칸 마이셀의 크기를 효과적으로 제어하기 위하여 초음파 처리 및 고속교반 2가지 방법을 사용하였다. Figure 1은 증류수에 계면활성제인 SDS 0.3 wt%, 옥타데칸 10 wt%를 혼합한 후, 3분간 초음파 처리, 4000 및 7000 rpm의 속도로 5분간 기계식 고속교반 처리를 하였을 때의 에멀전 형성 상태를 광학현미경으로 관찰한 사진을 보여주는 것이다. 구형의 옥타데칸 마이셀이 잘 발달된 안정한 에멀전이 형성되었음을 알 수 있다. 또한, Figure 2는 이미지 분석 프로그램을 사용하여 현미경 사진으로부터 각 에멀전의 마이셀 직경 분포를 보여주는 것이다. Figure 1과 2의 결과로부터, O/W 에멀전의 옥타데칸 마이셀 크기는 초음파 처리의 경우 평균 0.67 μm , 7000 및 4000 rpm으로 고속교반 한 경우 각각 3.77 및 6.11 μm 의 값을 얻었다. 이로부터 초음파 처리법이 고속교반법에 비하여 훨씬 작은 크기의 마이셀이 형성된다는 것을 알 수 있었다. 초음파의 효과는 캐비테이션 버블(cavitation bubble)이 일어나면서 시작되는데, 이 캐비테이션 버블이 생성, 성장 그리고 파괴될 때 5000 K, 1000 bar 수준으로 짧은 시간에 화학적 및 물리적 효과를 일으키는데 충분한 에너지를 발산하는 것으로 알려져 있다.^{26,27} 이 초음파 에너지가 고속교반 에너지보다 크기 때문에 보다 작은 마이셀이 형성된 것으로 판단된다. 그러나 초음파법으로는 계면활성제 SDS의 함량이나 처리 시간에 따른 마이셀 크기의 변화가 크지 않은 것으로 나타난 반면, 고속교반법은 교반 속도가 커짐에 따라 마이셀의 크기가 작아지는 결과를 나타내었다.

옥타데칸-알긴산나트륨 복합액의 상분리 거동. Figure 3은 O/W 에멀전에 동시형태고정용 매트릭스 수지인 수용성의 알긴산나트륨을 3.2-4.2 wt% 농도로 용해시켜 혼합한 하이브리드 복합용액의 광학현미경 사진이다. 각 사진에서 알 수 있

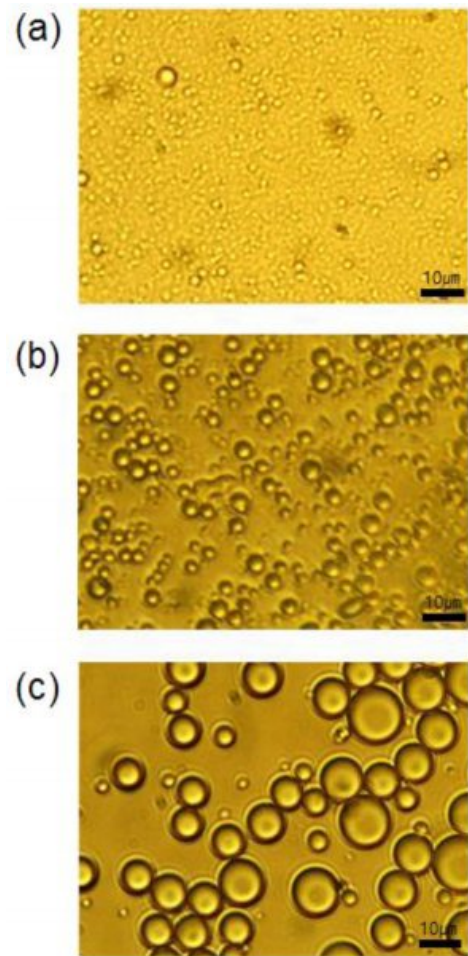


Figure 1. Optical microphotograph images of *n*-octadecane micelles in O/W emulsions (*n*-octadecane 10 wt%, SDS 0.3 wt%): (a) ultrasonication; (b and c) homogenizing at 7000 rpm and 4000 rpm, respectively.

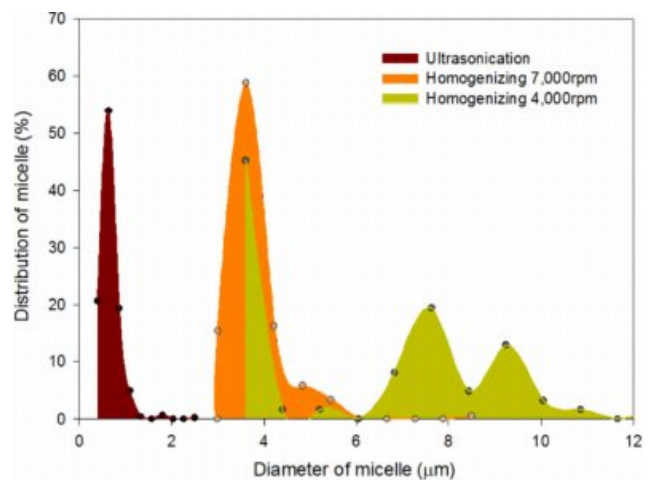


Figure 2. Diameter distribution of micelles in O/W emulsions of *n*-octadecane by ultrasonication and homogenizing (*n*-octadecane concentration: 10 wt%, SDS: 0.3 wt%).

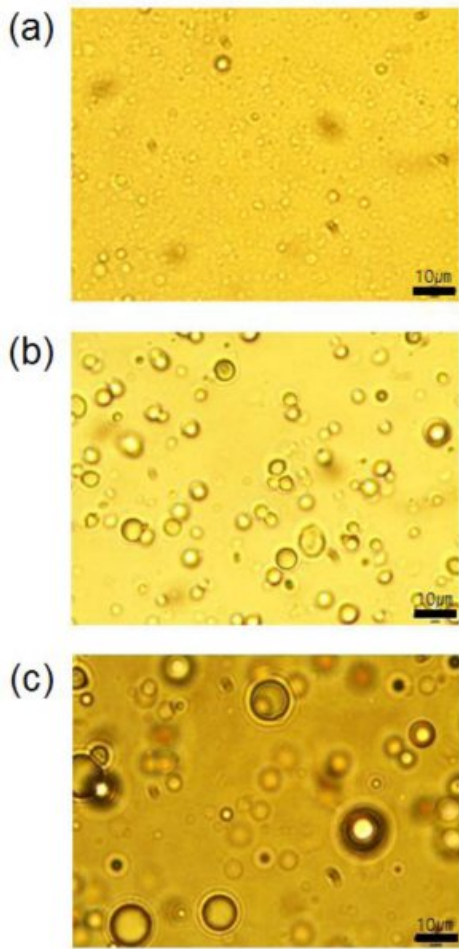


Figure 3. Optical microphotograph images of *n*-octadecane droplets in the hybrid solutions composed of alginate solution and O/W emulsion by: (a) ultrasonication; (b and c) homogenizing at 7000 rpm and 4000 rpm, respectively.

는 바와 같이, O/W 에멀전에서 형성된 옥타데칸 마이셀과 유사한 구형 형상과 직경으로 알긴산나트륨 수지가 용해된 하이브리드 복합액에서도 옥타데칸 분산상이 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

옥타데칸이 동시형태고정화된 불용성 알긴산 복합필름의 제조와 화학적 구조변화 및 모폴로지 분석. Figure 4에 도시한 메커니즘과 같이, 선행 연구를^{15,25} 통하여 알긴산나트륨은 염화칼슘 수용액 속에서 알긴산나트륨의 1가 Na⁺ 두 개가 염화칼슘의 Ca²⁺ 한 개와 이온교환 반응이 일어나 결과적으로 알긴산 고분자 사슬 간의 이온 가교가 형성됨으로써 빠른 시간에 경화 및 불용화됨을 확인할 수 있었다. 다시 말해서, 수용성 알긴산나트륨이 불용성 알긴산칼슘으로 변화시켜 안정한 알긴산 필름을 얻을 수 있었다. 이와 같은 메커니즘을 통하여 별도로 마이크로캡슐을 거치지 않고도 옥타데칸이 알긴산칼슘 고분자 수지에 동시형태고정화된 ISSF 복합필름을 얻

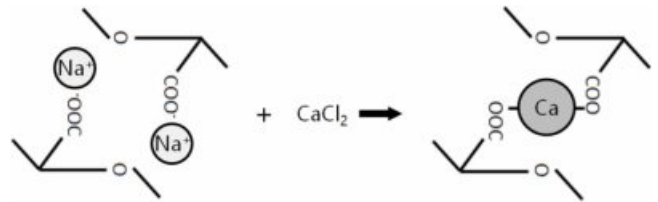


Figure 4. Schematic mechanism of intermolecular ionic crosslinking by calcium ion resulting in coagulation and insolubilizing of alginate polymers.²⁵

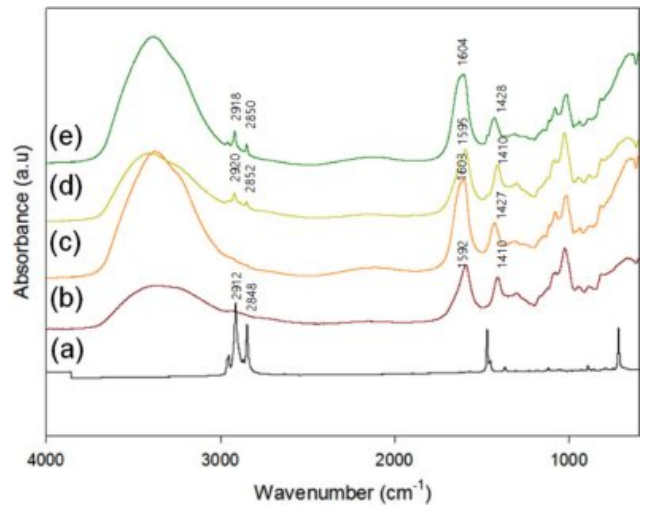


Figure 5. FTIR Spectra of (a) pure *n*-octadecane, pristine alginate film (b) before; (c) after crosslinking by CaCl₂; hybrid films containing 20 wt% of *n*-octadecane (d) before; (e) after crosslinking.

을 수 있었다.

Figure 5는 순수 알긴산나트륨 필름(a), 가교된 알긴산칼슘 필름(b), 20 wt%의 옥타데칸이 상분리되어 있는 가교 전 알긴산나트륨 필름(c) 그리고, 가교 후 알긴산칼슘 복합필름(d)의 화학적 변화를 보여주는 FTIR 스펙트럼이다. 순수 알긴산나트륨의 COO기의 대칭, 비대칭에 각각 기인한 1592와 1410 cm⁻¹ 피크가 가교반응으로 얻어진 불용성 알긴산칼슘에서는 각각 1603, 1427 cm⁻¹로 이동된 것으로 나타났다. 이는 다른 연구에서 보고된 것과 일치하는 결과이다.²⁸ 이 현상은 20 wt%의 옥타데칸이 복합된 ISSF 복합필름에서도 동일하게 나타남을 확인할 수 있었다. 한편, 옥타데칸이 복합되어 있는 ISSF 복합필름의 경우에는 순수 알긴산 필름에서는 나타나지 않았던 옥타데칸의 C-H 신축 진동에 기인하는 2912-2920, 2848-2852 cm⁻¹ 위치의 피크가 뚜렷하게 나타남으로써 다수의 메틸과 메틸렌 그룹의 C-H 로 구성된 옥타데칸이 복합되어 있음을 확인할 수 있었다.^{29,32}

Figure 6은 ISSF 복합필름의 표면과 단면 모폴로지를 분석한 광학현미경과 SEM 이미지를 보여주는 것이다. 순수 알긴산칼슘 필름에서는 분산상이 보이지 않지만 옥타데칸이 복합

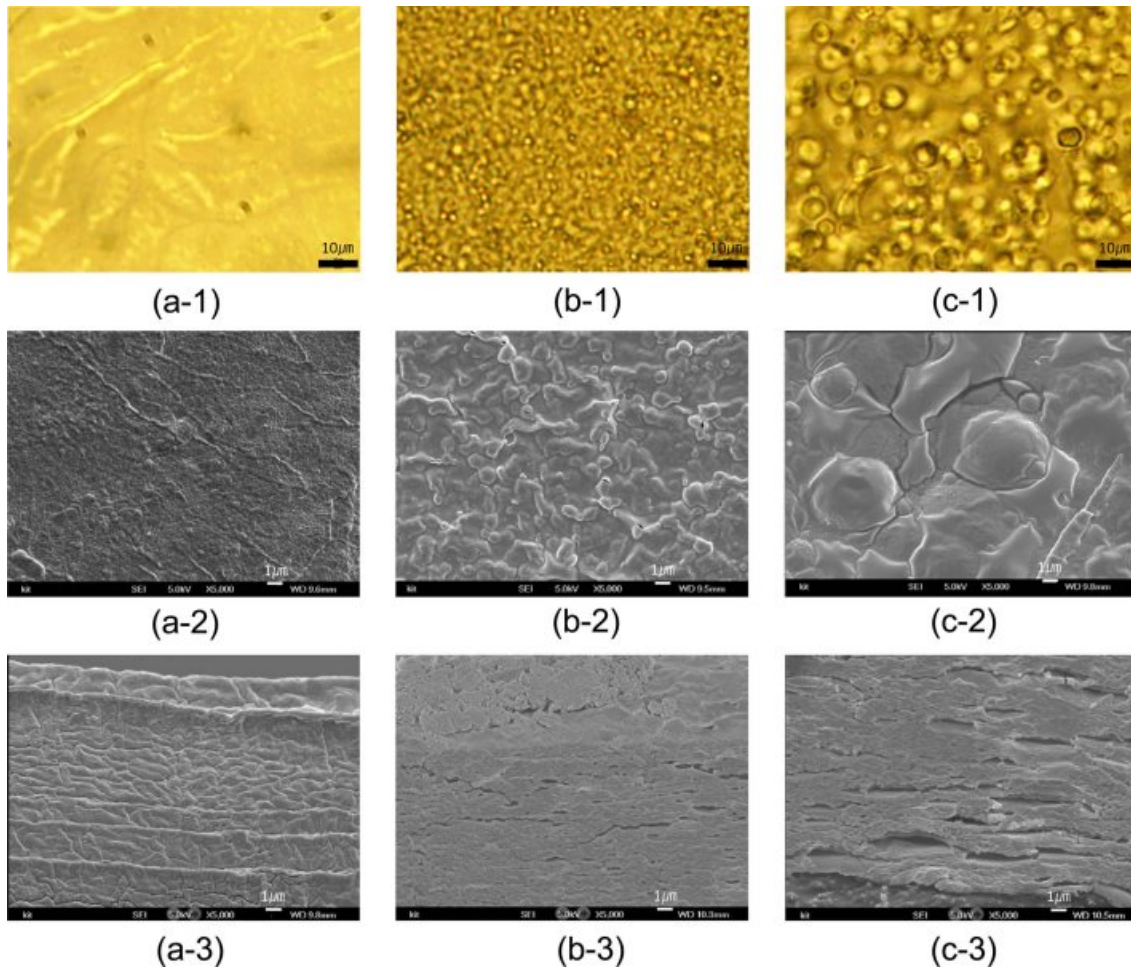


Figure 6. Optical microphotograph images of (a-1) pristine alginate film; (b-1) ISSF through ultrasonication process; (c-1) homogenizing; SEM images of (a-2/3) pristine alginate film; (b-2/3) ISSF through ultrasonication process; (c-2/3) homogenizing. Surface: -1/-2, cry-fractured cross-section: 3 (*n*-octadecane concentration of ISSF: 20 wt%). The *n*-octadecane of ISSFs was etched out in toluene before observation of SEM to avoid leak problem.

되어 있는 ISSF 복합필름에서는 분산상이 뚜렷이 관찰됨으로써, 알긴산 매트릭스에 옥타데칸의 동시형태고정성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. SEM 관찰시 절단면의 옥타데칸 유출 문제를 방지하고자 톨루엔을 이용하여 제거후 촬영을 진행하였다. 복합액에서와 마찬가지로 광학현미경을 통하여 초음파법으로 얻은 ISSF 복합필름의 옥타데칸 분산상이 고속교반법으로 얻은 그것에 비해 매우 작은 크기로 형태고정화되어 있음을 확인할 수 있었고, SEM 분석을 통하여 분석, 비교함으로써 보다 확연히 구분할 수가 있었다. 그러나 필름 단면의 분산상 형상은 구형이 아니라 납작한 원반(disk) 형태로 나타났다. 이는 본 연구에서 사용한 천연고분자인 알긴산은 알긴산나트륨으로 수용화하여도 분자량이 매우 높고 수용성에 한계가 있어서 수용액의 농도를 5 wt% 이상으로 올리는 것이 불가하였다. 이렇게 매트릭스 수지의 농도가 매우 낮기 때문에 이온가교에 의하여 고화될 때 95%의 물이

빠져나가므로 두께 방향으로 심한 압축력을 받게된 결과로 생각되어진다. 초음파 공정에 의하여 상분리된 도메인의 크기가 1 μm 이하로 매우 작은 경우에서도 동일한 단면 방향 압축 현상이 관찰되었다.

옥타데칸-알긴산 동시형태고정형 복합필름의 잠열 효율 특성. Table 1은 초음파 처리 및 고속 교반 공정으로 각각 제조한 옥타데칸 에멀전과 알긴산나트륨 수용액을 혼합하여 제조한 ISSF 복합필름의 조성을 정리한 것이다. 옥타데칸의 함량은 9.1-30 wt%, 옥타데칸과 알긴산 수지를 합한 전체 고형분은 하이브리드 복합용액의 4 wt%가 되도록 조절하였다. 이렇게 제조된 ISSF 복합필름의 목적이 주위 온도변화에 따라 잠열을 방출하거나 흡수하는 기능성을 부여하는 것이므로 복합필름의 잠열 발현 특성이 중요하여 이에 대해 중점적으로 분석 고찰하였다. Figure 8은 에멀전 형성 공정과 옥타데칸 함량에 따른 ISSF 복합필름의 용융 잠열 즉, 용융열의 변화

Table 1. Composition of Solutions for the Preparation of *n*-octadecane-alginate ISSFs

Sample code ^a	Aq. Sodium alginate solution (A)			<i>n</i> -Octadecane emulsion (B)			Hybrid solution (A)+(B)			
	Sodium alginate (g)	Water (g)	Conc. (wt%)	<i>n</i> -Octadecane (g)	SDS (g)	Water (g)	A (g)	B (g)	Solid content (wt%)	<i>n</i> -Octadecane in hybrid film (wt%)
U(10)	9.0	231.0	3.8	1.00	0.03	8.97	240	10		10.0
U(20)	8.0	222.0	3.5	2.00	0.06	17.94	230	20	4.0	20.0
U(30)	7.0	213.0	3.2	3.00	0.09	26.91	220	30		30.0
H(9.1)	10.0	230.0	4.2	1.00	0.03	8.97	240	10		9.1
H(20)	8.0	222.0	3.5	2.00	0.06	17.94	230	20	4.0	20.0
H(28.5)	7.5	212.5	3.4	3.00	0.09	26.91	220	30		28.5

^aMethod of forming emulsion-U/H: Ultrasonication/Homogenizing (Contents of *n*-octadecane, wt%).

를 보여주는 것이다. 옥타데칸의 함량이 20 wt%로 동일한 3 가지 ISSF 복합필름의 용융열이 서로 크게 차이 나는 결과가 얻어졌다. 이 3가지 시료는 에멀전 형성 공정의 차이로 인하여 Figure 6에서와 같이 ISSF 복합필름 속의 옥타데칸 분산상의 직경이 각각 다르다. 즉, Figure 8의 (a)는 초음파처리 법으로 제조된 ISSF 복합필름으로서 옥타데칸 분산상의 직경이 0.67 μm이고 (b)와 (c)는 각각 7000 및 4000 rpm의 고속교반 공정으로 제조된 ISSF 복합필름으로서 분산상의 직경이 각각 3.77 및 6.11 μm이고, 이들의 용융열은 각각 13.7, 24.5, 28.0 J/g으로 확인되었는데 동일한 옥타데칸과 동일한 함량인 ISSF 복합필름의 용융열이 이렇게 크게 차이가 나는 것은 옥타데칸 분산상의 크기에 기인한 결과라고 밖에 설명할 수가 없다. 또한, (d)는 순수 옥타데칸의 용융잠열을 나타낸 것이다. Figure 8의 3가지 ISSF 시료의 용융피크 온도가 상당히 차이가 나 보이는 것은 옥타데칸 분산상의 크기가 커질수록 DSC 기기의 열이 실제 옥타데칸의 결정 내부까지 전달되어 용융되기까지의 시간이 걸리는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

이와 같이 옥타데칸 분산상의 직경에 따라 용융열이 크게 차이 나는 현상의 원인을 분석하기 위하여 식 (2)와 같은 잠열효율(latent heat efficiency, LHE)을 정의하여 비교하였다.

$$LHE(\%) = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H_{calc.}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, ΔH_{exp}은 DSC로 분석된 ISSF 복합필름의 옥타데칸 g 당으로 정규화(normalization)한 용융열, ΔH_{calc.}는 동일한 양의 순수 옥타데칸의 용융열을¹⁴ 나타낸다.

Figure 8은 옥타데칸의 함량을 10-30 wt%로 변화시킨 ISSF 복합필름의 LHE 값을 에멀전 제조 공정과 옥타데칸 함량에 따라 나타낸 결과이다. 이 결과로부터 용융 잠열효율 LHE 값이 ISSF 복합필름의 옥타데칸 함량에는 큰 영향이 없는 반면, 에멀전 형성 공정에 따른 옥타데칸 분산상의 크기에 따라서는 크게 변화한다는 것을 알 수 있다. 결과적으로, 옥타데칸

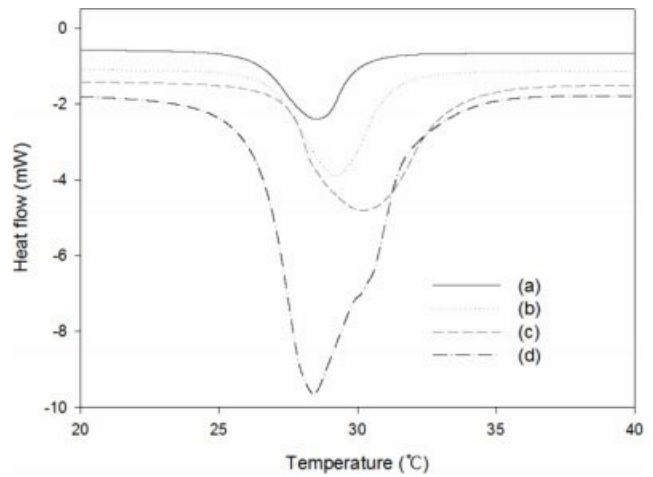


Figure 7. DSC endotherms of ISSF having the same *n*-octadecane content by 20 wt%: (a) ultrasonication, *n*-octadecane domain size 0.67 μm; (b) homogenizing at 7000 rpm, 3.77 μm; (c) 4000 rpm, 6.11 μm; (d) pure *n*-octadecane.

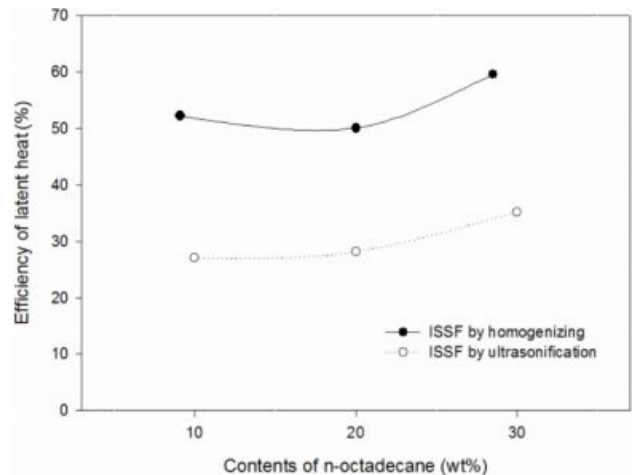


Figure 8. Effect of emulsion process and *n*-octadecane contents on efficiency of latent heat for ISSF.

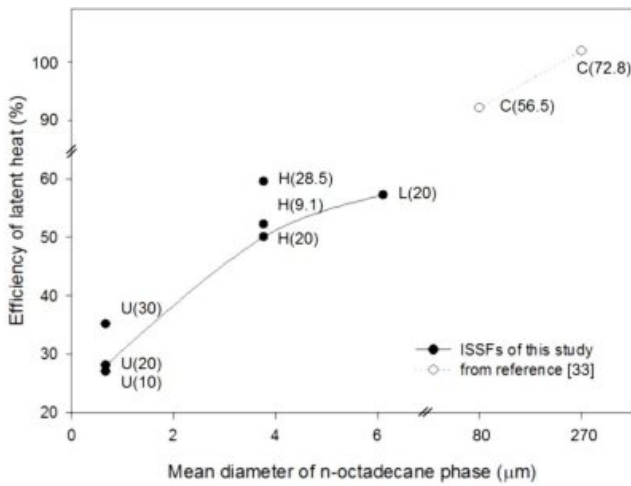


Figure 9. Effect of PCM size in polymer matrix on latent heat efficiency of *n*-octadecane in composites. (U) ultrasonication; (H) rpm=7000; (L) rpm=4000; (C) composites of *n*-octadecane microcapsules from reference.³³ The numbers in brackets mean *n*-octadecane content.

의 잠열효율은 순전히 ISSF 복합필름 속에 형태 고정화된 옥타데칸 분산상의 크기에 비례한다고 결론지을 수 있다. 한편, 본 연구에서 제조한 ISSF 복합필름의 LHE 값이 순수 옥타데칸의 30-60%로 상당히 낮게 나온 것을 알 수 있다. 이 현상을 설명하기 위하여 옥타데칸 분산상의 크기에 따른 ISSF 복합필름의 LHE 값의 변화를 Figure 9에 나타내었다.

본 연구에서는 에멀전 공정을 통하여 10 μm 이하의 크기로 조절하는 것을 목적으로 하였으나, 이보다 훨씬 큰 직경의 옥타데칸 마이크로캡슐을 고분자에 복합한 참고문헌의³³ 용융열로부터 환산한 LHE 값을 같이 나타내어 관련성을 비

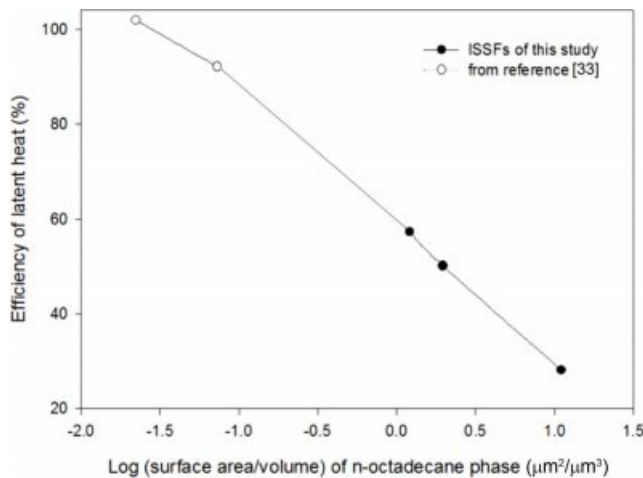


Figure 10. Change of latent heat efficiency of *n*-octadecane phase in polymer matrix according to specific surface area. Only ISSFs having 20 wt% of *n*-octadecane were used.

교하였다. Figure 6에서와 같이 알긴산이 경화되면서 옥타데칸 분산상이 디스크 형태로 납작해지기 때문에 Figure 9의 분산상 직경은 하이브리드 복합액 상태에서의 분산상 직경은 하이브리드 복합액 상태에서의 분산상 직경을 사용하였다. 결과에서 알 수 있는 것과 같이, 옥타데칸 분산상의 직경이 작아질수록 잠열효율이 낮아짐을 알 수 있다. 에멀전 공정을 거쳐 제조한 본 연구의 옥타데칸 분산상과 참고문헌의 옥타데칸 마이크로캡슐의 직경차의 간격이 너무 크므로, 각 직경으로부터 분산상의 비표면적(specific area) 즉, 부피당 표면적을 구하고 이의 변화에 따른 LHE 값을 Figure 10에 나타내었다.

이 결과로부터 옥타데칸 분산상의 로그 비표면적과 LHE 값 사이에 다음 식 (3)과 같은 직선관계가 얻어졌다.

$$\text{LHE}(\%) = -27.7\log(\text{specific surface area}) + 58.3 \quad (3)$$

옥타데칸 함량으로 정규화한 복합필름의 용융열은 옥타데칸 결정 1 g의 용융에 필요한 흡열양이므로, 동일한 함량에서 용융열이 작아진다는 것은 결정화도가 낮거나 결정의 완전성(perfectness)이 낮다는 것을 의미하는 것이다. 이와 같이 고분자 매트릭스내에서 옥타데칸 분산상의 크기가 작을수록 결정화 비율 또는 완전성이 낮아지는 이유는 다음과 같이 설명할 수가 있다. 옥타데칸 분산상의 크기가 작아짐에 따라 상대적으로 비표면적이 커지게 되고 이는 고분자 매트릭스와 접하고 있는 계면의 면적이 커진다는 의미가 된다. 분산상 내부에 있는 옥타데칸 분자들에 비해서 표면 또는 계면에 존재하는 옥타데칸 분자들의 결정화가 방해받지 못하여 무정형으로 남게 되거나 결정의 완전성이 저하되어 결과적으로, 옥타데칸 1g당 용융열이 낮게 나타나게 된 것으로 이해할 수 있다. 이와 유사한 경향은 다른 연구에서도 보고된 바 있다.³⁴⁻³⁹

고속교반 에멀전 공정으로 20 wt%의 옥타데칸을 포함한 ISSF를 -25 °C에서 10분, 50 °C에서 10분을 1 사이클(cycle)

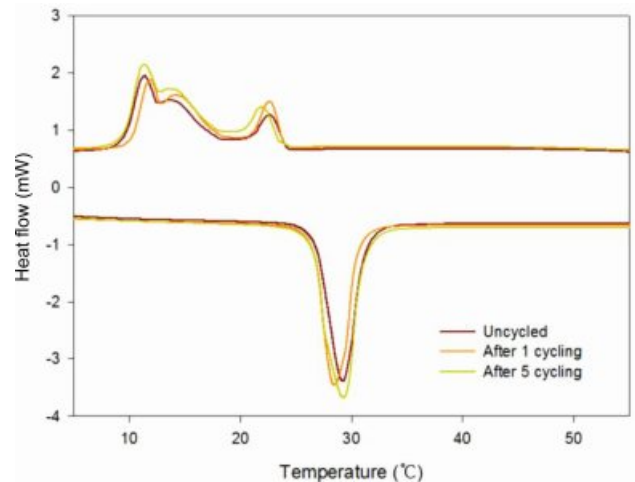


Figure 11. DSC curves of ISSF with 20 wt% of *n*-octadecane before cycling, after 1 and 5 cycling.

로 하는 냉각-가열 웨더링(weathering) 시험 5회 사이클 후에도 안정적인 상전이 가역화가 진행됨을 확인할 수 있었고 그 결과를 Figure 11에 나타내었다.

결 론

옥타데칸을 수중에서 초음파 처리와 고속교반을 통하여 옥타데칸 분산상의 크기가 10 μm 이하로 조절되는 O/W 에멀전을 제조할 수가 있었으며, 초음파 처리법이 분산상 크기를 보다 작게 조절하는데 효과적임을 확인하였다. 옥타데칸 에멀전을 알긴산나트륨 수용액과 혼합하여 하이브리드 복합액을 제조하였을 때에도 이 분산상 크기가 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 복합액을 염화칼슘 수용액에 침지시켜 불용화함으로써 ISSF 복합필름을 제조할 수 있었다. 복합필름의 용융잠열 효율은 옥타데칸 분산상의 비표면적 크기에 직접 반비례한다는 결과를 얻었으며, 상전이물질을 고분자에 동시형태고정하는 복합체에서는 상전이물질 분산상의 크기가 작아질수록 잠열효율 측면에서 불리해진다는 결론을 도출하였다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원된 것임(2021).

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Salunkhe, P. B.; Shembekar, P. S. A Review on Effect of Phase Change Material Encapsulation on the Thermal Performance of a System. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 5603-5616.
- Tyurin, I. N.; Getmantseva, V. V.; Andreeva, E. G. Analysis of Innovative Technologies of Thermoregulating Textile Materials. *Fibre Chem.* **2018**, *50*, 1-9.
- Hur, S. R.; Lee, S. G.; Choi, K. Y.; Lee, J. H.; Hong, G. H.; Kim, H. J. The Effect of PCM Capsule Sizes on the Properties of Acrylic Coatings. *JAIK* **2005**, *6*, 11-18.
- Lee, Y. W.; Jo, Y. L.; Park, B. H. PCM Property Measurement. *J. Inst. Conver. Technol.* **2014**, *4*, 51-54.
- Zhang, D.; Tian, S.; Xiao, D. Experimental Study on the Phase Change Behavior of Change Material Confined in Pores. *Sol. Energy* **2007**, *81*, 563-660.
- Joulin, A.; Younsi, Z.; Zalewski, L.; Lassue, S.; Rousse, D. R.; Cavrot, J. P. Experimental and Numerical Investigation of Phase Change Materials. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 2454-2462.
- Mondal, S. Phase Change Materials for Smart Textiles. *Appl. Therm. Eng.* **2008**, *28*, 1536-1550.
- Shin, Y. S.; Yoo, D. I.; Son, K. H. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). IV. Performance Properties and Hand of Fabrics Treated with PCM Microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 910-915.
- Qudama, A. Y.; Marta, S. Incorporation of Phase Change Materials into Building Envelope for Thermal Comfort and Energy Saving. *J. Build. Eng.* **2021**, *36*, 102122.
- Lee, Y. T.; Kim, M. H.; Lee, S. S.; Gim, J. W.; Chung, J. D. Numerical Analysis in a Full-scale Thermal Energy Storage Tank with Dual PCM Capsules. *Energy Build.* **2019**, *204*, 109410.
- Peng, G.; Dou, G.; Hu, Y.; Sun, Y.; Chen, Z. Phase Change Material Microcapsules for Thermal Energy Storage. *Adv. Polym. Technol.* **2020**, 9490873.
- Bae, J.; Kim, K. S. Thermal Characterization of Embedded PCMs in the Pore of Activates Carbon. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* **2019**, *41*, 582-589.
- Sari, A. Form-stable Paraffin/High Density Polyethylene Composites as Solid-liquid Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Energy Convers. Manag.* **2004**, *45*, 2033-2042.
- Mondal, S. Phase Change Materials for Smart Textiles-An Overview. *Appl. Therm. Eng.* **2008**, *28*, 1536-1550.
- Lee, S. H.; Chae, H. N.; Kim, N. Y.; Min, B. G. *In situ* Shape-Stabilization of *n*-Octadecane PCM in Alginate Matrix through Formation of Emulsion and Solidification by Ionic Crosslinking. *Fiber Polym.* in press, **2022**.
- George, P.; Nikolaos, B. Swelling Studies and In vitro Release of Verapamil from Calcium alginate and Calcium alginate-chitosan beads. *Int. J. Pharm.* **2006**, *323*, 34-42.
- Akihiko, K.; Minkko, K.; Masayasu S.; Yasushisa, S. Pulsed Dextran Release from Calcium-alginate Gel Beads. *J. Control. Release* **1997**, *47*, 21-29.
- Park, K. E.; Park, S. A.; Kim, G. H.; Kim, W. D. Preparation and Characterization of Sodium Alginate/PEO and Sodium Alginate/PVA Nanofiber. *Polym. Korea* **2007**, *32*, 206-217.
- Tamdhani, T.; Ching, S. H.; Praksash, S.; Bhandari, B. Physical and Mechanical Properties of Alginate Based Composite Gels. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *106*, 150-159.
- Seo, H. J.; Jun, S. Y.; Lee, W. S.; Park, J. H.; Son, T. W. Preparation and Antimicrobial of Zinc Calcium Alginate Films according to Concentration. *Polym. Korea* **2014**, *38*, 580-587.
- Han, S. M.; Nam, C. W.; Ko, S. W. Preparation of Alginate Fiber with Antimicrobial Activity. *J. Korean Fiber Soc.* **2000**, *37*, 365-373.
- Smeds, K. A.; Grinstaff, M. V. Photocrosslink Able Polysaccharides for *in situ* Hydrogel Formation. *J. Biomed Mater. Res.* **2000**, *54*, 115-121.
- Lee, J. W.; Lee, K. Y. Alginate Hydrogels for Tissue Regeneration. *Polym. Sci. Technol.* **2011**, *2*, 34-40.
- Ruvinov, E.; Cohen, S. Alginate Biomaterial for the Treatment of Myocardial Infarction: Progress, Translational Strategies, and Clinical Outlook From Ocean Algae to Patient Bedside. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *96*, 54-76.
- Lee, S. H.; Lee, J. H.; Chae, H. N. Insolubilization of Water-Soluble Sodium Alginate by Ionic Crosslinking and Redissolution Therof in Aqueous Salt Solutions. *J. Korean Fiber Soc.* **2021**, *58*,

- 80-86.
26. Harifi, T.; Montazer, M. A Review on Textile Sonoprocessing: A Special Focus on Sonosynthesis of Nanomaterials on Textile Substrates. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *23*, 1-10.
 27. Pandit, A. V.; Sarvothaman, V. P.; Ranade, V. V. Estimation of Chemical and Physical Effects of Cavitation by Analysis of Cavitating Single Bubble Dynamics. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *77*, 105677.
 28. Sha, H.; Wu, Y.; Fan, Y. A Fe-OSA/Nafion Composite Film-decorated Glassy Carbon Electrode as a Sensor for Detection of Pb(II), Cd(II) and Cu(II). *Anal. Methods* **2017**, *9*, 5618-5631.
 29. Badita, C. R.; Aranghel, D.; Burdcea, C.; Mereuta, P. Characterization of Sodium Alginate based Films. *Rom. J. Phys.* **2020**, *65*.
 30. Isiklan, N.; Kursun, F. Synthesis and Characterization of Graft Copolymer of Sodium alginate and Poly(itaconic acid) by The Redox System. *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 1065-1084.
 31. Costa, M. J.; Marques, A. M.; Pastrana, L. M.; Teixeira, J. A.; Sillankorva, S. M.; Cerqueira, M. A. Physicochemical Properties of Alginate-based Films: Effect of Ionic Crosslinking and Mannuronic and Guluronic Acid Ratio. *Food Hydrocoll.* **2018**, *81*, 442-228.
 32. Belalia, F.; Djelali, N. Effect of Calcium Chloride on Rheological Behavior of Sodium Alginate. *Rev. Roum. Chim.* **2014**, *59*, 135-145.
 33. Zhao, A.; An, J.; Yang, J.; Yang, E. H. Microencapsulated Phase Change Materials with Composite Titania-polyurea (TiO₂-PUA) Shell. *Appl. Energy* **2018**, *215*, 46-478.
 34. Ronkay, F.; Molnar, B.; Nagy, D.; Szarka, G.; Ivan, B.; Kristaly, F.; Mertinger, V.; Bocz, K. Melting Temperature Versus Crystallinity: New Way for Identification and Analysis of Multiple Endotherms of Poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Res.* **2020**, *27*, 372.
 35. Son, T.; Lim, H.; Kim, T.; Ko, J. Shape-stabilized Phase Change Materials; Preparation and Properties of Frozen Gels from Polypropylene and *n*-eicosane for Latent Heat Storage. *Korea Polym. J.* **2010**, *34*, 261-268.
 36. Gong, C.; Zhang, H.; Wang, X. Effect of Shell Materials on Microstructure and Properties of Microencapsulated *n*-Octadecane. *Iran. Polym. J.* **2009**, *18*, 501-512.
 37. Wang, C.; Feng, L.; Li, W.; Zheng, J.; Tian, W.; Li, X. Shape-stabilized Phase Change Materials based on Polyethylene Glycol/Porous Carbon Composite: The Influence of The Pore Structure of The Carbon Materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 21-26.
 38. Zhang, D.; Tian, S.; Xiao, D. Experimental Study on the Phase Change Behavior of Phase Change Material Confined in Pores. *Sol. Energy* **2007**, *81*, 653-660.
 39. Noe, P.; Sabbione, C.; Bernier, N.; Castellani, N.; Fillot, F. Impact of Interfaces on Scenario of Crystallization of Phase Change Materials. *Acta Mater.* **2016**, *110*, 142-148.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.